

بررسی رفتار اکسیداسیون دمای بالای پوششهای سد حرارتی دولایه و مرکب (FGM) حاصل از تغییر تدریجی ترکیب شیمیایی لایه های فلز/سرامیک

بهناز سعیدی^۱، علیرضا صبور روح اقدم^{۲*} و علی محمد خدای^۳

^۱دانش آموخته کارشناسی ارشد بخش مهندسی مواد - دانشکده فنی و مهندسی - دانشگاه تربیت مدرس

^۲استادیار بخش مهندسی مواد - دانشکده فنی و مهندسی - دانشگاه تربیت مدرس

^۳دانش آموخته کارشناسی ارشد بخش مهندسی مواد - دانشکده فنی و مهندسی - دانشگاه تربیت مدرس

(تاریخ دریافت ۸۵/۴/۲۶، تاریخ دریافت روایت اصلاح شده ۸۵/۱۲/۱۶، تاریخ تصویب ۸۶/۳/۱۹)

چکیده

این تحقیق به منظور مقایسه خواص و رفتار اکسیداسیون دمای بالای دو نوع پوشش سد حرارتی انجام شد تا ویژگی های سطوح قطعات به کار رفته در دمای بالا از جمله توربین های گازی بهبود یابد. این دو نوع پوشش عبارتند از یک پوشش دولایه و یک پوشش FGM پنج لایه. لایه میانی NiCrAlY به روش جدید HVOF بر روی فلز زمینه و لایه نهایی YSZ به روش پلاسما - اسپری اعمال گردید. در پوشش FGM لایه های مختلط YSZ + NiCrAlY با تغییر نسبت تغذیه پودرهای YSZ/NiCrAlY از دو افشانه جداگانه با فرایند APS اسپری شد. سپس نمونه های پوشش داده شده تحت آزمایش اکسیداسیون ایزوترمال در دمای ۹۵۰°C قرار داده شدند. آنگاه به منظور بررسی رفتار اکسیداسیون این پوشش، نمودار تغییرات وزن بر حسب زمان رسم گردید. همچنین تغییرات ریزساختاری و ترکیب شیمیایی پوشش ها و اکسیدهای تشکیل شده حین آزمایش، نمونه های مورد نظر قبل و بعد از اکسیداسیون با استفاده از میکروسکوپ نوری و میکروسکوپ الکترونی مجهز به EDS و نیز نتایج آنالیز XRD مورد مطالعه قرار گرفتند. در نهایت مشاهده گردید انهدام پوشش دولایه بعد از ۱۷۰۰ ساعت و انهدام پوشش مرکب بعد از ۲۱۰۰ ساعت رخ داد که این موضوع مبین آن است که علاوه بر اینکه پوشش FGM عملکرد بهتری نسبت به پوشش دولایه داشته، پوشش دولایه نیز به تنهایی از کیفیت بالایی برخوردار بوده است.

واژه های کلیدی: پوششهای سد حرارتی - MCrAlY, TBC - اکسیداسیون دمای بالا - اکسیداسیون ایزوترمال -

پوشش FGM

مقدمه

کند. از آنجاییکه $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ با توجه به پایداری زیاد ترمودینامیکی و سرعت آهسته رشدش بهترین خواص حفاظتی را از خود نشان می دهد، بنابراین مطلوب است که به طور ترجیحی به عنوان TGO رشد نماید [۳،۴]. متأسفانه این لایه نمی تواند قطعات را در دماهای بالا خوبی عایق کند. بنابراین سیستم های پوشش سد حرارتی (سیستم های TBC) برای کاربرد در دماهای نزدیک به نقطه ذوب قطعات فلزی مطرح شدند.

