

فرآیندهای نوین در مهندسی مواد

ma.iaumajlesi.ac.ir

بررسی خواص رئولوژی و پایداری سوسپانسیون‌های آبی حاوی نانو ذرات سرامیکی YSZ

رضا پورشه‌سواری^۱، امیرحسین یقطین^{۲*}، نوید حسین‌آبادی^۲

۱- دانشجوی دکتری مهندسی مواد، گروه مهندسی متالورژی و مواد، دانشکده مهندسی ۲، دانشگاه آزاد اسلامی واحد شیراز، شیراز، ایران.
۲- استادیار گروه مهندسی متالورژی و مواد، دانشکده مهندسی ۲، دانشگاه آزاد اسلامی واحد شیراز، شیراز، ایران.

Amirhossein.Yaghtin@iau.ac.ir*

مقاله پژوهشی

چکیده

بکارگیری نانو سرامیک YSZ در حالت معلق در فاز مایع به‌عنوان ماده اولیه در فرایند پوشش دهی پلاسمایی منجر به ایجاد پوشش‌های سپر حرارتی با مقاومت بالاتر در برابر اکسیداسیون در دماهای بالا می‌گردد. کلید این موضوع دست‌یابی به سوسپانسیون آبی پایدار حاوی این نانو ذرات سرامیکی می‌باشد. در این تحقیق خواص رئولوژی و پایداری نانو ذرات YSZ در محیط آبی مورد بررسی قرار گرفته است. نوع جداکننده‌های اضافه شونده به سوسپانسیون و خواص شیمیایی محیط آبی به‌عنوان فاکتورهای تأثیرگذار در مبحث پایداری سوسپانسیون حاوی ۳۰ درصد وزنی جامد مورد مطالعه قرار گرفت. جهت مشخصه‌یابی خواص، آزمون‌های ویسکوزیته، پتانسیل زتا، فاکتور NTU و TSI و نرخ رسوب‌گذاری انجام گردید و نیز خواص ماندگاری سوسپانسیون‌های مختلف با گذشت زمان بررسی شد. نتایج نشان داد که استفاده از جداکننده آلفا تریپنول با غلظت ۰/۱ درصد وزنی در محیط آبی با pH برابر با ۲/۵ منجر به ایجاد سوسپانسیون بهینه با ویسکوزیته ۱/۵ cp، پتانسیل زتا ۵۶ mV، فاکتور NTU و TSI به ترتیب برابر با ۳۶۸۰ و ۳/۹ شده است. بررسی ریزساختاری پوشش سپر حرارتی ایجاد شده ناشی از پاشش پلاسمایی سوسپانسیون بهینه نشانگر ایجاد ساختار ستونی بوده که خصوصیات پایداری و مقاومت بالاتر در برابر اکسیداسیون را در این نوع پوشش‌ها به همراه خواهد داشت.

اطلاعات مقاله

دریافت: ۱۴۰۱/۰۳/۲۵

پذیرش: ۱۴۰۱/۰۵/۲۵

کلید واژگان:

سوسپانسیون
نانو ذرات سرامیکی YSZ
پایداری
پوشش سپر حرارتی

Investigation of Rheological Properties and Stability of Aqueous Suspensions Containing YSZ Ceramic Nanoparticles

Reza Pourshahsavari¹, Amirhossein Yaghtin^{2*}, Navid Hosseinabadi²

۱- PhD Student, Department of Materials Engineering and Metallurgy, Faculty of Engineering, Shiraz Branch, Islamic Azad University, P.O. Box ۷۴۷۳۱-۷۱۹۸۷, Shiraz, Iran.

۲- Assistant Professor, Department of Materials Engineering and Metallurgy, Faculty of Engineering, Shiraz Branch, Islamic Azad University, P.O. Box ۷۴۷۳۱-۷۱۹۸۷, Shiraz, Iran.

* Amirhossein.Yaghtin@iau.ac.ir

Article Information

Original Research Paper

Dor:

۲۰.۱۰۰۱.۱.۲۴۲۳۳۲۲۶.۱۴۰۲.۱۷.۲.۱.۷

Abstract

Application of YSZ nanoceramic in liquid phase suspension as raw material in plasma coating process leads to thermal barrier coatings with more desirable properties. The key is to achieve a stable aqueous suspension containing these ceramic nanoparticles. In this research, the rheological properties and stability of YSZ nanoparticles in

برای ارجاع به این مقاله از عبارت ذیل استفاده نمایید:

Please cite this article using:

Reza Pourshahsavari, Amirhossein Yaghtin, Navid Hosseinabadi, Investigation of Rheological Properties and Stability of Aqueous Suspensions Containing YSZ Ceramic Nanoparticles, New Process in Material Engineering, ۲۰۲۳, ۱۷(۲), ۱-۱۴.

Keywords:

Suspension

Ceramic Nanoparticle YSZ

Stability

Thermal Barrier Coating

۱- مقدمه

پوشش‌های سیر حرارتی امروزه به‌طور گسترده‌ای در توربین‌های گازی به کار برده می‌شوند. به‌کارگیری این پوشش‌ها به همراه تجهیزات پیشرفته خنک کاری به توربین‌های گازی این اجازه را می‌دهد تا به دماهای کاری بالاتری نسبت به دمای ذوب زیر لایه فلزی برسند [۱]. همواره تمایل به بالا بردن راندمان توربین‌های گازی با افزایش دمای گازهای ورودی به آن وجود دارد. در نتیجه راهکارهای پیشرفته‌ای از قبیل انتخاب مواد، تکنولوژی‌های پوشش دهی و طراحی پوشش‌های خاص بسیار مورد توجه قرار گرفته است تا به کمک آن‌ها بتوان پوشش‌های سیر حرارتی جدیدی را با خواص حرارتی مطلوب و طول عمر بیشتر تولید کرد.

معروف‌ترین ماده سرامیکی که در پوشش‌های سیر حرارتی مورد استفاده قرار می‌گیرد اکسید زیرکونیوم پایدار شده با اکسید ایتریوم^۱ (YSZ) می‌باشد. این ترکیب دارای ۹۲ درصد وزنی اکسید زیرکونیوم و ۸ درصد وزنی اکسید ایتریوم بوده و تا دمای ۱۲۰۰ درجه سانتی‌گراد پایداری حرارتی مناسبی نشان می‌دهد اما در دماهای بالاتر از دمای اشاره شده این ماده پایدار نمی‌باشد [۵-۱]. لذا امروزه محققین به فکر جایگزینی این ماده در پوشش‌های سیر حرارتی افتاده‌اند [۱۲-۳]. از طرفی به‌کارگیری YSZ زیر میکرون و نانوذره می‌تواند پایداری حرارتی پوشش را افزایش دهد اما مشکل اساسی این است که امکان پوشش دهی مواد نانو ساختار با استفاده از روش‌های متداول پوشش دهی (پاشش پلاسما در هوا)^۲ (APS) با استفاده از مواد اولیه جامد، امکان‌پذیر نیست [۱۳]. در یک دهه گذشته تحقیقات زیادی جهت برطرف کردن این مشکل انجام شده است. کلید اصلی تمامی این تحقیقات دستیابی به سوسپانسیونی پایدار حاوی ذرات سرامیکی YSZ در حلال مایع می‌باشد [۲۷-۱۴]. در این حالت از همان پودر YSZ منتها در حالت زیر میکرون و نانوذره به‌صورت معلق در حلال مایع استفاده می‌شود. عمده مباحث و موضوعات در این حالت پایداری پودر سرامیکی در محیط مایع می‌باشد. پایداری پودر سرامیکی

YSZ زیر میکرون و نانوذره در محیط مایع حاوی حلال آلی (الکل) به دلیل شرایط راحت‌تر پایداری سرامیک در محیط آلی مورد علاقه محققین بوده و تحقیقات زیادی در این رابطه انجام شده است [۲۱-۱۳] اما جایگزینی حلال آلی با آب و پایداری ذرات در محیط آبی به دلیل عدم تمایل این پودر برای حل شدن در آب و ته‌نشین شدن، مشکل‌تر می‌باشد [۲۰]. از طرفی جایگزینی الکل با آب از نظر صنعتی بسیار مورد توجه و علاقه بوده و منجر به تولید حلالی با ایمنی بالاتر، مشکلات زیست‌محیطی کمتر و هزینه‌های پایین‌تر می‌گردد [۱۹ و ۲۱]. پارامترهای متعددی در پایداری ذرات سرامیکی در محیط آبی تأثیرگذار می‌باشند که از جمله مهم‌ترین این موارد می‌توان به درصد وزنی ذرات جامد سرامیکی و استفاده از مواد جداکننده^۳ در محیط مایع و نیز تغییر خواص شیمیایی محیط اشاره کرد. از مورد توجه‌ترین کاربردهای تولید سوسپانسیون آبی حاوی نانو ذرات سرامیکی YSZ، استفاده از آن به‌عنوان مواد اولیه جهت تزریق به دستگاه پاشش پلاسما می‌باشد که اصطلاحاً به روش پاشش پلاسما سوسپانسیونی^۴ (SPS) شناخته می‌شود. در این فرایند امکان پاشش ذرات با ابعاد زیر میکرون و نانو فراهم شده که منجر به ایجاد پوشش‌هایی با خواص فیزیکی و شیمیایی مطلوب‌تر می‌گردد. عملیات کلیدی در این فرایند معلق سازی ذرات سرامیکی در مایع بوده و دستگاه تغذیه‌کننده سوسپانسیون به تفنگ دستگاه پاشش نقش مهمی در موفقیت این روش در تولید پوشش‌های جدید سیر حرارتی را بر عهده دارد.

