



# Characterization of Hot Corrosion Performance and TGO Behavior in APS-BC and HVOF-BC Thermal Barrier Coatings

## ARTICLE INFO

### Article Type

Original Research

### Authors

Yousefi Jamalabad Y.<sup>1</sup>,  
Rahimi J.<sup>1</sup>,  
Javadi Sigaroodi M. R.<sup>1</sup>,  
Poursaeidi E.<sup>1\*</sup>,  
Montakhabi F.<sup>1</sup>,

### How to cite this article

Yousefi Jamalabad Y, Rahimi J, Javadi Sigaroodi M R, Poursaeidi E, Montakhabi F, Characterization of Hot Corrosion Performance and TGO Behavior in APS-BC and HVOF-BC Thermal Barrier Coatings. Modares Mechanical Engineering; 2024;24(02):87-95.

<sup>1</sup> Faculty of Mechanical Engineering, University of Zanjan, Zanjan, Iran.

### \*Correspondence

Address: Faculty of Mechanical Engineering, University of Zanjan, Zanjan, Iran.

epsaeidi@znu.ac.ir

### Article History

Received: February 5, 2024  
Accepted: June 1, 2024  
ePublished: June 10, 2024

## ABSTRACT

Hot corrosion and thermally grown oxide (TGO) formation are destructive factors in thermal barrier coatings (TBCs) that lead to coating failure under operational conditions. In the present study, the hot corrosion behavior and TGO evolution for TBCs whose Bond coat by deposited by atmospheric plasma spraying (APS) and high velocity oxygen fuel (HVOF) thermal spray methods were evaluated. Both types of coatings were subjected to cyclic hot corrosion testing at a temperature of 1100°C in the presence of molten salts of Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> under identical conditions. Subsequently, their microstructures were examined using scanning electron microscopy (SEM) and X-ray diffraction (XRD) images. Additionally, changes in TGO thickness were measured across different cycles using Image J software and SEM images. The results indicate that TBCs deposited using the HVOF method for the bond coat exhibit better performance compared to those deposited using the APS method. The results show that a phase change from tetragonal to monoclinic has occurred for zirconia with the penetration of corrosive salt melt and its reaction with the YSZ layer, and also with the depletion of yttria from the coating structure, YVO<sub>4</sub> reaction products have been formed for TBCs. The endurance of hot corrosion cycle of TBCs and the growth behavior of TGO show that the coatings whose interface layer is applied by the HVOF method show better performance than the APS method.

**Keywords** Hot Corrosion, Thermal Barrier Coatings, Atmospheric Plasma Spray, High Velocity Oxygen Fuel Thermal Spray.

## CITATION LINKS

1- Impact of bond coat types on calcium-magnesium-alumina-silicate and .... 2- Evolution of microstructure, thermophysical and mechanical properties and .... 3- Comparison of hot corrosion behavior of nanostructured ScYSZ and .... 4- Effect of HT cycling in air on Microstructure of .... 5- Comparison of hot corrosion behaviors of plasma-sprayed nanostructured and .... 6- A comprehensive Review on the Hot Corrosion and .... 7- Thermal barrier coatings for high temperature applications—a short review. 8- Hot corrosion of yttria-stabilized zirconia coating, in a mixture of sodium sulfate and .... 9- Hot corrosion behavior of YSZ, Gd<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> and .... 10- Thermal barrier coatings for gas-turbine engine applications. 11- Isothermal oxidation and TGO growth behavior of NiCoCrAlY-YSZ thermal barrier coatings on .... 12- A study of the microstructure and oxidation behavior of alumina/yttria-stabilized zirconia .... 13- Microstructural analysis of YSZ and YSZ/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> plasma sprayed .... 14- Oxidation and hot corrosion resistance of HVOF/EB-PVD .... 15- Thermal cycling behavior of plasma-sprayed thermal barrier coatings with .... 16- Cyclic hot corrosion failure behaviors of EB-PVD TBC systems in the presence of sulfate and vanadate molten salts. 17- Evaluation of hot corrosion behavior of plasma sprayed thermal barrier coatings with .... 18- Hot corrosion resistance of air plasma sprayed ceramic Sm<sub>2</sub>SrAl<sub>2</sub>O<sub>7</sub> .... 19- Hot corrosion behavior of solution precursor and atmospheric plasma sprayed thermal barrier coatings. 20- High-temperature oxidation and hot-corrosion behaviour of EB-PVD β-NiAlDy coatings. 21- An investigation on hot corrosion behavior of YSZ-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> in .... 22- Improving the Hot Corrosion Resistance of Nanostructured ZrO<sub>2</sub>-7wt.% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Thermal Barrier Coatings .... 23- Evaluation of hot corrosion behavior of APS and .... 24- Preparation of plasma sprayed nanostructured GdPO<sub>4</sub> thermal barrier coating and .... 25- Hot corrosion behaviour of plasma sprayed alumina+ YSZ particle composite coating.

## مشخصه‌یابی خوردگی داغ و رفتار TGO در پوشش سد حرارتی APS-BC و HVOF-BC

یوسف یوسفی جمال آباد<sup>۱</sup>، جواد رحیمی<sup>۱</sup>، محمد رسول جوادی سیگارودی<sup>۱</sup>، اسماعیل پورسعیدی<sup>۱\*</sup>، فرزاد منتخبی<sup>۱</sup>

<sup>۱</sup> دانشکده مهندسی مکانیک، دانشگاه زنجان، زنجان.

### چکیده

خوردگی داغ و رشد لایه اکسیدی (TGO) عوامل مخربی در پوشش‌های سد حرارتی (TBC) هستند که در شرایط کاری منجر به شکست پوشش می‌شوند. در مطالعه حاضر رفتار خوردگی داغ و تغییرات TGO برای TBC‌های که لایه رابط آن با روش‌های اسپری پلاسمای اتمسفر (APS) و پاشش حرارتی سوخت اکسیژن با سرعت بالا (HVOF) اعمال شدند ارزیابی شده است. هر دو نوع پوشش برای شرایط یکسان تحت آزمایش خوردگی داغ سیکی با دمای ۱۱۰۰ درجه سانتی‌گراد در معرض نمک‌های مذاب  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  و  $\text{V}_2\text{O}_5$  قرار داده شدند سپس ریزساختار آن‌ها با استفاده از تصاویر میکروسکوپ الکترونی (SEM) و آنالیز پراش پرتو ایکس (XRD) بررسی شده است. همچنین تغییرات ضخامت TGO در سیکل‌های مختلف با استفاده از نرم‌افزار Image J و تصاویر SEM اندازه‌گیری شده است. نتایج نشان می‌دهد با نفوذ مذاب نمک‌های خورنده و واکنش آن با لایه YSZ یک تغییر فاز از تتراگونال به مونوکلینیک برای زیرکونیا اتفاق افتاده است و همچنین با تخلیه ایتریا از ساختار پوشش، محصولات واکنشی  $\text{YVO}_4$  برای TBC‌ها به وجود آمده است. تحمل سیکل خوردگی داغ TBC‌ها و رفتار رشد TGO نشان می‌دهد پوشش‌های که لایه رابط آن‌ها با روش HVOF اعمال شده است عملکرد بهتری نسبت به روش APS نشان می‌دهند.

