

تولید پودر YSZ به روش هم‌رسوبی به جهت استفاده در پاشش حرارتی

نوع مقاله: علمی پژوهشی

محمد احمدی دریاکناری^{۱*}، رضا قاسمی^۲، احمد احمدی دریاکناری^۳، محمدرضا رحیمی‌پور^۲^۱ دانشکده مهندسی شیمی و مواد، دانشگاه صنعتی شاهرود، ایران^۲ پژوهشگاه مواد و انرژی^۳ گروه نانوفناوری دانشکده فنی، دانشگاه گیلان، ایران

* dariakenari@gmail.com

چکیده:

در این پژوهش به روند تولید پودر YSZ قابل پاشش حرارتی به روش هم‌رسوبی پرداخته می‌شود که به دو مرحله کلی تقسیم می‌شود. در مرحله اول، ماده YSZ توسط انجام فرایندهایی به ترتیب شامل تهیه پیش‌ماده محلول از نمک‌های تشکیل‌دهنده پودر YSZ بر اساس نسبت‌های استوکیومتری، هیدرولیز پیش‌ماده محلول، فیلتراسیون رسوبات، خشک کردن رسوبات و کلسیناسیون به دست می‌آید. پس از انجام آزمون‌های مختلف و تایید ترکیب شیمیایی، ترکیب فازی و خلوص پودر YSZ سنتز شده، مرحله اول به اتمام می‌رسد. در مرحله دوم، پودرهای تولید شده برای اینکه قابلیت جریان‌پذیری و پاشش حرارتی داشته باشند، تحت فرایند گرانوله کردن، قرار می‌گیرند. پس از اتمام مرحله دوم، پودر YSZ آماده استفاده در پوشش‌های سد حرارتی می‌باشد. پودر سنتز شده شباهت زیادی با پودر Metco 204NSG دارد که این پودر، بهترین پودر از لحاظ راندمان و ساختار نهایی پوشش در صنعت می‌باشد.

اطلاعات مقاله:

دریافت: ۲ اردیبهشت ۱۴۰۲

پذیرش: ۳۰ مرداد ۱۴۰۲

صفحه ۳۸ تا صفحه ۵۱

در دسترس در نشانی:

www.ijcse.ir

زبان نشریه: فارسی

شاپا چاپی: ۲۳۲۲-۲۳۵۲

شاپا الکترونیکی:

۲۷۸۳-۳۰۰۳

کلیدواژه:

پودر YSZ، روش هم‌رسوبی،

گرانوله کردن.

20.1001.1.23222352.1401.12.0.4.7

کد DOR:

۱- مقدمه

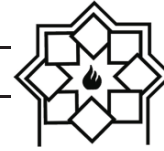
در ماه‌های بالا، اکسید زیرکونیم ممکن است در هنگام تغییر فاز، تغییر قابل توجهی در حجم خود داشته باشد. در نتیجه، به دست آوردن محصولات اکسید زیرکونیم پایدار در هنگام پخت بسیار مشکل است. در حین سرد شدن اکسید زیرکونیم، استحاله تتراکونال به مونوکلینیک در دمای حدود ۱۱۷۰ درجه سانتی‌گراد روی می‌دهد که همراه با انبساط حجمی

کاربردهای زیرکونیا را می‌توان به کاربردهای ناشی از ویژگی دیرگدازی، کاربردهای برگرفته شده از خواص مکانیکی، کاربردهای ناشی از خواص کاتالیستی و شیمیایی، کاربردهای پوششی، کاربردهای ناشی از خواص اپتیکی، کاربرد در مواد مرکب و مواد زیستی طبقه‌بندی کرد.



برای سنتز ذرات YSZ، سه روش تولید در حالت‌های گاز، جامد و مایع وجود دارد. روش‌های حالت گازی نیاز به تجهیزات خاص و گران‌قیمت دارند [۶]. روش حالت جامد شامل فرایندی طولانی است و محصول با گلوله‌های آسیاب آلوده می‌شود [۷]. ولی روش‌های حالت مایع مانند روش‌های شیمیایی دارای مزایایی نظیر ارزان بودن فرایند تولید و یکنواختی محصول هستند. تاکنون فرایندهای مختلف، شیمیایی برای تهیه اکسید زیرکونیا مانند سونوشیمیایی [۸]، هیدروترمال [۹]، سل-ژل [۱۰]، هم‌رسوبی [۱۱] و غیره ارائه شده است. در روش هم‌رسوبی به منظور سنتز پودر زیرکونیای پایدار شده با ایتریا از پیش‌ماده زیرکنیمی و پیش‌ماده ایتریمی استفاده شد و بعد از آمونیاک به عنوان عامل رسوب استفاده می‌شود. در روش آرونا و همکاران، پودر با کربنات آمونیم رسوب زیر کونیا پایدار شده با ایتریا به دست می‌آید که بدون نیاز به عملیات گرانوله کردن به منظور پوشش‌های سد حرارتی استفاده شد که دارای پوشش یکنواخت نبود [۱۵]. همچنین اسکندری و همکاران به بررسی پارامترهای گرانوله کردن و اهمیت آسیاب بر مورفولوژی پودرهای گرانوله شده پرداخته است [۱۶]. ولی ایشان هیچ مقایسه‌ای آن‌ها را با پودر Metco 204NSG نکرده است. در حال حاضر بهترین پودر در صنعت از لحاظ ساختار نهایی پوشش و راندمان، پودر گرانوله شده Metco 204NSG می‌باشد [۱۷]. در این پژوهش، پودر YSZ توسط روش هم‌رسوبی سنتز می‌شود. پس از انجام آزمون‌های مختلف و تایید ترکیب شیمیایی، ترکیب فازی و خلوص پودر YSZ سنتز شده، این مواد برای اینکه شباهت با پودر Metco 204NSG داشته باشند، تحت فرایند گرانوله کردن، قرار می‌گیرند و پارامترهای مربوط به آن