با توجه به مطالعات صورت گرفته یکی از اولین گزارش‌های تحقیقاتی منتشر شده مربوط به پایداری سوسپانسیون YSZ و استفاده از آن به‌عنوان ماده اولیه در دستگاه پاشش پلاسما سوسپانسیونی، مربوط به والدبرگ و همکاران می‌باشد [۲۸]. در این تحقیق نقش دو عامل میزان ذرات جامد پودر سرامیکی YSZ در سوسپانسیون و دیگر نوع و غلظت جداکننده‌های مورد استفاده مورد بررسی قرار گرفت. تحقیقات نشان داد که هر قدر میزان بار جامد افزایش پیدا کند، میزان وسیکوزیته سوسپانسیون افزایش یافته و این

موضوع بر نرخ پوشش دهی ذرات در فرایند پاشش پلاسمای سوسپانسیونی مؤثر خواهد بود. از طرفی با توجه به نوع جداکننده‌های اضافه شونده به سوسپانسیون، غلظت این مواد نیز دارای حد بهینه‌ای از اثرگذاری بر ویسکوزیته بوده و چنین نیست که با افزایش غلظت جداکننده همواره ویسکوزیته کاهش یابد. همین گروه در تحقیقی دیگر به بررسی اثر جداکننده‌های متفاوت‌تری بر پایداری سوسپانسیون پرداختند [۲۹]. نتایج این گزارش نشان داد که دو نوع جداکننده PEI و PBTCA نتایج بهتری بر پایداری سوسپانسیون سرامیکی دارند.

چنانچه اشاره شد هرچه میزان ذرات جامد (پودر YSZ) در سوسپانسیون بیشتر شود، تمایل به رسوب ذرات در مخلوط بیشتر شده و پایداری کاهش می‌یابد؛ بنابراین در نگاه نخست به نظر می‌رسد که با انتخاب یک میزان ذرات جامد پایین (معمولاً زیر ۲۰ درصد وزنی) می‌توان سوسپانسیونی با پایداری بالا داشت؛ اما نکته قابل تأمل این است که چنانچه بخواهیم سوسپانسیون YSZ را به‌عنوان ماده اولیه در فرایند پاشش پلاسمایی بکار ببریم، یکی از پارامترهای بسیار تأثیرگذار، نرخ پوشش دهی می‌باشد که به شدت به میزان ذرات جامد موجود در سوسپانسیون وابسته است. لذا باید تا جایی که امکان دارد میزان ذرات جامد (هدف‌گذاری در حال حاضر رسیدن به بالای ۳۰ درصد وزنی جامد) را در سوسپانسیون بالا برد. از این رو تحقیقات دانشمندان امروزه بر پایدارسازی سوسپانسیون YSZ با میزان جامد بالا متمرکز بوده [۳۰-۳۳] و لزوم مطالعه در زمینه پایدارسازی سوسپانسیون‌های غلیظ سرامیکی به‌خصوص در محیط‌های آبی بسیار حائز اهمیت می‌باشد.

در تحقیق حاضر خواص رئولوژی و پایداری سوسپانسیون‌های آبی حاوی ۳۰ درصد وزنی نانو ذرات سرامیکی YSZ مورد بررسی قرار گرفت. آزمون‌های ویسکوزیته، پتانسیل زتا، تیرگی و نرخ رسوب‌گذاری جهت مشخصه یابی خواص سوسپانسیون مورد استفاده قرار گرفتند. همچنین خواص ماندگاری سوسپانسیون‌ها با گذشت زمان مطالعه شد. اهمیت این موضوع در بحث استفاده از محیط

مایع در پاشش پلاسمایی و ایجاد پوشش‌های سپر حرارتی نوین مطرح است. سوسپانسیون بهینه تولیدی به‌عنوان ماده اولیه جهت تزریق به دستگاه پاشش حرارتی انتخاب شده و ریزساختار پوشش حاصله مورد بررسی قرار گرفت. فرایند پاشش پلاسمایی سوسپانسیونی به کمک دستگاه پاشش پلاسمای با تفنگ محوری انجام گردیده که از مدرن‌ترین تجهیزات پاشش حرارتی حال حاضر دنیا می‌باشد. لازم به اشاره است که پایدارسازی ذرات سرامیکی با ابعاد نانو در محیط آبی و پاشش سوسپانسیون بهینه توسط دستگاه پاشش پلاسمایی بسیار حائز اهمیت بوده و به‌عنوان تحقیقی بدیع در حوزه پوشش‌های دمای بالا شناخته می‌شود.

۲- مواد و روش تحقیق

۲-۱- مواد اولیه و ساخت سوسپانسیون

پودر سرامیکی نانو ذرات YSZ با اندازه دانه کوچک‌تر از ۱۰۰ نانومتر از شرکت American Elements به‌عنوان ماده اصلی در ساخت سوسپانسیون، تهیه شد. از آب مقطر به‌عنوان حلال در ساخت سوسپانسیون‌ها استفاده شد. همچنین سه نوع مختلف جداکننده جهت بررسی تأثیر آن‌ها در پایداری سوسپانسیون‌ها در این تحقیق مورد استفاده قرار گرفت که به شرح زیر می‌باشد:

الف) محلول پلی اتیلن امین

(PEI, Sigma Aldrich, St. Louis, MO, USA)

ب) فسفانویوتان ۱،۲،۴ تری کربوکسیلیک اسید

(PBTCA, TCI America, Portland, OR, USA)

پ) آلفا ترپینول ۹۶٪

(α -Terpineol, Thermo Fisher Scientific Chemicals Inc. Tewksbury, MA, USA)

که در ادامه به اختصار PEI، PBTCA و Terpineol نامیده می‌شوند. لازم به توضیح است که انتخاب نوع و غلظت جداکننده‌ها بر اساس مطالعات و تحقیقات قبلی مرتبط با جداکننده‌های مؤثر بر پایداری سرامیک YSZ بوده است [۳۲].

جهت تولید سوسپانسیون، مخلوط نانو ذرات سرامیکی YSZ در حلال آب مقطر با نسبت بار جامد (وزن ذرات YSZ به وزن کل دوغاب) ۳۰ درصد وزنی تهیه گردید. پودر YSZ

گرفتند. مقدار فاکتور NTU برای هر سوسپانسیون در مدت‌زمان‌های مشخص محاسبه شد. دستگاه پایش تیرگی Turbiscan Lab Expert (Formulation S.A., France) جهت اندازه‌گیری پایداری سوسپانسیون‌ها و محاسبه نرخ رسوب‌گذاری در آن‌ها مورد استفاده قرار گرفت. تمامی اندازه‌گیری‌ها در دمای محیط انجام شد و مشابه موارد قبل نمونه‌ها رقیق‌سازی شده و با افزودن اسید یا باز، تنظیم pH شدند.

۲-۳- پوشش دهی سوسپانسیون و مشخصه یابی

پوشش دهی نمونه‌ها به روش پاشش پلاسمای سوسپانسیونی و در شرکت Mettech کانادا انجام گردید. این شرکت به‌عنوان یکی از شرکت‌های کلیدی در توسعه تکنولوژی فرایند پاشش حرارتی شناخته می‌شود. دلیل این موضوع پیشگام بودن این شرکت در ساخت دستگاه پاشش پلاسمای با استفاده از مواد اولیه حالت مایع می‌باشد. همچنین نوع خاصی از تفنگ پاشش حرارتی که به تفنگ محوری (Axial III) شناخته می‌شود، در انحصار این شرکت می‌باشد. در این حالت تغذیه مواد اولیه از داخل و درون تفنگ بوده و هم‌زمان با ورود گازهای واکنشی و حامل به درون تفنگ پاشش، مواد اولیه نیز به درون محور تفنگ وارد می‌گردد.

زیرلایه مورد استفاده جهت پوشش دهی از جنس سوپرآلیاژ پایه نیکل (اینکونل ۷۱۸) بوده که به شکل مربع با ابعاد ۱۵ در ۱۵ میلی‌متر و با ضخامت ۲ میلی‌متر انتخاب شد. جهت پوشش دهی، ابتدا سطح زیر لایه توسط پاشش ذرات آلومینا مورد سندبلاست قرار گرفت تا سطح زیرلایه از زبری لازم جهت چسبیدن پوشش به سطح برخوردار شود. پوشش میانی توسط پودر CoNiCrAlY (CO-۲۱۰-۲۴, Praxair) Surface Technologies, Indianapolis, IN ۴۶۲۲۲, (USA) و به روش پاشش پلاسمای هوایی (APS) بر سطح زیرلایه اعمال شد.

در مرحله بعد پوشش سرامیکی نانو ذرات YSZ بر روی پوشش میانی اعمال گردید. از آنجایی که سوسپانسیون حاوی ذرات نانو سرامیکی YSZ در محیط آبی می‌باشد، لذا مخزن تغذیه‌کننده مورد استفاده در دستگاه پاشش پلاسمایی

درون آب مقطر ریخته و بر روی هم زن به مدت ۲۴ ساعت هم زده شد. همچنین در مواردی که اثر جداکننده مورد بررسی قرار گرفت، در ابتدا جداکننده بر اساس نسبت وزنی به میزان ذرات جامد به آب مقطر اضافه شده و پس از حل شدن در آن، پودر نانو ذرات YSZ به مخلوط اضافه شده و مدت‌زمان ۲۴ ساعت هم زده شد. همچنین به جهت تنظیم pH محیط هر سوسپانسیون از اسیدسولفوریک ۰/۱ نرمال و سدیم هیدرواکساید ۰/۱ نرمال جهت تنظیم pH استفاده شد.

