

LAPPEENRANNAN-LAHDEN TEKNILLINEN YLIOPISTO

School of Energy Systems

BH10A0202 Energiatekniikan kandidaatintyö

**LÄMPÖSUOJAPINNOITTEET JA NIIDEN KEHITYS 2000-
LUVULLA**

Lappeenranta 23 Elokuuta 2021

Vili Seppälä

TIIVISTELMÄ

LAPPEENRANNAN-LAHDEN TEKNILLINEN YLIOPISTO

School of Energy Systems

Vili Seppälä

Ohjaaja: Tutkijaopettaja Ahti Jaatinen-Värri

Lämpösuojapinnoitteet ja niiden kehitys 2000-luvulla

Thermal barrier coatings and their development in the 21st century

2021

26 sivua, 7 kuvaa

Hakusanat: YZS, yttria stabiloitu zirkoni, TBC, Lämpösuojapinnoite,

Työssä esitetään käytössä olevien lämpösuojapinnoitteiden, kuten yttria stabiloidun zirkonin, toimintaperiaate ja käyttökohteita, sekä perehdytään niiden antamiin käytännön hyötyihin eri käytännön sovelluksissa, ja ongelmiin, joita tutkijat yrittävät ratkoa. Lämpösuojapinnoitteiden tulee kestää äärimäistä kulutusta korkeassa lämpötilassa ja jopa yhden Machin virtausnopeuksissa. Lisäksi esitellään yleisimmin käytössä olevat pinnoitteen levitystavat, kuten plasmaruiskutus ja kemiallinen höyrystys, ja näiden menetelmien muodostamien pinnanlaatujen ominaisuudet.

Työn toinen puolisko perehtyy lämpösuojapinnoitteiden uusien materiaalien, kuten pienen lämmönjohtokyvyn omaavien alkuaineoksidien ja keraamisten seosten tutkintaan, sekä uusien tehokkaampien pinnoitusmenetelmien kehittämiseen ja niiden avulla saatavien pinnanlaatujen hyötyihin. Näiden menetelmien avulla pinnanlaadun muokkaaminen halutuksi toivottujen ominaisuuksien kannalta on helppoa prosessin säädettävyyden ansiosta. Uudet menetelmät vähentävät myöskin prosessiin kuluvaan aikaan ja resursseja niiden ollessa tehokkaampia ja

helpompikäyttöisempiä. Uusien materiaalien ja pinnoitusmenetelmien löytäminen on helpoin tapa nostaa monien laitteiden hyötysuhdetta, sillä metalliseokset ovat saavuttaneet kestävyytensä rajat. Erityisesti pinnoitteiden tulisi kestää jo ongelmaksi muodostunut sulakertymien aiheuttama pinnan rikkoutuminen, jossa ilman epäpuhtaudet, kuten hiekkapöly, sulavat pinnoitteen läpi heikentäen sen ominaisuuksia, unohtamatta tietenkään jo nykyisin olemassa olevia kuluttavia ominaisuuksia.

SISÄLLYSLUETTELO

TIIVISTELMÄ

SISÄLLYSLUETTELO

LYHENTEET

1	Johdanto	6
2	Lämpösuojapinnoitteet.....	7
	2.1. Materiaalit	8
	2.1.1. YSZ – Yttrialla stabiloitu zirkoni	8
	2.1.2. Keraamiset lämpösulkupinnoitteet	10
	2.1.3. Metallidiffuusiopinnoitteet	11
	2.2. Pinnoitteen levitys	11
3	Käytännön sovelluksia.....	12
	3.1. Kaasuturbiinit	13
	3.2. Kiinteäoksidipolttokenno	14
	3.3. Polttomoottorit	15
4	Tulevaisuus	15
	4.1. Materiaalit	16
	4.1.1. Pienen lämmönsiirtokertoimen omaavat materiaalit	16
	4.1.2. Kemiallisesti muokattu YSZ	16
	4.2. Pintakäsittely	17
	4.2.1. EB-DVD menetelmä.....	18
	4.2.2. SPPS ruiskutus.....	19
	4.2.3. Metal-organic chemical vapour deposition	20
	4.2.4. Sulamakertymän estäminen.....	21
5	Yhteenveto	22

LYHENTEET

YSZ	Yttria stabilized zirconium
TGO	Thermally grown oxide
TBC	Thermal barrier coating
LTA	Lanthanum titanium aluminium oxide
EB-DVD	Electron beam directed vapor deposition
EB-PVD	Electron beam physical vapor deposition
SOFC	Solid oxide fuel cell
HCCI	Homogeneous charge compression ignition
SPPS	Solution precursor plasma spray
MOCVD	Metal-organic chemical vapor deposition
CMAS	Calcium-magnesium-aluminium-silicate

1 JOHDANTO

Työssä selvitetään lämpösuojapinnoitteiden (thermal barrier coating, TBC) toimintaperiaate ja käyttökohteita erityisesti energiantuotantoon liittyvissä sovelluksissa. Käydään läpi eri lämpösuojapinnoitteiden tyypit ja niiden vaikutukset koneiden elinkaareen, sekä tarkastellaan lämpösuojapinnoitteiden kehittymistä ja tulevaisuuden mahdollisuuksia teollisissa sovelluksissa.

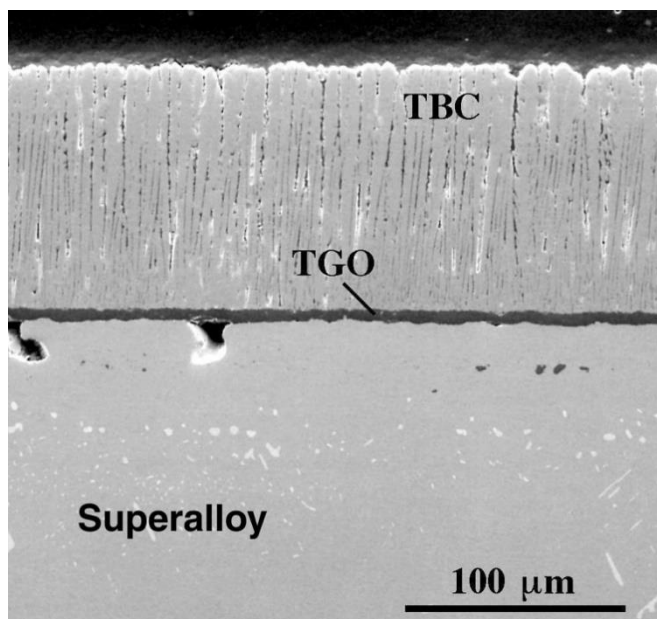
Työn tavoitteena on antaa selkeä kuva nykytilanteesta ja uusista tutkimustuloksista, sekä esitellä käytännön esimerkkejä ja hyötyjä lämpösuojapinnoitteiden käytöstä.

2 LÄMPÖSUOJAPINNOITTEET

Kaasuturbiinien, niin energiantuotannossa käytettyjen kuin lentokoneiden voimanlähteenä toimivien, käyttölämpötilat ovat viimeisten vuosikymmenien aikana kasvaneet suurtesti uusien materiaalien käyttöönoton myötä, mutta vielä korkeampien lämpötilojen saavuttamiseksi lämpösuojapinnoitteita on alettu käyttämään noin 1990-luvun alusta suojaamaan turbokoneiden roottorin lapoja ja muita rakenteita korkeilta lämpötiloilta. (Clarke et al. 2005.) Lisäämällä kaasuturbiinien ja polttomoottoreiden käyttölämpötilaa mahdollistetaan nykyisin käytössä olevien materiaalien kestäminen jopa yli niiden sulamispisteiden saavuttavissa lämpötiloissa.