**کلیدواژه‌ها:** خوردگی داغ، پوشش‌های سد حرارتی، اسپری پلاسمای اتمسفر، پاشش حرارتی سوخت اکسیژن با سرعت بالا

تاریخ دریافت: ۱۴۰۲/۱۱/۱۶

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۳/۰۳/۱۲

\* نویسنده مسئول: epsaeidi@znu.ac.ir

### ۱- مقدمه

پوشش‌های سد حرارتی به منظور افزایش راندمان توربین گازی به عنوان عایق حرارتی در بخش‌ها و قطعات داغ استفاده می‌شود. در ساخت پوشش‌های سد حرارتی معمولاً از یک سوپرآلیاژ به عنوان زیرلایه استفاده می‌شود سپس از روی زیرلایه یک لایه رابط از جنس  $\text{MCrAlY}$  اعمال می‌شود و در آخر بعد از لایه رابط لایه بالایی سرامیکی YSZ ( $\text{ZrO}_2$ ) پدیدار شده با ۶ درصد وزنی ایتریا) بر روی لایه رابط رسوب داده می‌شود. همچنین هنگامی که پوشش‌های سد حرارتی در معرض دمای بالا قرار می‌گیرند یک لایه اکسید حرارتی رشد یافته (TGO) در فصل مشترک BC/TC تشکیل می‌شود[1-4]. لایه رابط عملکرد پوشش در برابر خوردگی داغ و

اکسیداسیون را افزایش می‌دهد و همچنین منجر به چسبندگی بهتر لایه‌های می‌شود. لایه بالایی YSZ نیز به دلیل هدایت حرارتی کمی که دارد دمای زیرلایه را در هنگام برخورد با گازهای داغ کاهش می‌دهد [5-7].

استفاده از سوخت‌های بی‌کیفیت که حاوی ناخالصی‌های مثل گوگرد و وانادیم هستند و در دمای بالا منجر به تشکیل نمک‌های مذاب  $\text{V}_2\text{O}_5$  و  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  بر روی سطح قطعات توربین گازی می‌شوند و این نمک‌های مذاب هنگام برخورد با لایه سرامیکی YSZ منجر به تخلیه ایتریا از ساختار پوشش زیرکونیای می‌شود و با تشکیل کریستال‌های  $\text{YVO}_4$  تخریب پوشش سرامیکی را تسریع می‌کنند. با توجه به اینکه ایتریا ( $\text{Y}_2\text{O}_3$ ) یک پایدار کننده برای  $\text{ZrO}_2$  است و آن را در فاز تتراگونال نگه داری می‌کند با این تخلیه یک تغییر فاز تتراگونال به مونوکلینیک به وجود می‌آید. تغییرات فاز نیز منجر به انبساط حجمی مخربی در ساختار لایه سرامیکی خواهد شد [8,9]؛ بنابراین با توجه به شرایط مخربی که خوردگی داغ و ناخالصی‌های موجود در سوخت‌های بی‌کیفیت برای TBC‌ها به وجود می‌آورد بررسی عملکرد دما بالای این پوشش‌ها اهمیت ویژه‌ای دارد.

یکی دیگر از عامل شکست در پوشش‌های سد حرارتی تشکیل و رشد TGO در فصل مشترک TC/BC است. اکسیژن نقش مهمی در افزایش ضخامت TGO ایفا می‌کند هر چقدر میزان نفوذ اکسیژن به درون لایه رابط فلزی بیشتر باشد ضخامت TGO با سرعت بیشتری رشد خواهد کرد. تنها راه نفوذ اکسیژن و برخورد آن با لایه رابط، نواقص موجود در لایه سرامیکی اعمال شده با روش APS است و نمی‌توان از آن به طور کلی اجتناب کرد [10-13] همین امر باعث اهمیت بیشتر درک رفتار TGO شده است.

برای تولید پوشش‌های سد حرارتی از یک لایه رابط فلزی بین لایه TC و زیر لایه استفاده می‌شود. رفتار خوردگی داغ و اکسیداسیون TBC‌ها با اعمال لایه BC توسط روش‌های مختلفی مانند اسپری پلاسمای (APS)، اسپری پلاسمای خلاء (VPS)، اسپری دینامیکی گاز سرد (CGDS) و سوخت اکسیژن با سرعت بالا (HVOF) توسط محققان زیادی بررسی شده است [14-17].

در این مطالعه نیز لایه نشانی لایه رابط فلزی از دو روش اسپری پلاسمای و پاشش سوخت اکسیژن با سرعت بالا استفاده شده است. و لایه بالایی سرامیکی نیز با روش اسپری پلاسمای اعمال شده است. سپس رفتار خوردگی داغ و تغییرات ضخامت TGO برای پوشش‌های سد حرارتی بعد از روند خوردگی بررسی شده است. هدف از مطالعه حاضر بررسی مکانیزم تخریب ناشی از خوردگی داغ و رشد TGO برای پوشش‌های سد حرارتی APS-BC و HVOF-BC در حین قرارگیری در سیکل‌های مختلف خوردگی داغ است.

## ۲- موادها و روش‌ها

### ۱-۲- مواد استفاده شده در لایه‌های پوشش

برای ساخت نمونه‌ها، پره توربین با جنس سوپرآلیاژ پایه نیکل توسط وایبرکات به صورت پولکی با ضخامت ۳ میلی‌متر برش داده شدند. سپس برای جلوگیری از تمرکز تنش لبه نمونه‌ها پخ زده شده است به منظور اعمال لایه رابط فلزی پس از چربی زدایی و پاک کردن، سطح نمونه‌ها با ذرات آلومینیوم سند بلاست شدند و لایه رابط اعمال شده، سپس لایه سرامیکی نیز از روی لایه رابط فلزی اعمال شده است. پوشش‌های سد حرارتی در شرکت اطلس توربین بر اساس پارامترهای پوشش‌دهی پره توربین گازی انجام شده است. پارامترهای روش پوشش دهی پلاسما اسپری در جدول ۱ و سوخت اکسیژن با سرعت بالا در جدول ۲ ارائه شده است. لایه رابط نمونه‌های آزمایش با روش پلاسما اسپری و سوخت اکسیژن با فشار بالا اعمال شد همچنین در تمام نمونه‌ها لایه بالایی سرامیکی با استفاده از روش اسپری پلاسما اعمال شده است. شماتیکی از نمونه‌های پوشش با لایه رابط و لایه بالایی در شکل ۱ نشان داده شده است.

