

# آشنایی با پوشش‌های سرامیکی محافظه کار و روش‌های اعمال

حمیدرضا زرگر، حسین سرپولکی، حمیدرضا رضایی

گروه سرامیک دانشکده مهندسی مواد دانشگاه علم و صنعت ایران

[zargarh@metaleng.iust.ac.ir](mailto:zargarh@metaleng.iust.ac.ir)

**چکیده:** پوشش‌های محافظه کار (TBC) نقش مهمی در حفاظت اجزای ماشینهایی که در دمای بالا کار می‌کنند، مانند موتورهای مصرفی در صنایع هواپیما و توربین‌های گازی، ایفا می‌کنند. با استفاده از این پوشش‌ها به علت هدایت حرارتی بسیار کم و قابلیت تحمل شرایط های 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 محافظه کار به کار می‌برند و نیز روش‌های اعمال آنها مورد بررسی قرار گرفته است.

**کلمات کلیدی:** پوشش سرامیکی، پوشش محافظه کار، 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، مotor خودرو و هواپیما مورد استفاده قرار می‌گیرند. بنابراین هرگونه پیشرفت در بهینه سازی که منجر به کاهش مصرف سوخت و افزایش بازده آنها شود، منجر به صرفه جویی خواهد شد. استفاده از پوشش‌های محافظه کار در توربین‌های مصرفی در صنایع تولید برق و هوا فضا باعث کاهش مصرف سوخت آنها به میزان ۱-۲٪ می‌شود که این مقدار معادل ده ها 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 محافظه کار 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 کرد. برای انجام این پروژه بیش از ۲۰ دانشگاه و ده ها 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 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 میلیار 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 محافظه کار می‌تواند نقش تعیین کننده‌ای در اقتصاد کلان این کشورها داشته باشد.

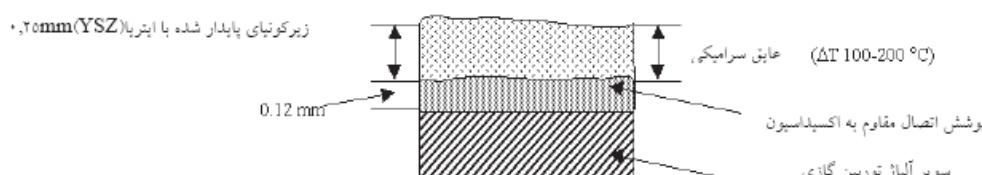


## ۲- پوشش های محافظه حرارت

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

- **واسطه<sup>۱</sup>**: که وظیفه آن فرآهم کردن شرایط سطحی مناسب برای چسبیدن لایه سطحی  $M = Co, Ni, Co/Ni$  (Top Coat) می باشد. ترکیب این لایه به صورت  $MCrAlY$  که در آن  $Cr$  باشد. در بعضی موارد ممکن است این پوششها به عنوان یک لایه محافظ خوردگی نیز مورد استفاده قرار گیرد. علت اصلی انتخاب  $Co$  و یا  $Ni$  به مکانیزم غالب خوردگی در سطح قطعه مورد نظر بستگی دارد. حضور  $Al$  و  $Cr$  در ترکیب این لایه تنها بدليل لایه های اکسیدی بسیار چسبنده و مقاومی است که تشکیل  $\gamma$  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 محافظه حرارت می باشد. در شکل ۱ شمایی از یک پوشش محافظه حرارتی دولایه نشان داده شده است.<sup>[۱]</sup>



شکل ۱- شمایی سطح مقطع یک پوشش محافظه حرارتی دولایه

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

انتخاب مواد مناسب به عنوان پوشش محافظه 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، چسبنده 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 محافظه حرارت استفاده می شوند عبارتند از: مولايت( $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ )، زیرکونیای پایدار شده با ایتریا(YSZ)، زیرکونات لانتانیم<sub>7</sub>(La<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>)، زیرکونات لانتانیم<sub>3</sub>( $La_2O_3$ )،

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

مولايت به دلیل دانسیته پایین( $2/\text{gr}/\text{Cm}^3$ )، پایداری حرارتی خوب، پایداری در محیط های شیمیایی، هدایت حرارتی کم( $K^{-1} \text{W}/\text{M}^{\frac{1}{3}}$ )، 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 کاربردهایی 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، مولايت یک جانشین بسیار عالی برای زیرکونیا به عنوان یک پوشش محافظه حرارت می باشد. آزمون هایی که بر روی

<sup>1</sup> Bond Coat

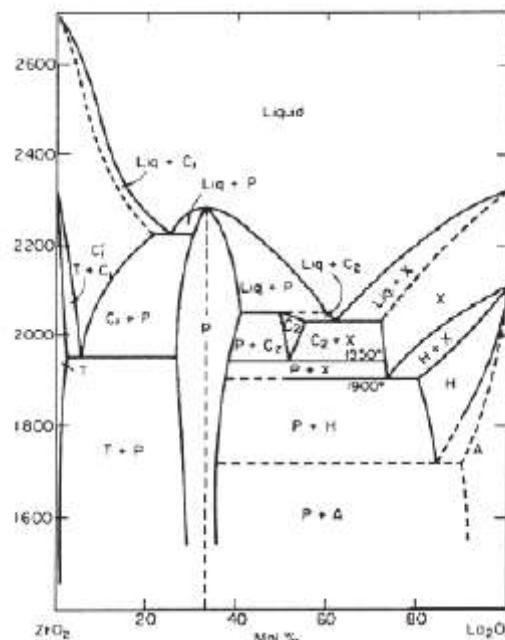
<sup>2</sup> Thermally Grown Oxide

<sup>3</sup> Top Coat





موتورهای دیزل با هر دو نوع پوشش انجام شده است نشان می دهد 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 روش های اسپری حرارتی مانند پلاسم 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.<sup>[۲]</sup>



