

# آشنایی با پوشش‌های سرامیکی محافظ حرارت و روش‌های اعمال

حمیدرضا زرگر، حسین سرپولکی، حمیدرضا رضایی

گروه سرامیک دانشکده مهندسی مواد دانشگاه علم و صنعت ایران

zargarh@metaleng.iust.ac.ir

**چکیده:** پوشش‌های محافظ حرارت (TBC) نقش مهمی در حفاظت اجزای ماشین‌هایی که در دمای بالا کار می‌کنند، مانند موتورهای مصرفی در صنایع هوافضا و توربین‌های گازی، ایفا می‌کنند. با استفاده از این پوشش‌ها به علت هدایت حرارتی بسیار کم و قابلیت تحمل شیب‌های حرارتی، امکان افزایش دمای کاری توربین و به دنبال آن افزایش بازده ایجاد می‌شود. در این مقاله نقش مهم این پوشش‌ها در افزایش بازده موتورهای دیزل و توربین‌های گازی و همچنین موادی که به عنوان پوشش محافظ حرارت به کار می‌روند و نیز روش‌های اعمال آنها مورد بررسی قرار گرفته است. **کلمات کلیدی:** پوشش سرامیکی، پوشش محافظ حرارت، توربین گاز، موتور دیزل.

## ۱- مقدمه

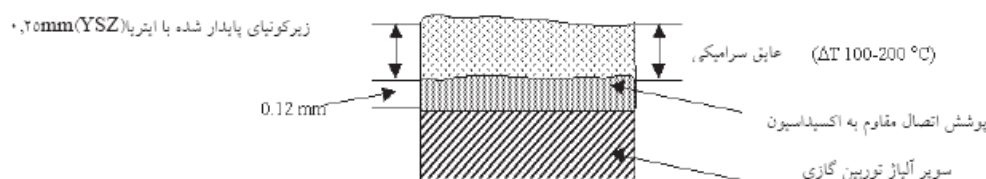
گسترش جمعیت و به موازات آن تقاضای بیشتر برای استفاده از انرژی از یک طرف و افزایش روز افزون هزینه تولید انرژی، شرایطی را ایجاد کرده است که تلاش محققین را در تمامی زمینه‌های علمی، به سمت تولید و توسعه محصولاتی با مصرف سوخت و هزینه کمتر و در مقابل، طول عمر بیشتر سوق می‌دهد. توربین‌های گازی و موتورهای دیزل از جمله پر کاربردترین تجهیزاتی هستند که به طور گسترده‌ای در تولید برق، موتور خودرو و هواپیما مورد استفاده قرار می‌گیرند. بنابراین هرگونه پیشرفت در بهینه‌سازی که منجر به کاهش مصرف سوخت و افزایش بازده آنها شود، منجر به صرفه جویی خواهد شد. استفاده از پوشش‌های محافظ حرارت در توربین‌های مصرفی در صنایع تولید برق و هوا فضا باعث کاهش مصرف سوخت آنها به میزان ۱-۲٪ می‌شود که این مقدار معادل ده‌ها میلیون دلار صرفه جویی در سال می‌باشد. به علاوه تحقیقات انجام شده در چند سال اخیر در زمینه کاربرد این پوشش‌ها در موتور خودروها، بویژه در خودروهای دیزلی، نشان داده که استفاده از این پوشش‌ها می‌تواند منجر به بازیابی ۱۵-۲۰٪ انرژی حرارتی تولیدی توسط موتور شود. اهمیت توربین‌های گازی در تولید انرژی از یک طرف و مشخص شدن نقش کلیدی استفاده از پوشش‌های محافظ حرارت در کاهش مصرف انرژی توربین‌ها از طرف دیگر، باعث شد تا شرکت جنرال الکتریک آمریکا که در سال ۱۹۹۵ تقریباً ۳۴٪ کل بازار توربین‌های گازی جهان را در دست داشت، در جهت توسعه بیشتر این صنعت، پروژه ملی برنامه پیشرفت تکنولوژی (Advance Technology Program) را با اهداف کاهش هزینه نگهداری، افزایش بازده توربین‌های گازی و افزایش سازگاری با محیط زیست تعریف کند. برای انجام این پروژه بیش از ۲۰ دانشگاه و ده‌ها مرکز تحقیقاتی و صنعتی همکاری داشتند و در نهایت این پروژه باعث شد که میزان بازده توربین‌های تولیدی این شرکت در طی ۱۰ سال از ۵۴/۵٪ به بیش از ۶۰٪ افزایش یابد. به این ترتیب فروش این شرکت که در سال ۱۹۹۷ در حدود ۸ میلیارد دلار بود در سال ۲۰۰۲ به بیش از ۲۳ میلیارد دلار، معادل ۶۴٪ کل بازار توربین‌های گازی، رسید. با توجه به اهمیت موضوع تأمین هزینه انرژی در جهان بویژه در کشورهای در حال توسعه، به نظر می‌رسد که توسعه صنعت تولید پوشش‌های محافظ حرارت می‌تواند نقش تعیین‌کننده‌ای در اقتصاد کلان این کشورها داشته باشد.

## ۲- پوشش های محافظ حرارت

پوشش های محافظ حرارت اغلب از دو لایه تشکیل شده اند:

- **واسط<sup>۱</sup>:** که وظیفه آن فراهم کردن شرایط سطحی مناسب برای چسبیدن لایه سطحی (Top Coat) می باشد. ترکیب این لایه به صورت MCrAlY که در آن M= Co, Ni, Co/Ni است. در بعضی موارد ممکن است این پوششها به عنوان یک لایه محافظ خوردگی نیز مورد استفاده قرار گیرد. علت اصلی انتخاب Co و Ni به مکانیزم غالب خوردگی در سطح قطعه مورد نظر بستگی دارد. حضور Al و Cr در ترکیب این لایه تنها بدلیل لایه های اکسیدی بسیار چسبنده و مقاومی است که تشکیل Y نیز به تشکیل این لایه های اکسیدی کمک می کند. در حین کار، این لایه به علت دارا بودن آلومینیم به عنوان یک اکسیدکننده هم عمل می کند. در واقع در دماهای بالا این لایه اکسیدی که بین BC/TC ایجاد می شود، از اکسیداسیون بیشتر BC جلوگیری می کند. از آنجا که این لایه در اثر حرارت ایجاد می شود به آن لایه اکسیدی حرارتی<sup>۲</sup> و یا (TGO) گفته می شود.

- **لایه سطحی<sup>۳</sup>:** که وظیفه آن کاهش دمای سطح قطعه است و در واقع لایه اصلی محافظ حرارت می باشد. در شکل ۱ شمایی از یک پوشش محافظ حرارتی دولایه نشان داده شده است. [۱]



شکل ۱- شمای سطح مقطع یک پوشش محافظ حرارتی دولایه

### ۲-۱- مواد مصرفی به عنوان پوشش های محافظ حرارت

انتخاب مواد مناسب به عنوان پوشش محافظ حرارت با در نظر گرفتن ویژگی های اولیه مورد نیاز آن که عبارتند از: نقطه ذوب بالا، عدم ایجاد تغییر فاز بین دمای محیط و دمای کاری آنها، هدایت حرارتی پایین، خنثایی شیمیایی، ضریب انبساط حرارتی متناسب با فلز پایه، چسبندگی خوب به فلز پایه، نرخ زینتر شدن پایین ساختار متخلخل، انجام می شود. با توجه به موارد فوق مهمترین موادی که به منظور استفاده به عنوان پوشش محافظ حرارت استفاده می شوند عبارتند از: مولایت ( $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ )، زیرکونیای پایدار شده با ایتریا (YSZ)، زیرکونات لانتانیم  $La_2Zr_2O_7$ .