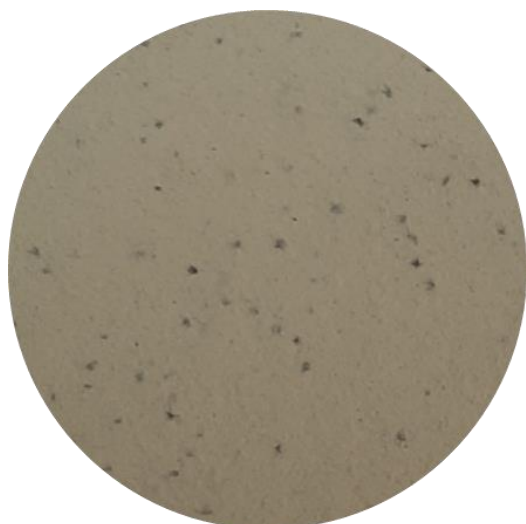
جدول (۱) پارامترهای پوشش پلاسما اسپری

پارامتر	لایه رابط	لایه بالایی
فاصله پاشش (mm)	۷۰	۷۰
نرخ تغذیه پودر (gr/min)	۳۵	۳۰
فشار گاز آرگون (bar)	۱۰	۱۲
جریان (A)	۳۵۰	۴۰۰
ولتاژ (V)	۵۰	۴۰
فشار گاز هیدروژن (bar)	۶	۸

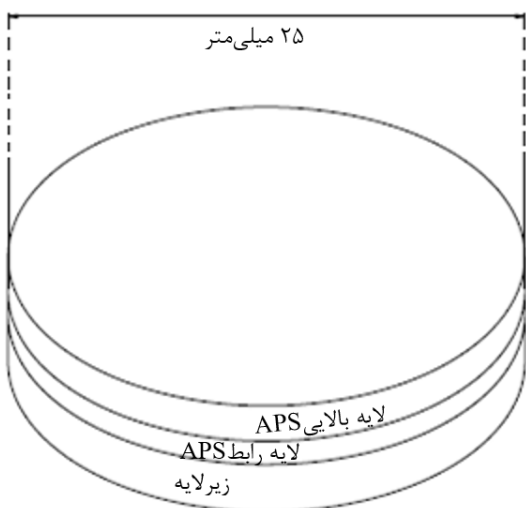
جدول (۲) پارامترهای پوشش سوخت اکسیژن با سرعت بالا

پارامتر	لایه رابط
فاصله پاشش (mm)	۳۲۰
نرخ تغذیه پودر (gr/min)	۶۰
فشار گاز آرگون (bar)	۲
فشار سوخت (bar)	۶
نرخ تغذیه سوخت (ml/min)	۲۶۰
نرخ تغذیه اکسیژن (slpm)	۹۰۰
فشار گاز ورودی - اکسیژن (bar)	۲۲
فشار گاز خروجی - اکسیژن (bar)	۱۱

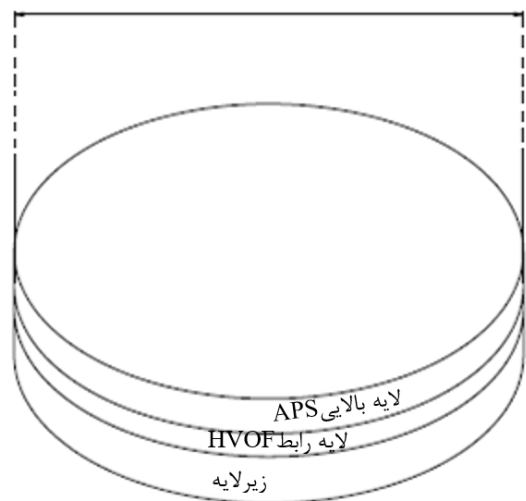
برای ساخت لایه رابط از پودر  $\text{CoNiCrAlY}$  و لایه بالایی سرامیکی از  $\text{ZrO}_2$  پایدار شده با ۸ درصد وزنی  $\text{Y}_2\text{O}_3$  استفاده شده است ضخامت این لایه‌ها به ترتیب برابر با ۱۰۰ میکرون و ۱۰۰ میکرون می‌باشد مشخصات مواد مورد استفاده برای اعمال لایه‌های پوشش در جدول ۳ نشان داده شده است.



(الف)

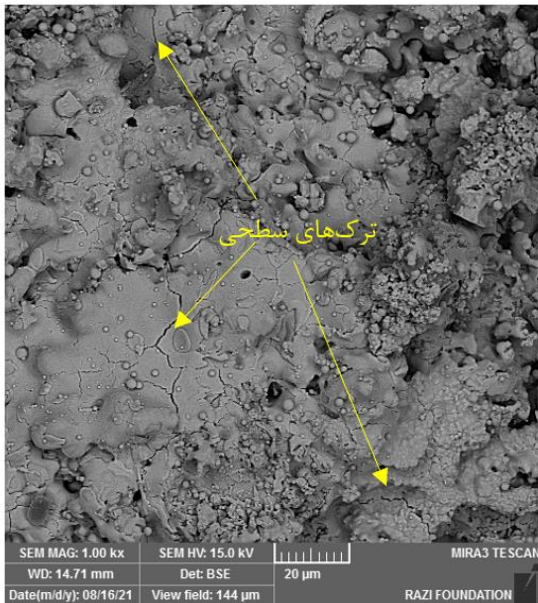


(ب)



(ج)

شکل (۱) الف) سطح پوشش سد حرارتی (ب) شماتیک نمونه APS-BC  
ج) شماتیک نمونه HVOF-BC



شکل ۲) تصاویر SEM سطح پوشش پلاسما اسپری

همان‌طور که در تصویر سطح لایه سرامیکی دیده می‌شود ترک‌ها از قسمت سطح به سمت داخل رشد می‌کنند و مسیرهای برای نفوذ مواد خورنده به داخل پوشش هستند همچنین ماهیت تخلخل پوشش‌های پلاسما اسپری به نفوذ عناصر خورنده و اکسیژن کمک کننده هستند. پس برای دستیابی به درک درستی از تأثیر APS-BC و HVOF-BC بر عملکرد پوشش سد حرارتی، نیاز است که درصد تخلخل و منافذ باز لایه بالایی اعمال شده بر روی این دو لایه رابط به صورت کمی بررسی شود.

تخلخل لایه سرامیکی با استفاده از تصاویر SEM به بزرگنمایی ۳۰۰X برای ۳ نمونه مختلف از TBC های که لایه رابط آن‌ها با روش‌های HVOF و APS اعمال شده بودند به دست آمده است. برای این کار از نرم‌افزار پردازش تصویر Image J استفاده شده است این نرم‌افزار تصویر SEM را به حالت باینری تبدیل می‌کند و تخلخل را به رنگ سیاه و لایه سرامیکی را به رنگ سفید نشان می‌دهد سپس درصد حضور رنگ سیاه در کل تصویر را به عنوان تخلخل محاسبه می‌کند. تصاویر SEM لایه سرامیکی دو نوع پوشش APS-BC و HVOF-BC همراه با تصاویر باینری استفاده شده برای محاسبه درصد تخلخل در شکل ۳ نشان داده شده است. همچنین درصد تخلخل آن‌ها در نمودار ۱ آورده شده است. نتایج نشان می‌دهد که تخلخل و منافذ لایه YSZ در پوشش‌های که لایه رابط در آن به روش HVOF اعمال شده باشد نسبت به لایه رابط APS کمتر است.