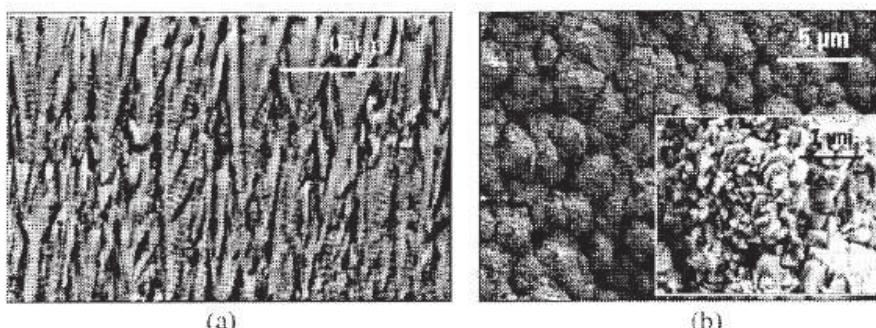
شکل ۲- نمودار فازی  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ -  $\text{ZrO}_2$

### ۲-۱-۲- زیرکونات لانتانیمی

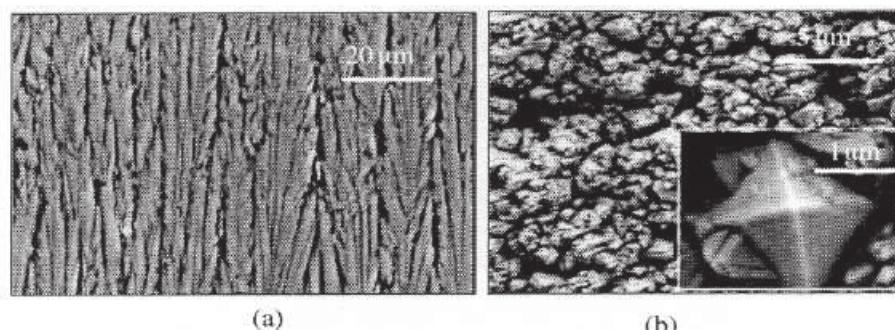
این ماده اخیراً به عنوان یک ماده مناسب جهت تولید پوشش های محافظه حرارت پیشنهاد شده است. این ماده ساختار مکعبی پیروکلر(Cubic Pyrochlore) دارد، ساختار کریستالی از هشت وجهی های  $\text{ZrO}_6$  که از گوشه به هم متصل شده اند تشکیل شده که ساختمان شبکه را ایجاد کرده است، یون های لیتیم ( $\text{Li}^{+3}$ ) 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 شاعع یونی مشابه جانشین شوند تا اینکه خنثای 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. پیروکلروها (pyrochlore) بسته به ترکیبسان 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 محافظه 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 چرمگی کم آنها نسبت به YSZ کمتر است.<sup>[۲]</sup>

معمولًاً این ماده را با استفاده از تکنیک های اسپری حرارتی و یا رسوب از فاز بخار بر روی سطح

پایه) (substrate) پوشش می دهدند. 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  $\text{Y}_2\text{O}_3$  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 پوشش‌های عایق حرارتی EBPVD- $\text{La}_{2-x}\text{Y}_x\text{Zr}_2\text{O}_7$  بدون  $\text{Y}_2\text{O}_3$  (a) تصویر سطح مقطع پوشش تصویر نوک ستون ها (b)



شکل ۴- تصویر SEM پوشش‌های عایق حرارتی EBPVD- $\text{La}_{2-x}\text{Y}_x\text{Zr}_2\text{O}_7$  (a) تصویر سطح مقطع پوشش تصویر نوک ستون ها (b)

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

زیرکونیای خالص در( $2730^{\circ}\text{K}$ ) 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 فلئوریتی) در می آید(ساختار فلئوریتی: یک ساختار FCC است که در آن اتمهای کلسیم در مواضع مکعب و اتمهای فلئور در حفرات چهار قرار دارند). با توجه به تغییر حجم زیاد ناشی از این استحالت 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 پایدار سازی آن به کار می بردند افزودن اکسیدهایی با ظرفیت پایین مانند  $\text{MgO}, \text{CaO}, \text{Y}_2\text{O}_3$  است که فاز نامناسب مونوکلینیک را به صورت فازهایی با ساختارهای کربیستالی 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