#### ۲-۱-۱- مولایت ( $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ )

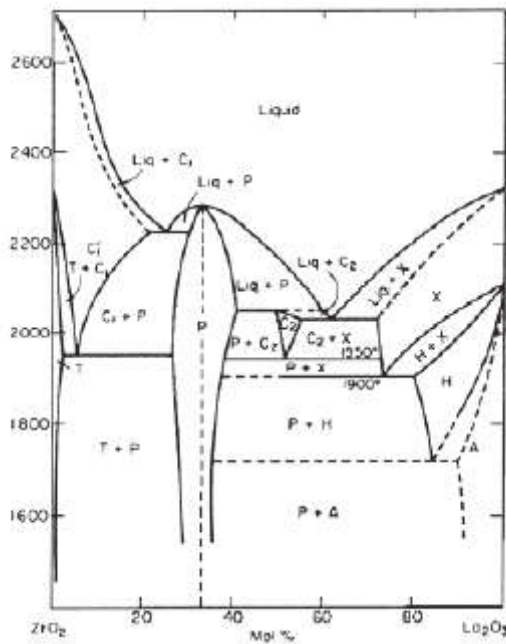
مولایت به دلیل دانسیته پایین ( $2/8 \text{ gr/cm}^3$ )، پایداری حرارتی خوب، پایداری در محیط های شیمیایی، هدایت حرارتی کم ( $3/3 \text{ WM}^{-1} \text{K}^{-1}$ )، رفتار خزشی و استحکام مطلوب، یک ماده سرامیکی مهم می باشد. این ماده در مقایسه با YSZ، ضریب انبساط حرارتی بسیار کمتر و هدایت حرارتی زیادتری دارد و نسبت به نفوذ اکسیژن مقاومت بسیار بیشتری دارد. در کاربرد هایی مثل موتورهای دیزل، که دماهای سطحی آنها بسیار پایین تر از توربین های گازی است و تغییرات دمایی در عرض پوشش بسیار زیاد می باشد، مولایت یک جانشین بسیار عالی برای زیرکونیا به عنوان یک پوشش محافظ حرارت می باشد. آزمون هایی که بر روی

<sup>۱</sup> Bond Coat

<sup>۲</sup> Thermally Grown Oxide

<sup>۳</sup> Top Coat

موتورهای دیزل با هر دو نوع پوشش انجام شده است نشان می دهند که عمر پوشش موتور در حالتی که مولایتی باشد به طور بارزی بیشتر از حالتی است که از پوشش زیرکونیایی استفاده شود. از سوی دیگر در دماهای بالاتر از  $1273^{\circ}\text{K}$ ، عمر حرارتی پوشش های مولایتی بسیار کمتر از عمر حرارتی پوشش های زیرکونیایی می باشد علت این مسئله امکان تبلور پوشش مولایتی در دماهای بالای  $1023^{\circ}\text{K}$  است که با انقباض حجمی همراه می باشد و در نتیجه منجر به ترک و در نهایت از بین رفتن اتصال می شود. لازم به ذکر است که این پوشش را معمولاً با روشهای اسپری حرارتی مانند پلاسما اسپری بر روی سطح پایه اعمال می کنند و به این دلیل پوشش مولایتی تا دمای  $1023^{\circ}\text{K}$ ، آمرف می باشد. مولایت برای پایه های SiC مطمئن ترین پوشش می باشد زیرا ضریب انبساط حرارتی یکسانی با آن دارد [۲].

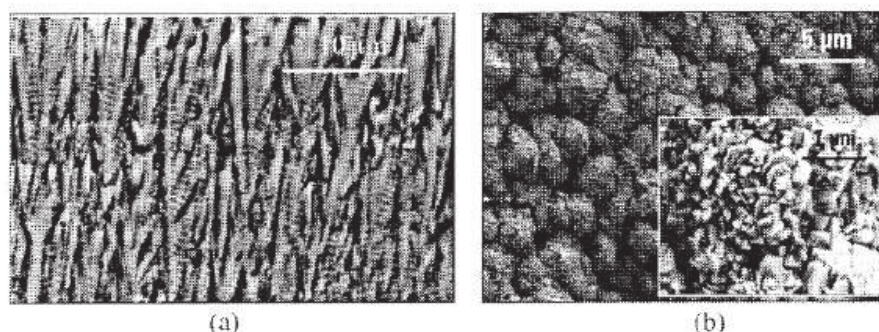


شکل ۲- نمودار فازی  $\text{La}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2$

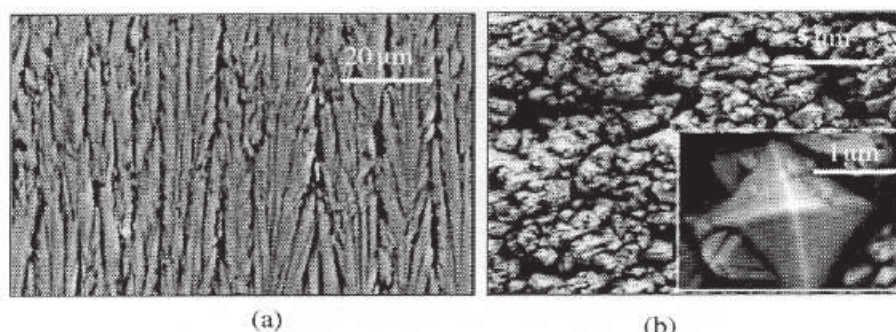
## ۲-۱-۲- زیرکونات لانتانیم $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$

این ماده اخیراً به عنوان یک ماده مناسب جهت تولید پوششهای محافظ حرارت پیشنهاد شده است. این ماده ساختار مکعبی پیروکلر (Cubic Pyrochlore) دارد، ساختار کریستالی از هشت وجهی های  $\text{ZrO}_6$  که از گوشه به هم متصل شده اند تشکیل شده که ساختمان شبکه را ایجاد کرده است، یون های لیتیم ( $\text{Li}^{+3}$ ) نیز درون حفره هایی که از کنار هم قرار گیری ۶ هشت وجهی  $\text{ZrO}_6$  تشکیل می شوند جای می گیرند. این ساختار بدون اینکه تغییر فازی در آن اتفاق بیافتد، می تواند حضور جاهای خالی را در محل های  $\text{Li}^{+3}, \text{Zr}^{+4}$  و  $\text{O}^{2-}$  تحمل کند. مواضع  $\text{Li}^{+3}$  و  $\text{Zr}^{+4}$  می توانند به طور گسترده ای توسط سایر عناصر با شعاع یونی مشابه جانشین شوند تا اینکه خنثایی الکتریکی آنرا تأمین و قابلیت های حرارتی آن را تا حد امکان افزایش دهند. هدایت یونی این مواد بستگی به غلظت جاهای خالی متحرک و میزان تحرک آنها دارد. پیروکلرها (pyrochlore) بسته به ترکیبشان مقدار هدایت یونی متفاوتی نشان می دهند. این ماده یکی از محدود اکسیدهایی است که در بالاتر از دمای ذوب خود پایدار هستند (شکل ۲) و این اصلی ترین دلیلی است که آنها را به عنوان پوشش های محافظ حرارت انتخاب می کنند. از طرف دیگر  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  هدایت حرارتی  $(1.56 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1})$  کمتری نسبت به YSZ دارد، با این وجود، عمر حرارتی این پوشش ها به علت ضریب انبساط حرارتی پایین  $(9.1 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1})$  و چقرمگی کم آنها نسبت به YSZ کمتر است [۲]. معمولاً این ماده را با استفاده از تکنیک های اسپری حرارتی و یا رسوب از فاز بخار بر روی سطح

پایه (substrate) پوشش می دهند. ریزساختار این ماده که با استفاده از روش EBPVD<sup>۴</sup> بر روی سطح پایه اعمال شده است نشان می دهد که سطح مقطع پوشش به صورت ستونی بوده و هر یک از ستونها نیز به صورت شاخه شاخه می باشند (شکل ۳). سطح پوشش نیز به صورت یک ساختار گل کلمی شکل در می آید. این چنین ریزساختاری موجب کاهش سختی و افزایش نرخ فرسایش پوشش خواهد شد بنابراین با افزودن  $Y_2O_3$  ریزساختار اصلاح شده با ستونهای مرتب بدست می آید، در این شرایط سر هر یک از ستونها به صورت هرمی در می آید که بیشترین سختی و مقاومت به فرسایش را برای پوشش ایجاد می کند (شکل ۴).



