

اعمال و مشخصه‌یابی پوشش‌های سد حرارتی زیرکنیای پایدار شده با سریا و ایتریا روی سوپرآلیاژ اینکونل ۷۳۸

راحله احمدی پیدانی، رضا شجاع رضوی، رضا مظفری‌نیا و حسین جمالی

دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی مالک‌اشتر

(دریافت مقاله: ۹۰/۰۲/۲۶ - پذیرش مقاله: ۹۰/۰۵/۳۰)

چکیده

پوشش‌های سد حرارتی (TBCs) در موتورهای توربینی گازی، به طور گسترده‌ای به منظور فراهم کردن عایق‌سازی حرارتی برای مقاطع داغ و نیز افزایش راندمان توربین مورد استفاده قرار می‌گیرند. هدف از این پژوهش، تولید و مشخصه‌یابی یک پوشش سد حرارتی دولایه شامل پوشش رویی زیرکنیای پایدار شده با سریا و ایتریا (CYSZ) و آستری فلزی NiCoCrAlY روی زیرلایه سوپرآلیاژی است. برای این منظور، زیرلایه‌هایی از جنس اینکونل ۷۳۸، ابتدا با آستری NiCoCrAlY و سپس با پودر CYSZ به کمک فرآیند پاشش پلاسمایی اتمسفری (APS) پوشش داده شد. آزمون استحکام چسبندگی مطابق با استاندارد ASTM C633-01 انجام شد. برای ارزیابی میزان عایق‌سازی حرارتی پوشش سد حرارتی، آزمون ظرفیت عایق‌سازی حرارتی، طراحی و انجام شد. به منظور مشخصه‌یابی پوشش، بررسی ریزساختاری توسط میکروسکپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM) و آنالیز فازی توسط پراش‌سنج پرتو ایکس (XRD) انجام گرفت. نتایج نشان داد که به کمک فرآیند پاشش پلاسمایی اتمسفری می‌توان یک پوشش سد حرارتی با قابلیت عایق‌سازی حرارتی بالا تولید کرد.

واژه‌های کلیدی: پوشش سد حرارتی، پاشش پلاسمایی اتمسفری، زیرکنیای پایدار شده با سریا و ایتریا، عایق‌سازی حرارتی.

Production and characterization of ceria and yttria stabilized zirconia thermal barrier coatings on IN 738 superalloy

R. Ahmadi Pidani, R. Sh. Razavi, R. Mozafarinia and H. Jamali

Materials Engineering Department, Malek-e-Ashtar University of Technology

(Received 15 May 2011, accepted 20 August 2011)

Abstract

Thermal barrier coatings (TBCs) in gas turbine engines are extensively used to produce thermal insulation for hot sections and to increase the turbine efficiency. The purpose of this investigation is the production and characterization of a two layer thermal barrier coating consisting of ceria and yttria stabilized zirconia (CYSZ) top coat and NiCoCrAlY bond coat on the superalloy substrate. For this scope, NiCoCrAlY bond coat followed by CYSZ coating were deposited on the substrates of IN 738 coupons by atmospheric plasma spraying (APS). Adhesion strength test was done similar to ASTM C633-01. To evaluate thermal insulation capability, the thermal insulation capacity test was performed. For coating characterization, microstructural investigation using field emission scanning electron microscope (FESEM) and phasic analysis using x-ray diffractometer (XRD) were performed. Results revealed that using atmospheric plasma spray process can fabricate the Thermal barrier coating with high thermal insulation capability.

Keywords: Thermal Barrier Coating, Atmospheric Plasma Spraying, Ceria and Yttria Stabilized Zirconia, Thermal Insulation

E-mail of corresponding author: ra-ahmadi@mut-es.ac.ir

مقدمه

حجمی می‌شود. بنابراین، برای کاربرد پوشش سد حرارتی از زیرکینای به طور جزئی پایدار شده استفاده می‌شود [۲]. معمولاً، پوشش‌های زیرکینای به طور جزئی پایدار شده با ایتریا^۲ (YSZ)، به دلیل توازن فوق‌العاده‌ای از خواص مورد نیاز، بیشترین استفاده را به عنوان پوشش سد حرارتی دارند [۱۱]. با این وجود، کاربرد این سیستم به دلیل خوردگی داغ ناشی از نمک‌های خورنده موجود در سوخت‌های کیفیت پایین، با مشکلاتی همراه است [۱۲]. به منظور رفع این مشکل، برای پایدار کردن زیرکینا از مواد بسیار اسیدی نظیر سریا به جای ایتریا استفاده می‌شود [۱۲-۱۵]. استفاده ترکیبی از پایدارکننده‌های سریا و ایتریا می‌تواند یک محلول سازشی ممکن را که تضمین کننده ویژگی‌های خوب هر دو پایدارکننده با اثرات اشتراکی احتمالی است ارائه نماید [۱۴] و [۱۶]. بنابراین، انتظار می‌رود زیرکینای پایدار شده با سریا و ایتریا^۳ (CYSZ) برآورده کننده اکثر نیازهای یک پوشش سد حرارتی باشد [۱۲-۱۴، ۱۷ و ۱۸]. پوشش‌های رویی سرامیکی در سیستم‌های سد حرارتی امروزی، به وسیله دو فرآیند پاشش پلاسمایی اتمسفری^۴ (APS) و رسوب فیزیکی بخار به کمک پرتو الکترونی^۵ (EB-PVD) رسوب داده می‌شوند [۱۹-۲۲]. اما به دلایل اقتصادی [۲۳] و هدایت حرارتی بسیار پایین‌تر پوشش‌های پاشش پلاسمایی شده [۲]، فرآیند پاشش پلاسمایی مقبولیت بیشتری پیدا کرده است. با توجه به مطالب ذکر شده در بالا، یافتن یک ترکیب جدید جهت جایگزینی با YSZ به منظور توسعه کاربردی پوشش‌های سد حرارتی، ضروری به نظر می‌رسد. به این ترتیب، استفاده از پوشش‌های CYSZ پاشش پلاسمایی شده برای کاربردهای سد حرارتی، روزه‌ای جدید جهت ارتقای سطح کارایی این پوشش‌ها به شمار می‌رود و انجام چنین پژوهشی، گامی مؤثر در جهت شروع استفاده از فناوری پوشش‌های سد حرارتی در کشور بر مبنای آخرین مطالعات علمی دنیا می‌باشد.