۲-۲- مشخصه یابی سوسپانسیون‌ها

جهت بررسی خواص رئولوژی سوسپانسیون از دستگاه ویسکوزیتمتر (DV-E Brookfield Engineering Laboratories, Stoughton, MA) استفاده شد. این دستگاه دارای امکان اعمال نرخ‌های تنش برشی مختلف بر روی سوسپانسیون و اندازه‌گیری ویسکوزیته در شرایط نرخ کرنش برشی مختلف بود. همچنین تأثیر جداکننده‌های مختلف بر روی ویسکوزیته به کمک این دستگاه محاسبه شد. اعدادی که به‌عنوان ویسکوزیته در این تحقیق نام برده شده است تحت نرخ کرنش برشی 200 S^{-1} محاسبه شده است که در آن سوسپانسیون دارای رفتار نیوتونی بود.

جهت بررسی پایداری و خواص الکتروفورتیک سوسپانسیون و مشخص شدن میزان بار الکتریکی بر روی ذرات از دستگاه اندازه‌گیری پتانسیل زتا^۵ (NanoBrook Omni ParticleSize and Zeta Potential Analyzer (Brookhaven, NY, USA)) استفاده شد. جهت اندازه‌گیری پتانسیل زتا، ابتدا نمونه سوسپانسیونی تا غلظت ۰/۱ mg/ml رقیق‌سازی شده و به مدت ۶۰ ثانیه در حمام التراسونیک قرار گرفت سپس به کمک اسیدسولفوریک ۰/۱ نرمال و سدیم هیدرواکساید ۰/۱ نرمال، تنظیم pH شد. اندازه‌گیری واحد تیرگی نفلومتریکی^۶ (NTU) سوسپانسیون‌های آبی توسط دستگاه تیرگی سنج AN ۲۱۰۰ انجام گرفت. این دستگاه بر اساس کاهش شدت نور تابیده شده بر اثر تفرق رخ داده از برخورد نور با ذرات سرامیکی در سوسپانسیون طراحی شده است. نمونه‌های رقیق شده تا ۰/۱ mg/ml در ابتدا به مدت ۱۰ دقیقه در حمام التراسونیک قرار گرفته و سپس درون دستگاه قرار

به ترتیب ۰/۰۵ و ۰/۱ درصد وزنی جامد محاسبه شده است. همچنین چنانچه در شکل (۱) مشخص است تغییرات ویسکوزیته در هر کدام از سوسپانسیون‌ها در مقادیر pH متفاوتی بررسی شده است که دلیل انتخاب این مقادیر برای هر یک از سوسپانسیون‌ها در ادامه توضیح داده می‌شود.

شکل (۱- الف) تغییرات ویسکوزیته را برای سوسپانسیون نانوذره YSZ در مقادیر pH طبیعی آن (۷/۱) و شرایط اسیدی (۲/۵) و قلیایی (۱۰/۵) نشان می‌دهد. بالاترین مقدار ویسکوزیته مربوط به سوسپانسیونی است که مقدار pH آن تغییر نیافته و حالت طبیعی خود را دارد و به نوعی رفتار رقیق شونده برشی در سوسپانسیون مشاهده می‌شود. از طرفی تغییر pH به مقادیر اسیدی و قلیایی منجر به کاهش مقادیر ویسکوزیته می‌گردد. چنانچه در شکل مشخص است پس از نرخ کرنش برشی 200 S^{-1} ، رفتار رئولوژی سوسپانسیون در شرایط اسیدی و قلیایی مستقل از نرخ کرنش برشی شده و رفتار نیوتونی در سوسپانسیون قابل مشاهده می‌باشد.

تغییرات مقادیر ویسکوزیته برای سوسپانسیون‌های نانوذره YSZ با اضافه کردن میزان بهینه جداکننده PEI (۰/۱ درصد وزنی) در سه pH اسیدی مختلف، در شکل (۱- ب) نشان داده شده است. لازم به توضیح است که کمینه مقدار ویسکوزیته در این سوسپانسیون‌ها در تحقیقات گذشته نویسندگان در شرایط اسیدی گزارش شده بود و به همین دلیل و به جهت به دست آوردن مقدار کمینه ویسکوزیته در شرایط اسیدی این آزمون برگزار شد. نتایج نشان داد که در $\text{pH}=3/5$ مقدار ویسکوزیته کمینه بوده ضمن اینکه رفتار سوسپانسیون در تمامی مقادیر pH، نیوتونی می‌باشد. نکته قابل توجه اینکه با مقایسه مقادیر ویسکوزیته در شکل (۱- الف) و (۱- ب) می‌توان به نقش جداکننده‌ها در پایین آوردن مقادیر ویسکوزیته سوسپانسیون آگاه شد. چنانچه کمینه ویسکوزیته در سوسپانسیون نانوذره YSZ بدون جداکننده برابر با $3/8 \text{ cp}$ بوده که با اضافه شدن PEI این مقدار به $2/6 \text{ cp}$ کاهش می‌یابد. این موضوع به خوبی بیانگر این مطلب است که جهت حصول به سوسپانسیونی با شرایط مناسب جهت استفاده در دستگاه پاشش پلاسما، علاوه بر

متفاوت از حالت جامد بوده و یک طراحی اختصاصی توسط تیم تحقیقاتی جهت ساخت تغذیه‌کننده، انجام گردید. تغذیه‌کننده ۳ - Suspfeed© (طراحی و ساخت شرکت دانش‌بنیان فناوری آراد همتا روئین و دارای ۴ مخزن سوسپانسیون و پمپ‌های تزریق قابل تنظیم مجزا و تجمعی) قابلیت اتصال به دستگاه پاشش پلاسما را داشته و شرایط را برای اعمال پاشش با مواد اولیه در حالت مایع (سوسپانسیون یا محلول) فراهم آورده است. پارامترهای پوشش دهی در فرایند پاشش پلاسمای سوسپانسیونی مورد استفاده این تحقیق در جدول (۱) آورده شده است.

جدول (۱): پارامترهای پاشش پلاسما مورد استفاده در فرایند پوشش دهی نانو ذرات سرامیکی YSZ.

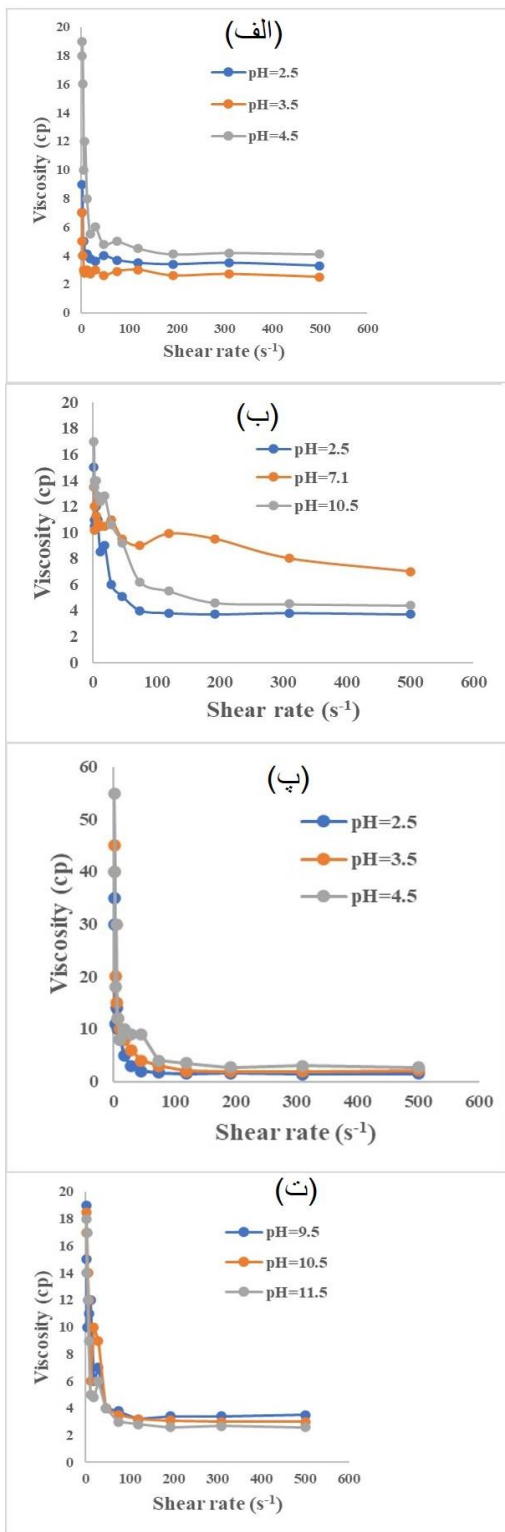
نرخ تغذیه سوسپانسیون (mL/min)	فشار نازل (بار)	جرم پاش (گرم)	فاصله پاشش (میلی متر)	نرخ گاز ورودی (slm)	نرخ گاز حامل (slm)	توان (کیلووات)	نرخ حرکت سطح (mm/s)
۰/۴	۲۰۰	۷۵	۲۴۵	۲۰	۸۷	۳۶۰	۴۵