شکل ۳- تصویر SEM پوشش های عایق حرارتی EBPVD- $La_2Zr_2O_7$  بدون  $Y_2O_3$  (a) تصویر سطح مقطع پوشش (b) تصویر نوک ستونها



شکل ۴- تصویر SEM پوشش های عایق حرارتی EBPVD- $La_2-xY_xZr_2O_7$  (a) تصویر سطح مقطع پوشش (b) تصویر نوک ستونها

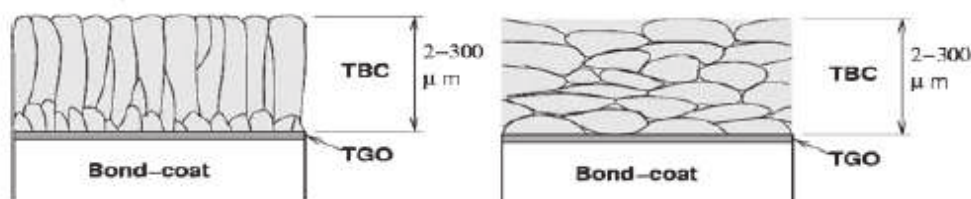
## ۲-۱-۳- زیرکونیای پایدار شده با ایتریا (YSZ)<sup>۵</sup>

زیرکونیای خالص در (۲۷۳۰K) دارای شبکه مونوکلینیک می باشد اما با افزایش دما این ماده تغییر ساختار داده و ابتدا به صورت تتراگونال و سپس به صورت مکعبی (ساختار فلتوریتی) در می آید (ساختار فلتوریتی: یک ساختار FCC است که در آن اتم های کلسیم در مواضع مکعب و اتم های فلتور در حفرات چهار قرار دارند). با توجه به به تغییر حجم زیاد ناشی از این استحاله نمی توان از زیرکونیای خالص در صنایع حساس بویژه در کاربردهایی که شیب های دمایی وجود دارد استفاده کرد. بعلاوه به علت سایر خواص مناسب زیرکونیا از جمله ضریب انبساط حرارتی و نفوذ گرمایی پایین نمی توان این ماده را به کلی کنار گذاشت از این رو همواره تلاش هایی برای پایدار کردن این ماده انجام شده است. هم اکنون مهمترین روشی که برای پایدارسازی آن به کار می برند افزودن اکسیدهایی با ظرفیت پایین مانند  $CaO$ ،  $MgO$ ،  $Y_2O_3$  است که فاز نامناسب مونوکلینیک را به صورت فازهایی با ساختارهای کریستالی متقارن تر مانند تتراگونال (t) یا مکعبی (c) پایدار می کنند. زیرکونیای پایدار شده به علت ضریب انبساط حرارتی بالا، هدایت حرارتی کم و مقاومت به شوک

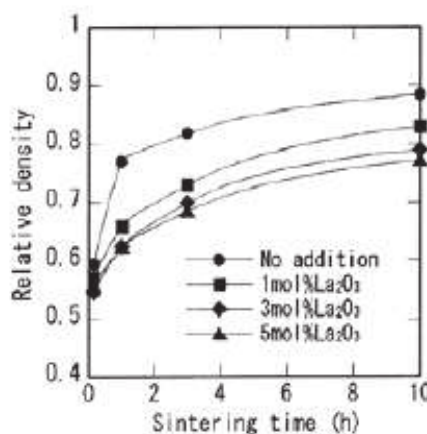
<sup>۴</sup> Electron Beam Physical Vapor Deposition

<sup>۵</sup> Ytria Stabilized Zirconia

حرارتی بالا یک ماده صنعتی بسیار مهم بویژه در زمینه تولید پوششهای محافظ حرارت می باشد. مقدار افزودنی مورد نیاز برای پایداری کامل زیرکونیا نسبتاً زیاد، تقریباً ۸٪ مولی می باشد [۳]. استفاده از YSZ، علاوه بر مزایای ذکر شده یکسری محدودیت هم ایجاد می کند که مهمترین آن، کاهش دمای کاربرد آن ( $T < 1473^{\circ}\text{K}$ ) در مدت زمانهای طولانی کاربری می باشد. در واقع در دماهای بالاتر از  $1473^{\circ}\text{K}$  استحاله تتراگونال به مکعبی و سپس به مونوکلینیک اتفاق می افتد که تغییر حجم زیاد در این استحاله به ترک خوردن پوشش منتهی می شود. البته باید به این نکته نیز اشاره کرد که ویژگی های ذکر شده تا حد زیادی به نحوه اعمال این پوشش بستگی دارد. به عنوان مثال ریزساختار حاصل از YSZ که با روش EBPVD<sup>۶</sup> اعمال شده به صورت ستونی می باشد، چنین ریزساختاری باعث افزایش هدایت حرارتی پوشش خواهد شد، ولی ریزساختار حاصل از YSZ پلاسما اسپری شده (ps) از یک سری ذرات پهن شده ای<sup>۷</sup> تشکیل شده که روی هم قرار گرفته اند (شکل ۵).



شکل ۵- ریزساختار سطح مقطع (a) پلاسما اسپری شده (b) EBPVD



شکل ۶- تأثیر افزودن  $\text{La}_2\text{O}_3$  بر روی زینترپذیری پودرهای پرس شده YSZ در اتمسفر هوا، دمای  $1300^{\circ}\text{C}$  و فشار ۰/۱ MPa

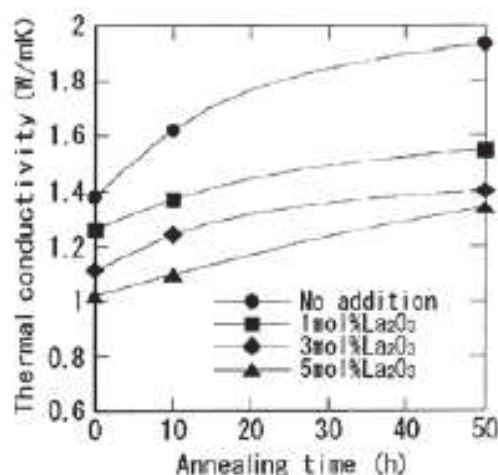
همانطور که پیشتر اشاره شد، با توجه به اهمیت YSZ تلاشهای زیادی برای بهبود ویژگیهای این ماده مانند کاهش هدایت حرارتی و افزایش مقاومت به خوردگی و فرسایش آن انجام شده است. یکی از مهمترین این روشها اضافه کردن مقداری افزودنی به ترکیب YSZ می باشد. مهمترین افزودنی هایی که امروزه به YSZ اضافه می شوند عبارتند از  $\text{La}_2\text{O}_3$ ،  $\text{CeO}_2$ ،  $\text{SiO}_2$ . به تازگی کشف شده است که  $\text{La}_2\text{O}_3$  در میان سایر افزودنی هایی که مورد بررسی قرار گرفته اند، بهترین و بیشترین تأثیر را بر روی کاهش چگالش و دانسیته پودرهای پرس شده YSZ می گذارد (شکل ۶).