پوشش‌های سد حرارتی^۱ (TBCs) از جمله پوشش‌های محافظ هستند که وظیفه کاهش دمای اجزاء و در نتیجه افزایش طول عمر آن‌ها را بر عهده دارند. این پوشش‌ها اصولاً به صورت چند لایه هستند که هر لایه ملزومات و وظیفه خاصی دارد: لایه رویی، عایق حرارتی بوده و شامل یک سرامیک با هدایت حرارتی پایین است. لایه عایق سرامیکی توسط یک لایه فلزی میانی که به آن آستری گفته می‌شود، روی آلیاژ زیرلایه رسوب داده می‌شود. این پوشش فلزی، یا یک آلومیناید نفوذی، یا یک پوشش روکشی با ترکیب عمومی NiCoCrAlY است که تا اندازه‌ای با ترکیب شیمیایی آلیاژ زیرلایه مطابقت می‌کند [۱-۸]. پوشش رویی سرامیکی باید دارای نقطه ذوب بالا، هدایت حرارتی پایین، ضریب انبساط حرارتی بالا، مقاومت به اکسیداسیون و خوردگی بالا، تلورانس کرنشی پایین و پایداری فاز باشد. در بین ملزومات ذکر شده، مهم‌ترین نیاز برای یک پوشش سد حرارتی، پایین بودن هدایت حرارتی آن است. به استثنای زیرکینا، ماده در دسترس که همه احتیاجات پوشش سد حرارتی را برآورده کند، وجود ندارد [۲]. زیرکینای خالص یک ماده چند شکلی است. بدین معنی که در طول گرم و سرد شدن، شبکه بلوری آن تغییر می‌کند [۲، ۹ و ۱۰]. بر این اساس، از صفر مطلق تا ۱۱۷۰°C زیرکینای منوکلینیک، از ۱۱۷۰°C تا ۲۳۷۰°C زیرکینای تتراگونال و از ۲۳۷۰°C تا نقطه ذوب (۲۶۹۰°C) زیرکینای مکعبی پایدار است. استحاله فازی تتراگونال به منوکلینیک در طول سرد شدن زیرکینا از دمای بالا و همراه با سه تا پنج درصد انبساط حجمی صورت می‌گیرد. این تغییر حجم باعث به وجود آمدن کرنش برشی به بزرگی ۱۰ درصد در ساختار شده که بر کارکرد بی‌عیب پوشش تأثیر می‌گذارد. آلیاژ کردن زیرکینا با اکسیدهایی نظیر کلسیا (CaO)، منیزیا (MgO)، ایتریا (Y₂O₃)، سریا (CeO₂)، اسکاندیا (Sc₂O₃) و ایندیا (In₂O₃) باعث جلوگیری از استحاله فازی، پایدار شدن فاز در دمای بالا و حذف تغییرات

² - Yttria Stabilized Zirconia

³ - Ceria and Yttria Stabilized Zirconia

⁴ - Atmospheric Plasma Spray

⁵ - Electron Beam Physical Vapor Deposition

1 - Thermal Barrier Coatings

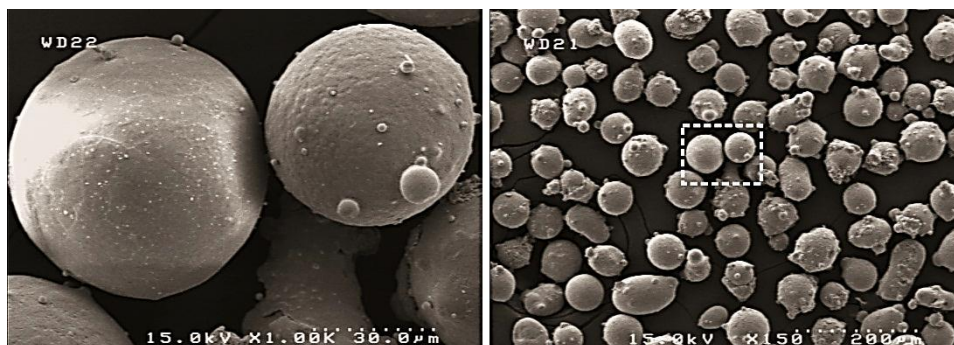
روش تحقیق

در این تحقیق از سوپراآلیاژ پایه نیکل اینکونل ۷۳۸ به عنوان زیرلایه استفاده شد. نکته قابل توجه در مورد سوپراآلیاژ اینکونل ۷۳۸، ترکیب استحکام دمایی بالا و مقاومت به خوردگی داغ آن است. تعادل این دو خاصیت برای کاربردهای توربین‌های گازی کارسنگین بهینه شده است [۲۴]؛ به نحوی که از این آلیاژ در ساخت پره‌های چرخشی توربین استفاده می‌شود [۲۵]. نمونه‌های تحقیق، به صورت قرص‌هایی به قطر ۲۳ mm و ضخامت ۱۰ mm آماده شد. فرآیند پوشش‌دهی به کمک دستگاه پاشش پلاسمایی اتمسفری (APS) پلاسما تکنیک مدل A-3000S ساخت شرکت سولزر متکو کشور سوئیس^۱، مجهز به تفنگ F4-MB و سیستم تغذیه پودر Twin 10-2 انجام شد. به منظور افزایش چسبندگی پوشش و به دست آوردن سطحی با پستی و بلندی کافی، قبل از انجام فرآیند پوشش‌دهی، سطح زیرلایه توسط ذرات آلومینا با مش ۲۴ ذره‌پاشی شد. سپس، سطح نمونه‌ها با استون تمیز و به منظور برطرف کردن رطوبت، به کمک مشعل پلاسما به مدت یک دقیقه پیش‌گرم شد. به منظور تولید یک پوشش سد حرارتی، از پودر فلزی (S.N.M.I.-Avignon) NiCoCrAlY با توزیع اندازه ذره ۳۸-۷۵ μm به عنوان منبع

تغذیه آستری استفاده شد. جدول ۱ ترکیب شیمیایی و شکل ۱ تصویر میکروسکوپی الکترونی روبشی گسیل میدانی این پودر را نشان می‌دهد. همان‌گونه که در شکل مشاهده می‌شود، ذرات پودر به صورت کروی است. پس از پوشش‌دهی آستری، از پودر CYSZ به عنوان منبع تغذیه پوشش رویی استفاده شد. مشخصات پودر CYSZ در جدول ۲ آورده شده است. تصویر میکروسکوپی الکترونی روبشی گسیل میدانی و الگوی پراش پرتو ایکس این پودر به ترتیب در شکل‌های ۲ و ۳ نشان داده شده است. با توجه به الگوی پراش پرتو ایکس، ملاحظه می‌شود که این پودر بیشتر حاوی فاز تتراگونال استحاله ناپذیر به همراه مقدار کمی فاز منوکلینیک است. پارامترهای مورد استفاده برای رسوب‌دهی آستری و پوشش رویی در جدول ۳ آورده شده است. در طی فرآیند پوشش‌دهی، به منظور کاهش دمای سطح پوشش از جریان هوای فشرده محیط استفاده شد. در این تحقیق به منظور بررسی ریزساختاری پودرها و پوشش و فازی از دستگاه میکروسکپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM) هیتاچی مدل S-4160 ساخت کشور ژاپن و به منظور بررسی فازی از دستگاه پراش سنج پرتو ایکس بروکر مدل D8 ADVANCE ساخت کشور آلمان استفاده شد.

جدول ۱. ترکیب شیمیایی پودر آستری مورد استفاده در این تحقیق.