### ۲-۳- رفتار خوردگی داغ پوشش‌ها

پوشش‌های سد حرارتی با لایه رابط APS و HVOF با اعمال ۱۰ میلی‌گرم بر سانتی‌متر مربع نمک‌های  $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{V}_2\text{O}_5$  تحت آزمایش خوردگی داغ سیکلی قرار گرفته است. در هر سیکل خوردگی نمونه‌ها به صورت چشمی بررسی می‌شود و بعد از تخریب

جدول ۳) مشخصات مواد لایه‌های پوشش سد حرارتی

لایه بالایی	لایه رابط	زیرلایه	جنس
زیرکونیای پایدار شده با ۸ درصد ایتریا	CoNiCrAlY	اینکونل ۷۳۸	
۱۰۰ میکرون	۱۰۰ میکرون	۳ میلی‌متر	ضخامت
۱۰۰-۴۵ میکرون	۱۰۰-۶۰ میکرون	-	اندازه ذرات

### ۲-۲- آزمایش خوردگی داغ

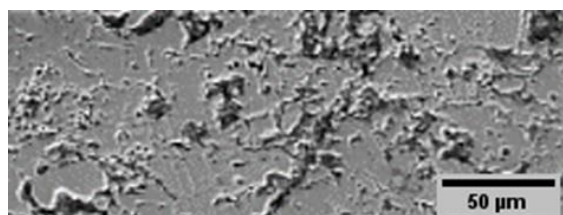
به منظور ارزیابی و عملکرد پوشش‌های سد حرارتی در معرض خوردگی داغ ترکیبی از ۵۰ درصد وزنی پودر  $\text{V}_2\text{O}_5$  و ۵۰ درصد وزنی پودر  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  که به ترتیب درصد خلوص ۹۹ و ۹۸ درصد داشتند استفاده شده است این ترکیب بر اساس ناخالصی‌های  $\text{V}_2\text{O}_5$  و  $\text{S}$  موجود در سوخت مورد استفاده در محفظه احتراق توربین گازی انتخاب شده است [18-20]. هر سیکل خوردگی شامل ۴۵ دقیقه نگهداری در دمای ۱۱۰۰ درجه سانتی‌گراد سپس ۱۵ دقیقه خنک‌کاری در هوای آزاد می‌باشد. در هر سیکل، پودر نمک‌های خوردگی با غلظت ۱۰ میلی‌گرم بر سانتی‌متر مربع بر روی سطح نمونه‌ها به صورت فیلم نازک و یکنواخت اعمال شده است. به منظور جلوگیری از اثر خوردگی در قسمت لبه در هنگام پخش پودر سعی شد که فاصله مواد خورنده از لبه ۳ میلی‌متر باشد. دمای آزمایش بر اساس شرایط کاری توربین گازی انتخاب شده است اگر چه این مقدار از دمای ذوب نمک‌های  $\text{V}_2\text{O}_5$  و  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  بیشتر است ولی میزان نفوذ آن‌ها نسبت به سرعت تبخیر، سریع‌تر است [21].

به منظور تکرار پذیری و دستیابی به نتایج صحیح برای هر آزمایش ۳ نمونه تحت شرایط یکسان بررسی شده است. در پایان هر سیکل تخریب، سطح نمونه‌ها، به کمک نرم‌افزار Image J اندازه گرفته شده است و بعد از تخریب تقریبی ۲۵ درصدی سطح نمونه‌ها، آزمایش متوقف شده است. ریزساختار TBC ها بعد از آزمایش با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مجهز به طیف سنج پراش انرژی (EDS) و آنالیز پراش پرتو ایکس (XRD) ارزیابی شده است. ضخامت TGO و تغییرات تخلخل با استفاده از این تصاویر توسط نرم‌افزار Image J به دست آمده است.

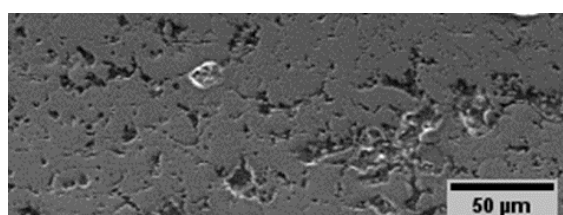
### ۳- نتایج و بحث

#### ۳-۱- خصوصیات اولیه پوشش پلاسما اسپری

شکل ۲ مورفولوژی سطح یک پوشش سد حرارتی سرامیکی که با روش اسپری پلاسما رسوب داده شده است را نشان می‌دهد. همان‌طور که در تصویر به خوبی واضح است سطح پوشش دارای ترک‌ها و ناصافی‌های زیادی است که شرایط را برای نفوذ اکسیژن و نمک‌های مذاب خوردگی داغ مساعد می‌کند. پس با وجود چنین ترک‌های اکسیژن به راحتی به فصل مشترک TC/BC نفوذ کرده و منجر به افزایش سریع ضخامت TGO خواهد شد همچنین نفوذ وانادیم از این منافذ باعث تخریب سریع لایه سرامیکی می‌شود.

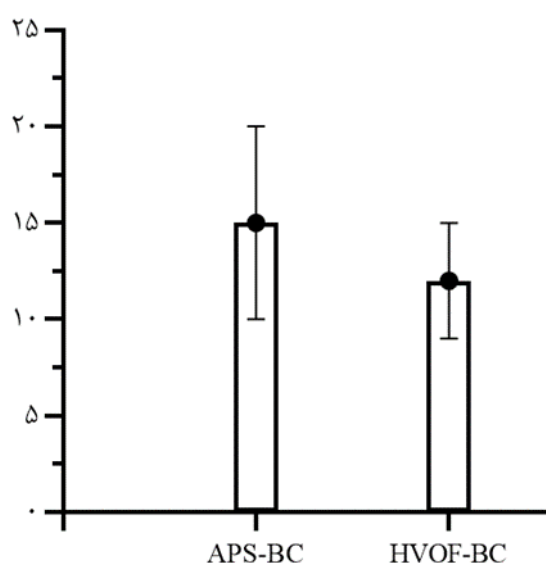


(الف)



(ب)