همچنین مشخص شده است که با افزودن  $\text{La}_2\text{O}_3$  میزان هدایت حرارتی نیز کاهش می یابد، افزودن  $\text{La}_2\text{O}_3$  باعث کاهش تتراگونالیت فاز تتراگونال می شود. این کاهش تتراگونالیت نشان می دهد که  $\text{La}_2\text{O}_3$  در زمینه حل شده و همانند یک پایدار کننده زیرکونیا رفتار می کند با این تفاوت که حلالیت  $\text{La}_2\text{O}_3$  در

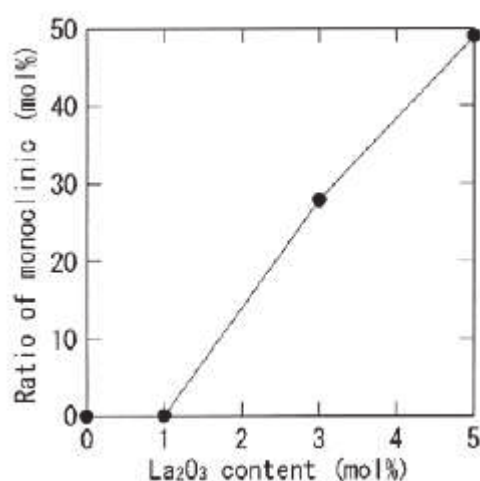
<sup>۶</sup> Electron Beam Physical Vapor Deposition

<sup>۷</sup> splat

حالت تعادلی در  $ZrO_2$  کمتر از ۱ درصد مولی می باشد. درحقیقت از آنجا که La نسبت به Zr عدد کوالانسی کمتری دارد، با افزودن  $La_2O_3$  به منظور تأمین خنثایی الکتریکی شبکه، مقداری جاهای خالی اکسیژن در ساختار ایجاد می شود (همانند اتفاقی که با افزودن  $Y_2O_3$  می افتد) [۴]. یون های La به علت شعاع یونی بزرگتری که دارند کرنش بزرگتری در شبکه ایجاد می کنند که این امر باعث کاهش هدایت حرارتی بیشتر از طریق کاهش میانگین مسیر آزاد فونون (phonon) می شود (شکل ۷).



شکل ۷- تأثیر افزودن  $La_2O_3$  بر روی ضریب هدایت حرارتی پوشش های اسپری و آنیل شده



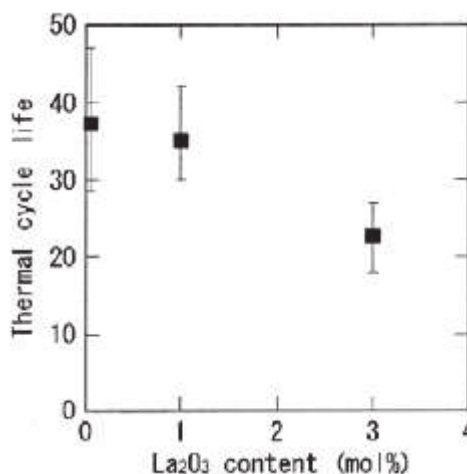
شکل ۸- تأثیر افزودن  $La_2O_3$  بر روی نسبت مولی فاز مونوکلینیک در نمونه ای که دمای  $1400^\circ C$  به مدت ۲۰۰ ساعت آنیل شده است.

لازم به ذکر است افزودن  $La_2O_3$  محدودیتهایی را نیز به دنبال دارد که عبارتند از:

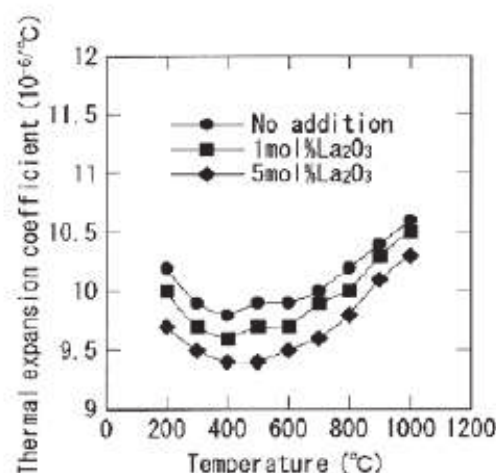
۱- با افزودن  $La_2O_3$  پایداری فاز تتراگونال کاهش می یابد که این امر به تشکیل رسوب  $La_2Zr_2O_7$  نسبت داده شده است. در واقع در اثر تشکیل  $La_2Zr_2O_7$  افزایش حجم ایجاد می شود که در نهایت منجر به انجام استحاله فازی تتراگونال به مونوکلینیک خواهد شد. در شکل ۸ مشخص شده است که با افزایش درصد  $La_2O_3$  مقدار فاز مونوکلینیک افزایش می یابد [۴].

۲- با افزودن  $La_2O_3$  تعداد سیکل های حرارتی کاهش می یابد (شکل ۹). همانطور که می دانیم با افزایش درصد  $Y_2O_3$  به میزان ۶ الی ۸ درصد جرمی تعداد سیکل حرارتی پوشش افزایش می یابد و با افزایش بیشتر  $Y_2O_3$  تعداد سیکل حرارتی کاهش می یابد. به نظر می رسد که با افزودن  $La_2O_3$  از آنجا که  $La_2O_3$  خود نیز مانند یک پایدار کننده رفتار می کند، مجموع درصد  $Y_2O_3 + La_2O_3$  از مقدار تعادلی بیشتر شده و به این

دلیل تعداد سیکل حرارتی کاهش می یابد. یکی دیگر از علل کاهش تعداد سیکل حرارتی را میتوان ضریب انبساط کمتر پوشش های dope شده دانست. در واقع با افزایش درصد  $\text{La}_2\text{O}_3$  ضریب انبساط حرارتی کاهش می یابد (شکل ۱۰) به این ترتیب اختلاف ضریب انبساط حرارتی بین پایه و پوشش بیشتر شده و تعداد سیکل های حرارتی کمتر می شود [۴].



شکل ۹- تأثیر افزودن  $\text{La}_2\text{O}_3$  بر روی عمر سیکل حرارتی پوشش 4YSZ



شکل ۱۰- تأثیر افزودن  $\text{La}_2\text{O}_3$  بر روی ضریب انبساط حرارتی پوشش 4YSZ

با توجه به مجموعه عوامل گفته شده می توان بیان کرد در صورتیکه افزودن  $\text{La}_2\text{O}_3$  تا ۱ درصد مولی انجام شود معایب استفاده از آن کاهش می یابد. همانطور که گفته شد علاوه بر  $\text{La}_2\text{O}_3$  موادی مانند  $\text{SiO}_2$  و  $\text{CeO}_2$  نیز اضافه می شوند که در این مورد میزان مقاومت پوشش به خوردگی داغ درمقابل نمک های مذاب افزایش خواهد یافت. علت این امر آن است که  $\text{CeO}_2$  بیشتر تمایل دارد که در دمای بالا تشکیل  $\text{CeVO}_4$  دهد تا اینکه با نمک مذاب واکنش کرده و تولید  $\text{CeVO}_4$  نماید. به این ترتیب مقاومت به خوردگی در مقابل نمک مذاب برای پوشش های دوپ<sup>۸</sup> شده با سریا، بیشتر می باشد. در اثر افزودن  $\text{SiO}_2$  به پوشش، میزان چسبندگی پوشش به سطح پایه و نیز مقاومت به شوک حرارتی پوشش افزایش می یابد. در واقع به علت زینترینگ درحالت مایع در حضور  $\text{SiO}_2$  چسبندگی بهتری بین دو سطح ایجاد می شود، در مقابل علت افزایش مقاومت به شوک حرارتی به کاهش میزان تنش باقیمانده و ایجاد ریز ترکها در پوشش که در اثر

<sup>8</sup> dope

تبخیر  $\text{SiO}_2$  ایجاد می شود، نسبت داده می شود.