پوششهای سد حرارتی (TBCها) شامل زیرکونیای پایدار شده با اکسید یتتریم و پوشش میانی MCrAlY (Co = M) Ni و ترکیبی از این دو عنصر، به منظور حفاظت حرارتی قطعات بحرانی که در معرض محیط خورنده در دماهای بالا مانند توربینهای گازی زمینی، موتورهای دیزلی و موتورهای هواپیما قرار دارند، گسترش یافته اند [۵]. حتی

نیاز به مواد فلزی مناسب در دماهای بالا، تحقیقات وسیعی را برای یافتن فلزات با نقطه ذوب بالا در بر گرفته است. متأسفانه فلزات دیرگداز مقاومت ضعیفی در برابر اکسیداسیون دارند که مانع از استفاده طولانی مدت آن در شرایط حفاظت نشده در محیطهای اکسیدکننده در دماهای بالا می شود [۲،۱]. سوپرآلیاژها و ترکیبات بین فلزی جدیدترین مواد برای کاربردهای مهم مهندسی می باشند. با این وجود، از آنجایی که این مواد اغلب در کاربردهای دمای بالا تحت محیط های خورنده قرار دارند، مقاومت به اکسیداسیون و خوردگی موارد بحرانی هستند که عمر کاری و سالم بودن آنها را محدود می کنند. بنابراین تشکیل یک پوسته اکسیدی محافظ پایدار (اکسیدی که در اثر حرارت رشد می کند - TGO) روی سطح لازم است تا قطعات زیرین خود را حفاظت

رفته، زیرکونیای پایدار شده با ۸ درصد وزنی Y_2O_3 (YSZ)^۵ برای تهیه پوشش سرامیکی و پودر NiCrAlY برای تهیه پوشش میانی بودند که مشخصات پودرها به طور کامل در جدول (۱) آمده است. پاشش هم زمان دو نوع پودر مختلف سرامیکی و فلزی برای تهیه پوشش FGM، مشکلات زیادی دارد. به علت دمای بالای ذوب سرامیک اندازه ذرات پودر باید بسیار کوچک باشد تا سریعتر ذوب گردد. از طرفی اندازه پودر فلزی باید بزرگتر باشد تا از اکسیداسیون بیشتر اجتناب شود. به این دلیل برای پوشش های FGM، پودرهای NiCrAlY درشت تری انتخاب شدند. ابتدا پودر NiCrAlY با استفاده از سیستم HVOF^۶ بر روی نمونه های دیسکی اسپری شدند. از آنجاییکه در سال های اخیر روش HVOF به عنوان یک جایگزین تکنولوژیکی برای روش VPS در نظر گرفته شده است. در این تحقیق نیز برای اعمال پوشش میانی از روش جدید HVOF استفاده گردید تا استحکام چسبندگی کافی پوشش به فلز زمینه حاصل شود. آنگاه برای اعمال لایه مختلط (FGM)، پودرهای YSZ/NiCrAlY با استفاده از سیستم APS^۷ با نسبتهای تغذیه مناسب از دو منبع تغذیه پودر جداگانه بر روی نمونه ها اسپری شدند به طوریکه لایه FGM شامل سه لایه متفاوت با نسبتهای بهینه پودرهای سرامیکی/فلزی می باشد و در پایان لایه نهایی سرامیکی YSZ نیز با APS اعمال گردید. پارامترهای فرایندهای HVOF و APS به ترتیب در جدول های (۲) و (۳) گزارش شده اند. این پارامترها برای لایه NiCrAlY ۱۰۰٪ و لایه YSZ ۱۰۰٪ در هر دو نوع پوشش یکسان می باشد. شکل (۱) نمای شماتیک، ترکیب و ضخامت هر لایه از پوشش دولایه و پوشش FGM حاصل را نشان می دهد. البته بعد از اعمال پوشش، ضخامت ها اندکی با طراحی پوشش تفاوت داشتند که در جدول (۴) گزارش شده است. در این تحقیق به منظور بررسی رفتار اکسیداسیون، نمونه ها تحت آزمایش اکسیداسیون تکدما (ایزوترمال) قرار گرفت. بدین ترتیب که نمونه ها در یک کوره زمینی در دمای $950^{\circ}C$ قرار داده شدند. نمونه ها در فواصل زمانی مشخصی از کوره خارج و تا دمای محیط خنک و سپس با استفاده از ترازویی با دقت $0.001g$ توزین شدند و بدین ترتیب نمودار تغییرات وزن بر واحد سطح بر حسب زمان رسم گردید. هر نقطه از این نمودار حاصل متوسط توزین سه نمونه اکسید شده می باشد.