شکل ۳) تصاویر باینری لایه سرامیکی (الف) پوشش APS-BC (ب) پوشش HVOF-BC



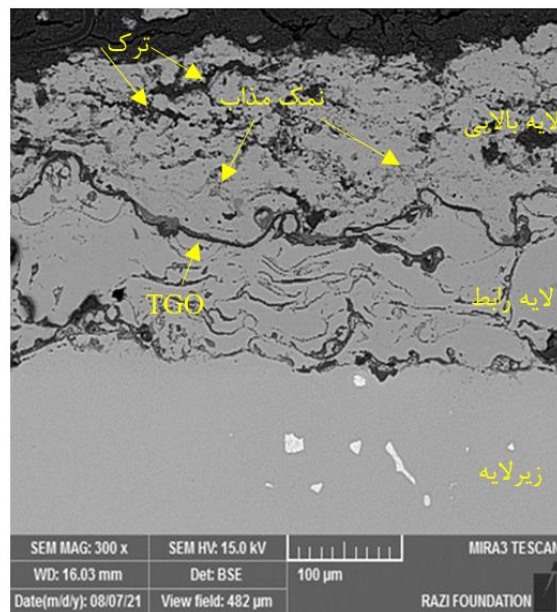
نمودار ۱) درصد تخلخل لایه سرامیکی با دو نوع لایه رابط

تقریباً ۲۵ درصد پوشش، ریزساختار سطح مقطع آن‌ها با استفاده از تصاویر SEM بررسی شده است. وقتی پوشش‌های سد حرارتی در معرض نمک‌های مذاب قرار می‌گیرند هنگامی که دما افزایش می‌یابد نمک‌های مذاب به صورت مویرگی از ترک‌ها و تخلخل لایه سرامیکی به درون آن نفوذ می‌کنند. نمک‌های مذاب خوردگی داغ با ایتریا که پایدارکننده YSZ در فاز تتراگونال می‌باشد واکنش داده و ساختار پایدار YSZ را تخریب می‌کند. با تخلیه ایتریا از ساختار پوشش، روند تبدیل  $t\text{-ZrO}_2$  به  $m\text{-ZrO}_2$  رخ می‌دهد. این تبدیل فاز باعث انبساط حجمی تقریباً ۳-۵ درصدی لایه بالایی می‌شود. به دنبال آن، منجر به ترک و پوسته‌ای شدن لایه YSZ خواهد شد. علاوه بر این با واکنش ایتریا با وانادیم کریستال‌های  $\text{YVO}_4$  تشکیل می‌شود که ساختار میله‌ای دارند و به سمت بیرون رشد کرده و باعث ایجاد تنش‌های موضعی و شکست پوشش می‌شوند<sup>[9,21,22]</sup>. برای پوشش‌های با لایه رابط APS تخریب ۲۵ درصد پوشش در سیکل ۱۲ اتفاق افتاده است در حالی که برای پوشش‌های که لایه رابط آن با روش HVOF اعمال شده است تخریب ۲۵ درصدی در سیکل ۲۴ مشخص شده است.

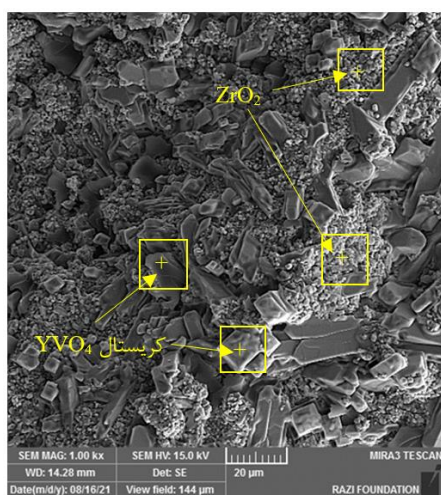
تصاویر SEM سطح مقطع پوشش‌های APS-BC و HVOF-BC بعد از قرارگیری در معرض مواد خورنده به ترتیب ۱۲ و ۲۴ سیکل در شکل ۴ نشان داده شده است. بررسی مورفولوژی سطح مقطع پوشش با لایه رابط APS، بعد از ۱۲ سیکل خوردگی داغ ترک‌های زیادی را در لایه TC نشان می‌دهد (شکل ۴-الف) این در حالی است که در لایه سرامیکی YSZ در پوشش با لایه رابط HVOF بعد از ۲۴ سیکل آسیب چندانی مشاهده نمی‌شود (شکل ۴-ب). همچنین بررسی این تصاویر نفوذ نمک‌های خورنده در لایه سرامیکی را به خوبی نشان می‌دهد. با نفوذ نمک‌های خورنده و واکنش آن با ایتریا لایه YSZ محصولات واکنشی  $\text{YVO}_4$  تشکیل شده و منجر به جدایش لایه سرامیکی می‌شوند. با مقایسه تصاویر SEM دو نمونه APS و HVOF بعد از فرایند خوردگی داغ مشاهده می‌شود که رشد TGO در فصل مشترک TC/BC برای نمونه HVOF حالت یکنواختی دارد به همین دلیل باعث تنش کمتری در داخل لایه TC خواهد شد علاوه بر این نفوذ مواد خورنده در TBC های با لایه رابط APS نسبت به HVOF شدیدتر است.

تصاویر SEM سطح لایه سرامیکی YSZ برای پوشش APS-BC بعد از ۱۲ سیکل خوردگی داغ در شکل ۵ نشان داده شده است. مورفولوژی سطح مربوط به لایه سرامیکی YSZ تشکیل کریستال‌های میله‌ای شکل زیادی را نشان می‌دهد. همچنین آنالیز EDS مربوط به این کریستال‌ها در شکل ۵ ب آورده شده است با توجه به آنالیز فوق، کریستال‌ها دارای عناصر Y، O و V هستند که با تشکیل  $\text{YVO}_4$  منجر به ایجاد ترک و تخریب پوشش سرامیکی شده است. در شکل ۵-الف  $\text{ZrO}_2$  لایه سرامیکی همراه با کریستال‌های تشکیل شده مشخص شده است.

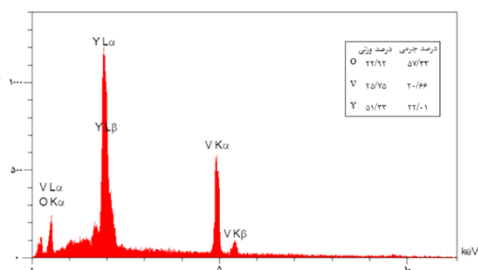
تصاویر SEM سطح لایه سرامیکی YSZ برای پوشش HVOF-BC بعد از ۲۴ سیکل قرارگیری در معرض نمک‌های خورنده در شکل ۷ نشان داده شده است. مورفولوژی سطح مربوط به لایه سرامیکی YSZ تشکیل کریستال‌های میله‌ای شکل را برای این نمونه نیز نشان می‌دهد. با بررسی آنالیز EDS این کریستال در شکل ۷-ب مشخص شده است که همان کریستال‌های میله‌ای  $YVO_4$  هستند که حاصل واکنش وانادیم با ایتریای پوشش سرامیکی YSZ می‌باشد. در شکل ۷ زیرکونیای پوشش سرامیکی همراه با  $YVO_4$  نشان داده شده است.