همچنین به منظور بررسی و تحلیل ریزساختار حاصل از فرایند پاشش پلاسمای سوسپانسیونی از میکروسکوپ الکترونی مدل (Zeiss Sigma standard Field Emission scanning electron microscope) استفاده گردید.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- بررسی خواص رئولوژی سوسپانسیون‌ها

در شکل (۱) تغییرات ویسکوزیته بر حسب نرخ کرنش برشی برای سوسپانسیون‌های سرامیکی نانو ذرات YSZ بدون اضافه کردن جداکننده و با اضافه کردن مقادیر بهینه جداکننده برای ۳ نوع جداکننده مورد استفاده، نشان داده شده است. لازم به توضیح است که انتخاب جداکننده‌ها و میزان بهینه اضافه کردن آن‌ها به سوسپانسیون، بر اساس تحقیقات قبلی انجام شده توسط نویسندگان انتخاب شده است [۳۲]. بر این اساس میزان بهینه جداکننده PEI برابر با ۰/۱ درصد وزنی جامد (نسبت وزنی جداکننده به وزن جامد سوسپانسیون) و برای جداکننده‌های PBTCA و Terpeneol



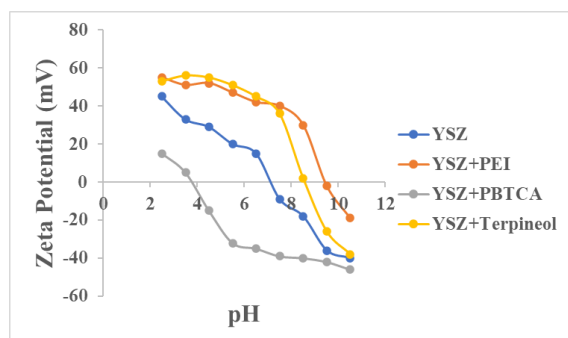
شکل (۱): تغییرات ویسکوزیته نسبت به نرخ کرنش برشی در سوسپانسیون‌های سرامیکی ۳۰ درصد وزنی YSZ: (الف) بدون جداکننده و با مقادیر بهینه جداکننده (ب) PEI، (پ) PBTCA و (ت) Terpineol در pH های متفاوت.

تغییر pH باید به نقش جداکننده‌ها در سوسپانسیون توجه داشت.

pH طبیعی سوسپانسیون YSZ با جداکننده PBTCA در حدود ۵/۸ بوده و در این شرایط رفتار رقیق شونده برشی در آن مشاهده شده است. شرایط کمینه ویسکوزیته در این نوع سوسپانسیون در محیط‌های قلیایی گزارش شده است [۳۲]. از این رو در شکل (۱- پ) تغییرات ویسکوزیته برحسب نرخ کرنش برشی در سه محیط قلیایی مختلف نشان داده شده است. در این حالت نیز برای هر سه سوسپانسیون رفتار نیوتونی مشاهده می‌شود و کمینه مقدار ویسکوزیته در pH=۱۱/۵ و برابر با ۲/۷ cp گزارش شده است.

شکل (۱- ت) تغییرات مقادیر ویسکوزیته را در سوسپانسیون نانوذره YSZ با میزان بهینه جداکننده Terpineol (۰/۱ درصد وزنی) نشان می‌دهد. چنانچه مشخص است اضافه شدن این نوع جداکننده به سوسپانسیون به همراه تغییر pH محیط، می‌تواند میزان ویسکوزیته سوسپانسیون را تا مقداری ۱/۵ cp کاهش دهد که این میزان جهت تزریق به دستگاه پاشش پلاسما بسیار مناسب بوده و می‌توان مطمئن بود که در حین عملیات پاشش، گرفتگی در نازل‌های دستگاه اتفاق نخواهد افتاد. اضافه شدن جداکننده‌های PEI و PBTCA به سوسپانسیون با توجه به خواص الکترواستاتیک آن‌ها، موجب افزایش چگالی بار بر روی ذرات سرامیکی YSZ شده و به

ذرات درشت‌تر نظیر میکرون و بزرگ‌تر، باشد. بدون اضافه کردن جداکننده تنها در محیط‌های شدت اسیدی و قلیایی (pH=۲/۵ و pH=۱۰/۵) سوسپانسیون پایدار بوده و توزیع مناسبی از نانو ذرات سرامیکی در محیط آبی به دست آمده است.



شکل (۲): نمودار تغییرات پتانسیل زتا بر حسب pH برای

سوسپانسیون‌های سرامیکی ۳۰ درصد وزنی نانو ذره YSZ بدون/با مقادیر بهینه جداکننده.

اضافه کردن جداکننده به سوسپانسیون به طور قابل ملاحظه‌ای بر میزان بار سطحی بر روی ذرات YSZ و در نتیجه پتانسیل زتا تأثیرگذار می‌باشد. اضافه کردن میزان بهینه جداکننده PEI (۰/۱ درصد وزنی) به سوسپانسیون آبی حاوی نانو ذرات YSZ موجب می‌شود که میزان IEP به عددهای بالاتر و به سمت قلیایی سوق پیدا کند (pH=۹/۴). همچنین در دامنه وسیعی از pH یعنی از محیط‌های شدت اسیدی تا محیط‌های تقریباً خنثی (pH<۷/۵)، مقادیر پتانسیل زتا بزرگ‌تر از ۴۰ میلی ولت بوده و سوسپانسیون آبی، پایداری مناسبی دارد. جابجایی IEP به مقادیر قلیایی‌تر نشانگر این موضوع بوده که جداکننده PEI در نواحی اسیدی مؤثرتر است که این موضوع به دلیل ماهیت کاتیونی پلی الکترولیت سوسپانسیون حاوی این جداکننده می‌باشد. در حقیقت مولکول‌های PEI با بار مثبت بر روی سطح ذرات سرامیکی YSZ جذب شده و منجر به افزایش پتانسیل زتا و جابجایی مقدار IEP به سمت بازه قلیایی می‌گردد.

اضافه کردن جداکننده PBTCA برخلاف PEI رفتار متفاوتی را بر پتانسیل زتا گذاشته است. چنانچه در شکل مشاهده می‌شود مقدار IEP در این حالت در حدود ۳/۷ بوده و به

سبب ایجاد نیروی دافعه بین ذرات، ویسکوزیته سوسپانسیون را کاهش می‌دهد. جداکننده Terpineol به دلیل خواص الکترواستریک بر روی ذرات جامد سوسپانسیون قرار گرفته و وجود زنجیره‌های بلند آلی موجود در جداکننده موجب ایجاد نیروی دافعه بین ذرات شده و ویسکوزیته سوسپانسیون را کاهش می‌دهد. در کل، اضافه شدن جداکننده‌ها به سوسپانسیون موجب بهبود خواص رئولوژی و کاهش ویسکوزیته می‌گردد.

نکته مهم دیگر اینکه اضافه شدن جداکننده به تنهایی نمی‌تواند اثر قابل توجهی بر کاهش مقدار ویسکوزیته داشته باشد، بلکه چنانچه در بالا ذکر شد، تلفیق جداکننده و تغییر pH محیط به کاهش قابل توجه ویسکوزیته مؤثر است.

۳-۲- بررسی خواص پایداری سوسپانسیون‌ها

۳-۲-۱- پتانسیل زتا

تغییرات پتانسیل زتا بر حسب pH برای سوسپانسیون‌های آبی حاوی ۳۰ درصد وزنی نانو ذرات YSZ بدون جداکننده و با افزودن سه نوع مختلف جداکننده با میزان بهینه که در بخش قبلی توضیح داده شد، در شکل (۲) نشان داده شده است.

خواص شیمیایی سطحی و تحرک الکتروفورتیکی در سوسپانسیون‌های آبی می‌تواند به طور قابل ملاحظه‌ای بر پایداری آن تأثیرگذار باشد. اندازه‌گیری پتانسیل زتا یک روش مؤثر برای مشخصه‌یابی خواص شیمیایی سطحی نانو ذرات YSZ در سوسپانسیون آبی است. مقادیر نسبتاً بزرگ پتانسیل زتا (40 mV) بیانگر میزان کافی چگالی بار سطحی بوده که می‌تواند منجر به نیروی دافعه قوی الکترواستاتیکی شده و از به هم پیوستن ذرات در سوسپانسیون جلوگیری نماید.

با توجه به شکل (۲) می‌توان نواحی از pH که در آن قدر مطلق پتانسیل زتا بالاتر از ۴۰ میلی ولت بوده و سوسپانسیون پایدار است را تشخیص داد. نقطه ایزوالکتریکی (IEP) در سوسپانسیون آبی حاوی نانو ذرات YSZ بدون جداکننده در حدود pH=۷ محاسبه شده است. این مقدار کمی بزرگ‌تر از میزان IEP گزارش شده در تحقیقات دیگر بوده که می‌تواند به دلیل ماهیت و خواص نانو ذرات سرامیکی YSZ نسبت به

ادامه این تحقیق به اختصار YSZ نامیده خواهد شد. سوسپانسیون آبی بهینه حاوی نانو ذرات سرامیکی YSZ با جداکننده PEI (۰/۱ درصد وزنی) در $pH=3/5$ به دست آمده که در ادامه به اختصار YSZ+PEI اطلاق می‌گردد. سوسپانسیون آبی بهینه حاوی نانو ذرات سرامیکی YSZ با جداکننده PBTCA (۰/۰۵ درصد وزنی) در $pH=11/5$ بوده و در ادامه YSZ+PBTCA نام‌گذاری خواهد شد. سوسپانسیون آبی بهینه حاوی نانو ذرات سرامیکی YSZ با جداکننده Terpineol (۰/۱ درصد وزنی) در $pH=2/5$ به دست آمده و در ادامه به اختصار YSZ+Terpineol نامیده خواهد شد.