گزارش شده است که موتورهای جدید توربین گازی می توانند در دماهای گاز که بالاتر از دمای ذوب سوپرآلیاژ می باشد کار کنند و در نتیجه راندمان و عملکرد موتور بهبود می یابد [۴]. از طرف دیگر با به تأخیر انداختن پدیده اکسیداسیون فلز زمینه سبب دوام قطعات موتور می شود.

با وجود آنکه تعداد و اهمیت کاربردهای پوششهای TBC به طور گسترده ای در دهه گذشته افزایش یافته است، اما هنوز انهدام زود هنگام ناشی از پوسته شدن سیستم های دو لایه TBC حین کارکرد، که می تواند فلز بدون پوشش را به طور خطرناکی در معرض گازهای داغ قرار دهد، از اهمیت خاصی برخوردار است. عدم تطابق انبساط حرارتی دو لایه فلزی و سرامیکی در فصل مشترک آنها و رشد لایه اکسیدی تولید شده (TGO) در اثر اکسیداسیون پوشش میانی منجر به ایجاد ترک، لایه لایه شدن و پوسته شدن طی سیکلهای حرارتی می گردد و در نتیجه مطالعات در مورد سیستم های TBC بر روی بهبود چقرمگی شکست و استحکام چسبندگی آنها متمرکز شده است تا عمر کاری و قابلیت اطمینان پذیری پوششهای سد حرارتی در دماهای بالا افزایش یابد [۸،۷،۶،۴]. یک روش برای حل این مشکل، استفاده از مواد مرکب لایه ای (FGM)^۳ می باشد. این نوع پوشش از پاشش لایه های مخلوط با تغییر تدریجی ترکیب فلز و سرامیک حاصل می شود، بدین ترتیب که ترکیب پوشش در جهت ضخامت از ۱۰۰ درصد فلز که مستقیماً بر روی فلز زمینه اعمال می شود تا ۱۰۰ درصد سرامیک برای پوشش نهایی تغییر می کند [۹،۱۱]. برای تهیه این نوع پوشش، فرایند پاشش پلاسما به دلیل سهولت تأمین پودرهای متفاوت به طور همزمان و قابلیت اجرا برای فلزات مختلف زمینه، به طور گسترده ای مورد استفاده قرار گرفته است. در این تحقیق رفتار اکسیداسیون دو نوع پوشش دولایه و مختلط TBC مورد مطالعه قرار گرفته است.

مواد و روش تحقیق

نمونه هایی به شکل دیسک به قطر ۲۰ mm و ضخامت ۵ mm از جنس سوپرآلیاژ Inconel ۷۳۸ LC با wire cut بریده و قبل از اعمال پوشش بر روی آنها، با استفاده از ذرات آلومینا ماسه پاشی^۴ شدند و سپس سطح نمونه ها به روش آلتراسونیک تمیز گردید. پودرهای بکار

جدول ۱: ترکیب شیمیایی پودرها.