(الف)

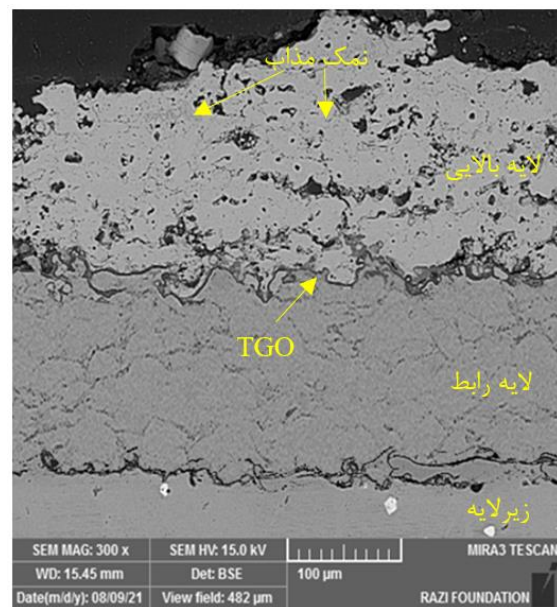


(الف)



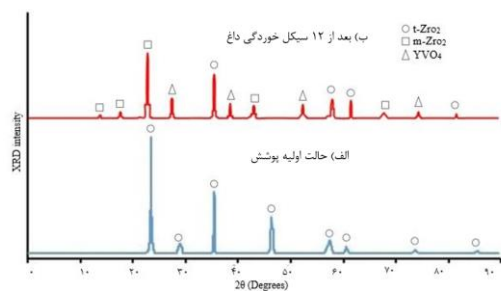
(ب)

شکل ۵ (الف) تصاویر SEM سطح پوشش APS-BC (ب) آنالیز EDS کریستال‌های میله‌ای



(ب)

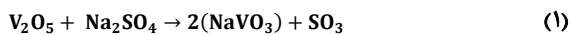
شکل ۴ (الف) تصویر SEM سطح مقطع پوشش APS-BC (ب) تصویر SEM سطح مقطع پوشش HVOF-BC



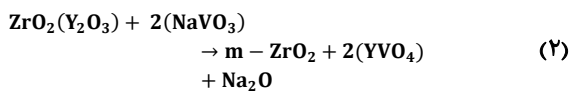
شکل ۶ (الف) آنالیز XRD پوشش APS-BC (الف) حالت اولیه پوشش (ب) بعد از ۱۲ سیکل خوردگی داغ

آنالیز XRD پوشش‌های APS-BC قبل و بعد از آزمایش خوردگی داغ در شکل ۶ نشان داده شده است. همان‌طور که نتایج آنالیز نشان می‌دهد قبل از عملیات خوردگی داغ پوشش دارای فاز تتراگونال  $t-ZrO_2$  است ولی بعد از عملیات خوردگی داغ، فازهای  $m-ZrO_2$ ،  $YVO_4$ ،  $t-ZrO_2$  و  $ZrO_2$  در ساختار لایه بالایی تشکیل شده است؛ بنابراین، در حین فرآیند خوردگی داغ تبدیل فازی و تشکیل  $YVO_4$  عملکرد لایه بالایی را مختل می‌کند.

بررسی مورفولوژی سطح (شکل ۵-الف و ۷-الف) مربوط به TBC ها، تشکیل مقادیر بیشتری از کریستال‌های YVO<sub>4</sub> را در سطح پوشش APS-BC نسبت به HVOF-BC نشان می‌دهد در این پوشش HVOF به دلیل کمتر بودن عیوبی مثل ترک‌های سطحی و تخلخل در لایه سرامیکی سطح تماس نمک‌های مذاب با لایه YSZ کمتر بوده و در نتیجه تشکیل کریستال‌های YVO<sub>4</sub> نیز کم بوده است. هنگامی لایه سرامیکی YSZ در معرض ترکیبات Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> و V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> در دمای بالا قرار داده می‌شود واکنش زیر انجام شده و منجر به تشکیل NaVO<sub>3</sub> می‌شود [21,23,24,25].



سپس NaVO<sub>3</sub> با Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> موجود در لایه سرامیکی YSZ واکنش داده و منجر به تشکیل کریستال‌های میله‌ای شکل YVO<sub>4</sub> و m-ZrO<sub>2</sub> می‌شود.



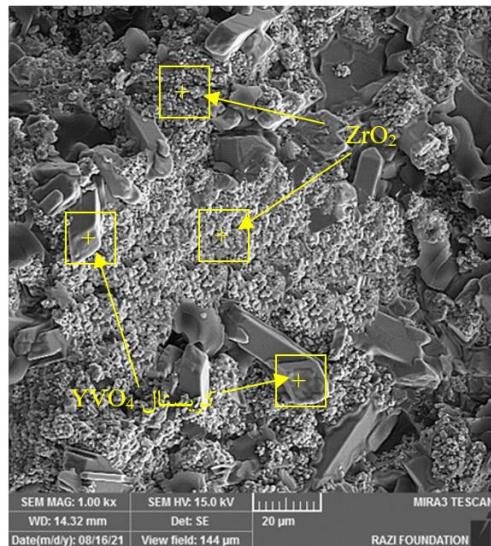
با ادامه روند خوردگی داغ Na<sub>2</sub>O تشکیل شده در مرحله دوم با V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> واکنش داده و دوباره NaVO<sub>3</sub> تشکیل می‌شود.



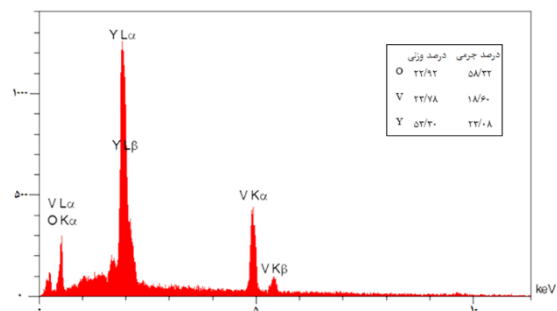
با ادامه این فرآیند و واکنش ایتریا با نمک‌های مذاب خوردگی داغ پایدار کننده بیشتری از لایه سرامیکی تخلیه شده و رشد کریستال‌های YVO<sub>4</sub> بیشتر می‌شود که در نهایت تخریب بیشتر پوشش را به دنبال دارد. در مورد پوشش‌های اعمال شده با روش HVOF به دلیل اینکه لایه بالایی در این روش تخلخل و ترک‌های کمتری دارند پس سطح تماس کمتری با نمک‌های مذاب نسبت به روش APS خواهند داشت همین امر سبب شده تشکیل YVO<sub>4</sub> در این نمونه نسبت به نمونه APS کمتر باشد در نتیجه طول عمر بیشتری دارد.