Lämpösuojapinnoitteiden hyöty perustuu sen kykyyn vähentää konvektiota materiaalin pinnalla täten alentaen sen lämpötilaa käytön aikana Clarken mukaan 50 % (Clarke et al. 2005.) Lämpötilan nostaminen ja sen eristäminen prosessin sisälle lisää koneiden hyötysuhdetta ja lämpövoimakoneiden ulossaantitehoa.

Lämpösuojapinnoite on ohut kerros, yleensä noin 0.1-2 mm, suojattavan pinnan päällä oleva kerros joka eristää sen vallitsevasta ympäristön lämpötilasta. (Clarke et al. 2005.)



Kuva 1: Lämpösuojapinnoite metallin pinnalla. Kuvassa näkyy myös suurissa lämpötiloissa muodostuva TGO (Thermally grown oxide) (Clarke et al. 2005.)

2.1. Materiaalit

Lukuisat materiaalit ja yhdisteet voidaan luokitella lämpösuojapinnoitteiksi ja niitä voidaan käyttää lukuisissa eri sovelluksissa lämpötila-alueista ja halutuista ominaisuuksista riippuen. Lisäksi lämpösuojapinnoitteen pintakäsittelyllä on vaikutusta itse pinnoitteen kestävyys- ja lujuuteen. Pinnoitteiden lasersulatus ja kovettaminen on huomattu estävän epäpuhtauksien kiinnittymistä materiaalien pintaan ja tiivistäen pinnoitteen rakennetta, jolloin halkeamat vähenevät. (Saini, 2012)

Materiaaleista erityisesti zirkoni on noussut esille sen ominaisuuksien takia. Zirkonin alhainen lämmönjohtavuus, kemiallinen reaktiivisuus muiden alkuaineiden kanssa yhdisteitä luodessa, ja lujuus ovat tehneet siitä erityisen käyttökelpoisen lämpösuojapinnoitteiden valmistuksessa ja kehittämisessä. (Saini, 2012)

Lämpösuojapinnoitteiden tulee kestää korkeita lämpötiloja, suuria paineita, jopa 10 baarin luokkaa, lämpölaajenemisesta aiheutuva stressi, suuria ilmavirran nopeuksia jopa yhteen Machiin asti sekä mahdollisimman hyvin pinnoille kohdistuvia mahdollisia lämpöshokkeja. (Clarke et al. 2012) Näihin äärimäisiin olosuhteisiin soveltuvien materiaalien löytäminen ja tehokas käyttö mahdollistavat monien lämpövoimakoneiden kehittymisen.

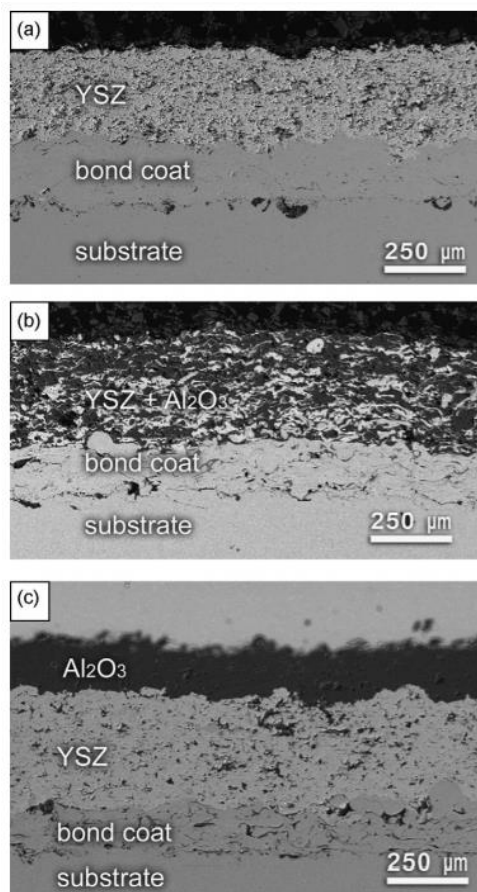
2.1.1. YSZ – Yttriällä stabiloitu zirkoni

Lämpösuojapinnoitteet ovat materiaaleina erittäin hyvin eristäviä oksideja joiden lämmönjohtokyky on yleensä pienempi kuin 2 W/mK Suositettu lämpösuojapinnoitemateriaali on yttria partikkelein stabiloitu zirkoni (. ~8 wt% Y_2O_3 (8YSZ)) juuri sen ominaisuuksien takia. (Liu et al. 2018.)

Kasvavien käyttölämpötilojen johdosta uusien materiaalien etsinnässä on suuri kilpailu, sillä yllä mainittu YSZ, vaikka erinomainen ominaisuuksiltaan, ei säilytä tehokkuuttaan suuremmissä lämpötiloissa, (Yli 1200 astetta celsiusta) eikä pysty lämmönjohtokykynsä puolesta tarjoamaan haluttua tehokkuutta korkeampien käyttölämpötilojen saavuttamiseksi. (Liu et al. 2018.)

Uusien materiaalien etsinnässä keskitytään siis kahteen tärkeään asiaan. Lämpösuojapinnoitteen tulee olla rakenteellisesti kestävä, jotta se ei murre tai rappeudu suurien lämpötilavaihteluiden aiheuttaman lämpölaajenemisen tai korroosion johdosta ja sen lämmönjohtokyvyn tulee olla alhainen, jotta haluttu hyöty saadaan saavutettua. (Liu et al. 2018.)

YSZ käyttö itsenäään saattaa tuottaa ongelmia erityisesti heikkolaatuisten polttoaineiden kanssa, jolloin pinnoitteen pinnalle muodostuu suoloja, jotka reagoivat haitallisesti yttrian kanssa. Haitallisten suolojen muodostumista voidaan estää käyttämällä tehokkaampia stabiloivia aineita kuin yttria, käsittelemällä pinta kiinteäksi sulattamalla ja jäädyttämällä, jolloin syntyneet suolat eivät pääse tunkeutumaan pinnoitteen sisään muodostaen halkeamia, tai päällystämällä YSZ pinnoite ohuella alumiinikertymällä, joka estää suolojen muodostumista. (Afrasiabi et al. 2006.) Kuvassa 2 on esitelty eri tapoja YSZ pinnoitteen suojaamiseen.



Kuva 2: Poikkileikkaus eri lämpösuojapinnoitteista a) puhdas YSZ b) alumiinioksidia käytetty stabiloimaan YSZ:n rakennetta c) alumiinioksidikertymä YSZ pinnoitteen päällä estämässä suolojen syntyä. (Afrasiabi et al. 2006.)