عنصر الیازی	Ni	Co	Cr	Al	Y	Si	Fe	Zr	Zn
درصد وزنی	۵۲/۴۹	۲۲/۷۷	۱۷/۵۱	۶/۱۵	۰/۶۵۳	۰/۱۷۰	۰/۰۷۶	۰/۰۵۶	۰/۰۲۹

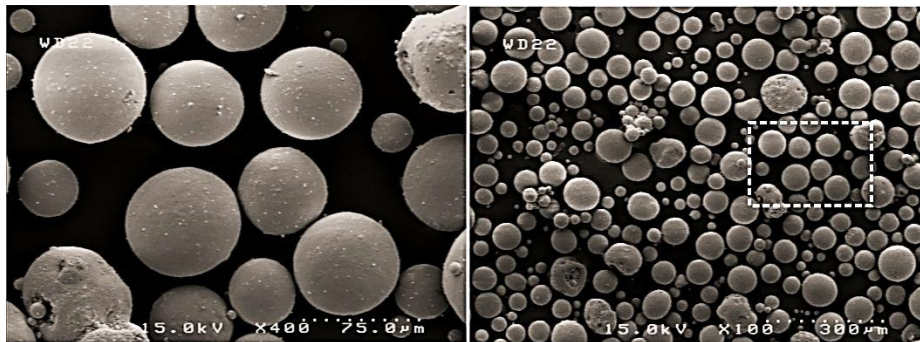


شکل ۱. تصویر میکروسکوپی الکترونی روبشی گسیل میدانی پودر NiCoCrAlY در دو بزرگنمایی متفاوت.

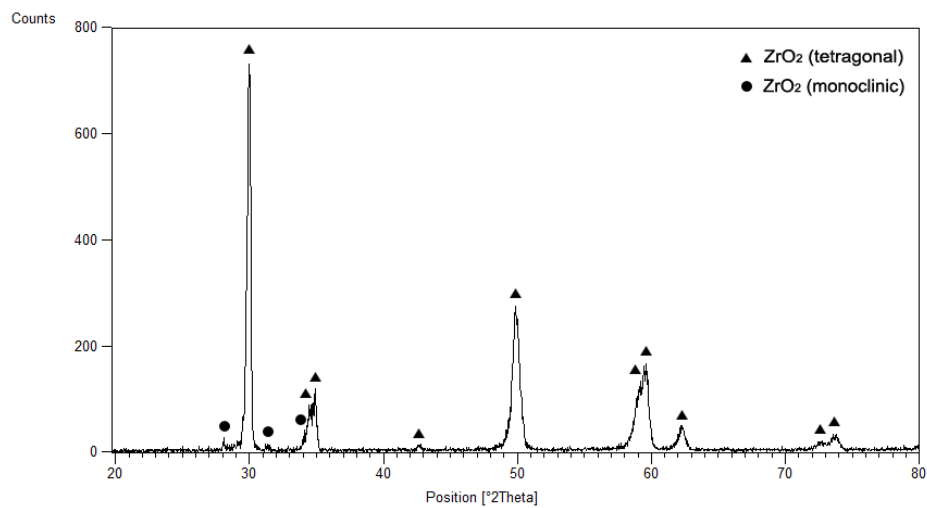
^۱ - Sulzer-Metco; Switzerland

جدول ۲. مشخصات پودر CYSZ مورد استفاده در این تحقیق [۲۶].

نام تجاری	شرکت تولیدی	ترکیب شیمیایی	اندازه ذره	ریخت
Metco 205NS	Sulzer-Metco USA	ZrO ₂ -25 wt%CeO ₂ -2.5 wt%Y ₂ O ₃	۱۶-۹۰ μm	کروی



شکل ۲. تصویر میکروسکوپی الکترونی روبشی گسیل میدانی پودر CYSZ در دو بزرگنمایی متفاوت.



شکل ۳. الگوی پراش پرتو ایکس پودر (CYSZ (Metco 205NS).

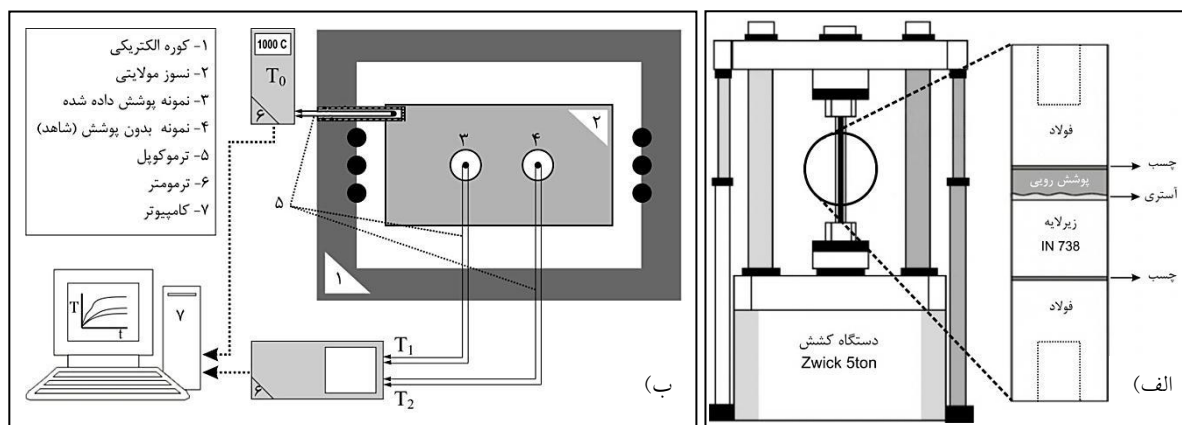
جدول ۳. پارامترهای مورد استفاده برای پاشش پلاسمایی پودرهای NiCoCrAlY و CYSZ.

CYSZ	NiCoCrAlY	واحد	پارامتر
۳۶/۶	۴۵	kW	توان
۶۰۰	۶۰۰	A	جریان
۶۱	۷۵	V	ولتاژ
۳۵	۶۵	SLPM*	نرخ شارش گاز آرگون
۱۲	۱۴	SLPM	نرخ شارش گاز هیدروژن
۲/۶	۲/۳	SLPM	نرخ شارش گاز حامل پودر (آرگون)
۴۰	۴۰	gr/min	نرخ تغذیه پودر
۱۲۰	۱۲۰	mm	فاصله پاشش
۸	۸	mm/sec	سرعت جابجایی تفنگ