### ۳-۳- بررسی رفتار لایه اکسیدی

بعد از انجام آزمایش خوردگی داغ ضخامت TGO برای چندین سیکل اندازه‌گیری شده است نتایج این اندازه‌گیری در نمودار ۲ نشان داده شده است با توجه به داده‌های نمودار تا سیکل ۱۲ ضخامت TGO برای پوشش‌های APS-BC همواره از HVOF-BC بیشتر است. ضخامت TGO برای پوشش‌های APS-BC در سیکل ۱۲ برابر با ۴/۸۵ میکرومتر می‌باشد این در حالی که مقدار TGO در همین سیکل برای پوشش‌های HVOF-BC برابر با ۳/۲۰ میکرومتر است. بررسی نتایج نشان می‌دهد برای پوشش‌های APS بعد از سیکل ۹ تغییرات ضخامت با شیب تندی افزایش یافته است. علت این امر تشکیل ترک و جدایش لایه YSZ در سیکل‌های بالاتر است زیرا با ایجاد ترک و جدایش اکسیژن و نمک‌های خوردگی با سرعت



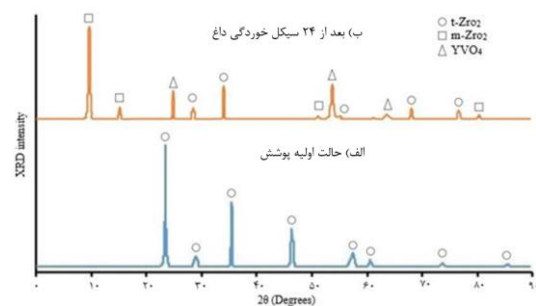
(الف)



(ب)

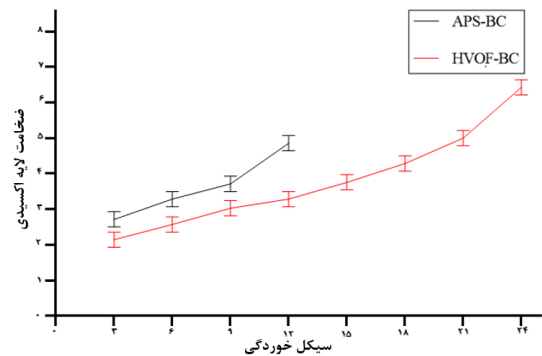
شکل ۷ (الف) تصویر SEM سطح پوشش HVOF-BC (ب) آنالیز EDS کریستال‌های میله‌ای

آنالیز فاز XRD لایه سرامیکی مربوط به پوشش‌های HVOF-BC در شکل ۸ نشان داده شده است طبق این شکل محصولات خوردگی داغ ایجاد شده در این نمونه‌ها کریستال‌های YVO<sub>4</sub> و تبدیل فازی از t-ZrO<sub>2</sub> به m-ZrO<sub>2</sub> می‌باشد. تشکیل این فازها ناپایداری پوشش سرامیکی را بعد از ۲۴ سیکل خوردگی داغ نشان می‌دهد.



شکل ۸ (الف) آنالیز XRD پوشش HVOF-BC (الف) حالت اولیه پوشش (ب) بعد از ۲۴ سیکل خوردگی داغ

۵. رشد ضخامت TGO در حین خوردگی داغ برای پوشش‌های APS-BC نسبت به پوشش‌های HVOF-BC بیشتر است.
۶. تخریب ۲۵ درصدی پوشش APS-BC در سیکل ۱۲ و با ضخامت TGO، ۴/۸۵ میکرومتر رخ داده است.
۷. تخریب ۲۵ درصدی پوشش HVOF-BC در سیکل ۲۴ و ضخامت TGO، ۶/۴۰ میکرومتر رخ داده است.
۸. پوشش‌های سد حرارتی HVOF-BC سیکل‌های خوردگی داغ بیشتری از APS-BC تحمل کرده است پس طول عمر و عملکرد بهتری دارند.



نمودار ۲) تغییرات ضخامت TGO بعد از آزمایش خوردگی داغ

**تأییدیه اخلاقی:** این مقاله در زمان ارسال به نشریه مهندسی مکانیک مدرس، در هیچ نشریه ایرانی و غیر ایرانی در حال بررسی نبوده است.

**تعارض منافع:** تعارضی بین عوامل تولید کننده این مقاله وجود ندارد.  
**منابع مالی:** هزینه پژوهش توسط حمایت‌های بنیاد ملی نخبگان و گرنت اهدایی دانشگاه زنجان تامین شده است.

#### منابع

- 1- Sigaroodi MJ, Rahimi J, Poursaeidi E, Montakhabi F. Impact of bond coat types on calcium-magnesium-alumina-silicate and hot corrosion behavior in thermal barrier coatings. *Corrosion Science*. 2024 Feb 1;227:111742.
- 2- Liu Y, Zhang W, Wang W, Liu W, Yang T, Li K, Tang Z, Liu C, Zhang C. Evolution of microstructure, thermophysical and mechanical properties and wetting behavior of plasma-sprayed Yb2O3 and Y2O3 co-stabilized ZrO2 coatings during high-temperature exposure and CMAS corrosion. *Surface and Coatings Technology*. 2024 Feb 15;477:130278.
- 3- Loghman-Estarki MR, Razavi RS, Edris H, Bakhshi SR, Nejati M, Jamali H. Comparison of hot corrosion behavior of nanostructured ScYSZ and YSZ thermal barrier coatings. *Ceramics international*. 2016 May 1;42(6):7432-9.
- 4- Poliarus O, Morgiel J, Pomorska M, Korniewa-Surmacz A, Trelka A, Maj Ł, Galtsov K. Effect of HT cycling in air on Microstructure of Detonation Gun sprayed YSZ/NiCr Coating. *Journal of Thermal Spray Technology*. 2024 Jan 10:1-2.
- 5- Jamali H, Mozafarinia R, Shoja-Razavi R, Ahmadi-Pidani R. Comparison of hot corrosion behaviors of plasma-sprayed nanostructured and conventional YSZ thermal barrier coatings exposure to molten vanadium pentoxide and sodium sulfate. *Journal of the European Ceramic Society*. 2014 Feb 1;34(2):485-92.
- 6- Prashar G, Vasudev H, Thakur L. A comprehensive Review on the Hot Corrosion and Erosion Performance of thermal Barrier Coatings. *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*. 2023 Jun;59(3):461-92.
- 7- Chellaganesh D, Khan MA, Jappes JW. Thermal barrier coatings for high temperature applications—a

بیشتری نفوذ کرده است به همین خاطر ضخامت TGO رشد زیادی کرده است این مورد در سیکل‌های ۲۰ به بعد برای پوشش‌های که لایه رابط HVOF داشتند نیز مشاهده شده است.

مقدار TGO برای پوشش HVOF-BC بعد از گذشت ۲۴ سیکل خوردگی داغ که تخریب تقریباً ۲۵ درصدی رخ داده است برابر با ۶/۴۰ میکرومتر است ولی تخریب ۲۵ درصدی پوشش APS-BC با ضخامت TGO، ۴/۸۵ میکرومتر و در سیکل ۱۲ رخ داده است که نشان دهنده عملکرد خوب پوشش HVOF-BC می‌باشد.