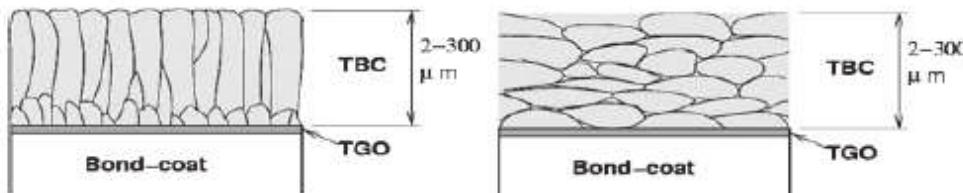
<sup>4</sup> Electron Beam Physical Vapor Deposition

<sup>5</sup> Ytrria Stabilized Zirconia

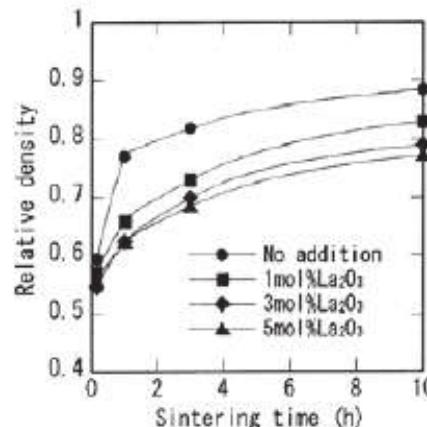




حرارتی بالا یک ماده صنعتی بسیار مهم بویژه در زمینه تولید پوشش‌های محافظه حرارت می‌باشد. مقدار افروزنی مورد نیاز برای پایدارسازی کامل زیرکونیا نسبتاً زیاد، تقریباً ۸٪ مولی می‌باشد<sup>[۳]</sup>. استفاده از YSZ، علاوه بر مزایای ذکر شده یکسری محدودیت هم ایجاد می‌کند که مهمترین آن، کاهش دمای کاربرد آن ( $1473^{\circ}\text{K}$ ) در مدت زمان‌های طولانی کاربری می‌باشد. در واقع در دماهای بالاتر از  $1473^{\circ}\text{K}$  استحاله تراگونال به مکعبی و سپس به مونوکلینیک اتفاق می‌افتد که تغییر حجم زیاد در این استحاله به ترک خوردن پوشش منتهی می‌شود. البته باید به این نکته نیز اشاره کرد که ویژگی‌های ذکر شده تا حد زیادی به نحوه اعمال این پوشش بستگی دارد. به عنوان مثال ریزساختار حاصل از YSZ که با روش EBPVD<sup>6</sup> اعمال شده به صورت ستونی می‌باشد، چنین ریزساختاری باعث افزایش هدایت حرارتی پوشش خواهد شد، ولی ریزساختار حاصل از YSZ پلاسمما اسپری شده (ps) از یک سری ذرات پهن شده‌ای<sup>7</sup> تشکیل شده که روی هم قرار گرفته‌اند(شکل ۵).



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



شکل ۶- تأثیر افودن  $\text{La}_2\text{O}_3$  بر روی زینترپذیری پودرهای پرس شده ۴YSZ در اتمسفر هوای دمای  $1300^{\circ}\text{C}$  و فشار  $0.1 \text{ MPa}$

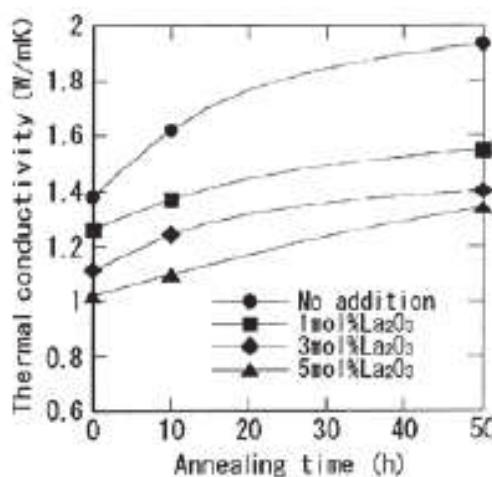
همانطور که پیشتر اشاره شد، با توجه به اهمیت YSZ تلاش‌های زیادی برای بهبود ویژگی‌های این ماده مانند کاهش هدایت حرارتی و افزایش مقاومت به خوردگی و فرسایش آن انجام شده است. یکی از مهمترین این روشها اضافه کردن مقداری افروزنی به ترکیب YSZ می‌باشد. مهمترین افزودنی‌هایی که امروزه به YSZ اضافه می‌شوند عبارتند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

همچنین مشخص شده است که با افزودن  $\text{La}_2\text{O}_3$  میزان هدایت حرارتی نیز کاهش می‌یابد، افزودن  $\text{La}_2\text{O}_3$  باعث کاهش تراگونالیته فاز تراگونال می‌شود. این کاهش تراگونالیته نشان می‌دهد که  $\text{La}_2\text{O}_3$  در زمینه حل شده و همانند یک پایدار کننده زیرکونیا رفتار می‌کند با این تفاوت که حلایت  $\text{La}_2\text{O}_3$  در