2.1.2. Keraamiset lämpösulkupinnoitteet

YSZ lämpösuojapinnoitteiden rajallinen käyttöalue on rohkaissut uusien pinnoitteiden etsimistä materiaalitekniikan alalla, ja keraamiset lämpösuojapinnoitteet ovat osoittautuneet monin tavoin vahvemmiksi ja kulutusta kestävämmiksi kuin YSZ pinnoitteet, jotka kärsivät matalasta käyttölämpötilasta ja helposta korroosiosta, sekä mahdollistavat pienemmän lämmönsiirtokertoimen. (Qu, 2014)

Yksi esimerkki keraamisista lämpösuojapinnoitteista on Dy_2O_3 - Y_2O_3 joka sekoitetaan yhdessä zirkoniumin kanssa, josta muodostuva komposiitti antaa paremman suorituskyvyn kaikin puolin verrattuna YSZ pinnoitteeseen. Eri alkuaineiden mooliosuuksia vaihtelemalla voidaan myös vaikuttaa kyseisten lämpösuojapinnoitteiden ominaisuuksiin. (Qu, 2014)

Taulukossa 1 esitetään erilaisten lämpösuojapinnoitteiden lämmönsiirtokertoimia ja lämpölaajenemiskertoimia.

Taulukko 1: YSZ, LTA (lanthanum titanium aluminium oxide) sekoitettuna YSZ, sekä keraamisen komposiitin lämmönsiirtokerroimet ja lämpölaajenemiskertoimet 1223 kelvinissä. (UCL)

Sample	Mean thermal conductivity at room temperature (W/m·K)	Coefficients of thermal expansion at 1223K ($\times 10^{-6} K^{-1}$)
4YSZ	1.768	10.3
Ion doped LTA	1.404	11.7
LTA-4YSZ	1.054	10.7
Ceramic composite		

Keraamisia komposiitteja valmistetaan lukuisista eri yhdisteistä, mutta periaate on sama. Tavoitteena saada valmistettua helposti levitettävissä oleva kestävä ja joustava aine, jonka lämpölaajenemiskerroin ja lämmönsiirtokerroin ovat mahdollisimman matalat, ja jonka pintarakenne kestää korkeista lämpötiloista ja palo ilman tai polttoaineen epäpuhtauksista aiheutuvaa korroosiosta.

2.1.3. Metallidiffuusiopinnoitteet

Lähes kaikki metallit muodostavat korkeissa lämpötiloissa TGO kerroksen metallin pinnalle, joka toimii lämpösuojapinnoitteena ja suojaa metalliseosta korroosiolta ja korkeilta lämpötiloilta. TGO pinnan koostumus riippuu metalliseoksesta. (Peng, 2011. p.53)

Parhaiten termodynaamisilta ja materiaalisilta ominaisuuksiltaan TGO:t löytyvät kromin ja alumiinin oksideilta. Metalliseokseen lisätään alumiinia tai kromia, jolloin metalliseoksen pinnalle muodostuu aluminian tai kromian muodostama kerros, joka suojaa metalliseosta. (Peng, 2011. p.53)

Kromin muodostama oksidi toimii parhaiten hapettumista vastaan alle tuhannen asteen lämpötiloissa ja alumiinin oksidit taas yli tuhannen asteen lämpötiloissa, eli molempien ideaalit käyttölämpötilat ovat pienemmät kuin YSZ ja keraamisten pinnoitteiden, mutta niiden käyttö on yleistä alueella toimivien turbokoneiden lapojen suojauksessa. (Peng, 2011. p.53)

Ongelmana TGO suojauksen käytössä muodostuu yleensä, kun metalliseoksen rakenne ei kestä tarvittavaa alumiinin tai kromin määrää menettämättä rakenteellista kestävyytään. Tällöin osien pinnoille voidaan lisätä kemiallisen höyrytyksen avulla ohut kerros yhdistettä, joka sisältää paljon alumiinia ja/tai kromia, jolloin korkeissa lämpötiloissa pinnoite muodostaa TGO kerroksen metalliseoksen pinnalle. (Peng, 2011. p.53)

2.2. Pinnoitteen levitys

Pelkästään oikean materiaalin valitseminen ei riitä lämpösuojainnoitteita tehdessä, vaan pinnoitteen levitys ja pintakäsittely ovat merkittävässä roolissa sen käyttötehokkuuden kannalta. Erilaisia päällystysmenetelmiä ovat mm. plasmaruiskutus (plasma spray, PS), jossa keraaminen jauhe tai lanka lisätään plasmaliekkiin, joka sulattaa ja puhaltaa sulan pinnoitteen halutulle pinnalle, ja kemiallinen höyrytys (Electron beam physical vapor deposition, EB-PVD) joka höyrystää halutun pinnoitteen korkeajännitteen avulla, minkä jälkeen höyry puhalletaan halutulle pinnalle jossa se härmistyy. (Xu et al. 2011. p.323-24) (Saini, 2012) (Hou et al. 2020.)

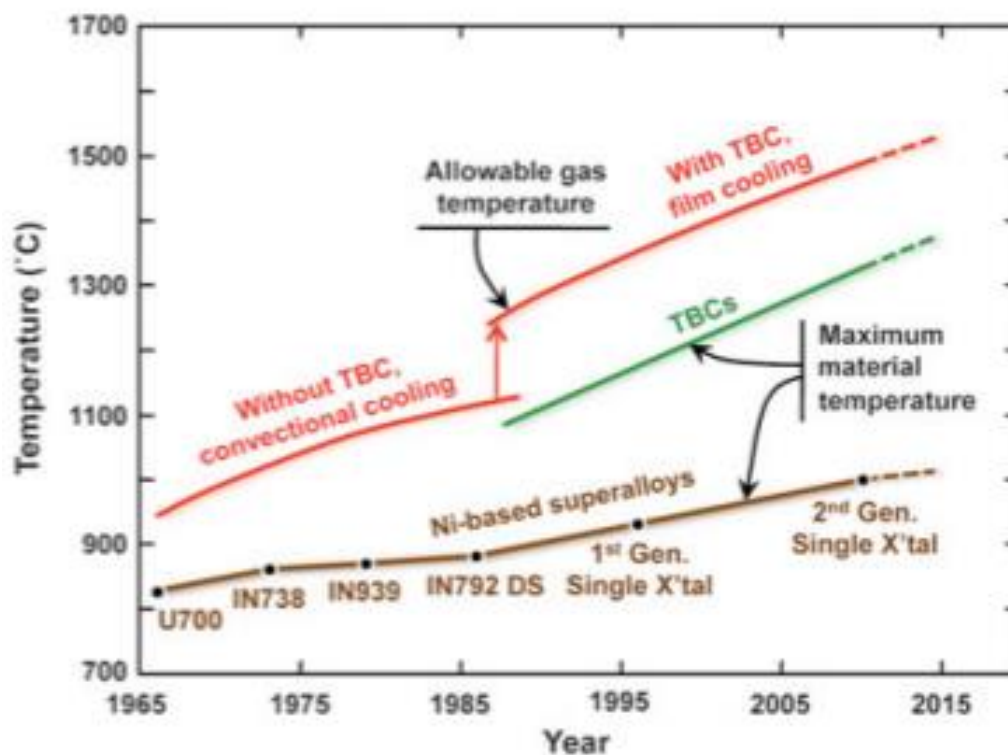
Höyrytyksellä saavutetaan erittäin ohuita pintoja, kun taas plasmaruiskutuksella saadaan paksumpi, vaikkakin huomattavasti harvempirakeinen pinnoite aikaiseksi. (Saini, 2012)