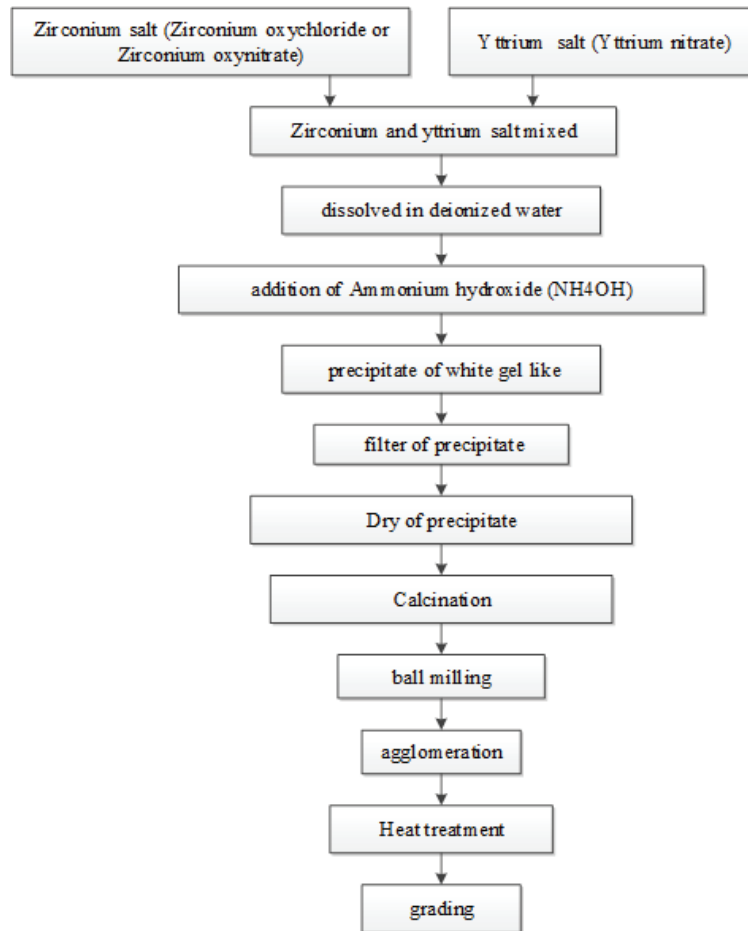
حدود ۳ تا ۴ درصد است. همچنین در هنگام گرم کردن تبدیل فاز مونوکلینیک به تتراگونال صورت می‌گیرد و این امر همراه با کاهش حجمی در حدود ۹ تا ۱۰ درصد است [۱]. تنش‌های ناشی از این انبساط و انقباض‌ها، باعث به وجود آمدن ترک‌هایی در اکسید زیرکونیم خالص می‌شود که باعث خرد شدن سرامیک‌های ساخته شده از این ماده، حین سرد شدن از دمای تفجوشی و یا گرم کردن تا این دما می‌شود. زیرکونیای پایدار شده با استفاده از بعضی اکسیدهای فلزی مانند CaO ، MgO ، Y_2O_3 و غیره باعث جلوگیری از استحاله فازی، پایدار شدن فاز در دمای بالا و حذف تغییرات حجمی می‌شود. از بین پایدارکننده‌ها، پرکاربردترین آن‌ها، ایتریا (Y_2O_3) است. زیرکونیای پایدار شده با ایتریا، در مقایسه با بسیاری از سرامیک‌های دیگر ضریب انبساط حرارتی بالا و هدایت حرارتی پایین است و این خواص باعث می‌شود که از آن در پوشش‌های سد حرارتی استفاده شود [۲]. پوشش‌های سد حرارتی به طور گسترده‌ای برای محدود کردن انتقال گرما به قطعات داغ موتورهای توربین گازی که در دماهای بالا کار می‌کنند، مورد استفاده قرار می‌گیرند. این پوشش‌ها سبب افزایش عمر کاری قطعات می‌شوند و افزایش دمای کاری موتور را مقدور می‌سازند. زیر کونیا پایدار شده با ایتریا (YSZ) که حاوی ۶ تا ۸ درصد وزنی ایتریا می‌باشد، به میزان زیادی به واسطه چقرمگی شکست نسبتاً مناسب و ضریب انبساط حرارتی بالا به عنوان ماده مورد استفاده در پوشش‌های سد حرارتی به کار می‌رود. برای اینکه پوشش‌های سد حرارتی خواص یکسان و عالی داشته باشد، نیاز است که پودر YSZ آگلومره بشود. جهت گرانوله کردن پودرها از اسپری درایر استفاده می‌شود [۳-۵].



مواد شیمیایی مورد استفاده در این پژوهش در جدول ۱ خلاصه شده است. نمک‌های زیرکونیم و ایتیریم از شرکت دانش‌بنیان آذین پودر تجهیز تهیه شد.

بررسی می‌شود. روند کلی فرایندهای انجام شده جهت سنتز پودر YSZ قابل پاشش حرارتی به صورت شکل ۱ می‌باشد.

۲- مواد و روش‌های آزمایش



شکل ۱- روند نمای سنتز پودر YSZ.

جدول ۱- مواد شیمیایی مورد استفاده در این تحقیق.

ردیف	نام ماده	فرمول شیمیایی	جرم مولکولی (g/mol)	شرکت سازنده
۱	زیرکونیم اکسی کلرید آب پوشیده شده	$ZrOCl_2 \cdot 8(H_2O)$	322.25	آذین پودر تجهیز
۲	ایتیریم نیترات آب پوشیده شده	$Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$	383.01	آذین پودر تجهیز
۳	آمونیم هیدروکسید	NH_4OH	35.04	الوند شیمی نصر
۴	چسب PVA	$(C_2H_4O)_x$	-	صنایع شیمیایی چسب و رزین بن



۲-۱-۱-۲-۱-۱-۲ - سنتز پودر YSZ

۲-۱-۱-۲-۱-۱-۲ - تشکیل رسوبات

اولین مرحله در سنتز پودر YSZ، تشکیل رسوبات از نمک‌های تشکیل‌دهنده پودر YSZ می‌باشد. بدین منظور جهت رسیدن به ترکیب شیمیایی $ZrO_2-8\%Y_2O_3$ ، نمک‌های زیرکسیم و ایتیریم بر اساس محاسبات استوکیومتری در آب مقطر حل می‌شود.

نمک‌های زیرکسیم و ایتیریم بعد از اضافه شدن به آب مقطر، بر روی استیرر در دمای محیط تا زمانی هم‌زده می‌شود تا در آب کاملاً حل شده و یک محلول بی‌رنگ شفاف تشکیل شود.

در مرحله بعد جهت تشکیل رسوبات به محلول حاوی نمک ایتیریم و زیرکسیم، به صورت قطره‌های آمونیوم هیدروکسید اضافه می‌شود تا رسوبات تشکیل شود (در این مرحله حدود ۱۰ cc اضافه شد). این رسوبات بر روی محلول و بر روی دیواره‌های ظرف تشکیل می‌شود. اضافه کردن آمونیوم هیدروکسید تا زمانی ادامه می‌یابد که مقدار رسوبات تشکیل شده تغییر نکند.

بعد از تشکیل رسوبات، رسوبات از ظرف جمع‌آوری شده و توسط آب مقطر شستشو داده شده و توسط ورق‌های صافی فیلتر می‌شود تا نمک‌های زیرکسیم و ایتیریم واکنش نداده شده از رسوبات جدا شود.

۲-۱-۱-۲-۲-۱-۲ - خشک کردن رسوبات

در این مرحله، محلول به مدت ۴ ساعت در دمای 100°C در اتمسفر هوا در آن حرارت داده شد تا آب محلول به آرامی تبخیر شود. در این حالت پودری سفید رنگ به عنوان پیش ماده به دست آمد.

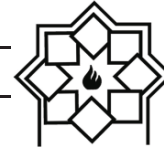
۲-۲-۲-۱-۲-۲-۱-۲ - گرانوله کردن

۲-۲-۲-۱-۲-۲-۱-۲ - آسیاب کاری

پودرهای YSZ سنتز شده، در مرحله خشک شدن به یکدیگر متصل شده و تشکیل توده‌های بزرگ‌تر دادند. لذا قبل از تهیه سوسپانسیون جهت اسپری درایر، پودرهای YSZ در آسیاب گلوله‌ای از جنس زیرکینیا با نسبت گلوله به پودر ۱۰ به ۱، به مدت ۲ ساعت آسیاب شد.