### ۳- روشهای اعمال پوششهای محافظ حرارت

همانطور که تاکنون گفته شده است یکی از عوامل مهم در تعیین ویژگیهای یک پوشش محافظ حرارت، روش اعمال آن بر روی سطح پایه می باشد. روشهای مختلفی برای اعمال پوششها تاکنون معرفی شده است که مهمترین این روشها عبارتند از:

- روشهای بر پایه اسپری حرارتی (TS)<sup>۹</sup>
- رسوب فیزیکی از فاز بخار با استفاده از باریکه الکترونی (EBPVD)<sup>۱۰</sup>
- روش تفنگ انفجاری (D-GUN)<sup>۱۱</sup>
- رسوب شیمیایی از فاز بخار با استفاده از لیزر (LCVD)<sup>۱۲</sup>
- روش ترکیبی استفاده همزمان از لیزر و اسپری (LHS)<sup>۱۳</sup>
- روش ترکیبی پلاسما اسپری (HTPS)<sup>۱۴</sup>
- روش اسپری حرارتی با استفاده از پلاسمای لایه ای با فشار کم (LPLPS)<sup>۱۵</sup>

در بین روشهای معرفی شده، روش پلاسما اسپری که زیر مجموعه روشهای اسپری حرارتی می باشد به علت ارزانی فرآیند پرکاربردترین روش اعمال پوششهای محافظ حرارت می باشد. البته این روش مشکلاتی هم دارد که مهمترین آنها ریزساختار پوسته ای بدست آمده می باشد که باعث خواص ضعیف مقاومت به سایش آنها میشود. البته مزایای این چنین ریزساختاری را می توان ضریب هدایت حرارتی کمتر این پوشش در مقایسه با پوششهای EBPVD دانست.

### ۳-۱- روش پلاسما اسپری

در این فرآیند با توجه به نوع مواد به کار رفته برای پوشش و دمای بالای فرآیند پلاسما اسپری، امکان اعمال پوششهایی برای کاربردهای مختلف مانند خوردگی دمای بالا، حفاظت از سایش (wear) و نیز کاربردهای خاص در زمینه های حرارتی، الکتریکی و بیومواد فراهم می شود. در طی فرآیند یک قوس الکتریکی که با یک جرقه با فرکانس بالا ایجاد شده است، منبع تأمین انرژی در پلاسما اسپری می باشد. قوس در یک تفنگ پلاسمای جریان مستقیم (DC) بین کاتد سیلندری شکل تنگستنی و آند شعاعی و هم مرکز اصلی که نازل هم می باشد می سوزد. در این نازل گازهای قوس Ar یا He و یا  $\text{N}_2$  و گاهی هم مخلوطی از آنها وارد می شود. [۶و۵]

هنگامی که این گازها از قوس عبور می کنند در اثر واکنشهای بین اتمهای آنها با قوس ایجاد می شود پلاسما ایجاد می کنند. پس از تشکیل پلاسما مواد تغذیه که اکثراً به صورت پودر می باشند به آن تزریق شده و در طول آن شتاب می گیرند، سرعت ذرات ممکن است در این روش به  $700-300 \text{ m/s}$  برسد که این امر وابسته به عوامل مختلفی از جمله طراحی فرآیند، نوع گازهای پلاسما و مواد تغذیه می باشد. این ذرات پس از برخورد بر روی سطح پوشش به صورت ذرات پهن شده در آمده و منجر به تشکیل لایه پوشش

<sup>9</sup> Thermal Spraying

<sup>10</sup> Electron Beam Physical Vapor Deposition

<sup>11</sup> Detonation Gun

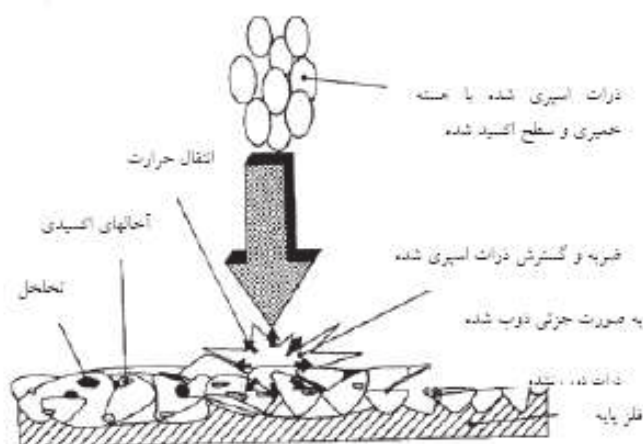
<sup>12</sup> Laser Chemical Vapor Deposition

<sup>13</sup> Laser Hybrid Spraying

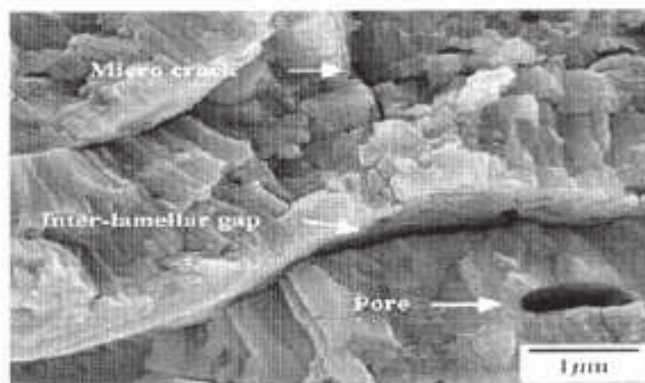
<sup>14</sup> Hybrid Thermal Plasma Spraying

<sup>15</sup> Low Pressure Laminar Plasma Spraying

می شود (شکل ۱۱).



شکل ۱۱- ریزساختار معمول یک پوشش پلاسما اسپری



شکل ۱۲- شماتیک ریزساختار معمول یک پوشش اسپری حرارتی

در این روش پارامترهایی نظیر نرخ جریان جرم (mass flow rate) و سرعت مشعل پلاسما و تعداد پاس ها، ضخامت نهایی پوشش را تعیین می کنند ( $d=50-250 \mu m$ ). این فرآیند می تواند در اتمسفرهای گوناگون و با فشارهای مختلف انجام شود [۷]. ریزساختار ناشی از این روش در شکل ۱۲ به نمایش در آمده است. همانطور که در این شکل مشخص است ریز ساختار از تعداد زیادی ریزترکها و حفرات آخالها تشکیل شده است. این عیوب باعث می شوند که امکان نفوذ جریان های مذاب فلزات و یا نمکهای مذاب موجود در محیط فراهم شده و امکان خوردگی پوشش اتصال و در نهایت شکست و تخریب قطعه فراهم شود. با توجه به هزینه کم که مهمترین ویژگی این روش می باشد تلاشهای مختلفی جهت بهبود ریزساختار حاصل از این روش پیشنهاد شده است. مهمترین این روشها عبارتند از:

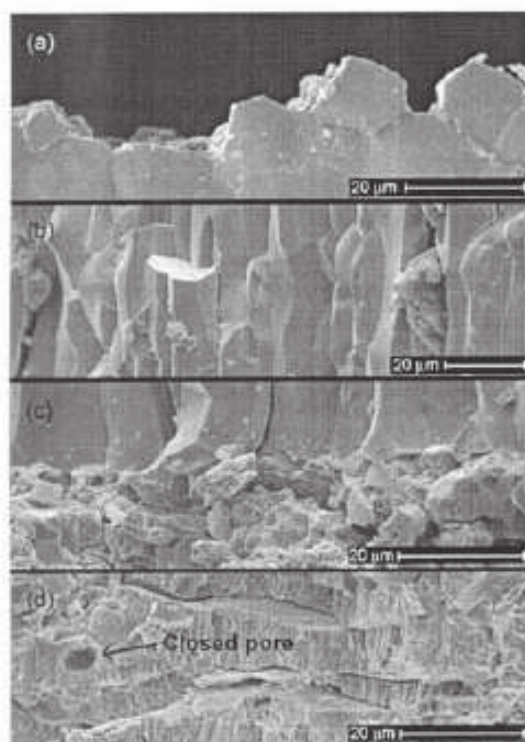
- پرداخت کاری لیزری (LG)<sup>۱۶</sup>
- سوراخ کاری با لیزر (LD)<sup>۱۷</sup>
- استفاده از یک گرادیان ترکیبی (FGM)<sup>۱۸</sup>
- استفاده از نانو زیرکونیا
- پوشش دادن سطح پوشش با یک لایه آلومینا