Plasmaruiskutuksen yhteydessä pinnoite usein myös sulatetaan laserilla, jolloin pinnasta saadaan kestävämpi ja tasaisempi sen poistaessa pinnan rakeisuuden. Laserkäsittelyn huonona puolena rakenteeseen saattaa syntyä pilarimaisia lovia, jotka heikentävät materiaalin kestävyyttä. Tätä ilmiötä voidaan estää suunnittelemalla lasersulatus oikein (lämpötila, laserin nopeus ja intensiivisyys yms.) (Saini, 2012)

3 KÄYTÄNNÖN SOVELLUKSIA

Uusien tehokkaampien lämpövoimakoneiden tuottaminen ja kehitys on viimeisten vuosien aikana kiihtynyt tarpeen kasvaessa. Energiatehokkuus, ympäristöystävällisyys ja käyttövarmuus ovat suuria tekijöitä uusia laitteita kehittäessä. Lämpösuojapinnoitteet ovat tärkeässä roolissa kaikkia yllämainittuja ominaisuuksia kehittäessä. Lämpösuojapinnoitteiden käyttö mahdollistaa käyttölämpötilojen nostamisen jopa metalliseosten sulamispisteiden yläpuolelle ilman ylimääräistä ulkoista jäähdytystä, jolloin terminen hyötysuhde laitteessa kasvaa ja tätä kautta koko systeemin tehokkuus. Lämpösuojapinnoitteiden avulla voidaan käyttölämpötilaa nostaa jopa 100-300 astetta korkeammaksi ilman lisärasitusta käytössä oleviin komponentteihin. Toisaalta lämpösuojapinnoitteet esimerkiksi polttokammion seinämällä toimivat eristeenä laskien ympäröivien osien lämpötilaa huomattavasti ja täten lämpö häviöiden laskemisen lisäksi parantavat systeemin käyttöikää sen eristäessä lämmölle arkoja komponentteja tehokkaasti. (Wee et al. 2020)

Lämpösuojapinnoitteita voidaan käyttää lähes missä tahansa teollisuuden laitteessa, jossa ympäristön lämpötilan vaikutus halutaan eristää siellä toimivista komponenteista. Useat eri pinnoitusmahdollisuudet ja materiaaliyhdistelmät, sekä niiden pääasiallinen käyttö turbiineissa ja polttomoottoreissa ovat muokanneet lämpösuojapinnoitteista erittäin kestäviä ja sovellettavissa olevia aineita.



Kuva 3: Sallittu materiaalin ja palokaasun lämpötila materiaalin laadun ja lämpösuojapinnoitteen lisäyksen kanssa (Clarke et al. 2012)

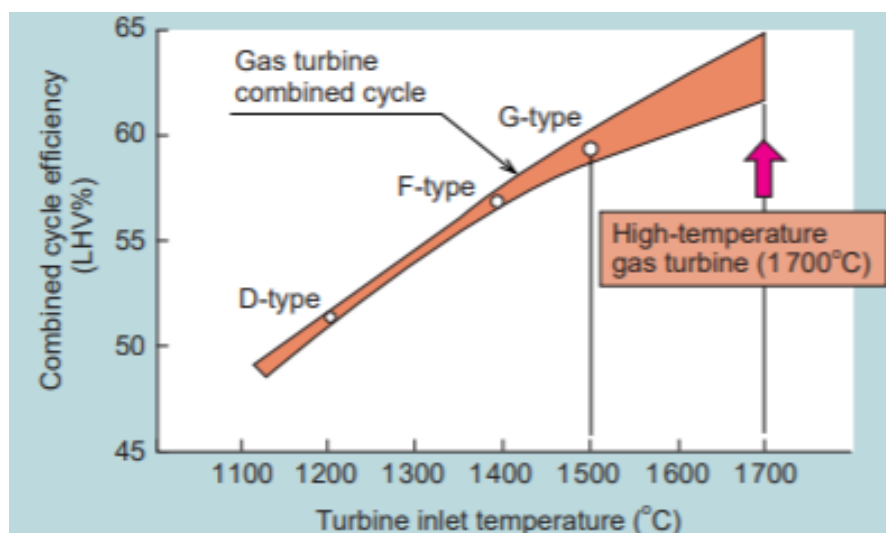
3.1. Kaasuturbiinit

Turbiinin sisäiset osat erityisesti kaasuturbiineissa joutuvat kestäämään suuria lämpötiloja ja palokaasujen mukana kulkeutuvia epäpuhtauksia. Lämpösuojapinnoitteiden avulla ollaan saatu nostettua kuvan 3 mukaan palokaasujen keskilämpötilaa huomattavasti korkeammaksi, kuin mitä käytetty materiaali sallii.

Koska lämpötilat usein ovat korkeammat kuin käytettyjen metalliseoksien sulamispisteet, turbiinin toimintavarmuuteen vaikuttaa suuresti lämpösuojapinnoitteen kestävyys. Lämpösuojapinnoitteen murtuminen ja muutokset sen keraamisessa rakenteessa heikentävät sen ominaisuuksia ja sen suojaamien osien pintalämpötilat nousevat, joka suurissa nopeuksissa ja kaasuvirroissa nopeasti aiheuttaa muodonmuutoksia turbiinissa ja pahimmassa tapauksessa johtaa suureenkin katastrofiin. (Clarke et al. 2012)

Kaasuturbiineissa tärkeimmät osat, joihin lämpösuojapinnoitusta käytetään ovat polttokammio, lavat, lavan ulkopuoliset ilmasulut, vaipat korkeapaineosassa polttokammion jälkeen ja staattoriisiipi. (Clarke et al. 2012) Nämä osat ovat eniten alttiita kuumuudelle ja näiden pintojen suojaus korkealämpötilaisessa kaasuturbiinissa mahdollistaa hyvän termisen hyötysuhteen.

Kuvassa 4 esitetään, kuinka turbiinin sisäänantulämpötila vaikuttaa kaasukombilaitoksen hyötysuhteeseen.



Kuva 4: Kaasukombivoimalaitoksen hyötysuhde sisäänottolämpötilan funktiona (Tsukagoshi, 2007)

3.2. Kiinteäoksidipolttokenno

Kiinteäoksidipolttokenno (SOFC, solid oxide fuel cell) hyötyy alemmasta käyttölämpötilasta, ja monet tutkimukset ovat kehittäneet tapoja saada sekä kasvatettua reaktiopinta-alaa ja alennettua käyttölämpötilaa. Plasmaruiskutettu YSZ on eräs aineista, jota on tutkittu. Kuitenkin kannattavaa menetelmää ja haluttua pintaa ei ole saatu aikaiseksi. Huokoisuus, joka menetelmällä saadaan aikaan, on liian suuri kiinteille elektrodeille ja liian pieni huokoisille elektrodeille. Uusien aineiden tai menetelmän kehittyminen (mahdollisesti SPPS ruiskutus) vaaditaan jotta pinnoitteita voidaan käyttää SOFC sovelluksissa. (Hui, 2007)

3.3. Polttomoottorit

Powell et al. vuonna 2017 suorittamassa tutkimuksessa HCCI moottorin (homogeneous charge compression ignition) polttokammio ja sylinterin pää päällystettiin lämpösuojapinnoitteella ja moottorin suorituskykyä verrattiin normaalin moottorin toimintaan. Lopputuloksena huomattiin pakokaasujen lämpötilan nousevan noin 15 astetta, pakokaasun häikä, palamattomien partikkeleiden ja hiilivetyjen osuuden tippuvan 30-40% prosenttiyksikön luokkaa ja polttoainekulutus ja kokonaishyötysuhde paranivat noin 2%. Lisäksi vapautunut lämpö, ja sylinterin paine olivat huomattavasti korkeampia YSZ pinnoitetussa moottorissa.