۲-۲-۲-۲-۲-۲-۲-۲ - اسپری درایر

در اسپری درایر، سوسپانسیون مورد نیاز برای گرانوله کردن پودرها، با مخلوط کردن پودر سرامیکی YSZ با آب و هم‌زدن به مدت ۲ ساعت تهیه شد. در ادامه پلی‌وینیل الکل (PVA) به عنوان چسب ابتدا در 90°C در آب مقطر حل شد و سپس به سوسپانسیون پودر اضافه شد. در دستگاه اسپری درایر، سوسپانسیون توسط سیستم پمپ با نرخ مشخصی وارد محفظه دستگاه شد. دستگاه شامل یک ذره‌پاش (اتمایزر) چرخشی است که سوسپانسیون را به صورت ذرات بسیار ریز به درون محفظه دستگاه تزریق می‌کند. ریز بودن قطرات سوسپانسیون، موجب افزایش سطح تماس مواد با عامل خشک‌کننده (هوای داغ) می‌شود. ذرات پس از قرار گرفتن در معرض گاز داغ، سریعاً خشک شده و در انتهای دستگاه اسپری درایر جمع می‌شوند. پارامترهای فرایند گرانوله‌کردن شامل درصد وزنی پودر نسبت به حلال (بار جامد)، درصد وزنی چسب، سرعت اسپیندل و نرخ تغذیه سوسپانسیون می‌باشد. همانطور که ذکر شد جهت به دست آوردن پارامترهای اسپری درایر، ابتدا چندین پارامتر در دستگاه مورد بررسی قرار گرفت. جدول ۲ پارامترهای مورد استفاده جهت بهینه‌سازی پارامترهای گرانول‌سازی را نشان می‌دهد.



جدول ۲- پارامترهای فرآیند گرانوله کردن

کد نمونه	درصد بار جامد (wt.%)	درصد چسب (wt.%)	سرعت اسپیندل (rpm)	نرخ تغذیه (it/hr(L))
G1-1	۴۰	۲	۸۰۰	۳
G1-2	۴۰	۲	۸۰۰	۱
G1-3	۲۰	۴	۸۰۰	۳
G1-4	۲۰	۴	۸۰۰	۱

۲-۲-۳- عملیات حرارتی

$15 \mu\text{m} + 140 - 11 \mu\text{m} + 125$ است در این پژوهش پودرهای گرانول شده در محدوده $37 \mu\text{m} + 125 -$ توسط الک‌های مش ۴۰۰ و ۱۲۵ دانه‌بندی شدند.

گرانول‌های به دست آمده در فرایند گرانوله کردن شامل تعداد زیادی ذرات YSZ می‌باشد که توسط چسب به یکدیگر چسبیده‌اند. این گرانول‌ها دارای استحکام کمی می‌باشند و حین تزریق به جت پلاسما از یکدیگر متلاشی می‌شوند و باعث افت راندمان پوشش‌دهی و کیفیت پوشش می‌شود. بنابراین جهت افزایش استحکام، این پودرها تحت عملیات حرارتی سینترینگ در دمای 1000°C به مدت ۲ ساعت قرار گرفتند.

۲-۵- آزمون جریان‌پذیری

برای اندازه‌گیری جریان‌پذیری طبق استاندارد ASTM B213-03، مقدار مشخصی از پودر به داخل یک قیف مخصوص به نام قیف جریان‌سنج ریخته شد و زمان جریان مقدار مشخص پودر از داخل قیف، ثبت می‌شود. زمان لازم برای عبور پودر وزن شده از میان روزنه کالیبره شده قیف استاندارد، جریان‌پذیری پودر (g/s) نامیده می‌شود.

۲-۳- مشخصه‌یابی پودر YSZ

روش‌های مشخصه‌یابی پودر YSZ به صورت جدول ۳ می‌باشد.

۳- نتایج و بحث

۲-۴- دانه‌بندی

۳-۱- تعیین دمای کلسیناسیون پودر

نمودار DTA-TGA رسوب حاصل از پیش‌ماده محلول در شکل ۳ نشان داده شده است.

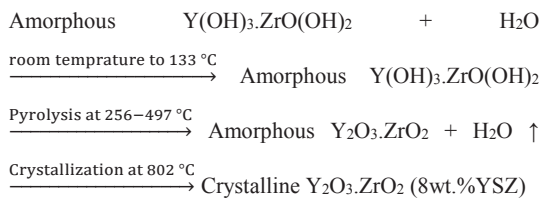
مبنای پژوهش حاضر دستیابی به پودر YSZ با مشخصات نزدیک به پودرهای تجاری PAC 2008P و Metco 204NS می‌باشد. با توجه به اینکه اندازه ذرات پودر PAC 2008P و Metco 204NS به ترتیب

جدول ۳- روش‌های مشخصه‌یابی پودر YSZ

روش تست	استفاده
(X Pert Pro MPD) XRD	مشخص کردن ساختار پودر YSZ
(TESCAN-MIRA3) FE- SEM	مشخص کردن مورفولوژی پودرها قبل و بعد از آگلموراسیون
آنالیز EDAX-EDS (TESCAN-MIRA3)	آنالیز عنصری پودری
آنالیز (Q600) DTA-TGA MIRA3	به دست آوردن دمای کلسیناسیون



مراحل رفتار تجزیه حرارتی YSZ سنتز شده را می‌توان به صورت زیر خلاصه کرد:



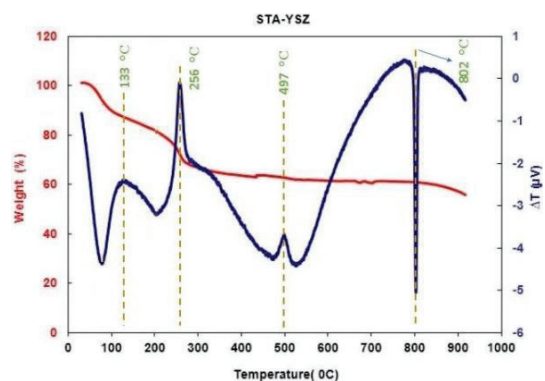
۳-۲- ترکیب فازی پودر YSZ

با در نظر گرفتن نتایج آنالیز حرارتی DTA-TGA محدوده دمایی کلسیناسیون رسوب حاصل از پیش‌ماده محلول زیرکینیم و ایتیریم در محدوده ۵۰۰ تا ۸۰۲°C تعیین شد. نتایج الگوهای پراش پرتو ایکس رسوب کلسینه شده در دماهای ۶۰۰، ۷۰۰ و ۸۰۲°C به مدت ۴ ساعت در شکل ۴ نشان داده شده است. همانطور که مشاهده می‌شود پودرها دارای ریزساختار فازی مونوکلینیک و تتراگونال می‌باشد.