*: Standard Liter Per Minute

به جای آن یک نسوز مولایتی قرار داده شد. نمونه پوشش داده شده به نحوی که سطح پوشش، داخل کوره و انتهای بدون پوشش در معرض هوای آزاد باشد، درون نسوز مولایتی جاسازی شد. به منظور حذف اثر زیرلایه در افت دما، خنک شدن پشت نمونه‌ها به وسیله هوا و خطاهای ابزاری، از یک نمونه مشابه بدون پوشش به عنوان شاهد استفاده شد. فضاهای باز بین نسوز/ کوره و نسوز/ نمونه با استفاده از آب‌بند دما بالا (Den Braven, Fire Sealant 1200) مسدود شد. برای اندازه‌گیری دمای سطح در معرض هوای نمونه پوشش‌دار (T_1) و نمونه شاهد (T_2)، از دو ترموکوپل متصل به ترمومتر استفاده شد. برای این منظور، ترموکوپل‌ها در سوراخ تعبیه شده در پشت نمونه‌ها قرار داده شدند. پس از نصب تجهیزات، کوره با نرخ متوسط $15^\circ\text{C}/\text{min}$ تا دمای 1000°C گرم و به منظور پایدار شدن شرایط و هم‌دما شدن سطح نمونه‌ها با کوره، به مدت ۴۰ دقیقه در این دما نگه داشته شد. T_0 (دمای کوره)، T_1 و T_2 از ابتدای آزمون در بازه‌های زمانی یک دقیقه‌ای ثبت و نمودار دما بر حسب زمان، رسم شد. در نهایت، ظرفیت عایق‌سازی حرارتی به صورت میانگین افت دمایی از میان پوشش سد حرارتی ($\Delta T = T_1 - T_2$) برای ۲۰ داده انتهایی آزمون به دست آمد. شکل ۴ نشان دهنده نمای طرح‌وار آزمون‌های استحکام چسبندگی و ظرفیت عایق‌سازی حرارتی است.

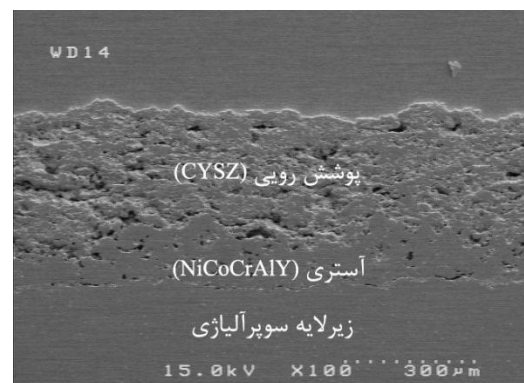
آزمون استحکام چسبندگی مطابق با استاندارد ASTM C633-01 [۲۷]، اما متفاوت در آماده‌سازی و تهیه نمونه، انجام شد. به دلیل محدودیت‌های تهیه و آماده‌سازی زیرلایه سوپراآلیاژی، به جای نمونه استوانه‌ای به قطر ۲۳ و ارتفاع حداقل ۳۸ mm، نمونه استوانه‌ای با همان قطر و ارتفاع ۱۰ mm پوشش داده شد. برای جبران کاهش ارتفاع، یک استوانه فولادی با قطر مشابه و ارتفاع ۳۰ mm به انتهای بدون پوشش نمونه چسبانده شد. نمونه آماده شده، در ادامه از محل پوشش رویی به استوانه فولادی دیگری با ارتفاع ۴۰ mm چسبانده شد. به منظور چسبندگی بهتر، سطوح بدون پوشش نمونه‌ها قبل از اعمال چسب، توسط ذرات آلومینا با مش ۳۶ ذره‌پاشی شد. برای چسباندن اجزاء نمونه به یکدیگر از چسب رزینی شرکت اسکچ‌ولد با کد SW 2214 با استحکام چسبندگی حدود ۷۰ MPa استفاده شد. برای انجام این آزمون مطابق با استاندارد، پنج نمونه آماده شد. پس از آماده‌سازی و پخت نمونه‌ها به مدت دو ساعت در دمای 130°C ، آزمون کشش با استفاده از دستگاه کشش یونیورسال ساخت شرکت زوئیک کشور آلمان، با سرعت ثابت ۱ mm/min انجام شد. افت دما در طول ضخامت سیستم پوشش سد حرارتی، معیاری از ظرفیت عایق‌سازی حرارتی پوشش است. برای اندازه‌گیری این افت دمایی، آزمون ظرفیت عایق‌سازی حرارتی طراحی و اجرا شد. برای اجرای این آزمون، در کوره جدا و



شکل ۴. تصویر طرح‌وار از آزمون (الف) استحکام چسبندگی و (ب) ظرفیت عایق‌سازی حرارتی.

نتایج و بحث

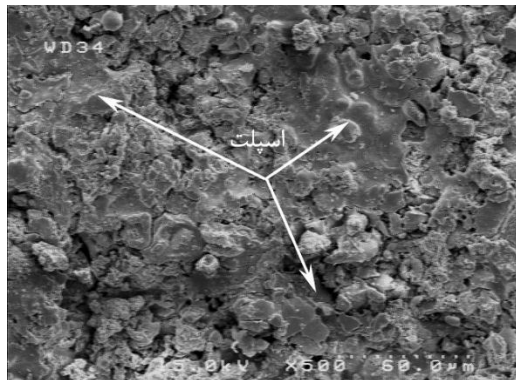
شکل ۵ تصویر میکروسکپی الکترونی روبشی گسیل میدانی سطح مقطع پولیش شده نمونه پوشش سد حرارتی پاشش پلاسمایی شده را نشان می‌دهد. لایه‌های مختلف سیستم پوشش سد حرارتی شامل زیرلایه سوپرآلیاژی، آستری NiCoCrAlY و پوشش رویی CYSZ به خوبی در شکل مشخص است. ضخامت نسبی آستری و پوشش رویی در همه موارد مشابه و به ترتیب برابر 25 ± 125 و 25 ± 265 میکرون است.



شکل ۵. تصویر میکروسکپی الکترونی روبشی گسیل میدانی از سطح مقطع پولیش شده پوشش سد حرارتی پاشش پلاسمایی شده.

همان طور که در شکل مشاهده می‌شود، فرآیند پاشش پلاسمایی به صورت مطلوب انجام شده و لایه‌های پوشش از یکنواختی مطلوب با توزیع تخلخل مناسب برخوردارند. سطح پوشش رویی و فصل مشترک‌های پوشش رویی / آستری و آستری / زیرلایه، زبر است. زبری فصل مشترک آستری / زیرلایه به دلیل ذره‌پاشی شدن سطح زیرلایه است، اما زبری فصل مشترک آستری / پوشش رویی و سطح پوشش رویی از خواص پوشش‌های پاشش پلاسمایی شده است. از آنجایی که سطح پوشش‌های پاشش پلاسمایی شده، ترکیبی از لایه‌های شکل گرفته از ذرات مذاب، نیمه مذاب یا ذوب نشده است، زبری سطح از مشخصه‌های پوشش‌های تولید شده به کمک این فرآیند است [۲۸]. نمای بالایی سطح پوشش رویی در شکل ۶ نشان داده شده است. این شکل آخرین لایه منجمد شده در فرآیند پاشش پلاسمایی را نشان می‌دهد. همان طور

که در شکل مشاهده می‌شود، این لایه حاوی اسپلت‌هایی است که با درجه پهن‌شدگی متفاوت روی سطح رسوب کرده‌اند. این امر منجر به ایجاد پستی و بلندی‌های فراوان و در نتیجه زبری سطح می‌شود.