Lämpösuojapinnoitteiden eristämä kone pienentää lämpöhukkaa polttomoottorissa huomattavasti ja ilman merkittäviä haittapuolia, lukuun ottamatta lämpösuojapinnoitteen mahdollista kulumista, jota tämä pienillä ajotunneilla toteutettu testi ei ota huomioon.

Lämpösulkupinnoitteiden käyttö dieselkoneissa mahdollistaa myös huonompi laatuisen polttoaineen käytön. Aydin 2012 suorittamassa tutkimuksessa vertailtiin normaalin dieselin, sekä diesel-kasviöljysekoituksen käyttöä sekä lämpösuojapinnoitetussa ja pinnoittamattomassa dieselmoottorissa. Tulosten mukaan YSZ pinnoitetut dieselmoottorit suoriutuivat paremmin kuin eristämättömät moottorit, sillä suurempi osa syntyneestä tehosta saatiin käytettyä hyödyksi. Tulosten perusteella voidaan siis päätellä yhä suuremmalla suhteella sekoitettujen diesel-kasviöljyseosten käyttöä dieselkoneissa.

4 TULEVAISUUS

Uusille lämpösuojapinnoitteille on suuri tarve, sillä YSZ pinnoite itsessään on saavuttanut rajansa käyttölämpötilojen suhteen. Uusien pinnoitteiden avulla voidaan nostaa lämpötiloja yhä suuremmiksi, kun käyttökohteet voidaan suojata lämpövaurioita vastaan tehokkaammin. Uudet tutkimukset perehtyvät erityisesti juuri uusien materiaalien kehittämiseen, sekä jo käytössä olevien materiaalien tehokkaampaan hyödyntämiseen pinnanlaatua ja eri pinnoitteista kasattujen kerroksien avulla.

4.1. Materiaalit

Uusien materiaalien etsiminen korvaamaan teollisuudessa yleisimmin käytettyä YSZ jatkuu koko ajan. Tutkimuksessa usein turvaudutaan ennusteisiin ja jo tunnettuihin kristallirakenteisiin ja niiden muokkaamiseen. Uusilla materiaaleilla tulee siis olla jokin ominaisuus, jota YSZ ei voi saavuttaa. (Barnwal. 2015)

4.1.1. Pienen lämmönsiirtokertoimen omaavat materiaalit

Monien aineiden ja yhdisteiden oksidit suoriutuvat hyvin lämpösuojapinnoitteina niiden pienen lämmönjohtavuuden takia. Esimerkiksi eri fluorin oksideilla on huomattu olevan erittäin pieni lämmönsiirtokerroin, sekä hyvä rakenteellinen kestävyys korkeissa lämpötiloissa. Erityisesti fluoriitti lantaani cerium ($\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$) on tutkimusten perusteella osoittautunut erinomaiseksi lämpösuojapinnoitteeksi. Sen lämmönjohtavuus on pienempi kuin YSZ ja se ei muuta faasiansa pitkänkään kuumakäsittelyn aikana. Sen kestävyys lähentelee myöskin YSZ omaamaa. (Xu et al. 2011. p.319)

Jalometalli zirkoni oksidit omaavat myöskin pienempiä lämmönjohtokertoimia kuin YSZ pinnoite. Niiden kestävyys kuitenkin usein ei riitä tarvittuihin käyttökohteisiin ilman kaksinkertaista käsittelyä. (Xu et al. 2011. p.319)

Lantaani hexalminaatti ($\text{LaMgAl}_{11}\text{O}_{19}$, LHA) on osoittautunut vahvaksi kilpailijaksi YSZ pinnoitteiden kanssa käyttölämpötilan noustessa 1300 asteen yläpuolelle. Materiaalin rakenne ja sen sisältämät vahvasti varautuneet La^{3+} ionit laskevat aineen lämmönsiirtokerrointa ja muodostavat stabiilin rakenteen, joka kestää jopa edellä mainittuja 1300 asteen lämpötiloja ilman sen rikkoutumista. (Xu et al. 2011. p.320)

4.1.2. Kemiallisesti muokattu YSZ

YSZ muokkaaminen muilla yhdisteillä on antanut lupaavia tuloksia. YSZ lisäämällä muiden metallien oksideja (NiO , Nd_2O_3 , Er_2O_3 etc.) on mahdollista parantaa YSZ omaa lämmönkestävyyttä ja käyttöikää. Erään tutkimuksen mukaan CeO_2 lisääminen YSZ rakenteeseen 50/50 suhteella ZrO_2 kanssa paransi YSZ ominaisuuksia niin lämmönjohtoon, kuin korroosion estämisessä. Muiden mahdollisten oksidien löytäminen ja oikea suhde ja