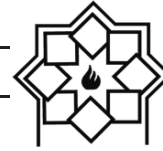
یکی از موارد چالشی در شناسایی فازها در پودر YSZ تطابق پیک‌های فاز تتراگونال و مکعبی بر روی یکدیگر می‌باشد از این‌رو جهت شناسایی و محاسبه درصد فازها آنالیز ریتولد انجام شد (به دلیل اینکه تفکیک فازهای مکعبی و تتراگونال امکان‌پذیر نمی‌باشد در شناسایی فازها از فاز تتراگونال استفاده شد). با استفاده از نتایج XRD، آنالیز ریتولد توسط نرم‌افزار MAUD و کارت‌های مرجع فازهای تتراگونال به شماره ۵۰۰۰۳۸، مکعبی به شماره ۲۱۰۵۶۸۱ و مونوکلینیک به شماره ۹۰۰۷۴۸۵ جهت تحلیل و بررسی دقیق‌تر صورت گرفت که برای دمای کلسیناسیون ۸۰۲°C درصد فاز تتراگونال ۹۲/۹۳، درصد فاز مونوکلینیک ۶/۶۳ و درصد فاز مکعبی ۰/۴۳ است. همچنین برای دمای کلسیناسیون ۷۰۰°C درصد فاز تتراگونال ۸۹/۹۱، درصد فاز مونوکلینیک ۳/۳۸ و

قبل از آنالیز حرارتی، رسوب به مدت یک ساعت در دمای ۱۰۰°C خشک شد. منحنی DTA با کاهش وزن در منحنی TGA در حدود دمای ۱۳۳°C یک پیک گرماگیر را نشان می‌دهد. این تغییر ناشی از آزاد شدن آب جذب شده توسط رسوب است. با افزایش دما، کاهش وزن ادامه دارد و دو قله گرماگیر در حدود دمای ۲۵۶°C و ۴۹۷°C را می‌توان در منحنی DTA مشاهده کرد. این دو قله را می‌توان به ترتیب به آزاد شدن آب ساختاری از ایتیریم نیترات آب پوشیده و زیرکینیم اکسی کلراید آب پوشیده شده نسبت داد.

منحنی TGA در شکل ۳ نشان می‌دهد که در دماهای بالاتر ۵۰۰°C هیچ‌گونه کاهش وزنی رخ نداده است. این شرایط نشان‌دهنده کامل شدن فرایند پیرولیز در دمای ۵۰۰°C می‌باشد. در حدود دمای ۸۰۲°C یک پیک گرمازا قوی در منحنی DTA وجود دارد که تقریباً هیچ کاهش وزنی در منحنی TGA وجود ندارد. این نشان‌دهنده انتقال بلوری شدن از ترکیب آمورف اکسیدی زیرکینیم و ایتیریم به فاز کریستالی YSZ است. بنابراین می‌توان نتیجه گرفت دمای کلسیناسیون در محدوده دمایی بین ۵۰۰ تا ۸۰۲°C می‌باشد [۱۲].



شکل ۲- منحنی آنالیز جرم‌سنجی حرارتی و آنالیز حرارتی افتراقی پیش‌ماده YSZ.



مونوکلینیک دمای کلسیناسیون 802°C دمای بهینه می‌باشد.

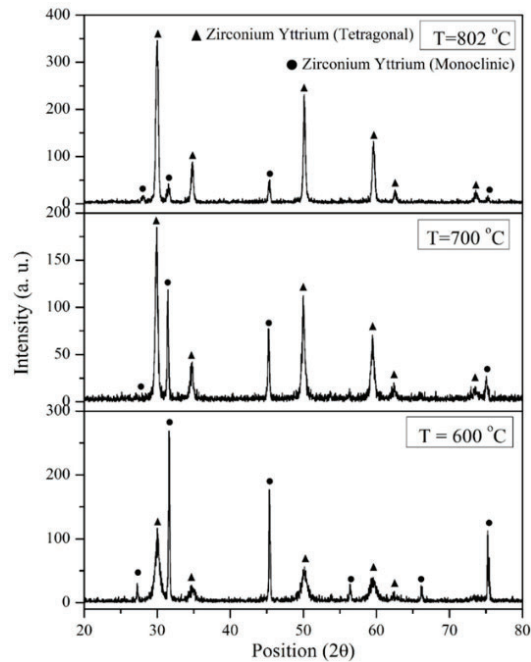
۳-۳- مورفولوژی و ترکیب شیمیایی پودر YSZ

شکل ۵- الف تصویر میکروسکوپی الکترونی روبشی از پودر YSZ را نشان می‌دهد. همانطور که در این تصویر مشاهده می‌شود مورفولوژی پودرها به صورت بی‌شکل و نامنظم می‌باشد و به دلیل عملیات حرارتی کلسیناسیون به یکدیگر چسبیده و به صورت کلوخه‌هایی با اندازه بیش‌تر از 100 میکرومتر تبدیل شده است. لذا جهت گرانوله کردن پودرها توسط آسیاب گلوله‌ای به صورت ذرات ریزتر تبدیل می‌شوند. شکل ۵- ب تصویر میکروسکوپی الکترونی از پودر سنتز شده بعد از فرایند آسیاب کاری را نشان می‌دهد.

شکل ۶ نتیجه آنالیز عنصری پودر YSZ را نشان می‌دهد. مقدار کربن نشان داده شده در آنالیز جزء خطای آزمایش محسوب می‌شود و در واقع کربن چسبی می‌باشد که پودر بر روی آن قرار گرفته است. همچنین به دلیل آنالیز EDS در محاسبه عناصر سبک از جمله اکسیژن دقت کافی را ندارد در این آنالیز کربن و اکسیژن حذف گردید. با فرض اینکه تمامی ایتیریم و زیرکینیم در ترکیب فوق به صورت اکسیدی می‌باشد درصد مولی ترکیب فوق به این صورت محاسبه می‌شود که در ترکیب $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ به ازای هر مول زیرکینیم دو مول ایتیریم وجود دارد. بنابراین درصد مولی ایتیریا (Y_2O_3) برابر است با:

$$\% \text{mol Y}_2\text{O}_3 = \frac{\frac{\% \text{at Yttrium}}{2}}{\frac{\% \text{at Yttrium}}{2} + \% \text{at Zirconium}} = \frac{\frac{14.29}{2}}{\frac{14.29}{2} + 85.71} = 7.69$$