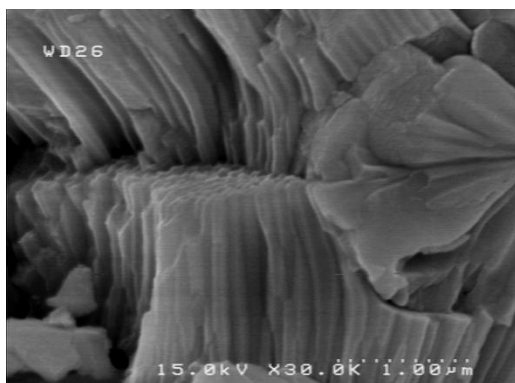


شکل ۶. تصویر میکروسکپی الکترونی روبشی گسیل میدانی از سطح رویی پوشش CYSZ پاشش پلاسمایی شده.

شکل ۷ سطح مقطع شکست پوشش CYSZ پاشش پلاسمایی شده را نشان می‌دهد. برای فهم چگونگی تشکیل ریزساختار این پوشش‌ها، نیازمند دنبال کردن اتفاقات متوالی هستیم که طی آن یک قطره مذاب روی زیرلایه رسوب کرده و سپس منجمد می‌شود. بر اساس اصول فرآیند پاشش پلاسمایی، در این فرآیند از انرژی حرارتی یک جت پلاسمای ذوب و پرتاب مواد با سرعت بالا روی زیرلایه استفاده می‌شود. ذرات پودری زیرکنیایی تزریق شده به داخل پلاسمای، در طی گذر از میان آن، ذوب شده و با سرعت زیاد به سمت زیرلایه پرتاب می‌شوند [۲، ۲۹ و ۳۰]. ذرات ذوب شده به سطح زیرلایه، که برای چسبندگی بهتر زبر شده است، برخورد می‌کنند. این ذرات به وسیله نیروی ضربه‌ای، پهن شده و به شکل اسپلت، با سرعت سرد شدن فوق‌العاده زیاد ($10^6 - 10^7$ K/s)، منجمد می‌گردند [۲ و ۲۹]. این نرخ سرمایش بالا به دلیل اختلاف بسیار زیاد دمای ذرات و زیرلایه است [۲۹].

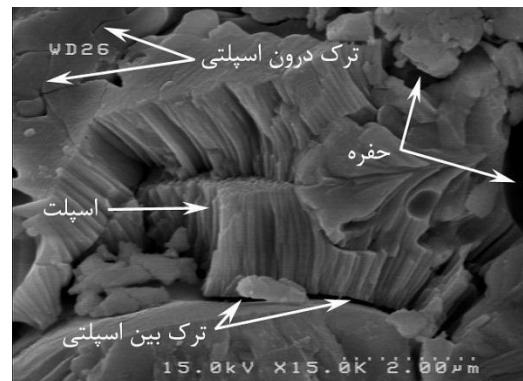
همان طور که در شکل مشاهده می‌شود، پوشش دارای ساختار لایه‌ای و شامل اسپلت‌ها، حفرات و ترک‌های بین اسپلتی و درون اسپلتی است. برای تحلیل چگونگی تشکیل ریزساختار داخلی اسپلت، یکی از آن‌ها را در نظر می‌گیریم؛

بر اساس آنچه در شکل ۷ نشان داده شده است، مشخص می‌شود که قرارگیری اسپلت‌ها روی یکدیگر، یک ساختار لایه‌ای را برای پوشش‌های سرامیکی ایجاد کرده است. در واقع، ذرات مذاب، پیوسته روی اسپلت‌هایی که قبلاً منجمد شده‌اند، رسوب کرده و پوشش را به صورت ذره به ذره با ریخت اسپلتی، شکل داده‌اند. در نتیجه رسوب‌دهی قطرات مذاب سرامیکی روی سطح آستری، یک ساختار لایه‌ای را به وجود آورده است. با توجه به این شکل، ترک‌های بین اسپلتی و درون اسپلتی و حفرات در ساختار لایه‌ای قابل مشاهده است. به دلیل چسبندگی نسبتاً ضعیف اسپلت‌ها به یکدیگر، ترک‌های افقی لایه‌لایه‌کننده در مرز اسپلت‌ها (ترک‌های بین اسپلتی) تشکیل می‌شود [۲]. حفرات بین اسپلتی به دلیل رسوب‌دهی تصادفی تشکیل می‌شوند [۳۱].



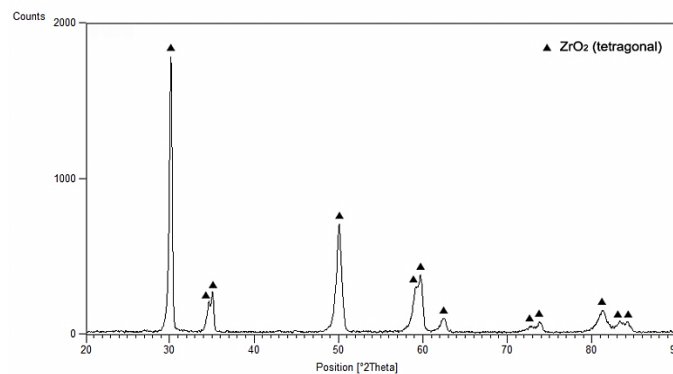
شکل ۸. تصویر میکروسکوپی الکترونی روبشی گسیل میدانی از سطح مقطع اسپلت که نشان دهنده ساختار دانه ستونی اسپلت است.

در طی فرآیند رسوب‌دهی، آخرین اسپلت به اسپلت قبلی برخورد کرده و دچار کرنش مومسان می‌شود و از آنجایی که هر اسپلت با اسپلت مجاور، هم‌پوشانی کامل ندارد، در بین اسپلت‌ها حفره تشکیل می‌شود [۳۲]. بنابراین ریزساختار پوشش سرامیکی پاشش پلاسمایی شده، شامل اسپلت‌های روی هم قرارگرفته تقریباً موازی سطح زیرلایه، همراه با ترک‌های بین اسپلتی، ریزترک‌های درون اسپلتی تولید شده در اثر سرمایش سریع اسپلت و حفرات کروی است. چنین ریزساختاری، از ویژگی‌های اصلی پوشش‌های سد حرارتی



شکل ۷. تصویر میکروسکوپی الکترونی روبشی گسیل میدانی از سطح مقطع شکست پوشش CYSZ پاشش پلاسمایی شده.