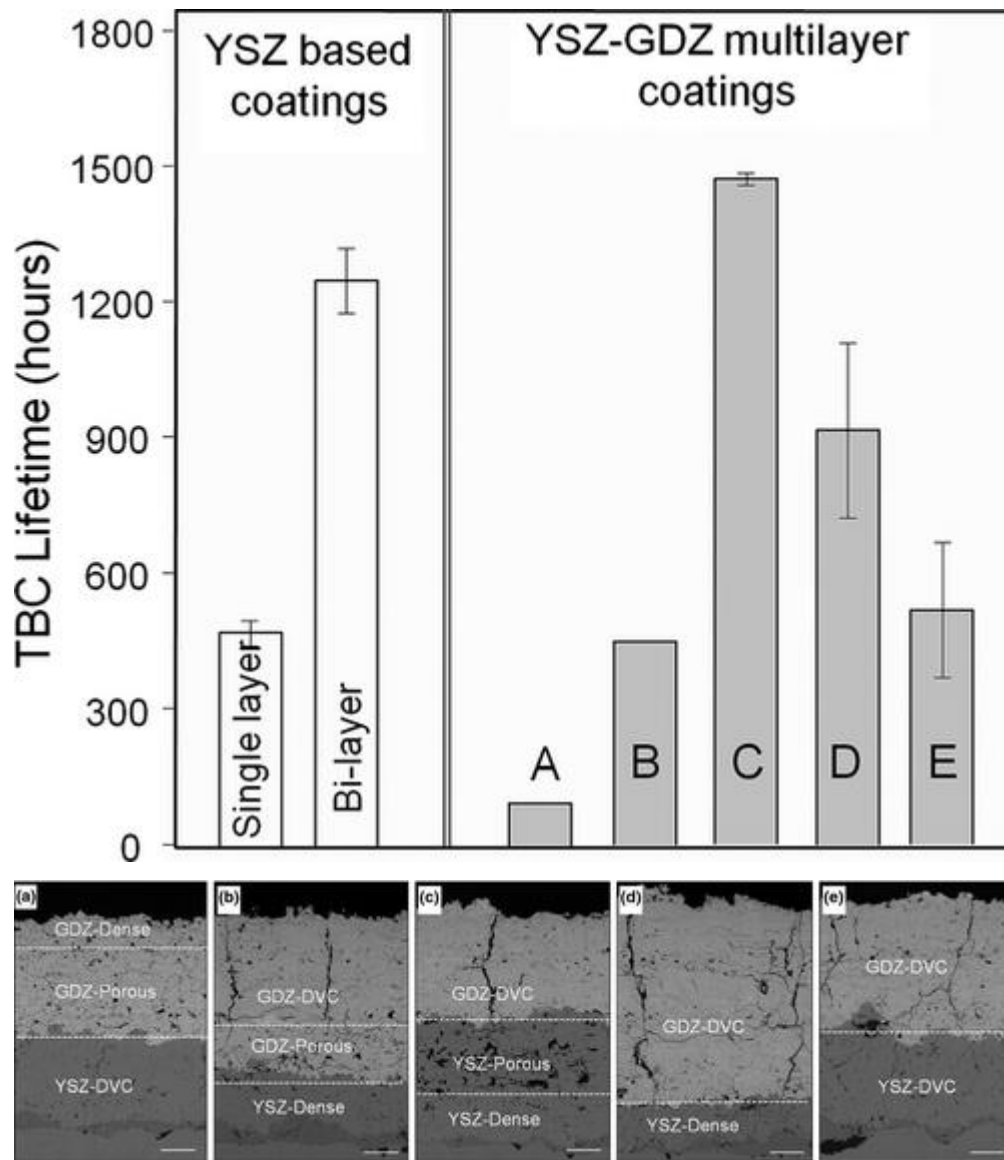
pintakäsittely voi mahdollistaa yhä uusien tehokkaampien YSZ modifikaatioiden löytämisen. (Xu et al. 2011. p.317)

4.2. Pintakäsittely

Uusien materiaalien löytäminen korvaamaan YSZ korvaajaksi on kuitenkin hankalaa, sillä YSZ on ominaisuuksiltaan erikoinen ja erittäin hyvä lämpösulkupinnoitteissa sen lujuuden ja alhaisen lämmönjohtavuuden vuoksi. Myöskin sen yhteensopivuus TGO:n kanssa tekee siitä toimivan ratkaisun.

Pinnan laadulla ja eri pinnoitteiden sekoituksia käyttämällä voidaan parantaa pinnoitteen ominaisuuksia, ja monet tutkimukset selvittävät mahdollisuuksia käyttöiän ja käyttölämpötilojen kasvattamiseen.

Eri kerroksisista koostuvat pinnoitteet ovat usein tehokkaampia lämpöeristeitä ja mahdollistavat pinnoitteen suojaamisen kovalla päällyskerroksella joka suojaa pehmeämpää lämpösuojapinnoitetta, mutta ongelmat aiheutuvat kerrosten aiheuttamasta heikkoudesta pinnoissa. Useampien kerrosten muodostamien pinnoitteiden käyttöikä on huomattavasti pienempi monissa tapauksissa verrattuna vain YSZ kerroksista muodostettuun pintaan (Kuva 3) niiden hajoillessa kerrosten välipinnalla joko TGO:n tai eroosion takia. (Viswanathan, 2015)



Kuva 5: Käyttöikä monikerroksisen ja homogeenisen lämpösuojapinnoitekerrosten välillä, sekä tutkimuksessa käytetyt pinnoitteet a-e (Viswanathan, 2015)

4.2.1. EB-DVD menetelmä

EB-PDV menetelmän käyttö tuottaa usein ongelmia haluttujen kappaleiden muodon vuoksi, sillä menetelmän toimivuus vaatii jokaisen pinnan olevan näkyvä, jotta haluttu pinta saadaan aikaiseksi. Lisäksi menetelmän toteuttaminen vaatii aikaa pinnan muodostumisen ollessa

erittäin hidasta. EB-DVD (Electro beam-direct vapor deposition) menetelmä korjaa nämä ongelmat. (Xu et al. 2011. p.323)

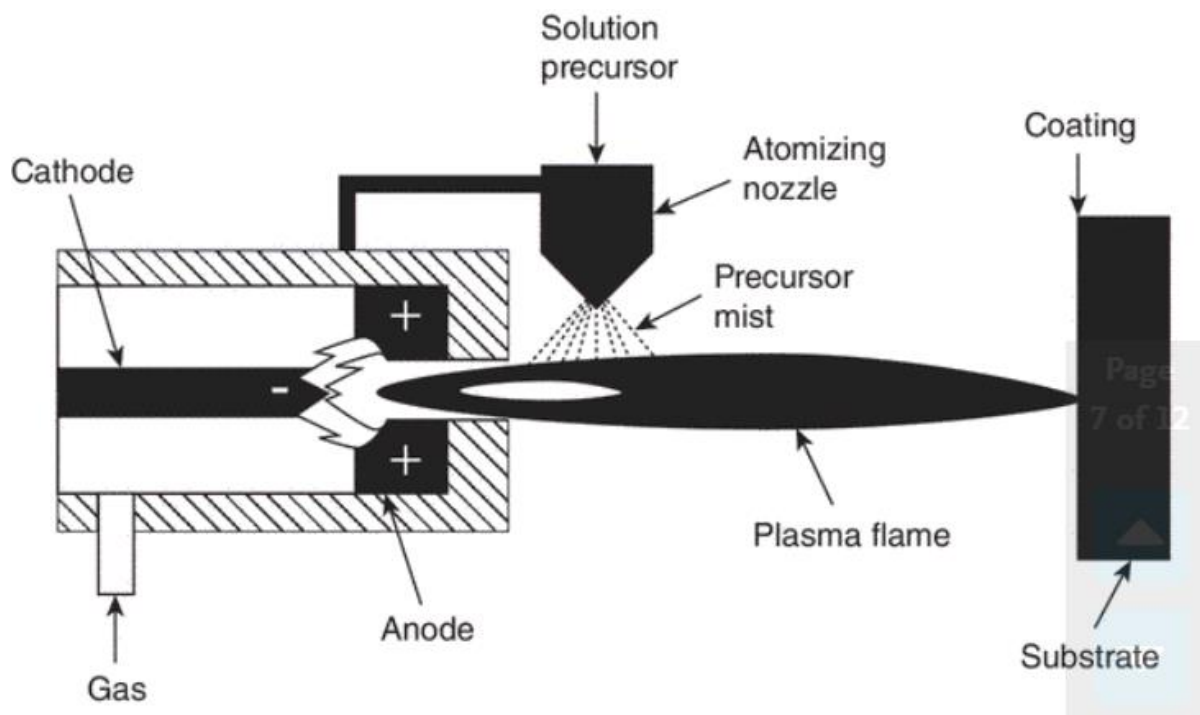
EB-DVD menetelmässä haluttu pinnoite höyrystetään korkeajännitteisellä virralla, jonka jälkeen toisin kuin EB-PVD menetelmässä, höyrystetty pinnoite reago johdinkaasun kanssa. Tämä johdinkaasu ohjaa pinnoitteen haluttuihin kohtiin kappaleessa, mukaan lukien suuttimesta varjoon jääville alueille vähentäen tarvetta liikutella pinnoitettavaa kappaletta ja lisäten nopeutta, jolla pinnoite saadaan halutun kaltaiseksi. (Xu et al. 2011. p.323)

