

Streszczenie rozszerzone

1. Wprowadzenie

Powłoki bariery cieplne (TBC) są szeroko stosowane w zastosowaniach przemysłowych, szczególnie w turbinach gazowych i silnikach lotniczych, do ochrony komponentów przed ekstremalnymi temperaturami, utlenianiem i środowiskami korozyjnymi. Ciągłe zapotrzebowanie na zwiększoną stabilność termiczną i trwałość doprowadziło do opracowania nowatorskich systemów TBC. Badania przedstawione w dysertacji koncentrują się na modyfikacji systemów TBC poprzez użycie systemu dwufazowego, w celu poprawy ich wydajności i zbadania nowych mechanizmów degradacji, w warunkach utleniania w wysokiej temperaturze i korozji na gorąco.

Konwencjonalne systemy TBC składają się zazwyczaj z międzymetalicznej powłoki wiążącej i ceramicznej warstwy nawierzchniowej, przy czym najczęściej stosowanym materiałem wierzchnim jest tlenek cyrkonu stabilizowany tlenkiem itru (YSZ). Jednak rosnące temperatury pracy w zaawansowanych silnikach, wymagają powłok o zwiększonej odporności na spiekanie, destabilizację faz i korozję w stopionych solach. Zastosowanie dwufazowego systemu, składającej się z cyrkonianów/ceranów o strukturze pirochlorowo-fluorytowej i konwencjonalnego YSZ, oferuje obiecujące rozwiązania dla systemów TBC nowej generacji.

W ramach przedstawionej pracy systematycznie badana jest wydajność trzech zaawansowanych dwufazowych systemów TBC i oceniany jest mechanizm ich degradacji w warunkach korozji wysokotemperaturowej i utleniania. Głównym celem badań jest kompleksowe zrozumienie interakcji między różnymi fazami i ich wpływem na trwałość powłoki.

Systemy TBC stoją przed kilkoma wyzwaniami, w tym koniecznością zwiększenia ich trwałości w warunkach cykli termicznych, odporności na erozję, odporności na utlenianie,

zahamowaniem/spowolnieniem degradacji międzywarstwy i wysokimi kosztami produkcji. Ich degradacja wynika z takich czynników, jak gradienty termiczne, spiekanie, erozja z udziałem krzemionki, tlenku glinu i wapnia oraz magnezu (CMAS) i korozja. Kluczowe mechanizmy degradacji obejmują wzrost termicznie generowanego tlenku (TGO), spiekanie ceramicznej powłoki zewnętrznej, zmiany fazowe w wysokich temperaturach oraz naprężenia termiczne spowodowane niedopasowaniem rozszerzalności cieplnej.

Aby sprostać tym wyzwaniom, naukowcy opracowują dwufazowe TBC, które łączą w sobie fazy pirochloru i tlenku cyrkonu. Powłoki te wykazują niższą przewodność cieplną, lepszą izolację i zwiększoną trwałość w ekstremalnych warunkach. Cyrkoniany ziem rzadkich na bazie pirochloru, są szczególnie obiecujące w zmniejszaniu przewodności cieplnej, a porowatość i granice między splatami zwiększają odporność mechaniczną. Pozostają jednak luki w zrozumieniu ich długoczasowego zachowania w warunkach korozji i utleniania.

W niniejszym badaniu poddano badaniom dwufazowe systemy TBC, w warunkach korozji wysokotemperaturowej i utleniania, w celu określenia ich stabilności fazowej, mechanizmów degradacji i odporności na korozję w soli Na_2SO_4 . Pytania badawcze koncentrują się na kwestiach stabilności układów dwufazowych, ich degradacji w korozyjnym środowisku solnym oraz roli interfejsów międzyfazowych w zapewnieniu stabilności termicznej i chemicznej. Badanie ma na celu wypełnienie istniejących luk w literaturze na temat dwufazowych systemów TBC w warunkach gorącej korozji i utleniania.

Konstrukcja pracy jest następująca:

1. **Wprowadzenie** - Zawiera informacje o systemach TBC, ich morfologii i motywacjach badawczych.