این اسپلت، یکی از ذرات پودری بی‌شماری است که با عبور از جت پلاسمای داغ، به صورت کامل ذوب شده و با سرعت بسیار بالا به سطح برخورد کرده است. برخورد پر انرژی این ذره مذاب به سطح، باعث تغییر شکل و پهن شدن آن شده است. بر اساس این شکل، اسپلت دارای ریزساختار داخلی دانه ستونی است. ستون‌های به هم چسبیده داخل اسپلت، در شکل ۸ بهتر مشخص است. مطالعات نشان می‌دهد، ساختار ستونی داخل اسپلت، در اثر انجماد جهت‌دار با سرعت سرد شدن بسیار بالا شکل می‌گیرد [۲ و ۶]. همان‌گونه که در شکل ملاحظه می‌شود، ارتفاع این ستون‌ها حدود $2/8$ میکرون و قطر آن‌ها در حدود $0/1$ تا $0/15$ میکرون است. هم‌چنین بر اساس شکل ۷، حضور ترک‌هایی در ساختار اسپلت مشهود است. این ترک‌ها به ترک‌های درون اسپلتی معروفند. تشکیل این ترک‌ها به تنش‌های پسماند ایجاد شده در طی فرآیند رسوب‌دهی نسبت داده می‌شود. ذرات رسوب کرده، تنش پسماند بالایی دارند. انقباض ذراتی که از حالت مذاب به حالت اسپلت‌های جامد در دمای اتاق کویچ شده‌اند و عدم انطباق ضریب انبساط حرارتی پوشش سرامیکی زیرکینایی بازیرلایه و آستری فلزی، دو منبع تولید تنش هستند. به منظور آزاد کردن این تنش‌های بالا، ترک‌هایی در اسپلت‌های ترد زیرکینایی به وجود می‌آید [۲ و ۳۱]. این ترک‌ها معمولاً عمود بر مرزهای بین اسپلتی تشکیل می‌شوند و مستقل از مکان اسپلت‌های زیرین هستند [۲].



شکل ۹. الگوی پراش پرتو ایکس پوشش CYSZ پاشش پلاسمایی شده.

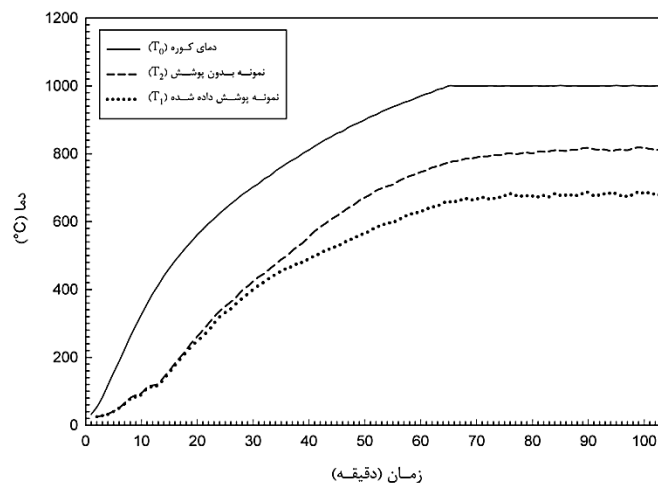
در آزمون استحکام چسبندگی، برای یکی از نمونه‌ها، شکست در اتصال چسب بین میله فولادی و پوشش رویی مشاهده شد.

از آن جایی که این شکست ناشی از آماده‌سازی نامناسب نمونه آزمون است، نتیجه آن در تعیین استحکام چسبندگی نادیده گرفته شد. برای بقیه نمونه‌ها، شکست در فصل مشترک پوشش رویی / آستری اتفاق افتاد. مهم‌ترین مکانیزم چسبندگی پوشش‌های پاشش حرارتی به زیرلایه، تکیه کردن و قفل شدن مکانیکی اسپلت‌ها روی ناهمواری‌های سطح زیرلایه است [۳۸، ۲، ۲۸، ۳۹]. این ناهمواری‌ها در اثر ذره‌پاشی سطح زیرلایه، قبل از انجام فرآیند پاشش پلاسمایی به وجود می‌آید. اسپلت‌ها در حین انجماد، به کمک نیروی ناشی از انقباض مذاب به زیرلایه متصل می‌شوند. در شرایطی که ماده پاششی، ساختار کریستالی یکسان یا مشابه با لایه زیرین داشته باشد، مکانیزم چسبندگی رونشستی^۱ به مکانیزم اول اضافه می‌شود [۲۸]. از این رو استحکام پیوندی بین اسپلت‌های هم‌جنس (هم‌چسبی پوشش رویی یا آستری) بیش از اسپلت‌های ناهم‌جنس (فصل مشترک پوشش رویی / آستری) است. از طرفی، به دلیل ترکیب شیمیایی مشابه زیرلایه (سوپرآلیاژ پایه نیکل) و آستری (آلیاژ NiCoCrAlY)، در استحکام چسبندگی بین زیرلایه و آستری نیز هر دو مکانیزم عمل می‌کنند. فاکتور مؤثر دیگر، عدم انطباق انبساط حرارتی بین پوشش و زیرلایه است. افزایش عدم انطباق انبساط حرارتی، منجر به افزایش

پاشش پلاسمایی شده است که سایر محققان نیز به آن اشاره کرده‌اند [۲ و ۳۳-۳۶].

الگوی پراش پرتو ایکس از سطح نمونه پوشش CYSZ پاشش پلاسمایی شده در شکل ۹ نشان داده شده است. مشاهده می‌شود که تمام پیک‌های این الگو منطبق بر پیک‌های فاز تتراگونال زیرکنا است. بر این اساس، پوشش تنها حضور فاز تتراگونال استحاله ناپذیر زیرکنا را نشان می‌دهد. این در حالی است که الگوی پراش پرتو ایکس پودر CYSZ (شکل ۳)، علاوه بر فاز تتراگونال، حضور مقدار کمی فاز منوکلینیک را نیز نشان می‌داد. در واقع می‌توان گفت که فاز منوکلینیک موجود در پودر، با انجام فرآیند پاشش پلاسمایی از بین رفته است. از آن جایی که فرآیند پاشش پلاسمایی با سرد شدن بسیار سریع ذرات مذاب همراه است، پوشش پاشش پلاسمایی شده، نشان دهنده ساختار غیر تعادلی است. این فاز تتراگونال که در سرد شدن سریع، با انجام یک استحاله مارتنزیتی و بدون تشکیل فاز منوکلینیک پایدار می‌شود، تتراگونال استحاله ناپذیر نام دارد. فاز t' در مقایسه با دیگر فازهای زیرکنا، ضریب انبساط حرارتی بالاتری دارد؛ بنابراین مقاومت بیشتری را در برابر شوک حرارتی روی زیرلایه سوپرآلیاژی ارایه می‌دهد [۳۷]. پارک و همکارانش نیز پس از پاشش پلاسمایی پودر CYSZ (مشابه با ترکیب پودر استفاده شده در این تحقیق)، حضور بیش از ۹۹ درصد فاز تتراگونال را در پوشش گزارش کردند [۱۲].

^۱- Epitaxial



شکل ۱۰. نمودار دمای گرمایش کوره، نمونه بدون پوشش و نمونه پوشش داده شده بر حسب زمان برای پوشش CYSZ پاشش پلاسمایی شده

دمای 1000°C در ۲۰ دقیقه آخر آزمون حدود 132°C به دست آمد.