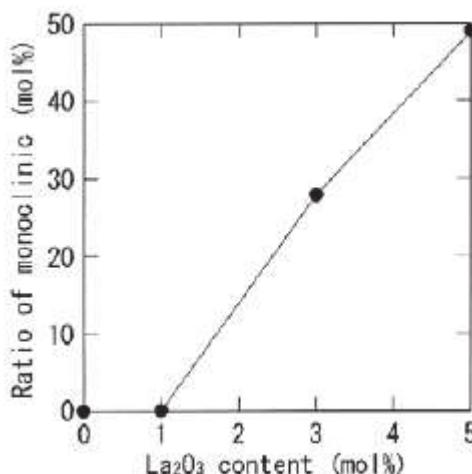
<sup>6</sup> Electron Beam Physical Vapor Deposition

<sup>7</sup> splat

حالت تعادلی در  $ZrO_2$  کمتر از ۱ درصد مولی می باشد. در حقیقت از آنجا که La نسبت به Zr عدد کوالانسی کمتری دارد، با افزودن  $La_2O_3$  به منظور تأمین خنثایی الکترونیک شبکه، مقادیری 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 مسیرآزاد فونون(photon) 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:

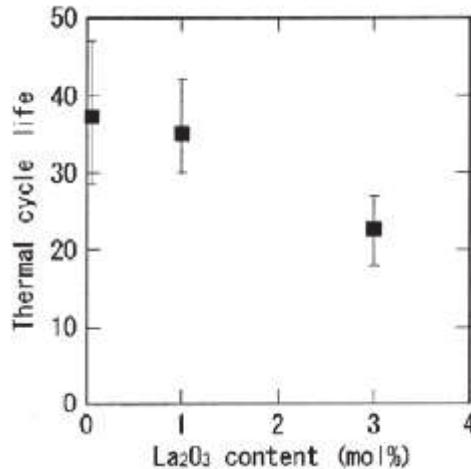
۱- با افزودن  $La_2O_3$  پایداری فاز تتراتوئنال کاهش می یابد که این امر به تشکیل رسوب  $La_2Zr_2O_7$  نسبت داده شده است. در واقع در اثر تشکیل  $La_2Zr_2O_7$  افزایش حجم ایجاد می شود که در نهایت منجر به انجام استحاله فازی تتراتوئنال به مونوکلینیک خواهد شد. در شکل ۸ مشخص شده است که با افزایش درصد مقدار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

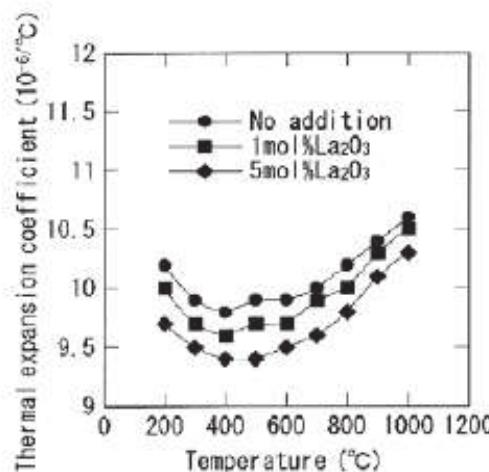




دلیل تعداد سیکل حرارتی کاهش می‌یابد. یکی دیگر از علل کاهش تعداد سیکل حرارتی را میتوان ضریب انبساط کمتر پوشش‌های dope شده دانست. در واقع با افزایش درصد  $\text{La}_2\text{O}_3$  ضریب انبساط حرارتی کاهش می‌یابد(شکل ۱۰) به این ترتیب اختلاف ضریب انبساط حرارتی بین پایه و پوشش بیشتر شده و تعداد سیکلهای حرارتی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



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 می‌توان بیان کرد در صورتیکه افزودن  $\text{La}_2\text{O}_3$  تا ۱ درصد مولی انجام شود معایب استفاده از آن کاهش می‌یابد. همانطور که گفته شد علاوه بر  $\text{La}_2\text{O}_3$  موادی مانند  $\text{SiO}_2$  و  $\text{CeO}_2$  نیز اضافه می‌شوند که در این مورد میزان مقاومت پوشش به خوردگی داغ در مقابل نمکهای مذاب افزایش خواهد یافت. علت این امر آن است که  $\text{CeO}_2$  بیشتر تمایل دارد که در دمای بالا تشکیل  $\text{CeO}_2$  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 پوششهای دوب<sup>۸</sup> شده با سریا، بیشتر می‌باشد. در اثر افزودن  $\text{SiO}_2$  به پوشش، میزان چسبندگی پوشش به سطح پایه و نیز مقاومت به شوک حرارتی پوشش افزایش می‌یابد. در واقع به علت زینترینگ در حالت مایع در حضور  $\text{SiO}_2$  چسبندگی بهتری بین دو سطح ایجاد می‌شود، در مقابل علت افزایش مقاومت به شوک حرارتی به کاهش میزان تنفس باقیمانده و ایجاد ریزترکها در پوشش که در اثر

<sup>8</sup> dope

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

### ۳- روشهای اعمال پوشش‌های محافظه حرارت

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

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

در بین روشهای معرفی شده، روشن پلاسمما اسپری که زیر مجموعه روشهای اسپری حرارتی می باشد به علت ارزانی فرآیند پرکاربرد ترین روشن اعمال پوشش‌های محافظه حرارت می باشد. البته این روشن 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- روشن پلاسمما اسپری