2. **Przegląd literatury** – omawia mechanizmy korozji na gorąco, degradację ceramiki i postępy w rozwoju systemów TBC na bazie cyrkonianów.
3. **Procedura eksperymentalna** - Opisuje materiały, metody natryskiwania plazmowego, eksperymenty z korozją na gorąco i czystym utlenianiem oraz techniki charakteryzacji, takie jak SEM, EBSD i dyfrakcja promieniowania rentgenowskiego.
4. **TBC na bazie LZO** – Bada mechanizmy degradacji, stabilność fazową i wydajność wysokotemperaturową powłok LZO+YSZ.
5. **TBC na bazie GZO** – Analizuje wpływ GZO w powłokach na bazie YSZ w ekstremalnych warunkach testów.
6. **TBC na bazie LCO** – bada powłoki LCO+YSZ, ich stabilność i ścieżki degradacji.
7. **Wnioski i przyszłe trendy** – Podsumowuje kluczowe ustalenia, omawia potencjał dwufazowych TBC i sugeruje kierunki dalszych badań.

Badania te przyczyniają się do rozwoju dwufazowych TBC poprzez identyfikację nowych dróg degradacji i optymalizację ich długoterminowej wydajności w środowiskach o wysokiej temperaturze i agresywnym środowisku.

2. Materiał i metody

2.1 Nakładanie powłoki

Powłoki TBC zostały wytworzone przy użyciu technologii natryskiwania plazmą atmosferyczną (APS), która jest szeroko stosowana ze względu na swoją wszechstronność, skalowalność i wysoką

wydajność osadzania oraz szerokie zastosowania przemysłowe. Międzywarstwa (BC) i warstwa ceramiczna (TC) zostały osadzone na podłożu z nadstopu na bazie niklu Inconel (IN) 625.

2.2 Skład powłok dwufazowych

W badaniu skoncentrowano się na następujących zaawansowanych systemach dwufazowych:

- **Cyrkonian gadolinu + tlenek cyrkonu stabilizowany tlenkiem itru ($Gd_2Zr_2O_7 + Y_2O_3-ZrO_2$)**
- **Cyrkonian lantanu + tlenek cyrkonu stabilizowany tlenkiem itru ($La_2Zr_2O_7 + Y_2O_3-ZrO_2$)**
- **Cerian lantanu + tlenek cyrkonu stabilizowany tlenkiem itru ($La_2Ce_2O_7 + Y_2O_3-ZrO_2$)**

Materiały te zostały wybrane ze względu na ich doskonałą stabilność termiczną, niską przewodność cieplną i odporność na degradację w wysokiej temperaturze.

2.3 Utlenianie w wysokiej temperaturze i testy korozyjne na gorąco

W badaniu zbadano korozję na gorąco i czyste utlenianie trzech systemów dwufazowych powłok barierowych (TBC): LZO+YSZ, GZO+YSZ i LCO+YSZ. Powłoki te zostały przetestowane w zakresie temperatur od 920°C do 1100°C, w kontrolowanych warunkach przy użyciu pieca rurowego Carbolite. Eksperymenty z korozją gorącą prowadzono w stopionym Na_2SO_4 w temperaturze 920°C przez 10 dni (240 godzin), a następnie w temperaturze 970°C przez 4 dni (96 godzin). Dodatkowo LZO+YSZ wystawiono na działanie środowiska $Na_2SO_4+V_2O_5$ (90/10 mol%) zarówno w temperaturze 920°C, jak i 970°C. W sumie systemy TBC przeszły około 342 godziny testów korozyjnych na gorąco.

Testy czystego utleniania przeprowadzano w wyższych temperaturach i przez dłuższy czas. Powłoki LZO+YSZ testowano w temperaturze 1100°C przez okres do 144 godzin, podczas gdy powłoki GZO+YSZ o różnych proporcjach faz (25/75, 50/50, 75/25) badano w temperaturze 1100°C przez okres do 2000 godzin – co czyni je pierwszymi opisanymi badaniami w warunkach tak długotrwałych testów utleniania. Powłoki LCO+YSZ poddano utlenianiu w temperaturze 950°C, 1000°C, 1050°C i 1100°C w odstępach 24-godzinnych.

Dodatkowe doświadczenia z korozją wysokotemperaturową przeprowadzono na spiekanych dwufazowych mieszaninach proszkowych LZO i GZO z YSZ. Proszki te spiekano w temperaturze od 800°C do 1400°C, formowano w tabletki i poddawano cyklicznym testom korozyjnym. Testy potwierdzające przeprowadzone na tych proszkach miały na celu walidację mechanizmów degradacji zaobserwowanych w powłokach.