۳-۲-۲- اندازه‌گیری تیرگی سوسپانسیون‌ها (فاکتور NTU)

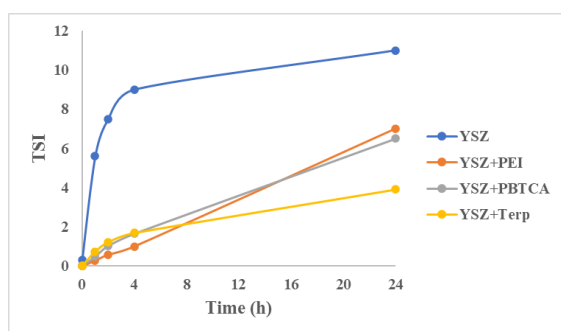
در شکل (۳) تغییرات مقادیر فاکتور NTU برحسب زمان جهت سوسپانسیون‌های آبی بهینه حاوی نانو ذرات سرامیکی YSZ بدون/با جداکننده که در بالا به شرایط تولیدشان اشاره شد، رسم شده است. آزمون اندازه‌گیری تیرگی سوسپانسیون‌ها به‌عنوان یک روش غیرمستقیم برای ارزیابی مشخصه‌های پایداری جداکننده‌های مختلف حاضر در سوسپانسیون‌ها شناخته می‌شود. واحد تیرگی نفلومتری (NTU)، به‌عنوان فاکتوری جهت اندازه‌گیری و مقایسه تیرگی سوسپانسیون‌های مختلف در محیط آبی حاوی ۳۰ درصد وزنی نانو ذرات YSZ به کار گرفته شده است. هرچه مقادیر فاکتور NTU بزرگ‌تر باشد نشان‌دهنده بالاتر بودن غلظت ذرات معلق بوده که خود نشانگر بالاتر بودن پایداری سوسپانسیون می‌باشد. چنانچه در شکل (۳) مشاهده می‌شود، اضافه کردن جداکننده‌ها منجر می‌شود که مقادیر فاکتور NTU افزایش پیدا کند که به‌نوعی بیانگر معلق بودن ذرات سرامیکی YSZ بر اثر اضافه شدن جداکننده‌ها می‌باشد. سوسپانسیون YSZ+PEI و YSZ+PBTCA به دلیل خاصیت الکترواستاتیکی جداکننده‌هایشان موجب ایجاد نیروی دافعه قوی‌تری نسبت به سوسپانسیون YSZ شده و در نتیجه غلظت ذرات سرامیکی در آن‌ها با گذر زمان مقادیر بالاتری (فاکتور NTU) را نشان می‌دهد که به‌نوعی نشان‌دهنده افزایش

سمت محیط‌های اسیدی کشیده شده است. این موضوع به دلیل ماهیت آنیونی پلی‌الکترولیت حاوی این جداکننده در سوسپانسیون نانو ذرات YSZ می‌باشد. جذب مولکول‌های PBTCA بر روی ذرات YSZ با توجه به بار منفی موجود بر روی آن‌ها منجر به ایجاد نیروی دافعه قوی بین ذرات سرامیکی شده و مقادیر پتانسیل زتا در این حالت منفی گزارش شده است. در این حالت در محیط‌های قلیایی ($pH < 8/5$)، قدر مطلق مقادیر پتانسیل زتا بالاتر از ۴۰ میلی‌ولت بوده و سوسپانسیون آبی پایداری را تولید کرده است. اضافه کردن جداکننده Terpineol به سوسپانسیون، منجر به تغییر مقدار قابل توجه IEP به سمت محیط‌های اسیدی یا قلیایی نشده است. در این حالت میزان IEP محاسبه شده در حدود $pH=8/5$ گزارش شده است. دلیل این موضوع می‌تواند به تفاوت ماهیت این نوع جداکننده نسبت به دو مورد قبلی باشد. جداکننده‌های PEI و PBTCA دارای ماهیت الکترواستاتیکی بوده و نیروی دافعه به دلیل ایجاد به ترتیب میدان‌های جاذبه مثبت و منفی بر روی ذرات سرامیک YSZ ایجاد می‌کنند. درحالی‌که جداکننده Terpineol ماهیت الکترواستریکی داشته و در این حالت جذب مولکول‌های آلی بزرگ بر روی سطح ذرات سرامیکی باعث ایجاد نیروی دافعه بین آن‌ها می‌گردد. در این حالت نیز مشابه با جداکننده PEI، سوسپانسیون در محیط‌های اسیدی ($pH < 6/5$) پایدار بوده و اضافه کردن جداکننده Terpineol، منجر به ایجاد سوسپانسیونی پایدار در این دامنه pH شده است. نکته قابل توجه در این قسمت توجه به این نکته است که جداکننده‌های PEI و PBTCA نسبت به Terpineol در ایجاد سوسپانسیون پایدار مؤثرتر بوده‌اند که این موضوع می‌تواند با توجه به ماهیت الکترواستاتیکی این دو جداکننده باشد.

با توجه به نتایج حاصل شده از دو آزمون مهم رئولوژی و زتا پتانسیل شرایط بهینه جهت تولید هر کدام از سوسپانسیون‌ها بدون جداکننده و با مقدار بهینه جداکننده به دست آمده که به شرح زیر می‌باشد. سوسپانسیون آبی بهینه حاوی نانو ذرات سرامیکی YSZ بدون جداکننده در $pH=2/5$ می‌باشد که در

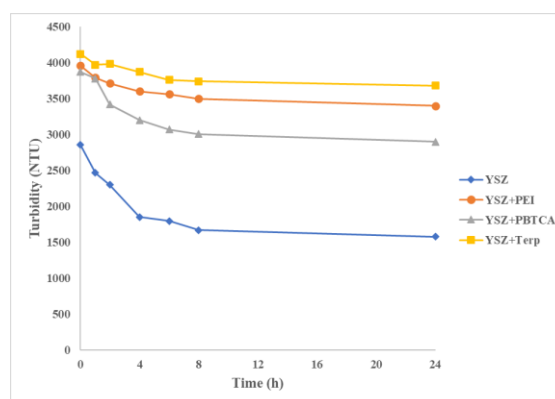
که در این حالت پایداری آن نسبت به سوسپانسیون‌های حاوی جداکننده کمتر می‌باشد. اضافه کردن جداکننده‌ها به سوسپانسیون منجر به افزایش مدت‌زمان معلق ماندن ذرات سرامیکی در آن شده و در نتیجه نسبت میزان نور عبوری به بازتابی کاهش می‌یابد. کاهش مقادیر TSI بیانگر افزایش پایداری سوسپانسیون‌ها می‌باشد. کمترین مقادیر فاکتور TSI در این حالت مربوط به سوسپانسیون YSZ+Terpineol می‌باشد. وجود زنجیره‌های بزرگ ترکیبات آلی Terpineol بر روی ذرات سرامیکی منجر به معلق ماندن بیشتر این ذرات در محیط آبی شده و پایداری سوسپانسیون را افزایش می‌دهد.

با استفاده از نرم‌افزار Turbisoft Lab می‌توان نرخ رسوب‌گذاری را از داده‌های فاکتور TSI محاسبه کرد. در شکل (۵) نرخ رسوب‌گذاری سوسپانسیون‌های بهینه سرامیکی حاوی ۳۰ درصد وزنی نانو ذرات سرامیکی جامد بدون/ با جداکننده نشان داده شده است. چنانچه مشاهده می‌شود اضافه شدن جداکننده به سوسپانسیون موجب کاهش نرخ رسوب‌گذاری شده و به‌نوعی نشانگر افزایش پایداری سوسپانسیون‌ها می‌باشد. در این حالت نیز کمترین مقدار نرخ رسوب‌گذاری مربوط به سوسپانسیون YSZ+Terpineol بوده که با داده‌های مربوط به فاکتور TSI و نیز فاکتور NTU مطابقت دارد.



شکل (۴): تغییرات فاکتور TSI برحسب زمان برای سوسپانسیون‌های آبی بهینه ۳۰ درصد وزنی نانو ذرات سرامیکی YSZ بدون/با جداکننده.

پایداری سوسپانسیون می‌باشد. بیشترین مقادیر فاکتور NTU در شکل (۳) مربوط به سوسپانسیون YSZ+Terpineol بوده و این موضوع می‌تواند به دلیل مشخصه الکترواستریک این نوع جداکننده در سوسپانسیون باشد. جذب مولکول‌های آلی درشت بر روی ذرات سرامیکی منجر به ایجاد نیروی دافعه بین ذرات سرامیکی YSZ شده و غلظت ذرات در سوسپانسیون را بالا برده و در نتیجه پایداری آن را افزایش می‌دهد.