در این فرآیند با توجه به نوع مواد به کار رفته برای پوشش و دمای بالای فرآیند پلاسمما اسپری ، امکان اعمال پوشش هایی برای کاربردهای مختلف مانند خوردگی دمای بالا، حفاظت از سایش(wear) و نیز کاربردهای خاص در زمینه های حرارتی، الکتریکی و بیوماد فراهم می شود. در طی فرآیند یک قوس الکتریکی که با یک جرقه با فرکانس بالا ایجاد شده است، منبع تأمین انرژی در پلاسمما 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  $N_2$  و گاهی هم مخلوطی از آنها وارد می شود.<sup>[۶]</sup>

هنگامی که این گازها از قوس عبور می کنند در اثر واکنشهای بین اتمهای آنها با قوس ایجاد می شود پلاسمما ایجاد می کنند. پس از تشکیل پلاسمما مواد تغذیه که اکثرًا به صورت پودر می باشند به آن تزریق شده و در طول آن شتاب می گیرند، سرعت ذرات ممکن است در این روش به  $3000-700 \text{ m/s}$  برسد که این امر وابسته به عوامل مختلفی از جمله طراحی فرآیند، نوع گازهای پلاسمما و مواد تغذیه می باشد. این ذرات پس از برخورد بر روی سطح پوشش به صورت ذرات پهنه شده در آمد و منجر به تشکیل لایه پوشش

<sup>۹</sup> Thermal Spraying

<sup>۱۰</sup> Electron Beam Physical Vapor Deposition

<sup>۱۱</sup> Detonation Gun

<sup>۱۲</sup> Laser Chemical Vapor Deposition

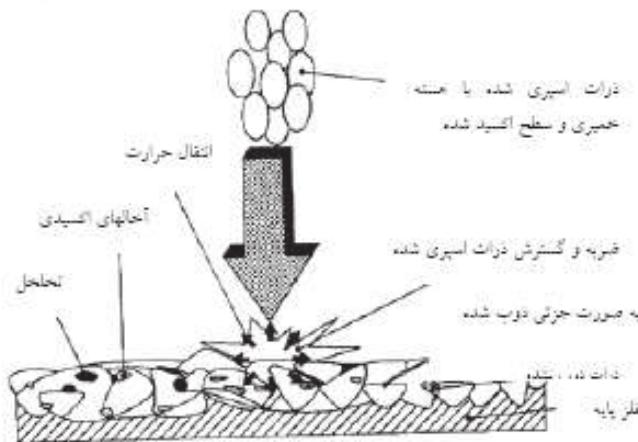
<sup>۱۳</sup> Laser Hybrid Spraying

<sup>۱۴</sup> Hybrid Thermal Plasma Spraying

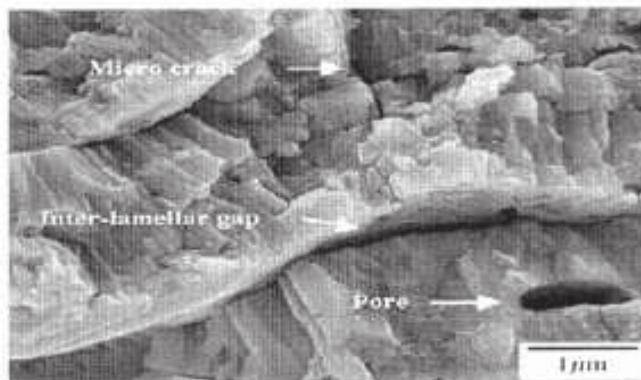
<sup>۱۵</sup> Low Pressure Laminar Plasma Spraying



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 پاس‌ها، ضخامت نهایی پوشش را تعیین می‌کنند ( $d=50\text{--}250\mu\text{m}$ ). این فرآیند می‌تواند در اتمسفرهای گوناگون و با فشارهای مختلف انجام شود<sup>[۷]</sup>. 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 آخالهای تشکیل شده است. این عیوب باعث می‌شوند که امکان نفوذ جریان‌های مذاب فلزات و یا نمکهای مذاب موجود در محیط فراهم شده و امکان خوردگی پوشش اتصال و در نهایت شکست و تخریب قطعه فرآهم شود. با توجه به هزینه کم که مهمترین ویژگی این روش می‌باشد تلاشهای مختلفی جهت بهبود ریزساختار حاصل از این روش پیشنهاد شده است. مهمترین این روشهای 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 آلومینیا