2.4 Techniki charakteryzacji

Próbki proszku scharakteryzowano przy użyciu uzupełniających się technik w celu oceny ich właściwości. Morfologię i cechy mikrostrukturalne badano za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego (SEM) Hitachi 3400 N pracującego w trybie elektronów wstecznie rozproszonych (BSE). Skład pierwiastkowy określono za pomocą optycznej spektrometrii emisyjnej ze wzbudzeniem w plazmie sprzężonej indukcyjnie (ICP-OES; Horiba Ultima 2). Zawartość węgla i siarki określono ilościowo za pomocą wysokotemperaturowego analizatora spalania (ON-mat 8500, Strohlein-Labexchange). SEM wyposażony w detektor EBSD (INCA HKL Nordlys II). Akwizycję danych przeprowadzono z wzorcami EBSD indeksowanymi i analizowanymi za pomocą oprogramowania Channel 5. Skład fazowy i struktura krystaliczna rozpylanych i skorodowanych próbek analizowano za pomocą dyfrakcji rentgenowskiej (XRD; Panalytical

X'Pert Pro) z promieniowaniem Cu K α ($\lambda = 1,54178$ Å) przy napięciu 40 kV i 30 mA. Dyfrakcje wykonano w zakresie 2θ od 10° do 90° z krokiem $0,02^\circ$. Fazy zostały zidentyfikowane poprzez dopasowanie wzorców do referencyjnych danych krystalograficznych w bazach danych ICDD i PDF. Różnicową analizę termiczną (DTA) przeprowadzono przy użyciu analizatora termicznego NETZSCH STA 449 F3 Jupiter. Zakres temperatur analizy wynosił 40–1200 °C, a szybkość ogrzewania i chłodzenia wynosiła 20 °C min⁻¹.

3. Wyniki i dyskusja

3.1 Ewolucja fazowa i stabilność

Analiza XRD wykazała, że wszystkie trzy dwufazowe systemy zachowały swoją integralność strukturalną w podwyższonych temperaturach. Jednak długotrwała ekspozycja doprowadziła do powstania faz drugorzędowych, co wskazuje na częściowy rozkład faz w niektórych kompozycjach. System z LZO+YSZ okazał się najbardziej stabilnym systemem, a następnie systemem LCO, jednak dekompozycja fazowa GZO + YSZ jest widoczna w długotrwałej ekspozycji, która wynosi około 2000 godzin.

3.2 Zachowanie korozji na gorąco

Podczas testów korozji na gorąco wszystkie powłoki wykazywały pewien stopień interakcji chemicznej ze stopionym Na₂SO₄. Stopień degradacji różnił się w zależności od składu, przy czym powłoki na bazie La₂Ce₂O₇ wykazują najwyższą odporność na działanie korozyjne. Obecność tlenków metali ziem rzadkich odegrała kluczową rolę w spowolnieniu dyfuzji agresywnych gatunków w strukturę powłoki.

3.3 Mechanizmy degradacji mikrostrukturalnej

Analizy SEM i EDS wykazały dowody na segregację faz, zgrubienie ziarna i tworzenie się zgorzeliny tlenkowej. Do najważniejszych zidentyfikowanych procesów degradacji należą:

- **Dekompozycja fazowa i stabilizacja nowych faz o różnej zawartości tlenków ziem rzadkich.**
- **Dyfuzja nierównowagowa pierwiastków prowadząca do zmian mikrostrukturalnych.**

3.4 Oględziny i analiza powierzchni

Mikroskopia optyczna i obrazowanie SEM próbek potestowych ujawniły, że powłoki pozostały w dużej mierze nienaruszone, z niewielkimi odpryskami obserwowanymi na krawędziach. Sugeruje to, że podejście dwufazowe zwiększa odporność powłoki, łagodząc rozwarstwienie na dużą skalę.