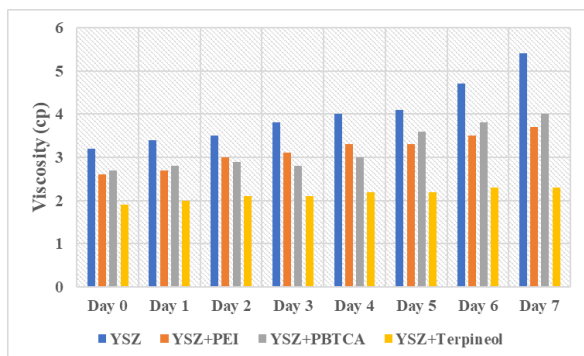


شکل (۳): تغییرات فاکتور NTU برحسب زمان برای سوسپانسیون‌های آبی بهینه ۳۰ درصد وزنی نانو ذرات سرامیکی YSZ بدون/با جداکننده.

۳-۲-۳- بررسی سینتیک ناپایداری (فاکتور TSI) و نرخ رسوب‌گذاری

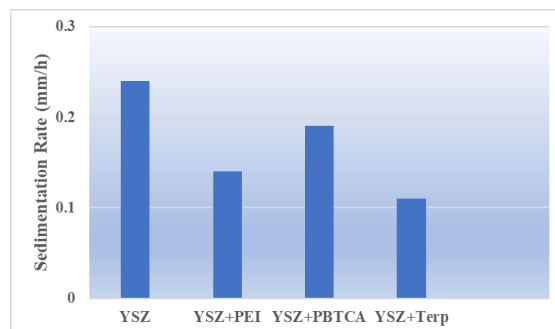
یکی از راه‌های تعیین پایداری یک سوسپانسیون‌ها، بررسی پدیده‌های مؤثر در ناپایداری و محاسبه آن‌ها می‌باشد. فاکتور پایداری پایش تیرگی^۸ (TSI) حاصل مجموع تمامی متغیرهایی می‌باشد که از تابش نور (بازتابی و عبوری) به ارتفاع نمونه سوسپانسیون محاسبه می‌گردد. در این حالت هرچه مقدار فاکتور TSI بیشتر گردد بیانگر این موضوع است که برآیند نورهای عبوری از بازتابی بیشتر شده است و لذا می‌توان نتیجه گرفت که ذرات سرامیکی معلق در سوسپانسیون رسوب کرده و لذا پایداری آن کاهش یافته است. در شکل (۴) نمودار تغییرات فاکتور TSI برحسب زمان برای چهار نمونه سوسپانسیون آبی بهینه حاوی نانو ذرات سرامیکی YSZ بدون/با جداکننده نشان داده شده است. چنانچه در شکل مشاهده می‌شود بالاترین مقادیر TSI برای سوسپانسیون YSZ بدون اضافه کردن جداکننده بوده

در حال که حضور جداکننده‌ها این میزان کاهش می‌یابد. کمترین درصد تغییرات ویسکوزیته باگذشت زمان مربوط به سوسپانسیون YSZ+Terpineol می‌باشد. حضور زنجیره آلی سنگین بر روی ذرات سرامیکی مانع حل شدن آسان اجزای سازنده سرامیک YSZ در محیط شده و به ماندگاری بهتر سوسپانسیون کمک می‌کند. دلیل دیگری که می‌توان برای کمینه بودن درصد تغییرات ویسکوزیته سوسپانسیون حاوی جداکننده Terpineol باگذشت ۷ روز (حدود ۲۱٪) بیان کرد، خاصیت الکترواستریک این نوع جداکننده نسبت به PEI و PBTCA می‌باشد. جداکننده‌هایی که خصوصیت الکترواستاتیکی دارند پس از گذشت زمان و با حل شدن تدریجی ذرات در محیط، کم اثرتر شده و چنانچه در شکل نیز مشاهده می‌گردد درصد تغییرات ویسکوزیته سوسپانسیون باگذشت زمان در این دو سوسپانسیون شدیدتر است.



شکل (۶): تغییرات مقادیر رئولوژی برحسب مدت زمان پیرسازی برای سوسپانسیون‌های آبی ۳۰ درصد وزنی نانو ذرات سرامیکی YSZ بدون/با جداکننده.

تغییرات پتانسیل زتا در چهار نمونه سوسپانسیون آبی بهینه باگذشت زمان تا هفت روز در شکل (۷) نشان داده شده است. کاهش پتانسیل زتا باگذشت زمان در هر چهار نمونه قابل مشاهده است. در اینجا نیز حل شدن ذرات سازنده سرامیک در محیط با شرایط اسیدی یا قلیایی شدید و گذشت زمان می‌تواند به عنوان پارامتری بر کاهش چگالی بار بر روی سطح ذرات مطرح گشته و این کاهش دانسیته بار منجر به پایین‌تر آمدن نیروی دافعه بین ذرات در سوسپانسیون‌ها شده و لذا پتانسیل زتای آن‌ها کاسته می‌شود.



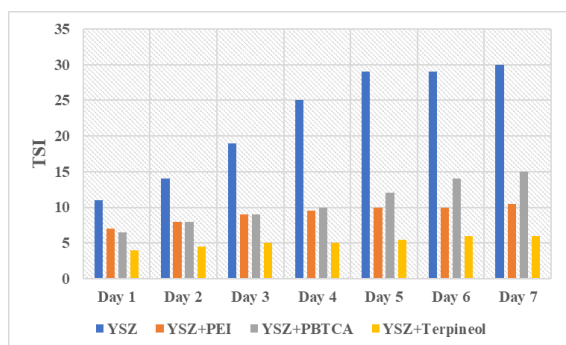
شکل (۵): نمودار نرخ رسوب گذاری برای سوسپانسیون‌های آبی ۳۰ درصد وزنی نانو ذرات سرامیکی YSZ بدون/با جداکننده.

۳-۳- بررسی خواص ماندگاری سوسپانسیون‌ها

چنانچه اشاره شد یکی از کاربردهای بسیار مهم سوسپانسیون‌های سرامیکی YSZ، استفاده از آن‌ها به عنوان ماده اولیه جهت تزریق به دستگاه پاشش پلاسمایی در تولید پوشش‌های سپر حرارتی می‌باشد. از این رو ماندگاری این سوسپانسیون باگذشت زمان بسیار حائز اهمیت بوده و بررسی تغییرات مشخصه‌های سوسپانسیون باگذشت زمان از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است. در این بخش تغییرات سه خصوصیت مهم سوسپانسیون یعنی رئولوژی، پتانسیل زتا و فاکتور TSI باگذشت زمان تا ۷ روز بررسی شده و پارامترهای مهم در مبحث ماندگاری خواص سوسپانسیون مطالعه خواهد شد.

در شکل (۶) تغییرات ویسکوزیته چهار سوسپانسیون آبی بهینه تولید شده باگذشت زمان از زمان تولید آن‌ها (روز صفر) تا روز هفتم نشان داده شده است. چنانچه در شکل مشخص است ویسکوزیته سوسپانسیون YSZ نسبت به سه مورد دیگر حاوی جداکننده، بالاتر بوده که در بخش‌های بالاتر به آن پرداخته شد. نکته مشهود، افزایش ویسکوزیته باگذشت زمان در هر چهار سوسپانسیون است. دلیل این موضوع می‌تواند به حل شدن یون‌های زیرکونیوم و ایتریوم باگذشت زمان در محیط با شرایط اسیدی یا قلیایی مرتبط باشد که منجر به بالا رفتن چگالی یون‌ها در سوسپانسیون شده و در نتیجه به هم پیوستن ذرات و تشکیل آگلومرها را در پی دارد که به کاهش ویسکوزیته در سوسپانسیون منجر شده است. در مورد سوسپانسیون بدون جداکننده درصد نسبی تغییرات ویسکوزیته باگذشت زمان شدیدتر بوده (۶۹٪).

در شکل (۸) تغییرات فاکتور TSI باگذشت زمان برای چهار نمونه سوسپانسیون آبی بهینه نشان داده شده است. مشابه دو پارامتر قبلی در این حالت نیز مشاهده شد که روند تغییرات فاکتور TSI برای تمامی نمونه‌ها افزایشی بوده و به نوعی نشان‌دهنده کاهش ماندگاری باگذشت زمان در آن‌ها می‌باشد. در این حالت نیز بیشترین درصد تغییرات نسبی فاکتور TSI مربوط به سوسپانسیون YSZ گزارش شده است (حدود ۶۴٪) درحالی‌که کمترین میزان تغییرات مربوط به سوسپانسیون YSZ+Terpineol با حدود ۳۲٪ می‌باشد. وجود ذرات جداکننده با زنجیره‌های بزرگ آلی بر روی نانو ذرات سرامیکی منجر به ایجاد اثر الکترواستریکی قوی در محیط شده و از حل شدن ذرات سرامیکی در محیط و تشکیل آگلومرها جلوگیری می‌کند. در نتیجه روند افزایشی فاکتور TSI در سوسپانسیون حاوی جداکننده Terpineol کندتر بوده و ماندگاری بالاتری در مقایسه با سایر محیط‌ها دارد.