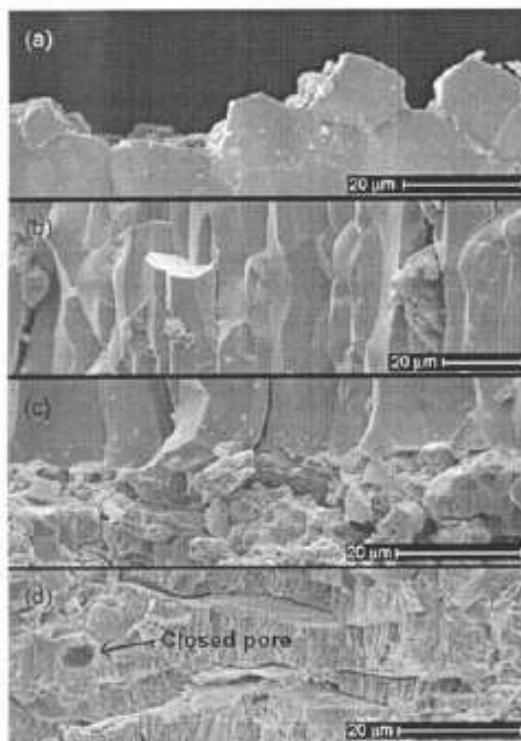
<sup>16</sup> Laser Glazing

<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 می‌کنند. در اثر این عمل یک شبکه پیوسته از ترکها ایجاد می‌شود که این شبکه باعث افزایش مقاومت به شوک حرارتی از طریق کاهش تنشهای پسماند شده و علاوه به علت صاف شدن سطح پوشش میزان مقاومت به فرسایش افزایش می‌یابد. از دیگر ویژگیهای ریزساختار پوشش بعد از عملیات پرداخت کاری لیزری، ایجاد یک ساختار ستونی شکل می‌باشد که در زیر سطح پوشش ایجاد می‌شود(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 می‌یابد(تقریباً ۴ برابر)[۸].



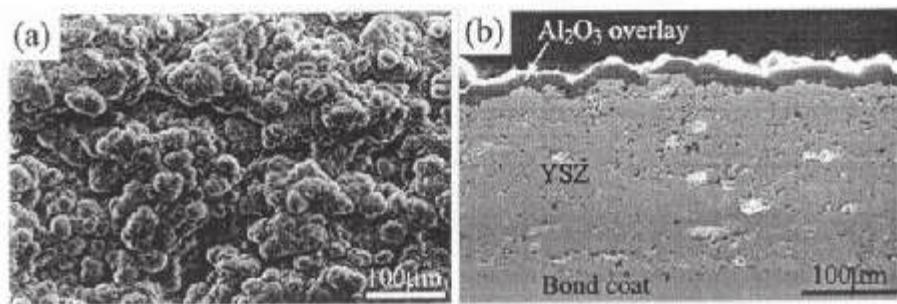
شکل ۱۳- a) مورفولوژی سطحی ریزساختار ستونی و چند وجهی b) تصویر سطح مقطع ناحیه ستونی ذوب شده c) ناحیه فصل مشترک d) ناحیه پلاسما اسپری شده که تحت تأثیر حرارت قرار گرفته است.

تکنولوژی سوراخ کاری توسط لیزر(LD) یک روش بدون تماس، دقیق و قابل تکرار می‌باشد که برای تولید سوراخ‌های کوچک تا قطر  $100\text{ }\mu\text{m}$  بکار می‌رود. 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 می‌شود یعنی سطح پوشش سرامیکی دوباره ذوب شده و به سرعت سرد می‌شود، این امر باعث به دام انداختن ترک‌های اطراف حفره شده و باعث بهبود چرمگی فصل مشترک می‌شود. با این حال علاوه بر مزایای مذکور در اثر اعمال فرآیند LD عیوبی نیز ایجاد می‌شود. یکی از مهمترین عیوب، ایجاد ترک در فصل مشترک پایه با لایه واسط می‌باشد[۹]. علاوه بر روش‌های فوق، تکنیک‌های جدیدتری در زمینه بهینه سازی ساختار حاصل از روش پلاسما اسپری ارائه شده است. مثلاً روش پوشش دادن سطح TBC با یک لایه آلمینیا که به این روش اصطلاحاً روکش دهی آلمینیایی<sup>۱۹</sup> می‌گویند(شکل ۱۴). در این روش سطح خارجی پوشش YSZ با روش EBPVD توسط یک لایه آلمینیا به ضخامت حدود  $25$  میکرومتر پوشیده می‌شود تا یک سطح صاف بدون ترک و بدون پستی بلندی ایجاد شود. آلمینیا نقطه ذوب بالا و پایداری حرارتی بالایی نشان می‌دهند، یعنی در دمای بالا تغییر فازی ایجاد

<sup>۱۹</sup> Over Layer  $\text{Al}_2\text{O}_3$

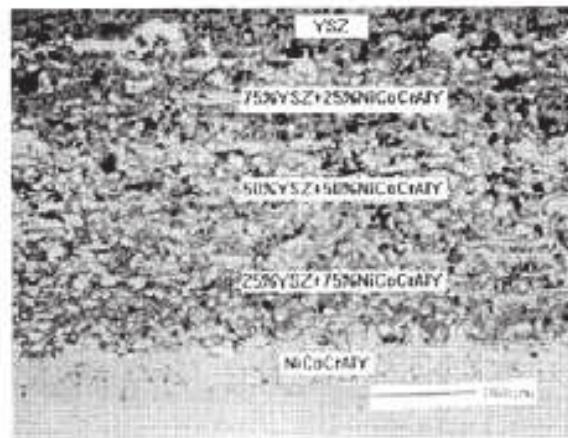


نمی‌شود. از طرف دیگر، با توجه به حلالیت بسیار کم آلمینا بویژه در نمک مذاب انتظار می‌رود که چنین پوششی مقاومت به خوردگی بالای نیز نشان دهد [۱۰].