4. Wnioski

4.1 LZO + YSZ TBC System:

System ten wykazał się doskonałą stabilnością w różnych środowiskach korozyjnych w porównaniu z innymi systemami dwufazowymi. Nie zaobserwowano żadnych istotnych oddziaływań ani tworzenia się związków, nawet w wysokich temperaturach lub w obecności tlenku wanadu. Dodatek pierwiastków metalicznych (Al, Cr, Mn, Ni) poprawił odporność na utlenianie, stabilność termiczną i właściwości mechaniczne, co czyni go obiecującym kandydatem do zastosowań w wysokich temperaturach. Jednak w obecności agresywnych związków, takich jak Na_2SO_4 i V_2O_5 , nastąpił tylko częściowy rozkład termiczny tetragonalnego tlenku cyrkonu i zwrócono uwagę na szkodliwy wpływ warstw TGO (Thermally Grown Oxide) na stabilność fazy.

4.2 8YSZ/GZO System

Ten dwufazowy system wykazywał degradację w wyniku złożonych interakcji, zwłaszcza pod wpływem siarczanu sodu w warunkach korozji gorącej. Mechanizmy degradacji obejmują powstawanie niestechiometrycznych związków cyrkonianu oraz rozkład struktury pirochloru na formy fluorytowe. Niestabilność termiczna systemu w temperaturze 1100°C oraz interakcje między 8YSZ i GZO były znaczące, co podkreśliło potrzebę dalszych badań w celu poprawy stabilności dwufazowych systemów TBC, ponieważ stabilność tlenku cyrkonu jest wyższa niż cyrkonianu gadolinu.

4.3 LCO + YSZ System

W tym dwufazowym układzie, korozja na gorąco w podwyższonych temperaturach (920°C i 970°C), spowodowała znaczne zmiany fazowe, w tym rozkład i rozpuszczenie faz. Obecność siarczanu sodu przyspieszała degradację poprzez rozpuszczanie i ponowne wytrącanie faz, zgodnie z mechanizmem topnienia opisanym przez Rappa. System był bardziej stabilny w warunkach czystego utleniania niż w przypadku korozji gorącej, przy czym tworzenie się związków takich jak LaNiO_3 i LaCrO_3 wskazuje na wpływ korozji wysokotemperaturowej na stabilność mikrostrukturalną.

Najważniejsze wnioski płynące z badania to:

- **System dwufazowy skutecznie zmniejsza przewodność cieplną przy jednoczesnym zachowaniu integralności strukturalnej w wysokich temperaturach.**
- **Cyrkoniany i ceraty na bazie gadolinu i lantanu wykazują różny stopień odporności na korozję, a powłoki na bazie $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ wykazują lepsze parametry użytkowe.**

- **Degradacja mikrostrukturalna zachodzi przede wszystkim w wyniku rozkładu fazowego, procesów dyfuzji i interakcji z gatunkami korozyjnymi.**

Potrzebne są dalsze badania, aby zoptymalizować skład fazowy i wydłużyć żywotność powłoki dzięki zaawansowanym technikom osadzania i dostosowanym modyfikacjom mikrostrukturalnym.

5. Streszczenie pracy dyplomowej.

Badania koncentrowały się na ocenie stabilności składu fazowego nowych kompozytowych powłok typu TBC, które łączą cyrkoniany lantanu i gadolin z konwencjonalnym związkiem TBC, 8YSZ (tlenek cyrkonu stabilizowany tlenkiem itru). Trzeci badany wariant obejmował ceranian lantanu w połączeniu z 8YSZ. Nowe systemy kompozytowe wykazały się doskonałymi właściwościami izolacyjnymi, znacznie przewyższając powłoki jednofazowe, takie jak $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$. Ta zwiększona izolacja jest przypisywana oporowi cieplnemu generowanemu przez międzyfazowe granice ziaren, chociaż ten aspekt został zbadany w oddzielnych badaniach.

Przewodność cieplna i stabilność fazowa są kluczowymi czynnikami w ocenie żywotności nowych materiałów TBC. Podczas gdy powłoki jednofazowe koncentrują się na interakcjach między tlenkami w strefie tlenków termicznie rosnących (TGO), stabilność fazowa w powłokach kompozytowych, utworzonych przez materiały ceramiczne, również wymaga dokładnego rozważenia. W badaniu zbadano wzajemne interakcje między cyrkonianami lantanu i gadolinu, a także cerianami lantanu i tlenkiem cyrkonu modyfikowanym tlenkiem itru, w warunkach czystego utleniania i w obecności stopionych soli Na_2SO_4 , z pominięciem bardziej destrukcyjnego środowiska zawierającego V_2O_5 w celu ułatwienia bardziej precyzyjnej analizy.