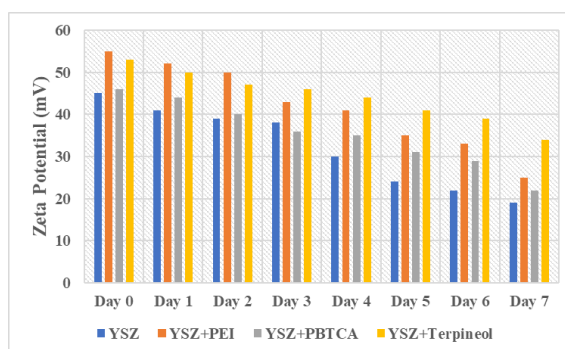
شکل (۸): تغییرات مقادیر فاکتور TSI بر حسب مدت زمان پیرسازی برای سوسپانسیون‌های آبی ۳۰ درصد وزنی نانو ذرات سرامیکی YSZ بدون/با جداکننده.

۳-۴- مورفولوژی پوشش

در شکل (۹) تصویر میکروسکوپ الکترونی از سطح مقطع پوشش سپر حرارتی حاصل از پاشش سوسپانسیون بهینه نانو ذرات سرامیکی YSZ به همراه جداکننده Terpineol نشان داده شده است. چنانچه در بخش روش تحقیق اشاره شد، استفاده از تغذیه کننده ۳ - Susfeed© که توسط نویسندگان طراحی و ساخته شده است، امکان استفاده از سوسپانسیون‌های حاوی نانو ذرات را به عنوان ماده اولیه در فرایند پاشش پلاسمایی فراهم کرده است. چنانچه در تصویر

از طرفی گذشت زمان منجر به تغییر pH محیط و رفتن آن به سمت مقادیر طبیعی و اولیه آن می‌باشد.

تغییر پتانسیل زتا بر اثر گذشت زمان در این سوسپانسیون‌ها می‌تواند به دلیل حل شدن یون‌های زیرکونیوم و ایتریوم در محیط باشد که منجر به تغییر مشخصه‌های محیط آبی شده و بر لایه تشکیل شده بر روی نانو ذرات سرامیکی تأثیرگذار شده است. باید به این نکته مهم توجه کرد که هرچقدر ابعاد ذرات سرامیکی کوچک‌تر شود (نانو ذرات در این تحقیق)، نیروی پیش ران ترمودینامیکی برای حل شدن یون‌ها در محیط افزایش می‌یابد. مشابه این نتایج در تحقیقات دیگران نیز گزارش شده است [۳۴]. چنانچه در شکل نیز مشخص است در این حالت نیز بیشترین کاهش نسبی پتانسیل زتا مربوط به سوسپانسیون YSZ می‌باشد. حل شدن نانو ذرات YSZ باگذشت زمان منجر به افزایش هدایت یونی محیط آبی شده و منجر به کاهش پتانسیل زتا می‌گردد. به کار بردن جداکننده‌ها منجر به تشکیل سوسپانسیونی با ماندگاری بالاتر شده و تغییرات نسبی کمتری در پتانسیل زتا آن‌ها دیده شده است. کمترین میزان تغییرات نسبی پتانسیل زتا مربوط به سوسپانسیون YSZ+Terpineol است. در این حالت مشاهده شد که جداکننده Terpineol از حل شدن ذرات در محیط جلوگیری کرده و در نتیجه تغییرات پتانسیل زتا کمتر بوده و سوسپانسیون ماندگاری بالاتری از خود در مقایسه با سایر سوسپانسیون‌ها نشان می‌دهد.



شکل (۹): تغییرات مقادیر پتانسیل زتا بر حسب مدت زمان پیرسازی برای سوسپانسیون‌های آبی ۳۰ درصد وزنی نانو ذرات سرامیکی YSZ بدون/با جداکننده.

داده‌های حاصل از انجام آزمون‌ها، شرایط بهینه برای تولید هر کدام از سوسپانسیون‌ها از نظر غلظت جداکننده و مقدار pH به دست آمده که به شرح زیر است.

بررسی رئولوژی نمونه‌ها نشان داد که استفاده از جداکننده موجب کاهش ویسکوزیته شده و شرایط سوسپانسیون جهت استفاده به عنوان ماده اولیه در فرایند پاشش پلاسمایی را مناسب می‌سازد. کمترین میزان ویسکوزیته در سوسپانسیون YSZ+Terpineol و برابر با ۱/۵ cp محاسبه شد.

اضافه شدن جداکننده‌ها موجب افزایش پتانسیل زتای سوسپانسیون می‌گردد. جداکننده Terpineol موجب افزایش پتانسیل زتای سوسپانسیون (۵۶ mV) شده است.

افزایش فاکتور NTU (۳۶۸۰) در سوسپانسیون حاوی جداکننده Terpineol موجب پایداری بالاتر آن‌ها می‌شود. از طرفی جداکننده‌ها موجب کاهش فاکتور TSI (۳/۹) در سوسپانسیون حاوی جداکننده Terpineol و نرخ رسوب گذاری (۰/۱۱) در سوسپانسیون حاوی جداکننده Terpineol شده و به روشی دیگر تأییدکننده بالاتر رفتن پایداری سوسپانسیون در اثر افزودن جداکننده به محیط می‌باشند.

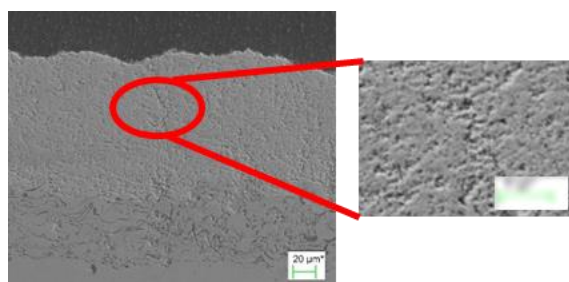
استفاده از جداکننده‌ها در تهیه سوسپانسیون موجب کاستن از نرخ تغییرات نسبی خواص رئولوژی و پایداری با گذشت زمان می‌شود. در این حالت نیز بهینه خواص ماندگاری مربوط به سوسپانسیون حاوی جداکننده Terpineol بود.

ریزساختار پوشش حاصل از پاشش پلاسمایی سوسپانسیون YSZ+Terpineol نیز بیانگر ایجاد لایه فوقانی سرامیکی با چسبندگی بالا جهت ایجاد سپر حرارتی با مقاومت مطلوب در برابر اکسیداسیون در دماهای بالا می‌باشد.

۵- مراجع

[۱] س. ت. رضانی، ض. والفی و ن. احسانی، "بررسی خواص اکسیداسیون و شوک حرارتی پوشش‌های کامپوزیتی YSZ/Al₂O₃ با آلومینای ایجاد شده با فرایند پاشش حرارتی محلول پیش ماده"، فرآیندهای نوین در مهندسی مواد، سال ۱۴، شماره ۴، صفحه ۹۰-۷۷، ۱۳۹۹.

مشاهده می‌شود پوشش فوقانی YSZ دارای چسبندگی خوبی با لایه میانی فلزی بوده و از هم گسیختگی و ترک در فصل مشترک لایه سرامیکی و فلزی دیده نمی‌شود. همچنین تصویر با بزرگنمایی بالاتر نشان‌دهنده ایجاد پوششی با تخلخل بالا بوده که خواص مطلوبی را در پوشش‌های سپر حرارتی حین عملیات به همراه داشته و موجب بالا رفتن مقاومت در برابر اکسیداسیون در دماهای بالا می‌گردد. از طرفی وجود ترک‌های عمودی در لایه فوقانی سرامیکی می‌تواند منجر به افزایش مقاومت پوشش در برابر تنش‌های حرارتی ناشی از عملیات‌های حرارتی بر روی پوشش شده و به طول عمر پوشش کمک می‌کند. شایان ذکر است که هدف اصلی این تحقیق بررسی مشخص‌های رئولوژی، پایداری و نیز ماندگاری این مشخصه‌ها با گذشت زمان برای سوسپانسیون‌های حاوی نانو ذرات سرامیکی YSZ به همراه جداکننده‌های متفاوت بوده و در این بخش تنها تصویری به عنوان نمونه از پوشش‌های حاصل شده از پاشش سوسپانسیون بهینه YSZ+Terpineol گذاشته شده است. مباحث مرتبط با خصوصیات پوشش‌های حاصله از پاشش پلاسمایی سوسپانسیون‌های مختلف و پارامترهای مؤثر در آن در تحقیقی دیگر به تفصیل مورد بررسی قرار خواهد گرفت.



شکل (۹): تصویر میکروسکوپ الکترونی از سطح مقطع (در ۲ بزرگنمایی مختلف) پوشش حاصل از پاشش سوسپانسیون آبی بهینه YSZ+Terpineol هفت روز پس از آماده‌سازی.

۴- نتیجه گیری

در این تحقیق خواص رئولوژی، پایداری و نیز ماندگاری سوسپانسیون‌های آبی حاوی ۳۰ درصد وزنی نانو ذرات سرامیکی YSZ به همراه جداکننده‌های مختلف PEI، PBTCA و Terpineol مورد بررسی قرار گرفت. با تحلیل

۲۰۱۸.

[۱۱] J. Wang & et al, "Phase Stability and Thermo-Physical Properties of ZrO_2 - CeO_2 - TiO_2 ceramics for Thermal Barrier Coatings", Journal of the European Ceramic Society, vol. ۳۸, pp. ۲۸۴۱-۵۰, ۲۰۱۸.

[۱۲] Y. Subramaniam, A. Kobayashi & P. V. Ananthpadmanabhan, "Hot Corrosion Behaviors of Gas Tunnel Type Plasma Sprayed $La_2Zr_2O_7$ Thermal Barrier Coatings", Journal of the European Ceramic Society, vol. ۳۲, pp. ۸۲۳-۳۴, ۲۰۱۲.