شکل ۱۴- تأثیر افزودن  $\text{Al}_2\text{O}_3$  بر روی سطح YSZ به عنوان overlay شده است.

در مورد شکست پوشش‌های محافظه حرارتی 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 محافظه حرارتی وجود دارد. یکی از جدیدترین روش‌هایی که برای رفع این مشکل ابداع شده است، اعمال پوششی با گردایان 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 معروفی 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 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

### ۱-۱-۳- نانو تکنولوژی و پوشش‌های محافظه حرارتی

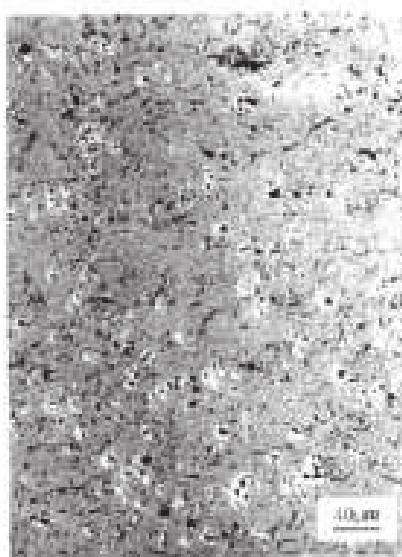
استفاده از زیرکونیا در ابعاد نانو را می‌توان جدیدترین روش بهینه سازی کاربری پوشش‌های عایق حرارتی دانست. امروزه آماده کردن پوشش‌های نانو زیرکونیا زمینه جدیدی در صنعت اسپری حرارتی ایجاد کرده است. گزارش شده است که توسعه پوشش نانو YSZ ممکن است باعث افزایش کارایی پوشش‌های محافظه



حرارت، به علت ضریب هدایت حرارتی کم و ضریب انبساط حرارتی بالا، خواص مکانیکی عالی این نوع پوشش‌ها شود. علت این امر است که دانه‌های ریزتر باعث استحکام و سختی بالاتر پوشش می‌گردند و نیز به علت سطح مرز در واحد حجم بالا این پوشش‌ها هدایت حرارتی کمتری ایجاد می‌شود [۱۲]. شکل ۱۶ تصویرهای SEM ساختارهای معمول پوشش‌های نانو زیرکونیای اسپری شده را نشان می‌دهد. می‌توان مشاهده کرد که حفرات دارای توزیع یکنواخت هستند و کلیه آنها ایزوله می‌باشند و قطر آنها نیز اغلب کمتر از  $10\mu\text{m}$  می‌باشد. تصویر TEM نشان می‌دهد که پوشش‌ها از دانه‌های ریز با اندازه‌ای بین  $30-110\text{nm}$  تشکیل شده‌اند که در شکل ۱۷ نشان داده شده است. نکته‌ای که در زمینه این پوشش‌ها مطرح است رشد دانه ریزساختار در دماهای بالای کاری می‌باشد 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

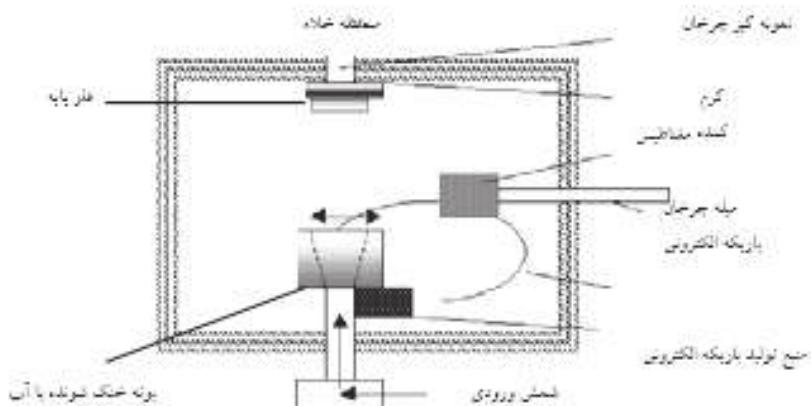
### ۳-۲- روش رسوب از فاز بخار با استفاده از باریکه الکترونی

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

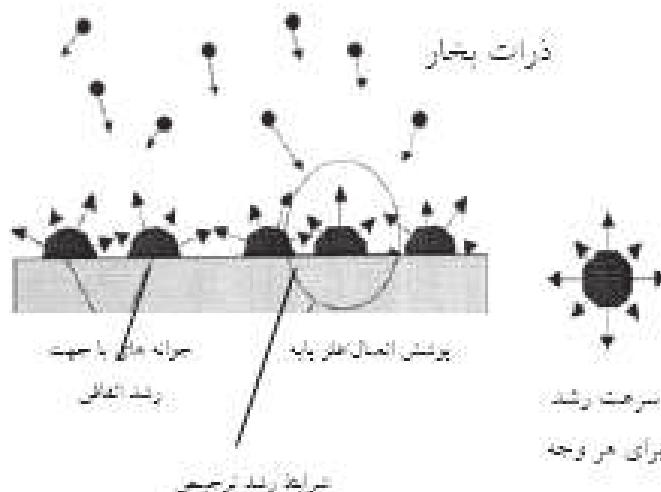




است که کل تجهیزات در آن قرار می‌گیرد. در این محفظه در حین انجام عملیات فشار خلاء در حدود  $10^{-8}$  torr) می‌باشد [۱۳].