گنگ^۱ و همکارانش، افت دما در پوشش سد حرارتی پاشش پلاسمایی شده YSZ متداول با ضخامت ۴۰۰ میکرون را 99°C اندازه‌گیری کردند [۱۷]. با توجه به این‌که ضخامت پوشش رویی سرامیکی در این تحقیق کم‌تر از ۳۰۰ میکرون بود، افت دمایی به دست آمده در مقایسه با نتایج حاصل از تحقیق گنگ و همکارانش بسیار مطلوب‌تر است. بر اساس مطالعات انجام شده، ظرفیت عایق‌سازی حرارتی بالاتر پوشش سد حرارتی منجر به افزایش راندمان موتور خواهد شد. از طرفی، این ویژگی برای قطعات چرخشی همانند پره‌های توربین، یک امتیاز ویژه را در کاهش ضخامت پوشش و به موجب آن کاهش وزن قطعه در پی خواهد داشت. بنابراین ظرفیت عایق‌سازی حرارتی بالای پوشش سد حرارتی CYSZ، یک فاکتور مهم و کلیدی برای کاربرد این پوشش به شمار می‌رود. حصول چنین افت دمایی بالایی برای پوشش‌های CYSZ پاشش پلاسمایی شده، منسوب به ویژگی‌های ساختار کریستالی CYSZ و ریزساختار حاصل از فرآیند پاشش پلاسمایی است.

هدایت حرارتی پایین CYSZ حجمی، ناشی از هدایت حرارتی ذاتاً پایین زیرکنیا [۷] و افزودن سریا و ایتریا به شبکه

تنش‌های پسماند حرارتی در فصل مشترک خواهد شد [۳۹]. از آنجایی که آلیاژ زیرلایه و آستری دارای ترکیب شیمیایی مشابه بوده و ضرایب انبساط حرارتی آن‌ها به یکدیگر نزدیک است، بنابراین انتظار می‌رود برای سیستم سد حرارتی، تنش پس‌ماند حرارتی در فصل مشترک پوشش رویی سرامیکی / آستری فلزی در مقایسه با فصل مشترک آستری فلزی / زیرلایه بسیار بیشتر باشد. بر این اساس، در یک سیستم سد حرارتی شامل پوشش رویی سرامیکی، آستری فلزی و زیرلایه (با ترکیب شیمیایی مشابه آستری)، ضعیف‌ترین ناحیه از لحاظ استحکام پیوندی، فصل مشترک پوشش رویی / آستری است. به همین دلیل، در آزمون کشش، شکست از این ناحیه اتفاق افتاده است. بر این اساس، عدد استحکام چسبندگی به صورت میانگین استحکام چسبندگی چهار نمونه و برابر $30/89 \text{ MPa}$ به دست آمد.

شکل ۱۰ نمودار دمای ثبت شده کوره الکتریکی (T_0)، پشت نمونه پوشش داده شده (T_1) و پشت نمونه بدون پوشش (T_2) را برای پوشش CYSZ پاشش پلاسمایی شده نشان می‌دهند. مشاهده می‌شود که با افزایش دمای کوره (T_0)، دماهای T_1 و T_2 افزایش می‌یابند. با رسیدن دمای کوره به 1000°C ، دماهای T_1 و T_2 پس از گذشت حدود ۱۰ دقیقه ثابت شدند. بر این اساس، متوسط افت دما در داخل پوشش سد حرارتی در

^۱- Gong

منابع

1. H. Dimigen, *Surface Engineering*, EUROMAT 99, vol. 11, Wiley-VCH, 2000.
2. S. Bose, *High temperature coatings*, Elsevier Science & Technology Books, Connecticut, USA, 2007.
3. A. G. Evans, D. R. Mumm, J. W. Hutchinson, G. H. Meier and F. S. Pettit, *Mechanisms controlling the durability of thermal barrier coating*, Progress in Materials Science, 46(2001)505-553.
4. G. Moskal, *Thermal barrier coatings: Part 1—characteristics of microstructure and properties, generation and directions of development of bond*, Archives of Materials Science, 28(2007)100-112.
5. N. P. Padture and M. Gell, *Advanced thermal barrier coatings for industrial gas turbine engines*, A Final Report, Institute of Materials Science University of Connecticut, 2003.
6. H. W. Grunling and W. Mannsmann, *Plasma sprayed thermal barrier coatings for industrial gas turbines: morphology, processing and properties*, Journal de Physique IV, 3(1993)903-912.
7. D. D. Hass, *Directed vapor deposition of thermal barrier coatings*, Ph.D. Dissertation, Department of Materials Science School of Engineering and Applied Science, University of Virginia, 2000.
8. U. Schulz, C. Leyens, K. Fritscher, M. Peters, B. S. Brings, O. Lavigne, J. M. Dorvaux, M. Poulain, R. Mévrel and M. Caliez, *Some recent trends in research and technology of advanced thermal barrier coatings*, Aerospace Science and Technology, 7(2003)73-80.
9. J. Ilavsky and J. K. Stalick, *Phase composition and its changes during annealing of plasma-sprayed YSZ*, Surface and Coatings Technology, 127(2000)120-129.
10. L. H. Shin, *Mechanical and thermal barrier properties of zirconia/NiCrAlY composites fabricated by plasma activated sintering*, Master of Materials Science and Engineering, Department of Materials Science and Engineering, Graduate School, Chang Won National University, 2001.
11. U. Schulz, O. Bernardi, A. E. Stahl, R. Vassen and D. Sebold, *Improvement of EB-PVD thermal barrier coatings by treatments of a vacuum plasma-sprayed bond coat*, Surface & Coatings Technology, 203(2008)160-170.

کریستالی آن است. به طور کلی در مواد سرامیکی، ارتعاشات شبکه‌ای به واسطه به تأخیر انداختن انتقال فنون‌ها هدایت حرارتی را کنترل می‌کنند [۱۷]. بنابراین عیوب شبکه‌ای مانند وارد شدن اتم‌های غریبه به ساختار، پراکندگی فنونی را افزایش می‌دهند [۴۰]. از این رو، هنگامی که ماده سرامیکی حاوی عناصری با وزن اتمی سنگین‌تر یا شعاع اتمی بالاتر باشد، هدایت حرارتی کمتر خواهد بود. بنابراین به دلیل وزن اتمی بالاتر و شعاع یونی بزرگ‌تر سریم نسبت به ایتریا [۱۷]، پوشش CYSZ در مقایسه با پوشش YSZ دارای ظرفیت عایق‌سازی حرارتی بالاتری است. همچنین همان‌گونه که توضیح داده شد، ریزساختار این پوشش‌ها به صورت لایه‌ای و حاوی شبکه‌ای از ریزترک‌های درون اسپلتی، ریزترک‌های بین اسپلتی و تخلخل‌ها است. ریزترک‌ها و تخلخل‌های موازی سطح زیرلایه که ناشی از اتصال ضعیف بین اسپلت‌های رسوب یافته هستند، ناپیوستگی‌هایی را عمود بر شار حرارتی ایجاد کرده و به طور مؤثری مانع انتقال حرارت می‌شوند (شکل ۶). چنین مکانیزمی برای کاهش هدایت حرارتی پوشش‌های سد حرارتی پاشش پلاسمایی شده، توسط محققان دیگر نیز تأیید شده است [۲، ۳۳ و ۳۵].