<sup>16</sup> Laser Glazing

<sup>17</sup> Laser Drilling

<sup>18</sup> Functionally Graded Materials

در روش پرداخت کاری لیزری، بعد از اعمال پوشش با پلاسما اسپری، سطح پوشش را با اشعه لیزری جاروب می کنند. در اثر این عمل یک شبکه پیوسته از ترکها ایجاد می شود که این شبکه باعث افزایش مقاومت به شوک حرارتی از طریق کاهش تنشهای پسماند شده و بعلاوه به علت صاف شدن سطح پوشش میزان مقاومت به فرسایش افزایش می یابد. از دیگر ویژگیهای ریزساختار پوشش بعد از عملیات پرداخت کاری لیزری، ایجاد یک ساختار ستونی شکل می باشد که در زیر سطح پوشش ایجاد می شود (شکل ۱۳) در نتیجه به علت کاهش میزان عبور نمکهای مذاب به درون پوشش به علت بسته شدن ترکهای باز، میزان مقاومت به اکسیداسیون BC نیز به مقدار زیادی افزایش می یابد (تقریباً ۴ برابر) [۸].

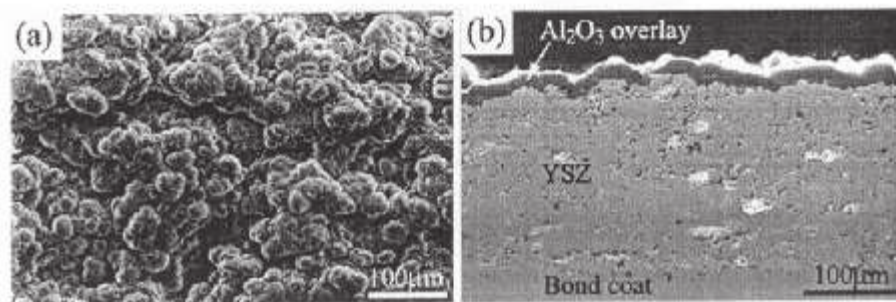


شکل ۱۳- (a) مورفولوژی سطحی ریزساختار ستونی و چند وجهی (b) تصویر سطح مقطع ناحیه ستونی ذوب شده (c) ناحیه فصل مشترک (d) ناحیه پلاسما اسپری شده که تحت تأثیر حرارت قرار گرفته است.

تکنولوژی سوراخ کاری توسط لیزر (LD) یک روش بدون تماس، دقیق و قابل تکرار می باشد که برای تولید سوراخ های کوچک تا قطر  $100\mu\text{m}$  بکار می رود. علل استفاده از این تکنیک عبارتند از کاهش هدایت حرارتی و کاهش میزان پوسته شدن در اثر کاهش سطح تنش باقیمانده در پوشش. در اثر LD کردن سطح سوراخ ایجاد شده به صورت موضعی ذوب می شود یعنی سطح پوشش سرامیکی دوباره ذوب شده و به سرعت سرد می شود، این امر باعث به دام انداختن ترک های اطراف حفره شده و باعث بهبود چقرمگی فصل مشترک می شود. با این حال علاوه بر مزایای مذکور در اثر اعمال فرآیند LD عیوبی نیز ایجاد می شود. یکی از مهمترین عیوب، ایجاد ترک در فصل مشترک پایه با لایه واسط می باشد [۹]. علاوه بر روشهای فوق، تکنیک های جدیدتری در زمینه بهینه سازی ساختار حاصل از روش پلاسما اسپری ارائه شده است. مثلاً روش پوشش دادن سطح TBC با یک لایه آلومینا که به این روش اصطلاحاً روش دهی آلومینایی<sup>۱۹</sup> می گویند (شکل ۱۴). در این روش سطح خارجی پوشش YSZ با روش EBPVD توسط یک لایه آلومینا به ضخامت حدود ۲۵ میکرومتر پوشیده می شود تا یک سطح صاف بدون ترک و بدون پستی بلندی ایجاد شود. آلومینا نقطه ذوب بالا و پایداری حرارتی بالایی نشان می دهند، یعنی در دمای بالا تغییر فازی ایجاد

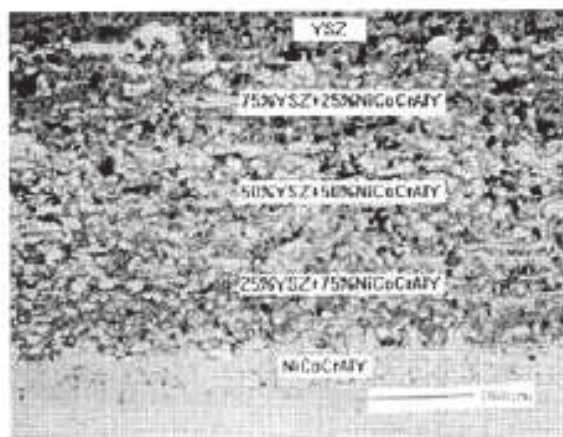
<sup>19</sup> Over Layer  $\text{Al}_2\text{O}_3$

نمی‌شود. از طرف دیگر، با توجه به حلالیت بسیار کم آلومینا بویژه در نمک مذاب انتظار می‌رود که چنین پوششی مقاومت به خوردگی بالایی نیز نشان دهد[۱۰].



شکل ۱۴- تأثیر افزودن  $Al_2O_3$  بر روی سطح YSZ به عنوان overlay شده است.

در مورد شکست پوشش‌های محافظ حرارت به این نکته اشاره شد که به علت اختلاف بین ضریب هدایت حرارتی سطح پوشش با پایه و حتی پوشش اتصال، امکان پوسته شدن و ورقه شدن در پوشش‌های محافظ حرارت وجود دارد. یکی از جدیدترین روشهایی که برای رفع این مشکل ابداع شده است، اعمال پوششی با گرادیان ترکیبی می‌باشد که به این ترتیب امکان کاهش اختلاف ضرایب انبساط حرارتی فراهم می‌آید. به این روش استفاده از FGM‌ها گفته می‌شود که در آن، یک تغییر ترکیب آهسته از سرامیک‌های مقاوم به حرارت تا فلزات مقاوم به شکست معرفی می‌شود تا آثار سوء این مشکلات را کم کند. نتایج نشان می‌دهند که ضریب انبساط حرارتی و ضریب هدایت حرارتی و نفوذ حرارتی در طول پنج لایه به صورت تدریجی تغییر می‌کند به این صورت که با افزایش مقدار  $NiCoCrAlY$  این مقادیر افزایش می‌یابد. مقاومت به خستگی حرارتی در FGM پنج مرتبه بهتر از پوشش‌های دو لایه می‌باشد. همچنین نشان می‌دهند که FGM‌ها در شرایط اکسیداسیون دراز مدت بهتر از پوشش‌های دو لایه عمل می‌کنند (شکل ۱۵). FGM‌ها به منظور کاهش تنش‌های باقیمانده و بهبود کارایی طولانی مدت پوشش‌های عایق حرارتی استفاده می‌شوند. از آنجایی که این پوشش‌ها در دماهای بالا مورد استفاده قرار می‌گیرند و همچنین قابلیت تحمل بار هم دارند، خواص حرارتی آنها باید مورد تحقیق قرار گیرد[۱۱].