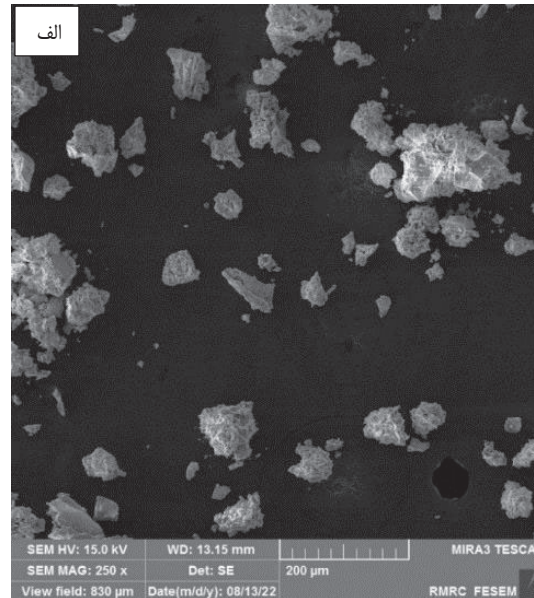
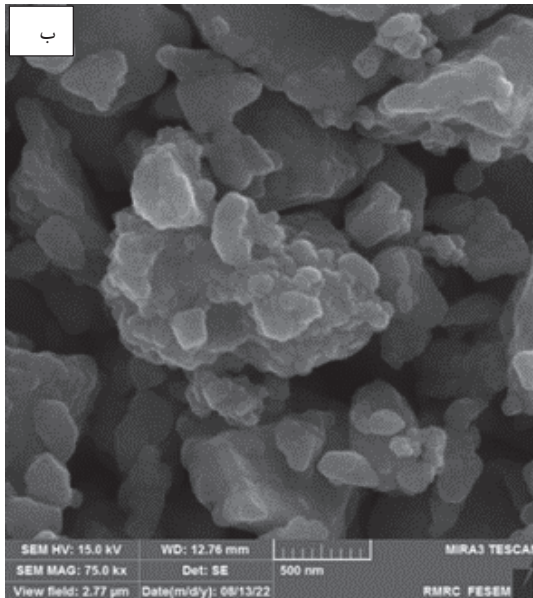
درصد فاز مکعبی 670 است. علاوه بر این برای دمای کلسیناسیون 600°C درصد فاز تتراگونال 74.28 ، درصد فاز مونوکلینیک 14.85 و درصد فاز مکعبی 10.86 می‌باشد. با توجه به ترکیب شیمیایی و فاز پودر تجاری Metco 204NSG فاز مونوکلینیک مجاز در این پودرها 10 درصد می‌باشد [۱۷].



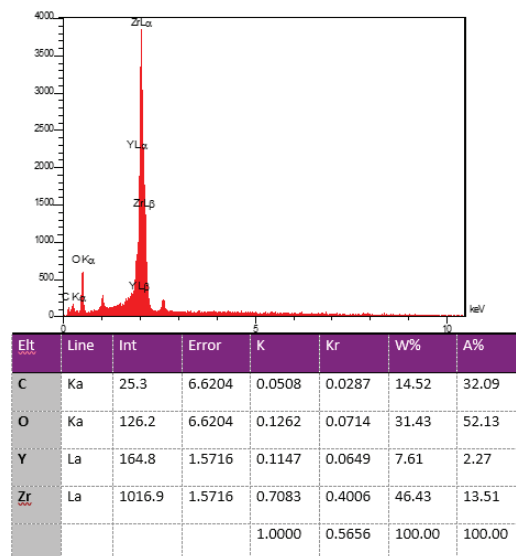
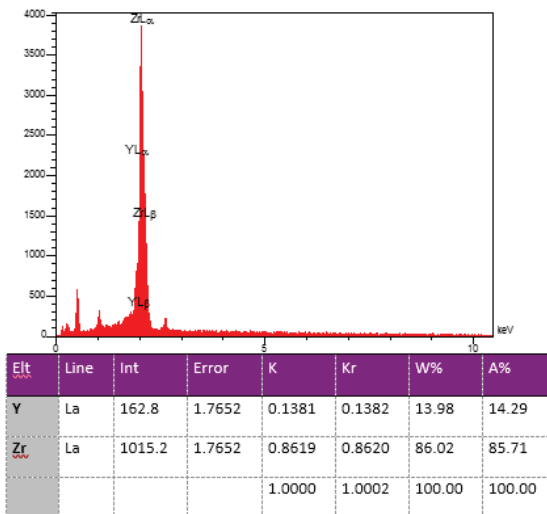
شکل ۳- الگوی پراش پرتو ایکس پیش‌ماده YSZ عملیات حرارتی شده در دماهای 802 ، 700 و 600 درجه سانتی‌گراد.

همانطور که در شکل ۴ مشاهده می‌شود با افزایش دمای کلسیناسیون از 600 تا 802°C به تدریج میزان تیزی^۱ پیکها بیشتر می‌شود و پیکها باریک‌تر می‌شوند که این نشان دهنده افزایش درصد فاز بلورینگی می‌باشد. بنابراین می‌توان نتیجه گرفت با در نظر گرفتن درصد فاز مکعبی، تتراگونال و

¹ Sharpness



شکل ۴- تصویر میکروسکوپی الکترونی روبشی از پودر YSZ (الف) قبل از آسیاب کاری (ب) بعد از آسیاب کاری.

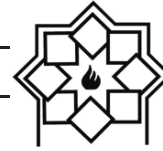


شکل ۵- نتایج آنالیز عنصری پودر YSZ.

بر هم می‌باشند، تشخیص این دو ساختار از هم بسیار دشوار می‌باشد. بنابراین نیاز به آزمون پایداری فاز در دمای بالا جهت تشخیص تشکیل فاز تتراگونال ضروری به نظر می‌رسد. بعد

۴-۳- پایداری فازی دمای بالا پودر YSZ

از آن جا که اکثر پیک‌های الگوی پراش پرتوی ایکس ساختار کریستالی مکعبی و تتراگونال پودر YSZ منطبق



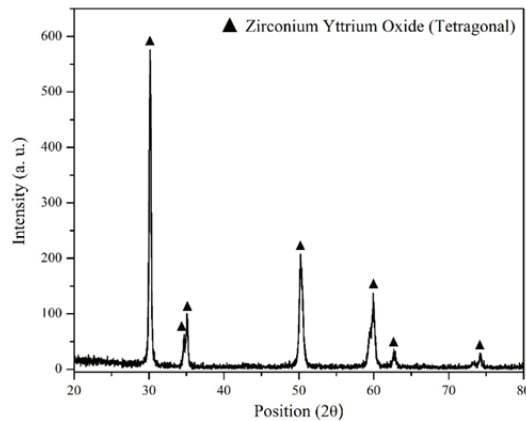
شامل دو قسمت می‌باشد. یک قسمت شامل مقدار پودر اضافه شده به سوسپانسیون نسبت به پودر گرانول شده می‌باشد. با اندازه‌گیری‌های انجام شده مشخص گردید که دستگاه حاضر دارای راندمان حدود ۷۰ درصد است. ۳۰ درصد تلفات پودر مربوط به ذراتی می‌شود که در ناحیه هوای گرم محفظه قرار نگرفته‌اند و به دیواره محفظه چسبیده‌اند. قسمت دوم راندمان گرانوله کردن مربوط به نسبت پودر گرانول شده با اندازه در محدوده ۳۷ تا ۱۲۵ میکرومتر به کل پودر گرانول شده می‌باشد. طبق اندازه‌گیری انجام شده راندمان گرانول‌های نمونه‌های G1-1 تا G1-4 به ترتیب دارای ۸۲/۱۶، ۷۶/۳۲، ۸۱/۳۷ و ۷۴/۷۷ درصد می‌باشد [۱۴].