نتیجه‌گیری

- (۱) سیستم پوشش سد حرارتی شامل آستری NiCoCrAlY و پوشش رویی CYSZ روی زیرلایه سوپراآلایزی توسط فرآیند پاشش پلاسمایی اتمسفری، با کیفیت مطلوب و استحکام چسبندگی بالا رسوب داده شد.
- (۲) پوشش CYSZ پاشش پلاسمایی شده دارای ساختار لایه‌ای و شامل اسپلت‌ها، حفرات و ترک‌های بین اسپلتی و درون اسپلتی بود.
- (۳) افت دمایی در سیستم پوشش سد حرارتی NiCoCrAlY/CYSZ حدود 132°C به دست آمد.

12. S. Y. Park, J. H. Kim, M. C. Kim, H. S. Song and C. G. Park, *Microscopic observation of degradation behavior in yttria and ceria stabilized zirconia thermal barrier coatings under hot corrosion*, Surface & Coatings Technology, 190(2005)357-365.
13. G. M. Ingo and T. D. Caro, *Chemical aspects of plasma spraying of zirconia-based thermal barrier coatings*, Acta Materialia, 56(2008)5177-5187.
14. R. D. Maschio, P. Scardi, L. Lutterotti and G. M. Ivgo, *Influence of Ce^{3+}/Ce^{4+} ratio on phase stability and residual stress field in ceria-yttria stabilized zirconia plasma-sprayed coatings*, Journal of Materials Science, 27(1992)5591-5596.
15. P. Ramaswamy, S. Seetharamu, K. B. R. Varma and K. J. Ra, *Evaluation of CaO-CeO₂-partially stabilized zirconia thermal barrier coatings*, Ceramics International, 25(1999)317-324.
16. B. Ma, Y. Li and K. Su, *Characterization of ceria-yttria stabilized zirconia plasma-sprayed coatings*, Applied Surface Science, (2008), doi:10.1016/j.apsusc.2009.03.071
17. W. B. Gong, C. K. Sha, D. Q. Sun and W. Q. Wang, *Microstructures and thermal insulation capability of plasma-sprayed nanostructured ceria stabilized zirconia coatings*, Surface & Coatings Technology, 201(2006)3109-3115.
18. S. Y. Park, J. H. Kim, C. G. Park, M. C. Kim, and H. S. Song, *Selected abstracts of thermal spray literature*, Journal of Thermal Spray Technology, 12(2003)576-596.
19. O. Altun and Y. E. Boke, *Effect of the microstructure of EB-PVD thermal barrier coatings on the thermal conductivity and the methods to reduce the thermal conductivity*, Archives of Materials Science, 29(2008)7-16.
20. R. A. Miller, *Thermal barrier coatings for aircraft engines: history and directions*, Journal of Thermal Spray Technology, 6(1997)35-42.
21. R. E. Smallman and A. H. W. Ngan, *Physical metallurgy & advanced material*, 7th edition, Elsevier Ltd. UK, 2007.
22. Y. Tamarin, *Protective coatings for turbine blades*, First edition, The Materials Information Society, USA, 2002.
23. Y. Wang and G. Sayre, *Commercial thermal barrier coatings with a double-layer bond coat on turbine vanes and the process repeatability*, Surface & Coatings Technology, 203(2009)2186-2192.
24. P. W. Schilke, *Advanced gas turbine materials and coatings*, General Electric Company, New York, 2004.
25. R. C. Reed, *The superalloys, fundamentals and applications*, Cambridge University Press, Cambridge, 2006.
26. Sulzer-Metco, *Thermal spray materials guide*, the Coatings Company, <http://www.sulzermetco.com/etracker.aspx/raid-29278/tabid-1748/title-> Last modified: February 2006.
27. Standard test method for adhesion or cohesion strength of thermal spray coatings, ASTM Standard C 633-01, ASTM, 2001.
28. L. Pawlowski, *The science and engineering of thermal spray coatings*, 2th Edition, John Wiley & Sons, 2008.
29. F. W. Bach, A. Laarman and T. Wenz, *Modern surface technology*, Wiley-VCH, Germany, 2006.
30. A. Kucuk, C. C. Berndt, U. Senturk and R. S. Lima, *Influence of plasma spray parameters on mechanical properties of yttria stabilized zirconia coatings. II: Acoustic emission response*, Materials Science and Engineering A, 284(2000)41-50.
31. L. Wang, Y. Wang, X.G. Sun, J. Q. He, Z. Y. Pan, Y. Zhou and P. L. Wu, *Influence of pores on the thermal insulation behavior of thermal barrier coatings prepared by atmospheric plasma spray*, Materials and Design, (2010), doi:10.1016/j.matdes.2010.06.040
32. I. O. Golosnoy, A. Cipitria and T. W. Clyne, *Heat transfer through plasma-sprayed thermal barrier coatings in gas turbines: a review of recent work*, Journal of Thermal Spray Technology, 18(2009)809-821.
33. S. Paul, A. Cipitria, S. A. Tsipas and T. W. Clyne, *Sintering characteristics of plasma sprayed zirconia coatings containing different stabilisers*, Surface & Coatings Technology, 203(2009)1069-1074.
34. A. Cipitria, I. O. Golosnoy and T. W. Clyne, *A sintering model for plasma-sprayed zirconia TBCs. Part I: Free-standing coatings*, Acta Materialia, 57(2009)980-992.
35. O. Racek and C. C. Berndt, *Mechanical property variations within thermal barrier coatings*, Surface & Coatings Technology, 202(2007)362-369.

36. R. S. Lima, A. Kucuk and C. C. Berndt, *Integrity of nanostructured partially stabilized zirconia after plasma spray processing*, Materials Science and Engineering A, 313(2001)75-82.
37. M. F. J. Koolloos, *Behaviour of low porosity microcracked thermal barrier coatings under thermal loading*, Ph.D. Thesis, Technische Universiteit Eindhoven, 2001.
38. C. R. C. Lima and J. M. Guilemany, *Adhesion improvements of thermal barrier coatings with HVOF thermally sprayed bond coats*, Surface & Coatings Technology, 201(2007)4694-470.
39. J. R. Nicholls, K. J. Lawson, A. Johnstone and D. S. Rickerby, *Methods to reduce the thermal conductivity of EB-PVD TBCs*, Surface and Coatings Technology, 151/152(2002)383-391.
40. P. Molian, *Laser nanostructuring of EB-PVD thermal barrier coatings for ultra-low thermal conductivity*, Journal of Material Science, 42(2007)9491-9494.