Menetelmän eri toimintoja voidaan myöskin säätää huomattavasti, jolloin pinnoitteen huokoisuutta ja raekokoa voidaan säädellä halutuksi paremmin kuin ED-PVD menetelmää käyttäen. (Xu et al. 2011. p.324)

4.2.2. SPPS ruiskutus

Kemiallinen höyrystys antaa todistetusti paremmin kestävä pinnan ja lämpösuojan verrattuna plasmaruiskutukseen, mutta SPPS (Solution precursor plasma spray) näyttää yhdistävän hyvät puolet molemmista tyyleistä. Plasmaruiskutuksen helppouden ja kemiallisen höyrystämisen antamat pinnanlaadulliset ja ominaisuudelliset vahvuudet. (Huidong et al. 2020.)

SPSS ruiskutuksessa, toisin kuin plasmaruiskutuksessa, plasmaliekkiin ei lisätä ruiskutettavaa ainetta kuivana jauheena, vaan nesteeseen liotettuna suolana. Tämä seos syötetään höyrystimen kautta plasmaliekkiin, joka sulattaa seoksessa olevat suolat samalla höyrystäen lopun liuottimen pois seoksesta. Prosessilla saadaan aikaan uudenlaisia pintoja lämpösuojapinnoitteisiin, jotka mahdollistavat lujan, yhtenäisen rakenteen. (Huidong et al. 2020.)



Kuva 6: Havainnollistava kuva SPPS ruiskutuksessa käytettävästä laitteistosta (Xu et al. 2011. p.323)

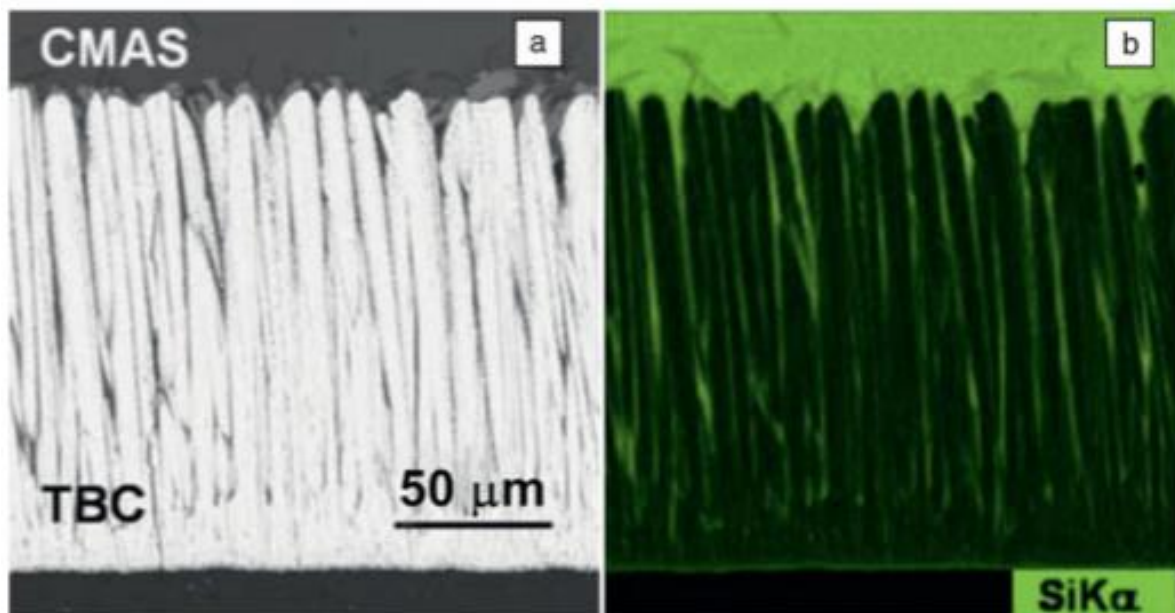
4.2.3. Metal-organic chemical vapour deposition

YSZ ja muidenkin lämpösuojapinnoitteiden levittämiseen on kehitetty tekniikka, jolla materiaalin pinnalle saadaan tasainen nanokristallipinta. Tämä MOCVD (Metal-organic chemical vapour deposition) mahdollistaa pinnoitteen ruiskutuksen siten, että muodostunut rakenne muodostaa ohuen filmin kohteen päälle ja laskee huomattavasti käytetyn aineen lämmönsiirtokerrointa verrattuna vanhoihin jo käytössä olleisiin tapoihin levittää pinnoitteita. Nanokristallirakennetta verrattaessa normaalisti käytettävään plasmaruiskutukseen, huomattiin tekniikan parantavan myös aineen kestävyyttä, lämpölaajenemiskerrointa ja pienentävän lämpöshokkien vaikutusta ainakin pienemmissä lämpötiloissa. Lämpötilan noustessa liian suureksi nanokristallipinnoitteen rakenne muuttuu ja sen ominaisuudet heikkenevät. (Xu et al. 2011. p.320-321)

4.2.4. Sulamakertymän estäminen

Tällä hetkellä erityisesti lentokoneiden käyttämissä kaasuturbiineissa, mutta kasvavissa määrin myös energiantuotannon käytössä olevissa, lämpötilat saavuttavat pisteen, jossa ilmassa olevat hiukkaset sulavat turbiinissa ja alkavat muodostaa kertymiä lämpösuojapinnoitteen päälle. Erityisesti energiantuotannossa käytössä olevissa kaasuturbiineissa tämä muodostuu ongelmaksi, sillä ilman suodattaminen kaikista hiukkasista usein ei ole käytännöllistä. Ilmiötä kutsutaan CMAS (calcium-magnesium-aluminio-silicate) hyökkäykseksi. (Clarke et al. 2012)

Nämä sulat pisarat muodostavat lämpösuojapinnoitteen pintaan pystysuoria onkaloita ja huomattavasti vähentävät materiaalin ominaisuuksia. Tutkimusten mukaan ilmiön vaikutus on sama molemmissa yleisessä käytössä olevissa pinnoitteen levitysmenetelmissä (APS, EB-PVD) ja ongelman ratkaisuun tarvitaan uusien materiaalien apua, tai tapa estää ”märkien” CMAS pisaroiden muodostuminen pinnoitteen pinnalle.



Kuva 7: CMAS nhyökkäyksen muodostamia onkaloita TBC pinnassa (Clarke et al. 2012)

5 YHTEENVETO

Lämpösuojapinnoitteet ovat viimeisen 30 vuoden aikana nousseet tärkeäksi osaksi uusien teknologioiden kehittämisessä niin kaasuturbiinien, polttomoottoreiden kuin muiden erittäin korkeissa lämpötiloissa toimivien laitteiden hyötysuhteen parantamisessa. Vaikka huomattavia hyötyjä on saavutettu, ei pinnoitteiden viimeisintä potentiaalia ole vielä saavutettu.