Particle Size	Production	Composition	Powders
۴۵-۱۰۶ μm	Agglomerated & Sintered	ZrO ₂ -8wt% Y ₂ O ₃	YSZ (AI-1075)
۵۳-۱۰۶ μm	Spheroidal gas atomized	Ni-22Cr-10Al-1Y	NiCrAlY (AMDDRY962)

جدول ۲: پارامترهای فرایند HVOF برای لایه ۱۰۰٪ NiCrAlY

Parameters	Value
Oxygen flow rate (l/min)	350
Propane flow rate (l/min)	35
Powder carrier gas (N ₂) flow rate (l/min)	5
Spray distance (mm)	250
X-Y Traverse speed (rpm)	420

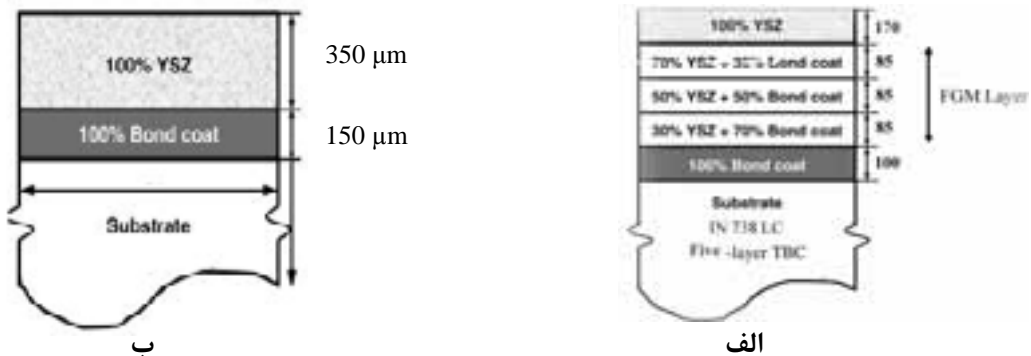
جدول ۳: پارامترهای فرایند APS .

Parameters	Value	
	Graded layer	Top layer
Argon flow rate(l /min)	50	40
Hydrogen flow rate(l /min)	13	12
Spray distance (mm)	130	120
Powder NiCrAlY feed rate(g/min)	6	-
Carrier gas (Ar) flow rate of Powder YSZ (l/min)	2.6	2.6
Traverse speed (rpm)	420	420
Gun power supply level (A)	600	600

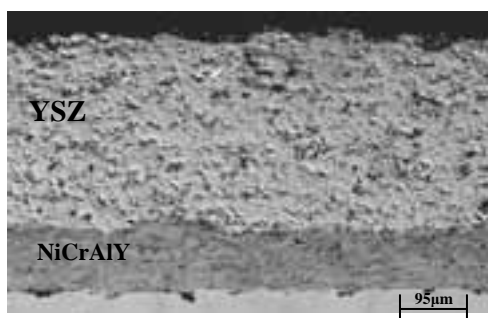
جدول ۴: تغییرات ترکیبی و ضخامت لایه های پوشش FGM YSZ/NiCrAlY

Top layer	Forth layer	Third layer	Second layer	Bond layer	Composition (vol%)
% 100 Z	% 70 Z + % 30 N	% 50 Z + N% 50	% 30 Z + % 70 N	% 100 N	
180	100	80	80	80	Thickness (μm)

Z: ZrO₂-8wt% Y₂O₃; N: NiCrAlY



شکل ۱: نمای شماتیک الف) پوشش FGM TBC و ب) پوشش دولایه (اندازه ها در مقیاس μm).

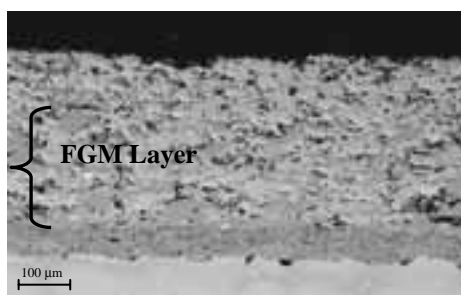


ب

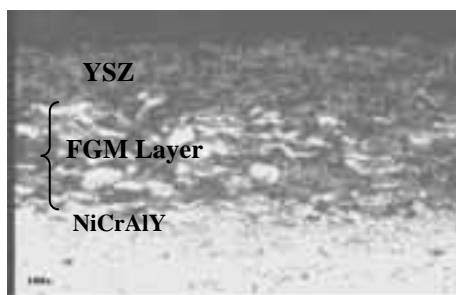


الف

شکل ۲: تصویر پوشش دولایه؛ الف) از میکروسکوپ نوری و ب) از میکروسکوپ الکترونی.