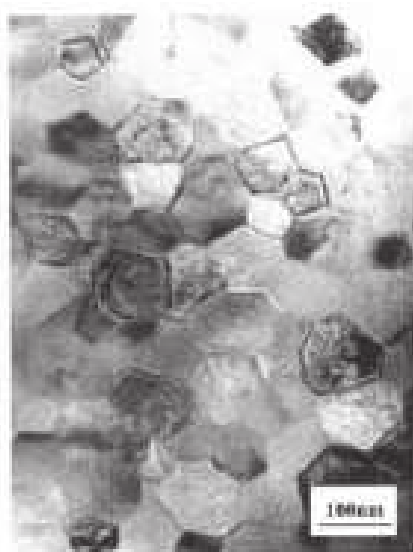


شکل ۱۵- ریزساختار یک پوشش FGM پنج لایه

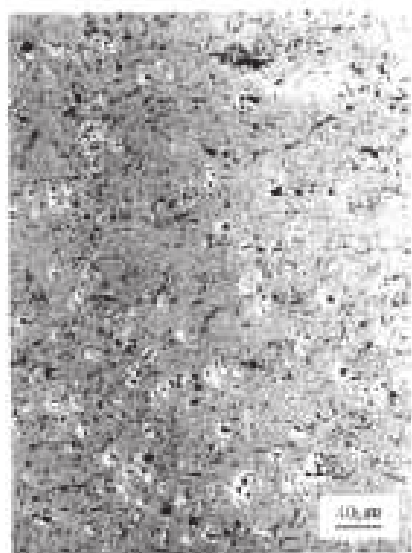
### ۳-۱-۱- نانو تکنولوژی و پوشش‌های محافظ حرارت

استفاده از زیرکونیا در ابعاد نانو را می‌توان جدیدترین روش بهینه سازی کاربری پوشش‌های عایق حرارتی دانست. امروزه آماده کردن پوشش‌های نانو زیرکونیا زمینه جدیدی در صنعت اسپری حرارتی ایجاد کرده است. گزارش شده است که توسعه پوشش نانو YSZ ممکن است باعث افزایش کارایی پوشش‌های محافظ

حرارت، به علت ضریب هدایت حرارتی کم و ضریب انبساط حرارتی بالا، خواص مکانیکی عالی این نوع پوشش ها شود. علت این امر این است که دانه های ریزتر باعث استحکام و سختی بالاتر پوشش می گردند و نیز به علت سطح مرز در واحد حجم بالا این پوششها هدایت حرارتی کمتری ایجاد می شود [۱۲]. شکل ۱۶ تصویر های SEM ساختارهای معمول پوشش های نانو زیرکونیای اسپری شده را نشان می دهد. می توان مشاهده کرد که حفرات دارای توزیع یکنواخت هستند و کلیه آنها ایزوله می باشند و قطر آنها نیز اغلب کمتر از  $10\mu\text{m}$  می باشد. تصویر TEM نشان می دهد که پوشش ها از دانه های ریز با اندازه ای بین  $30-110\text{nm}$  تشکیل شده اند که در شکل ۱۷ نشان داده شده است. نکته ای که در زمینه این پوششها مطرح است رشد دانه ریزساختار در دماهای بالای کاری می باشد که باعث افزایش هدایت حرارتی پوشش و کاهش استحکام آن خواهد شد.



شکل ۱۶- تصویر TEM پوشش نانو زیرکونیای اسپری شده نانو ساختار

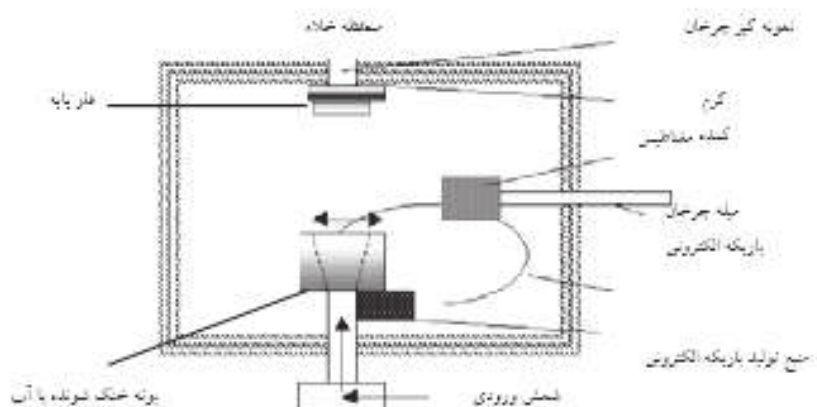


شکل ۱۷- تصویر SEM پوشش نانو زیرکونیای اسپری شده نانو ساختار

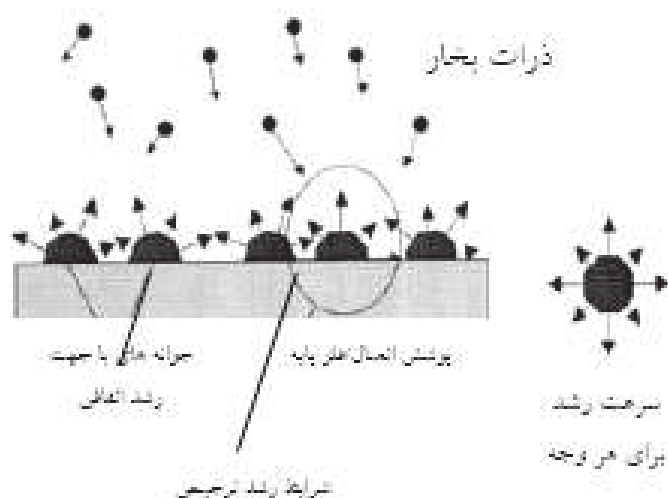
### ۳-۲- روش رسوب از فاز بخار با استفاده از باریکه الکترونی

علاوه بر روش پلاسما اسپری، روش EBPVD یکی از پرکاربردترین روشهای اعمال پوششهای محافظ حرارت می باشد. همانطور که در شکل ۱۸ نشان داده شده است دستگاه از یک محفظه خلاء تشکیل شده

است که کل تجهیزات در آن قرار می گیرد. در این محفظه در حین انجام عملیات فشار خلاء در حدود  $(10^{-4} - 10^{-8} \text{ torr})$  می باشد [۱۳].



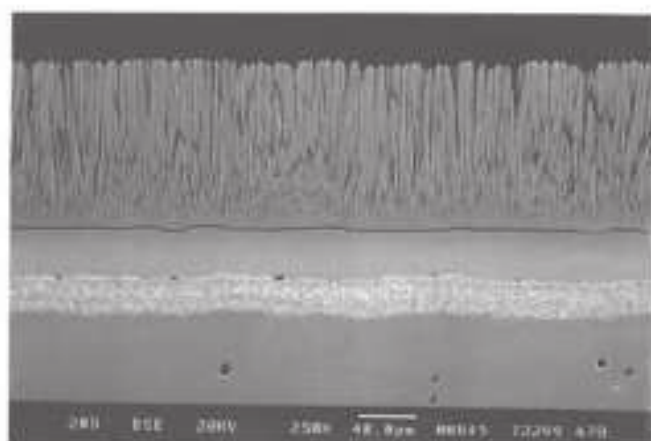
شکل ۱۸- تصویر شماتیک از دستگاه EB-PVD



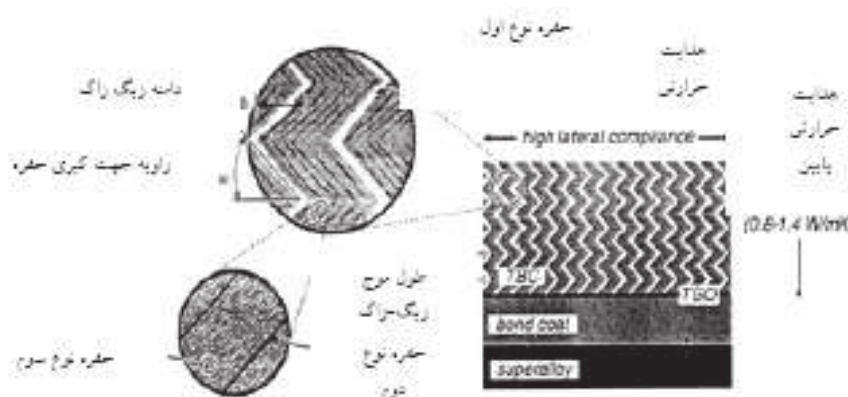
شکل ۱۹- شماتیک نحوه رشد ستون ها در EB-PVD