یکی از دلایلی که باعث می‌شود سرعت رشد TGO در سیکل‌های پایانی زیاد باشد تشکیل کریستال‌های YVO4 است. این کریستال‌ها در حین واکنش مذاب Na2SO4+V2O5 با لایه بالایی YSZ رشد کرده و منجر به ایجاد تنش‌های موضعی و تشکیل ترک در لایه سرامیکی می‌شوند و در نهایت به نفوذ اکسیژن و مواد خورنده در داخل لایه رابط کمک می‌کنند.

#### ۴- نتیجه‌گیری

در مطالعه حاضر، پوشش‌های سد حرارتی با لایه رابط APS و HVOF تحت آزمایش خوردگی داغ قرار گرفته است. سپس عملکرد آن‌ها از نظر تخریب ناشی از خوردگی و رفتار رشد TGO با هم مقایسه شده و نتایج زیر به دست آمده است:

۱. لایه سرامیکی پوشش‌های که لایه رابط آن با روش APS اعمال شده است تخلخل و ترک‌های زیادی دارد در حالی که پوشش‌های اعمال شده با لایه رابط HVOF دارای تخلخل‌های کمتری است.
۲. لایه سرامیکی هر دو پوشش وقتی که در معرض نمک‌های مذاب Na2SO4 و V2O5 قرار می‌گیرند با ایتریا پوشش واکنش داده و تغییرات فازی مخرب t-ZrO2 به m-ZrO2 را تشکیل می‌دهند.
۳. با تخلیه ایتریا از ساختار پوشش در هنگام واکنش با مذاب Na2SO4 و V2O5، کریستال‌های YVO4 تشکیل شده و منجر به تخریب لایه سرامیکی می‌شود.
۴. پوشش‌های HVOF-BC به دلیل کمتر بودن تخلخل در آن‌ها سطح تماس کمتری با نمک‌های مذاب دارند به همین دلیل عملکرد بهتری در برابر خوردگی داغ دارند.



- in Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+ V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> salt at 1100° C. Corrosion science. 2013 Oct 1;75:409-14.
- 22- Wang D. Improving the Hot Corrosion Resistance of Nanostructured ZrO<sub>2</sub>-7wt.% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Thermal Barrier Coatings Fabricated by Plasma Spraying. In Journal of Physics: Conference Series 2021 (Vol. 1732, No. 1, p. 012118). IOP Publishing.
- 23- Kaplan M, Uyaner M, Ozgurluk Y, Doleker KM, Karaoglanli AC. Evaluation of hot corrosion behavior of APS and HVOF sprayed thermal barrier coatings (TBCs) exposed to molten Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+ V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> salt at 1000 C. Engineering design applications. 2019:441-59.
- 24- Li M, Cheng Y, Guo L, Zhang C, Zhang Y, He S, Ye F. Preparation of plasma sprayed nanostructured GdPO<sub>4</sub> thermal barrier coating and its hot corrosion behavior in molten salts. Ceramics International. 2017 Jul 1;43(10):7797-803.
- 25- Karabaş M, Bal E, Taptik Y. Hot corrosion behaviour of plasma sprayed alumina+ YSZ particle composite coating. Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces. 2017 Sep;53:859-63.6- Stephenson D. A., Agapiou J. S. (2018). Metal cutting theory and practice. CRC press. London.
- short review. Materials Today: Proceedings. 2021 Jan 1;45:1529-34.
- 8- Qureshi IN, Shahid M, Nusair Khan A. Hot corrosion of yttria-stabilized zirconia coating, in a mixture of sodium sulfate and vanadium oxide at 950° C. Journal of Thermal Spray Technology. 2016 Feb;25:567-79.
- 9- Ozgurluk Y, Doleker KM, Karaoglanli AC. Hot corrosion behavior of YSZ, Gd<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> and YSZ/Gd<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> thermal barrier coatings exposed to molten sulfate and vanadate salt. Applied Surface Science. 2018 Apr 30;438:96-113.
- 10- Padtare NP, Gell M, Jordan EH. Thermal barrier coatings for gas-turbine engine applications. Science. 2002 Apr 12;296(5566):280-4.
- 11- Shi J, Zhang T, Sun B, Wang B, Zhang X, Song L. Isothermal oxidation and TGO growth behavior of NiCoCrAlY-YSZ thermal barrier coatings on a Ni-based superalloy. Journal of Alloys and Compounds. 2020 Dec 5;844:156093.
- 12- Zhu C, Javed A, Li P, Yang F, Liang GY, Xiao P. A study of the microstructure and oxidation behavior of alumina/yttria-stabilized zirconia (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/YSZ) thermal barrier coatings. Surface and Coatings Technology. 2012 Nov 1;212:214-22.
- 13- Saremi M, Afrasiabi A, Kobayashi A. Microstructural analysis of YSZ and YSZ/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> plasma sprayed thermal barrier coatings after high temperature oxidation. Surface and Coatings Technology. 2008 Apr 15;202(14):3233-8.
- 14- Doleker KM, Ozgurluk Y, Kahraman Y, Karaoglanli AC. Oxidation and hot corrosion resistance of HVOF/EB-PVD thermal barrier coating system. Surface and Coatings Technology. 2021 Mar 15;409:126862.
- 15- Haynes JA, Ferber MK, Porter WD. Thermal cycling behavior of plasma-sprayed thermal barrier coatings with various MCrAlX bond coats. Journal of Thermal Spray Technology. 2000 Mar;9:38-48.
- 16- Ozgurluk Y, Doleker KM, Ozkan D, Ahlatci H, Karaoglanli AC. Cyclic hot corrosion failure behaviors of EB-PVD TBC systems in the presence of sulfate and vanadate molten salts. Coatings. 2019 Mar 1;9(3):166.
- 17- Pakseresht AH, Javadi AH, Ghasali E, Shahbazkhan A, Shakhesi S. Evaluation of hot corrosion behavior of plasma sprayed thermal barrier coatings with graded intermediate layer and double ceramic top layer. Surface and Coatings Technology. 2016 Feb 25;288:36-45.
- 18- Baskaran T, Arya SB. Hot corrosion resistance of air plasma sprayed ceramic Sm<sub>2</sub>SrAl<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (SSA) thermal barrier coatings in simulated gas turbine environments. Ceramics International. 2018 Oct 15;44(15):17695-708.
- 19- Ajay A, Raja VS, Sivakumar G, Joshi SV. Hot corrosion behavior of solution precursor and atmospheric plasma sprayed thermal barrier coatings. Corrosion Science. 2015 Sep 1;98:271-9.
- 20- Guo H, Li D, Peng H, Cui Y, Gong S. High-temperature oxidation and hot-corrosion behaviour of EB-PVD β-NiAlDy coatings. Corrosion Science. 2011 Mar 1;53(3):1050-9.
- 21- Habibi MH, Wang L, Liang J, Guo SM. An investigation on hot corrosion behavior of YSZ-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>