Badania prowadzono w dwóch trybach: TBC na próbkach z nadstopu niklu IN-625 oraz proszkach modelowych. Testy powłok przeprowadzono w temperaturach od 900°C do 1100°C, natomiast testy proszkowe w zakresie od 800°C do 1400°C. Analiza obejmowała ocenę składu chemicznego i fazowego w celu identyfikacji produktów utleniania i korozji.

Wyniki wykazały, że układ $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7 + 8\text{YSZ}$ wykazywał niewielką tendencję do wzajemnych oddziaływań pod wpływem utleniania i korozji na gorąco, bez powstawania nowych związków w wyniku rozkładu składników pierwotnych. Jednak reakcja między niklem, tlenkiem chromu i tlenkiem lantanu doprowadziła do powstania chromitów i niklanów, wynikających z utleniania w międzywarstwie i dyfuzji tlenków do warstwy ceramicznej. Natomiast układ $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7 + 8\text{YSZ}$ wykazywał silniejszą tendencję do wzajemnych oddziaływań, tworząc niestechiometryczne związki cyrkonianu gadolinu, potwierdzone badaniami na proszkach modelowych.

Różnice między cyrkonianami lantanu i gadolinu przypisano energii potrzebnej do przemiany nieuporządkowanej kolejności, która była najwyższa dla cyrkonianów lantanu i najniższa dla cyrkonianów gadolinu. Dyfuzja Y_2O_3 z 8YSZ do $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ odegrała prawdopodobnie istotną rolę w stabilizacji fazy fluorytowej poprzez zmniejszenie stosunku promieni kationów, przyczyniając się do niestechiometrii.

W układzie $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7 + 8\text{YSZ}$ nastąpił rozkład faz, w wyniku którego powstały chromity i nikilany lantanu, a także tlenki cyrkonu modyfikowane lantanem i tlenkiem ceru.

Główne wnioski wynikające z tej pracy to:

1. Stabilność termiczno-fazowa układów zależy od energii potrzebnej do przemiany nieuporządkowanego porządku. $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ wykazuje najwyższą stabilność, podczas gdy $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ tworzy fazy niestechiometryczne.
2. Obecność soli Na_2SO_4 nie zmienia istotnie degradacji układu $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7 + 8\text{YSZ}$, ale w układzie $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7 + 8\text{YSZ}$ zaobserwowano wzajemne oddziaływania zarówno w środowisku czystego utleniania, jak i soli siarczanowych. Rozkład cyrkonianu gadolinu zachodzi w wyniku reakcji między tlenkami kwaśnymi i zasadowymi (mechanizm Rappa).
3. Nie wykryto związków siarczanowych ani tlenowo-siarczanowych typowych dla jednofazowej degradacji TBC cyrkonianu metali ziem rzadkich.
4. Systemy na bazie cerianu lantanu wykazywały bardziej intensywną degradację, co podkreśla znaczenie pierwiastka typu B (Zr, Ce lub Hf) w stabilności fazowej.
5. Zidentyfikowano nowy mechanizm degradacji polegający na tworzeniu się chromitów i nikielcianów lantanu, związanych z reakcjami między tlenkami ze strefy TGO a fazami ceramicznymi występującymi w układzie TBC.

Odkrycia wskazują na duży potencjał wykorzystania kompozytowych systemów TBC cyrkonianów i 8YSZ, chociaż potrzebne są dalsze badania, aby zrozumieć wpływ tlenków ze strefy TGO na degradację warstwy ceramicznej

Badania te ujawniają złożone zachowanie dwufazowych powłok bariery termicznej (TBC) w różnych warunkach korozyjnych i utleniających, podkreślając znaczenie stabilności fazowej,

interakcji między komponentami oraz wpływu czynników środowiskowych na wydajność systemów TBC w wysokich temperaturach

Słowa kluczowe: powłokowe bariery cieplne, utlenianie wysokotemperaturowe, korozja na gorąco, układy dwufazowe, natryskiwanie plazmowe, stopiony siarczan sodu.