مهم‌ترین عوامل مربوط به سنتز پودر در مورفولوژی و دانسیته پودرهای گرانوله شده، زمان آسیاب می‌باشد [۱۶]. در این تحقیق وقتی زمان آسیاب از ۲ به ۴ ساعت افزایش می‌یابد، نسبت پودر گرانوله شده با اندازه در محدوده ۳۷ تا ۱۲۵ میکرومتر به کل پودر گرانول شده با شرایط گرانوله کردن G1-1 از ۸۲/۱۶ تا ۷۳/۱۵ کاهش می‌یابد. بنابراین بیش از ۲ ساعت این پودرها آسیاب نشدن تا صرفه‌جویی انرژی شود.

۳-۶- عملیات حرارتی

یک عدد گرانول به دست آمده در فرایند گرانوله کردن شامل تعداد زیادی ذرات YSZ می‌باشد که توسط چسب به یکدیگر چسبیده‌اند. این گرانول‌ها دارای استحکام کمی می‌باشند و حین تزریق به جت پلاسما از یکدیگر متلاشی می‌شوند و باعث افت راندمان پوشش‌دهی و کیفیت پوشش می‌شود. بنابراین جهت افزایش استحکام، این پودرها تحت عملیات حرارتی سینترینگ در دمای 1000°C به مدت ۲ ساعت قرار گرفتند.

از انجام آزمون پایداری فاز در دمای 1150°C و به مدت ۲۴ ساعت روی نمونه بهینه (دمای کلسینه 802°C) پیک‌های مشخصه فاز مونوکلینیک در الگوی پراش پرتوی ایکس ظاهر نشدند (شکل ۷) که نشان‌دهنده شکل‌گیری موفقیت‌آمیز فاز تتراگونال است [۱۳].



شکل ۶- الگوی پراش پرتو ایکس پودر YSZ عملیات حرارتی شده در دمای 1000°C بعد از فرایند گرانوله کردن

۳-۵- تعیین پارامترهای گرانوله کردن پودر YSZ

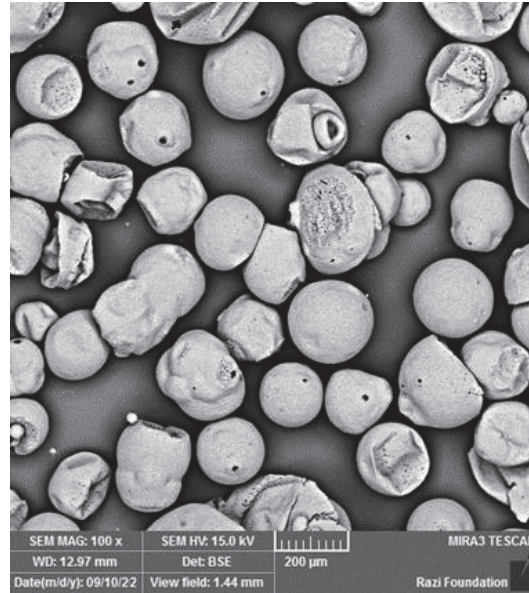
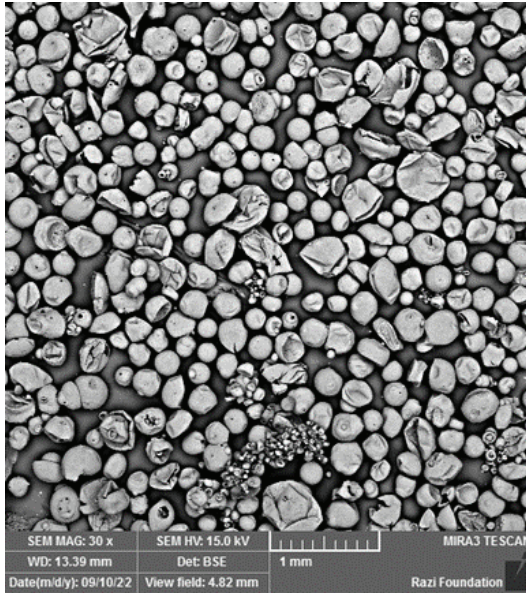
شکل ۸ تا شکل ۱۱ تصاویر میکروسکوپی الکترونی از پودرهای آگلومره شده با پارامترهای G1-1 تا G1-4 را نشان می‌دهد. به طور کلی گردش هوای درون محفظه اسپری درایر و نیروی کشش سطحی آب به کمک چسب موجود در سوسپانسیون، ذرات را به صورت کروی یا شبه کروی گرانوله می‌کند. همانطور که در این شکل‌ها مشاهده می‌شود ذرات پودری گرانول شده توسط پارامتر G1-1 اکثراً دارای مورفولوژی کروی می‌باشد و دارای کیفیت بهتری نسبت به سه دسته پارامتر دیگر است.

در کنار فاکتور مورفولوژی، راندمان اسپری درایر یکی دیگر از پارامترهای گرانوله کردن می‌باشد. راندمان اسپری درایر

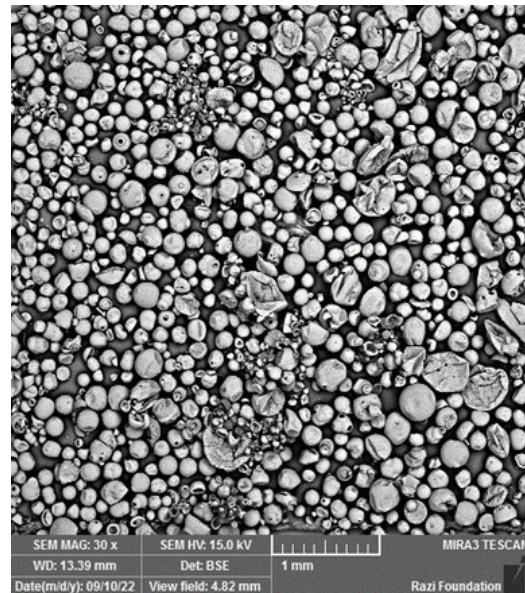
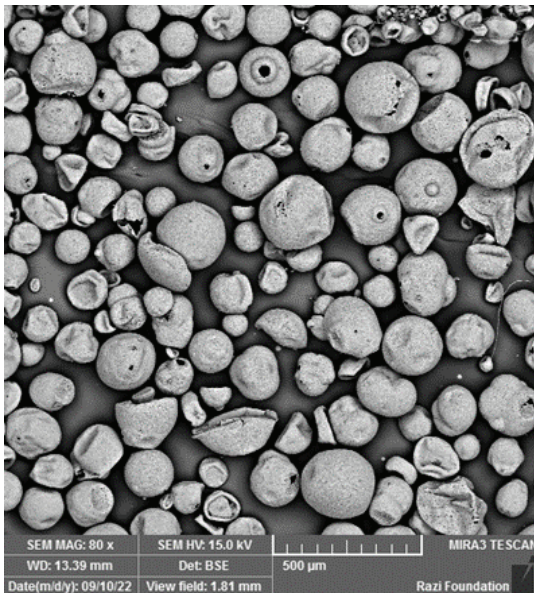


تخلخل‌های بسیار ریز داخل ذره آگلومره شده است که در واقع ناشی از تبخیر چسب مورد استفاده در فرایند گرانول شده می‌باشد.