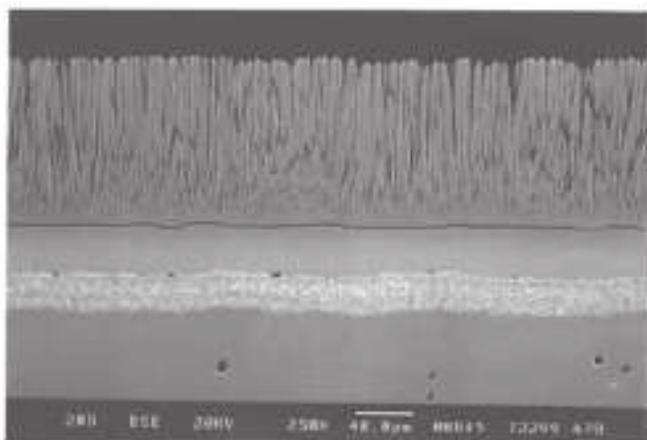
شکل ۱۸- تصویر شماتیک از دستگاه EB-PVD



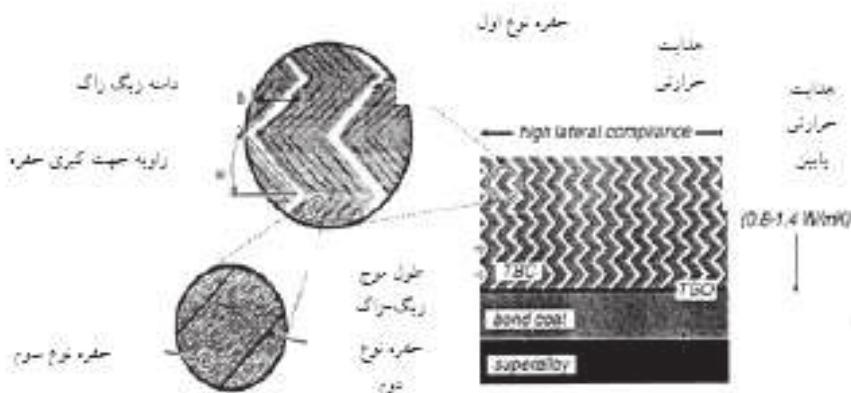
شکل ۱۹- شماتیک نحوه رشد ستون‌ها در EB-PVD

همچنین در این دستگاه یک میله قابل گردش وجود دارد که با ایجاد یک میدان مغناطیسی باعث چرخش باریکه الکترونی (Electron Beam) می‌شود. یک منبع تولید باریکه الکترونی وجود دارد که معمولاً در این روش توانی حدود چندین کیلووات تولید می‌کند. علاوه یک بوته سرد شونده با چرخش آب وجود دارد که از انتهای تغذیه می‌شود، در بالای این بوته نیز یک گیره وجود دارد که پایه در روی آن قرار می‌گیرد و گیره قابلیت چرخش حول محور خود را دارد تا اینکه اعمال پوشش در تمامی سطح پایه وجود داشته باشد. مکانیزم فرآیند به این صورت است که بیم الکترونی بر روی سطح مواد تغذیه برخورد می‌کند و باعث تبخیر آن می‌شود سپس این بخارات بر روی سطح پایه نشسته و پوشش را ایجاد می‌کند (شکل ۱۹). ساختار حاصل از این روش، ساختار ستونی می‌باشد و همین ساختار است که باعث خواص بی نظیر این پوشش‌ها می‌شود (شکل ۲۰). این ساختار ستونی باعث می‌شود که میزان هدایت حرارتی این پوشش نسبت به پوشش‌های پلاسمای اسپری بیشتر باشد، با این حال از این پوشش‌ها به علت عمر بالای آنها، مقاومت به سایش بالاتر و مقاومت به شوک حرارتی بهتر نسبت به پوشش‌های پلاسمای اسپری شده، در طی ده سال گذشته به مقدار زیادی استفاده شده و تحقیقات گسترده‌ای 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 می‌گذارد، دمای پیش گرم پایه است. نتایج تحقیقات نشان می‌دهند که که تنها در دمای

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



شکل ۲۰- ریزساختار حاصل از روش EB-PVD



شکل ۲۱- انواع حفره های موجود در یک ساختار با حفره های زیگ زاگ

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 [۱۶]. 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 مرفولوژی 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 نانوساختار 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  
قدرتانی می شود.

## منابع

1. G. Qiian , 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. Stoever, 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 Houngong, Plasma sprayed ceramic coatings.
7. Otto KnoteK, Thermal spraying and detonation gun processes.
8. C. Batista, A. Portinha , R. M.Ribeiro, V. Teixeria , 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.