همچنین در این دستگاه یک میله قابل گردش وجود دارد که با ایجاد یک میدان مغناطیسی باعث چرخش باریکه الکترونی (Electron Beam) می شود. یک منبع تولید باریکه الکترونی وجود دارد که معمولاً در این روش توانی حدود چندین کیلووات تولید می کند. بعلاوه یک بوتۀ سرد شونده با چرخش آب وجود دارد که از انتها تغذیه می شود، در بالای این بوتۀ یک گیره وجود دارد که پایه در روی آن قرار می گیرد و گیره قابلیت چرخش حول محور خود را دارد تا اینکه امکان اعمال پوشش در تمامی سطح پایه وجود داشته باشد. مکانیزم فرآیند به این صورت است که بیم الکترونی بر روی سطح مواد تغذیه برخورد می کند و باعث تبخیر آن می شود سپس این بخارات بر روی سطح پایه نشسته و پوشش را ایجاد می کند (شکل ۱۹). ساختار حاصل از این روش، ساختار ستونی می باشد و همین ساختار است که باعث خواص بی نظیر این پوشش ها می شود (شکل ۲۰). این ساختار ستونی باعث می شود که میزان هدایت حرارتی این پوشش نسبت به پوشش های پلازما اسپری بیشتر باشد، با این حال از این پوشش ها به علت عمر بالای آنها، مقاومت به سایش بالاتر و مقاومت به شوک حرارتی بهتر نسبت به پوشش های پلازما اسپری شده، در طی ده سال گذشته به مقدار زیادی استفاده شده و تحقیقات گسترده ای در زمینه پیدا کردن ارتباط بین ساختار و پارامترهای دستگاه EB-PVD انجام شده است. یکی از مهمترین پارامترهایی که بر روی ساختار حاصل از این روش تأثیر می گذارد، دمای پیش گرم پایه است. نتایج تحقیقات نشان می دهند که که تنها در دمای

پیش گرم بالای  $1121^{\circ}\text{C}$  یک ساختار ستونی مرتب داریم و هنگامی که دما کمتر از  $1118^{\circ}\text{C}$  است



شکل ۲۰- ریزساختار حاصل از روش EB-PVD



شکل ۲۱- انواع حفره‌های موجود در یک ساختار EB-PVD با حفره‌های زیگ‌زاگ

بافت سطح مقطع از توده ای از دانه های هرمی شکل تشکیل شده است که یک ساختار پوسته ای شکل (scale like) را تولید می کنند [۱۴]. لازم به ذکر است که هر چه نظم ستونها بیشتر و مورفولوژی سطح آنها به حالت هرمی نزدیک تر باشد سختی و مقاومت به سایش پوشش بهتر خواهد بود. تاکنون روشهای مختلفی برای بهبود ریزساختار حاصل از این روش پیشنهاد شده است. عملیات حرارتی پوشش یکی از مهمترین روشهایی است که به منظور کاهش نرخ فرسایش استفاده می شود. در واقع با عملیات حرارتی پوشش سطح آن صاف تر شده و به این ترتیب نرخ سایش کاهش می یابد. ایجاد حفرات با مورفولوژی زیگ زاگ جدیدترین روشی است که به منظور کاهش هدایت حرارتی پوششهای EBPVD مورد استفاده قرار گرفته است (شکل ۲۱). در این تکنیک با طولانی تر کردن مسیر عبور جریان های گرم میزان هدایت را کاهش می دهند [۱۵].

## نتیجه گیری

با توجه به تفاوت محسوس خواص مواد در ابعاد نانو و مواد در ابعاد معمول به نظر می رسد که با استفاده از پوشش های نانو ساختار بتوان ویژگیهای آنها را افزایش داد. بعلاوه با توجه به نقش انکار ناپذیر پوششهای محافظ حرارت در کاهش هزینه های نگهداری و تامین سوخت، در صنایعی که از توربین های گازی استفاده می کنند، مانند صنعت تولید برق، صنعت هوا و فضا و...، به نظر می رسد که میتوان با گسترش تحقیقات در زمینه تولید پوششهای محافظ حرارت در کشور، در راستای اهداف کاهش مصرف و تولید انرژی سبز گامهای بلندی برداشت.

## تقدیر و تشکر

از آقای مهندس نجفی به دلیل همکاری در زمینه جمع آوری اطلاعات در انجام این پژوهش تشکر و قدردانی می شود.

## منابع

1. G. Qian , T. Nakamura , C. C Berndt, Effects of thermal gradient and residual stresses on thermal barrier coating fracture. *Mechanics of Materials* 27 (1998) 91-110.
2. X. Q. Cao , R.Vassen , D. Stoeve, Ceramic materials for thermal barrier coatings. *Journal of the European Ceramic Society* 24 (2004) 1-10.
3. Stefano Fabris , Anthony T. Paxtone , Michael W. Finnis, Stabilization mechanism of Zirconia based on oxygen vacancies only. *Acta Materialia* 50 (2002) 5171-5178.
4. M. Matsomoto , K. Aoyama , H. Matsubara , K. Takayama, Thermal conductivity and phase stability of plasma sprayed  $ZrO_2$ - $Y_2O_3$ - $La_2O_3$  coatings. *Surface and Coating Technology* 194 (2005) 31-35.
5. Taymaz , A. Mimaroglu , E. Avci, V. Ycat , M. Gur ,Comparison of thermal stresses developed in  $Al_2O_3$  -SG ,  $ZrO_2$ -12%Si+Al, and  $ZrO_2$ -SG thermal barrier coating systems with NiAl , NiCrAlY and NiCoCrAlY interlayer materials subjected to thermal loading . *Surface and Coating Technology* 116-119 (1999) 690-693.
6. Herbert Herman,Christopher C.Berndt and Hougong, Plasma sprayed ceramic coatings.
7. Otto Knotek, Thermal spraying and detonation gun processes.
8. C. Batista, A. Portinha , R. M.Ribeiro, V. Teixeira , M. F.Costa, C. R. Oliveira, Morphological and Microstructural characterization of laser-glazed plasma sprayed thermal barrier coatings. *Surface and Coating Technology* xx (2004) xxx-xx. (Article in press)
9. K. T. Voisey, T. W. Clyne, Laser drilling of cooling holes through plasma sprayed thermal barrier coatings. *Surface and Coating Technology* 176 (2004) 296-306.
10. Zheng Chen, N. Q. Wu, J. Singh, S. X. Mao, Effect of  $Al_2O_3$  overlay on hot corrosion behavior of Yttria stabilized coating in molten sulfate-vanadate salt. *The Solid Films* 443 (2003) 46-52.
11. K. A. Khor, Y. W. Gu, Thermal properties of plasma sprayed functionally graded thermal barrier coatings. *Thin Solid Films* 372 (2000) 104-113.
12. Huang Cjen, Xiaming Zhou, Chuanxian Ding, Investigation of the thermo mechanical properties of a plasma sprayed nano-structured zirconia. *Journal of European Ceramic Society* 23 (2003) 1449-1455.
13. [http://www.mspusch.de-images-fig3\\_gif.htm](http://www.mspusch.de-images-fig3_gif.htm)
14. KunihiKo Wada , Norio Yamaguchi , Hideaki Matsubara, Crystallographic texture evolution in  $ZrO_2$ - $Y_2O_3$  layers produced by electron beam physical vapor deposition. *Surface and Coating Technology* 184 (2004) 52-62.
15. S. GU, T. J. LU, D. D. Hass and H. N. G. Wadley, Thermal conductivity of zirconia coatings with ZIG-ZAG pore microstructures. *Acta mater* 49 (2001) 2539-2547.