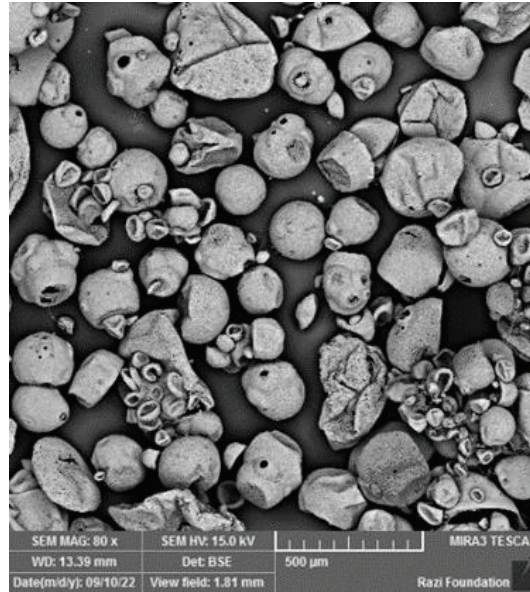
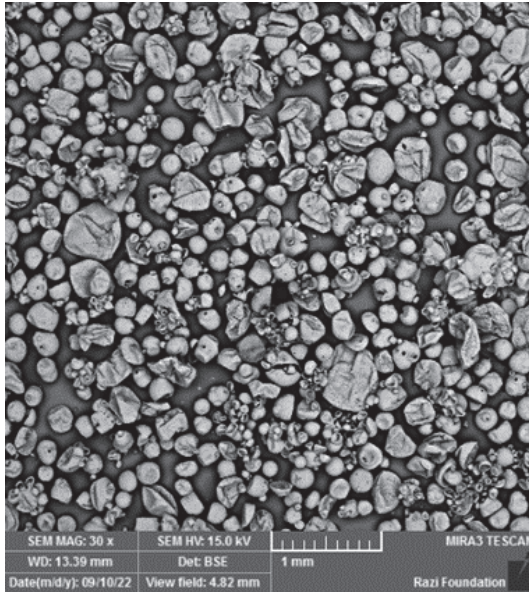
شکل ۱۳ تصویر میکروسکوپی الکترونی پودرهای گرانول شده بعد از عملیات حرارتی را نشان می‌دهد. یک واحد گرانول پودر YSZ در بزرگنمایی بالا نشان‌دهنده توزیع یکنواخت



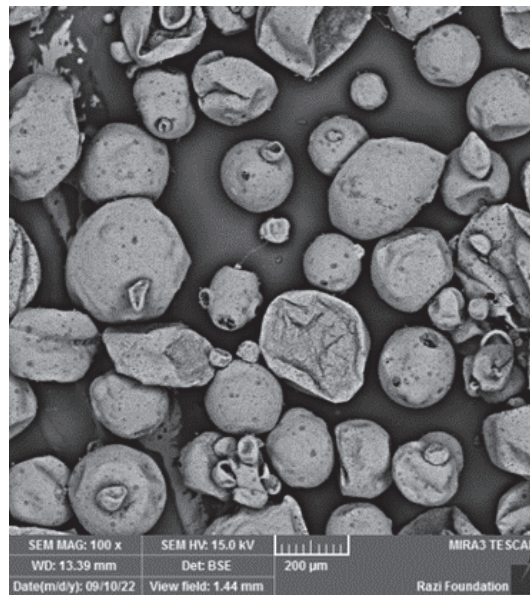
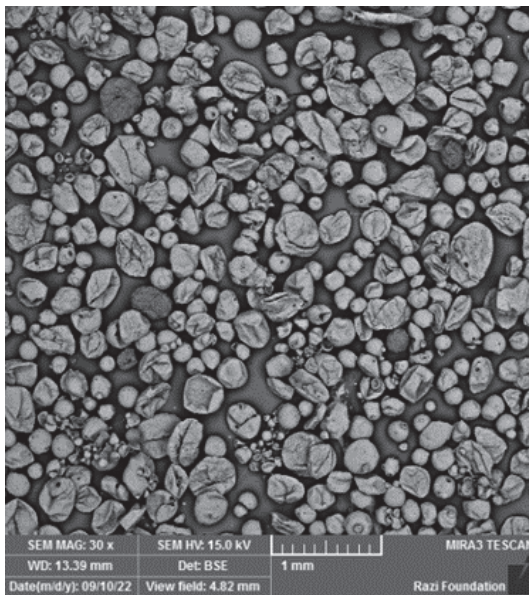
شکل ۷- تصویر میکروسکوپی الکترونی روبشی از پودر YSZ گرانوله شده توسط پارامتر G1-1 در دو بزرگنمایی متفاوت.



شکل ۸- تصویر میکروسکوپی الکترونی روبشی از پودر YSZ گرانوله شده توسط پارامتر G1-2 در دو بزرگنمایی متفاوت.



شکل ۹- تصویر میکروسکوپی الکترونی روبشی از پودر YSZ گرانوله شده توسط پارامتر G1-3 در دو بزرگنمایی متفاوت.

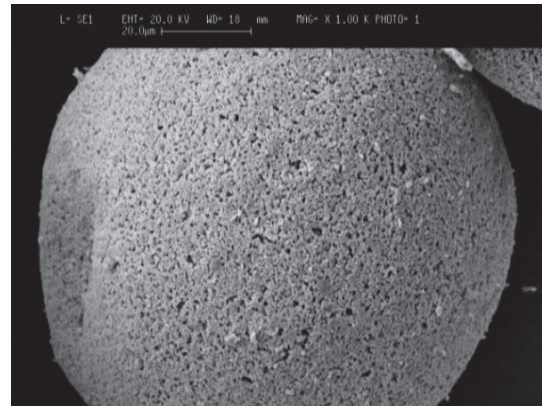
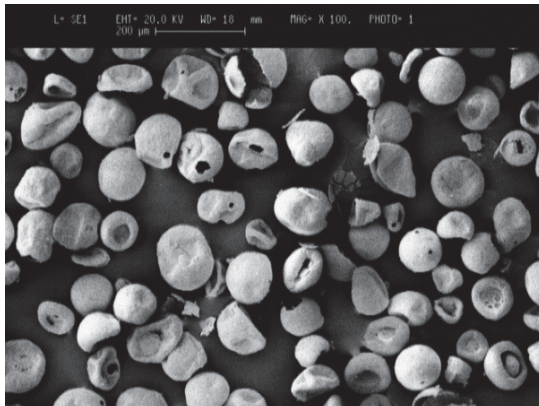


شکل ۱۰- تصویر میکروسکوپی الکترونی روبشی از پودر YSZ گرانوله شده توسط پارامتر G1-4 در دو بزرگنمایی متفاوت.

۳-۷- جریان پذیری پودر

مقدار نزدیک پودرهای تجاری Metco 204NSG (g/s) ۰/۴۱ می‌باشد و نشان از صحت فرایند گرانوله کردن می‌باشد.