Materiaaleista selvästi käytetyin tällä hetkellä sen ominaisuuksien ansiosta on YSZ. Zirkonin tarjoama alhainen lämmönsiirto, ja yhdisteen lujuus vaativissa olosuhteissa tekevät siitä yhä erinomaisen aineen pinnoitteissa käytettäväksi.

Uusien materiaalien saralta tutkimus alkaa lähestyä hienosäätöä, ja ymmärrys siitä, millaiset yhdisteet kestävät millaisissa olosuhteissa alkaa olla selvillä. Yhdisteiden hienosäätöä ja tilanteellista parantelua jatketaan ja varaa parannuksiin kuitenkin löytyy. Myöskin uusien yhdisteiden löytäminen ja kehittäminen jatkuu, vaikka se vaikuttaa olevan hidastunut viimeisen 10 vuoden aikana.

Materiaalien levityksessä käytettäviä tekniikalla, materiaalien pintakäsittelyllä ja eri pinnankarheuksilla on suuri vaikutus lämpösuojapinnoitteiden tehokkuuteen ja kestävyys. Suurimmat hyödyt erityisesti pinnoitteen kestävyys ja levitteen saavuttamisen helppouteen on saatu uusien levitysmenetelmien kehittämisen kautta. Erityisesti SPPS ja MOCVD ovat tuottaneet lupaavia tuloksia parantaen jo käytettyjen materiaalien pinnan laatua ja mahdollisuutta muodostaa juuri tilanteeseen haluttu pinta säätämällä prosessia.

Tärkeä osa pinnoitteiden käytettävyyden kannalta on niiden käyttöikä. Erityisesti erilaiset pintakäsittelyt ja erilaisten levitysmenetelmien yhdistely kiinnostavat tutkijoita ja tarjoavat uusia mahdollisuuksia kestävämpien pinnoitteiden luomiseksi. Erityisesti uutena ongelmana edellä mainittu CMAS hyökkäys, joka alkaa tällä hetkellä saavutetuissa lämpötiloissa vahingoittaa pinnoitteen rakennetta ja laskea sen käyttöikää.

Tehokas lämpösuojapinnoitteiden käyttö teollisuuden laitteissa, niin energiantuotannossa kuin kaikissa muissakin laitteissa, jossa lämmön eristäminen halutulle alueelle ei vain nosta laitteen

tehokkuutta. Eristämällä lämpö ulkolämpötilasta tehokkaasti vähentää kustannuksia niin energiantuotannossa, polttoainekuluissa, huoltokuluissa ja kasvattamalla laitteen koko elinkaarta.

LÄHTEET

Afrasiabi, A., Saremi, M. & Kobayashi, A. 2006. A comparative study on hot corrosion resistance of three types of thermal barrier coatings: YSZ, YSZ + Al₂O₃ and YSZ/Al₂O₃. *Materials science & engineering. A, Structural materials: properties, microstructure and processing*. Vol.478 (1-2), p.264-269. DOI: 10.1016/j.msea.2007.06.001

Aydin, H. 2013. Combined effects of thermal barrier coating and blending with diesel fuel on usability of vegetable oils in diesel engines. *Applied thermal engineering*. Vol.51 (1-2), p.623-629. DOI: 10.1016/j.applthermaleng.2012.10.030

Barnwal, S. & Bissa, B. S. 2015. Thermal Barrier Coating System and Different Processes to apply them- A Review. *International Journal of Innovative Research in Science, Engineering and Technology*. Vol.4(9), p.8506-8512. DOI: 10.15680/IJRSET.2015.0409072

Clarke, Davi. R., Oechsner, M. & Padture, N. (2012). Thermal-barrier coatings for more efficient gas-turbine engines. *MRS Bulletin*. Vol.37(10), p.891-898. DOI: 10.1557/mrs.2012.232

Clarke, David R. & Phillpot, Simon R. 2005. Thermal barrier coating materials. *Materials today*. Vol.8 (6) , p.22-29. DOI: 10.1016/S1369-7021(05)70934-2

Hui, R., Wang, Z., Kesler, O., Rose, L., Jankovic, J., Yick, S., Maric, R. & Ghosh, D. 2007. Thermal plasma spraying for SOFCs: Applications, potential advantages, and challenges. *Journal of power sources*. Vol.170 (2), p.308-323. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2007.03.075

Houa, H., Veilleux, J., Gitzhofer, F. & Wang, Q. 2020. Vertical grain and columnar structured Ba(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O₃ thermal barrier coating deposited by solution precursor plasma spray. *Surface and Coatings Technology*. Vol.393, p.125803. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2020.125803

Liua, B., Liua, Y., Zhua, C., Xiang, H., Chena, H., Sunc, L., Gaoa, Y. & Zhou, Y. 2018. Advances on strategies for searching for next generation thermal barrier coating materials.

Journal of Materials science & Technology.. Vol.35 (5), p.833-851. DOI: 10.1016/j.jmst.2018.11.016

Peng, X. 2011. Thermal barrier coatings, 2011, p.53-69. Elsevier Ltd. *Metallic coatings for high-temperature oxidation resistance*. ISBN 9781845696580.

Powell, T., O'Donnell, R., Hoffman, M. & Filip, Z.. 2017. Impact of a Ytria-Stabilized Zirconia Thermal Barrier Coating on HCCI Engine Combustion, Emissions, and Efficiency. *American society of mechanical engineering*. Vol.139(11), p.111504. DOI: 10.1115/1.4036577

Qu, L. & Choy, K. L. 2014. Thermophysical and thermochemical properties of new thermal barrier materials based on Dy₂O₃–Y₂O₃ co-doped zirconia. *Ceramics international*. Vol.40(8), p.11593-11599. DOI: 10.1016/j.ceramint.2014.03.129

Saini, A. K., Das, D. & Pathak, M. K. 2012. Thermal Barrier Coatings- Applications, Stability and Longevity Aspects. *Procedia Engineering*. Vol.38, p.3173-3179. ISSN: 1877-7058

Tsukagosh, K., Muiyama, A., Masada, J., Iwasaki, Y. & Ito, E. 2007. Operating Status of Uprating Gas Turbines and Future Trend of Gas Turbine Development. *Mitsubishi Heavy Industries, Ltd. Technical Review* Vol. 44(4).

UCL, Thermal barrier coatings. [Verkkoaineisto] [Viitattu 11.6.2021] Luettavissa: <https://www.ucl.ac.uk/institute-for-materials-discovery/research/structural-coatings/thermal-barrier-coatings>

Viswanathan, V., Dwivedi, G. & Sampath, S. 2015. Multilayer, Multimaterial Thermal Barrier Coating Systems: Design, Synthesis, and Performance Assessment. *Journal of the American Ceramic Society*. Vol.98 (6), p.1769-1777. DOI: 10.1111/jace.13563

Wee, S., Do, J., Kim, K., Lee, C., Seok, C., Choi, B. G., Choi, Y. & Kim, W. 2020. Review on Mechanical Thermal Properties of Superalloys and Thermal Barrier Coating Used in Gas Turbines. *Applied sciences*. Vol.10 (16), p.5476. DOI: 10.3390/app10165476

Xu, H. & Wu, J. 2011. *Thermal barrier coatings*, p.317-328. Elsevier Ltd. New material, technologies and processes in thermal barrier coatings. ISBN 9781845696580.