[۱۳] P. Fauchais, JTST. "Special Focus on Suspension and Solution Thermal Spraying", Journal of Thermal Spray Technology, vol. ۲۴, pp. ۱۱۱۷-۱۱۱۹, ۲۰۱۵.

[۱۴] R. G. Horn, "Surface forces and their action in ceramic materials", Journal of American Ceramic Society, vol. ۷۳, pp. ۱۱۱۷-۱۱۳۵, ۱۹۹۰.

[۱۵] Y. Leong, D. V. Boger & D. Parris, "Surface chemistry and rheological properties of zirconia suspensions", J. Rheol. NY, vol. ۳۵, pp. ۱۴۹-۱۶۵, ۱۹۹۰.

[۱۶] M. O. Curi, H. C. Ferraz, J. G. M. Furtado & A. R. Secchi, "Dispersant effects on YSZ electrolyte characteristics for solid oxide fuel cells", Ceramics International, vol. ۴۱, pp. ۶۱۴۱-۶۱۴۸, ۲۰۱۵.

[۱۷] P. L. Fauchais, J. V. R. Heberlein & M. I. Boulos, "Thermal Spray Fundamentals", Springer Science & Business Media, ۲۰۱۴.

[۱۸] P. Fauchais & et al, "Understanding of suspension DC plasma spraying of finely structured coatings for SOFC", IEEE Transactions. Plasma Science, vol. ۳۳, pp. ۹۲۰-۹۳۰, ۲۰۰۵.

[۱۹] P. Fauchais, V. Rat, J. F. Coudert, R. Etchart-Salas & G. Montavon, "Operating parameters for suspension and solution plasma-spray coatings", Surface and Coating Technology, vol. ۲۰۲, pp. ۴۳۰۹-۴۳۱۷, ۲۰۰۸.

[۲۰] F. L. Toma, A. Potthoff, L. M. Berger & C. Leyens, "Demands, potentials, and economic

[۲] L. Chera & et al, "Dispersion of Nanosized Ceramic Powders in Aqueous Suspensions", Journal of Physics: Conference Series, vol. ۹۳, pp. ۰-۵, ۲۰۰۷.

[۳] K. M Doleker & A. C. Karaoglanli, "Comparison of Oxidation Behavior of YSZ and $Gd_2Zr_2O_7$ thermal Barrier Coatings (TBCs)", Surface and Coatings Technology, vol. ۳۱۸, pp. ۱۹۸-۲۰۷, ۲۰۱۷.

[۴] J. Kuo, S. Liu & X. Wang, "Low Thermal Conductivity and High Toughness CeO_2 - Gd_2O_3 - Co -Stabilized Zirconia Ceramic for Potential Thermal Barrier Coating Applications", Journal of the European Ceramic Society, vol. ۳۸, pp. ۳۹۸۶-۹۳, ۲۰۱۸.

[۵] Y. X. Kang & et al, "Thermal Cycling Performance of $La_2Ce_2O_7/50$ vol.% YSZ Composite Thermal Barrier Coating with CMAS Corrosion", Journal of the European Ceramic Society, vol. ۳۸, pp. ۲۸۵۱-۶۲, ۲۰۱۸.

[۶] X. Li & et al, "Preparation of $SrZrO_3$ Thermal Barrier Coating by Solution Precursor Plasma Spray", Journal of Thermal Spray Technology, vol. ۲۶, pp. ۳۷۱-۷۷, ۲۰۱۷.

[۷] K. Praveen, S. Sivakumar, P. V. Ananthpadmanabhan & G. Shanmugavelayutham, "Lanthanum Cerate Thermal Barrier Coatings Generated from Thermal Plasma Synthesized Powders", Ceramics International, vol. ۴۴, pp. ۶۴۱۷-۲۵, ۲۰۱۸.

[۸] S. Sivakumar & et al, "Thermo-Physical Behavior of Atmospheric Plasma Sprayed High Porosity Lanthanum Zirconate Coatings", Surface and Coatings Technology, vol. ۳۲۶, pp. ۱۷۳-۸۲, ۲۰۱۷.

[۹] D. Song & et al, "Microstructure Design for Blended Feedstock and Its Thermal Durability in Lanthanum Zirconate Based Thermal Barrier Coatings", Surface and Coatings Technology, vol. ۳۰۸, pp. ۴۰-۴۹, ۲۰۱۶.

[۱۰] Z. Tian & et al, "Towards Thermal Barrier Coating Application for Rare Earth Silicates RE_2SiO_5 ($RE=La, Nd, Sm, Eu, \text{ and } Gd$)", Journal of the European Ceramic Society, vol. ۳۹, pp. ۱-۱۴,

- [۲۹] O. Arevalo-Quintero, D. Waldbillig & O. Kesler, "An investigation of the dispersion of YSZ, SDC, and mixtures of YSZ/SDC powders in aqueous suspensions for application in suspension plasma spraying", *Surface and Coating Technology*, vol. ۲۰۵, pp. ۵۲۱۸-۵۲۲۷, ۲۰۱۱.
- [۳۰] H. Keramati & et al, "Stabilization of the Suspension of Zirconia Microparticle Using the Nanoparticle Halos Mechanism: Zeta Potential Effect", *Journal of Dispersion Science and Technology*, vol. ۳۷, pp. ۶-۱۳, ۲۰۱۶.
- [۳۱] M. Wiśniewska & et al, "Adsorption of cationic polyacrylamide on the surface of mesoporous nanozirconia and its influence on the solid aqueous suspension stability", *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, vol. ۵۰۹, pp. ۲۱۴-۲۲۳, ۲۰۱۶.
- [۳۲] M. Della Negra & et al, "Complementary analysis techniques applied on optimizing suspensions of yttria stabilized zirconia", *Ceramics International*, vol. ۴۲, pp. ۱۴۴۴۳-۱۴۴۵۱, ۲۰۱۶.
- [۳۳] D. Kim & et al, "Effect of Slurry Viscosity and Dispersant Agent on the Sintering of ۳Y-TZP Ceramics Fabricated by Slip Casting", *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, vol. ۱۹, pp. ۱۱۱۸-۱۱۲۱, ۲۰۱۹.
- [۳۴] M. Yaghtin, A. Yaghtin, P. Najafisayar, Z. Tang & T. Troczynski, "Aging Behavior of Water-based YSZ Suspensions for Plasma Spraying of Thermal Barrier Coatings", *Journal of Thermal Spray Technology*, vol. ۳۱, pp. ۹۷-۱۱۰, ۲۰۲۱.
- [۲۱] P. Fauchais, M. Vardelle, A. Vardelle & S. Goutier, "What do we know, what are the current limitations of suspension plasma spraying?" *Journal of Thermal Spray Technology*, vol. ۲۴, pp. ۱۱۲۰-۱۱۲۹, ۲۰۱۵.
- [۲۲] P. Carpio, M. D. Salvador, A. Borrell, E. Sanchez & R. Moreno-Alumina-Zirconia, "Coatings obtained by suspension plasma spraying from highly concentrated aqueous suspensions", *Surface and Coating Technology*, vol. ۳۰۷, pp. ۷۱۳-۷۱۹, ۲۰۱۶.
- [۲۳] B. Pateyron, N. Calve & L. Pawlowski, "Influence of water and ethanol on transport properties of the jets used in suspension plasma spraying", *Surface and Coating Technology*, vol. ۲۲۰, pp. ۲۵۷-۲۶۰, ۲۰۱۳.
- [۲۴] K. Vanevery & et al, "Column formation in suspension plasma-sprayed coatings and resultant thermal properties", *Journal of Thermal Spray Technology*, vol. ۲۰, pp. ۸۱۷-۸۲۸, ۲۰۱۱.
- [۲۵] N. Curry, K. VanEvery, T. Snyder, J. Susnjar & S. Bjorklund, "Performance testing of suspension plasma sprayed thermal barrier coatings produced with varied suspension parameters", *Coatings*, vol. ۵, pp. ۳۳۸-۳۵۶, ۲۰۱۵.
- [۲۶] B. Bernard, L. Bianchi, A. Malie, A. Joulia & B. Remy, "Columnar suspension plasma sprayed coating microstructural control for thermal barrier coating application", *Journal of the European Ceramic Society*, vol. ۳۶, pp. ۱۰۸۱-۱۰۸۹, ۲۰۱۶.
- [۲۷] M. Yaghtin, A. H. Yaghtin, Z. Tang & T. Troczynski, "Improving the rheological and stability characteristics of highly concentrated aqueous yttria stabilized zirconia slurries", *Ceramics International*, vol. ۴۶, no. ۱۷, pp. ۲۶۹۹۱-۲۶۹۹۹, ۲۰۲۰.
- [۲۸] D. Waldbillig & O. Kesler, "The effect of solids and dispersant loadings on the suspension viscosities and deposition rates of suspension plasma sprayed YSZ coatings", *Surface and Coating Technology*, vol. ۲۰۳, pp. ۲۰۹۸-۲۱۰۱, ۲۰۰۹.

۶- پی‌نوشت

- [۱] Yttria stabilized Zirconia
 [۲] Air Plasma Spray
 [۳] Dispersant
 [۴] Suspension Plasma Spray
 [۵] Zeta Potential Analyzer
 [۶] Nephelometric Turbidity Unit
 [۷] Iso Electric Point
 [۸] Turbiscan Stability Index