جریان‌پذیری گرانول‌ها مطابق با استاندارد ASTM B213-03 برابر ۰/۵۲ g/s به دست آمد که این



شکل ۱۱- تصویر میکروسکوپی الکترونی روبشی از پودر YSZ آگلومره شده توسط پارامتر G1-1 بعد از عملیات حرارتی در دو بزرگنمایی متفاوت.

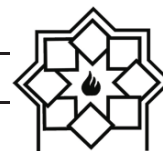
Metco 204NSG می‌باشد.

مراجع

- [1]. G.S. Brady, H.R. Clauser, J.A. Vaccari, "Materials Their Properties and Uses", Materials Handbook, 5th edition, McGraw-Hill, 2000.
- [2]. S. Bose, "High Temperature Coatings", Elsevier Science & Technology Books, Connecticut, USA, 2007.
- [3]. L. Latka, "Thermal Barrier Coatings Manufactured by Suspension Plasma Spraying: A Review", Adv. Mater. Sci, 2018, 18 (3) 95-117.
- [4]. X. Zhang, Z. Deng, H. Li, et al, "Al₂O₃ - modified PS-PVD 7YSZ thermal barrier coatings for advanced gas-turbine engines". Npj Mater. Degrad. 2020, 22 (4) 31.
- [5]. D.R. Clarke, M. Oechsner, N.P. Padture, "Thermal-barrier coatings for more efficient gas-turbine engines", MRS Bull, 2012, 37(10) 891-898.
- [6]. K.I. Contreras, A. Heiras-Trevizo, and et al., "Aerosol-assisted CVD method for the synthesis of solid particles of t-YSZ-Fe₃O₄", 2023, 10 (2) 101973.
- [7]. T. Bobzin, T. Zhao, L. Schlaefel, T. Warda, "Preparation and characterization

۴- نتیجه گیری

مزیت روش هم‌رسوبی ارزان بودن و وقت‌گیر نبودن آن است. نتایج پراش سنج پرتوی ایکس نشان داد نمونه‌های کلسینه شده در دمای ۸۰۲°C دارای درصد فاز تتراگونال ۹۲/۹۳ می‌باشد و بنابراین دمای بهینه کلسیناسیون ۸۰۲°C می‌باشد. به دلیل کلسیناسیون پودرهای YSZ به یکدیگر چسبیده و به صورت کلوخه‌هایی با اندازه بیش‌تر از ۱۰۰ میکرومتر تبدیل شده است و برای همین قبل از گرانوله کردن پودرها توسط آسیاب گلوله‌ای به صورت ذرات ریزتر تبدیل می‌شوند. برای اینکه پودرهایی که با اسپری درایر آگلومره شده‌اند، قابلیت پاشش حرارتی بهتری داشته باشد، باید رنجی در حدود ۳۷ میکرومتر تا ۱۲۵ میکرومتر داشته باشد و طبق بررسی‌ها مشخص شد زمانی که بار ورودی اسپری درایر ۴۰ درصد پودر YSZ، ۲ درصد چسب PVA و با نرخ تغذیه ۳ لیتر بر ساعت بود، بیش‌ترین راندمان را (۸۲/۱۶ درصد) در محدوده ذکر شده را دارد. جریان‌پذیری گرانول‌ها مطابق با استاندارد ASTM B213-03 برابر ۰/۵۲ g/s به دست آمد که این مقدار نزدیک پودرهای تجاری



- [16]. Mohammad Reza Loghman Estarkia and et al., "Preparation of nanostructured YSZ granules by the spray drying method", *Ceramics International*, Ceramics International, 2014, 40(2), 3721-3729.
- [17]. https://www.oerlikon.com/ecoma/files/DSM-0242.5_8YO_ZrO_HOSP.pdf?download=true
- [8]. W. Yanqin, Y. Lunxiang, and et al., "Sonochemical Synthesis of Layered and Hexagonal Yttrium-Zirconium Oxides", *Chem. Mater*, 2001, 13(6) 1248-1251.
- [9]. V. Shevchenko, E. Dudnik, K. Ruban, and et al., "Hydrothermal synthesis of nanocrystalline powders in the ZrO_2 - Y_2O_3 - CeO_2 system", *Nanostructured Materials*, 2007, 46(15)18-24.
- [10]. E. Courtin, P. Boy, E. Rouhet, L. Bianchi, and et al., "Optimized Sol-Gel Routes to Synthesize Yttria-Stabilized Zirconia Thin Films as Solid Electrolytes for Solid Oxide Fuel Cells", *Chem. Mater.* 2012, 23(9) 4540-4548.
- [11]. J. Hong Kim, J. Kook Lee, K. Hong Hwang, "Effect of Drying Method on the Synthesis of Yttria-Stabilized Zirconia Powders by Co-Precipitation", *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 2016, 16 (1) 11457-11459.
- [12]. H. Chen, Y. Gao, and et al., "Coprecipitation synthesis and thermal conductivity of $La_2Zr_2O_7$ ", *Journal of Alloys and Compounds*: 2009(14) 480, 843-848.
- [13]. J. Krogstad, S. Krämer, D. Lipkin, A. Curtis, and et al., "Phase Stability of t'-Zirconia-Based Thermal Barrier Coatings: Mechanistic Insights", *Journal of the American Ceramic Society*", 2011, 94 (5) S168-S177.
- [14]. C. Marcilly, P. Courty, and B. Delmon, "Spray drying of nanometric SYSZ powders to obtain plasma sprayable nanostructured granules", *Ceramics International*, 2013, 39(8) 9447-9457.
- [15]. S.T. Arunaa and et al., "Properties of plasma sprayed yttria stabilized zirconia thermal barrier coating prepared from coprecipitation synthesized powder", *Ceramics International*, 2014, 40(7), 11157-11162.

Production of YSZ Powder Using the co-Precipitation Method for Thermal Spraying

Mohammad Ahmadi Daryakani^{1*}, Reza Ghasemi², Ahmad Ahmadi Daryakani³, Mohammad Reza Rahimipour²

¹ Faculty of Chemical and Materials Engineering, Shahrood University of Technology, Shahrood, Iran

² Materials and Energy Research Center

³ Division of Nanotechnology, Faculty of Engineering, University of Guilan, Rasht, Iran

* dariakenari@gmail.com

Abstract: In this research, the production process of YSZ powder for thermal spraying by co-precipitation method is presented, which is divided into two main stages. In the first stage, YSZ material is obtained through a series of processes, including preparing a soluble precursor from the salts that make up the YSZ powder based on stoichiometric ratios, hydrolyzing the precursor, filtering the precipitates, drying the precipitates, and calcining them. After various tests and confirmation of the chemical composition, phase composition, and purity of the synthesized YSZ powder, the first stage is completed. In the second stage, the produced powders undergo the granulation process to increase their flowability and thermal sprayability. Following the completion of the second synthetic stage, YSZ powder is ready for use in thermal barrier coatings. The synthesized powder closely resembles the highly regarded Metco 204NS-G powder, known for its superior performance and final coating structure

Keywords: YSZ powder, Co-Precipitation method, Granulation.