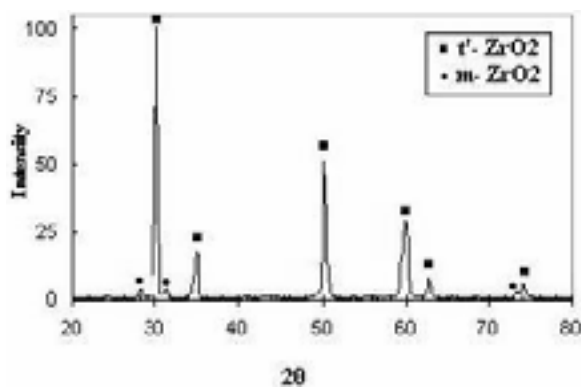


ب

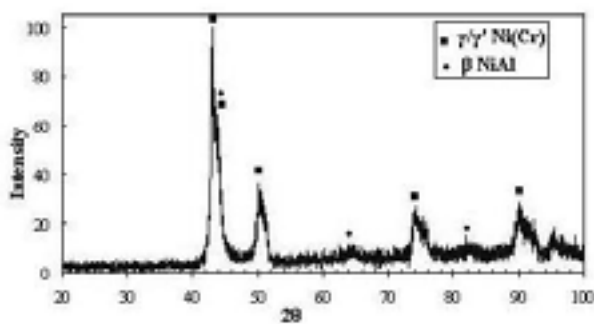


الف

شکل ۳: تصویر پوشش FGM؛ الف) از میکروسکوپ نوری و ب) از میکروسکوپ الکترونی.



شکل ۴: الگوی آنالیز XRD از سطح پوشش نهایی بعد از پاشش.



شکل ۵: الگوی آنالیز XRD از پوشش NiCrAlY بعد از پاشش.

تدریج در جهت ضخامت افزایش می‌یابد. به عبارت دیگر، فاز NiCrAlY از لایه فلزی تا لایه سرامیکی مورفولوژی پوشش را به تدریج از مدل لایه‌ای به مدل پراکنده تغییر می‌دهد، در حالی که توزیع YSZ به تدریج از مدل پراکنده به مدل لایه‌ای تغییر می‌یابد. مزایای این ساختار هدایت حرارتی کافی وجود دارد پس می‌تواند به عنوان یک فلز سازه ای به کار برده شود، در حالی که سمت YSZ مقاومت حرارتی بسیار خوب می‌تواند شرایط پوشش سد حرارتی را تأمین کند. توزیع تدریجی دو فاز در پوشش می‌تواند به میزان قابل توجهی تنش‌های حرارتی بزرگ، را که به دلیل تفاوت فاحش ضرایب انبساط حرارتی و مدول الاستیک دو فاز YSZ و NiCrAlY به وجود می‌آیند، کاهش دهد [۱۲].

الگوی آنالیز XRD از سطح لایه YSZ در شکل (۴) نشان داده می‌شود. معمولاً انتظار می‌رود بعد از اسپری در لایه YSZ پیکی از زیرکونیای مونوکلینیک ($m\text{-ZrO}_2$) وجود نداشته باشد. اما در این تحقیق علاوه بر فاز غالب غیر تعادلی زیرکونیا ($t'\text{-ZrO}_2$) اندکی فاز مونوکلینیک نیز وجود دارد.

یکی از علل تشکیل فاز غالب $t'\text{-ZrO}_2$ می‌تواند آن باشد که در فرایند پاشش، سرد شدن ذرات بسیار سریع است بنابراین از تبدیل فاز مکعبی دمای بالای ZrO_2 به فاز تعادلی تتراگونال جلوگیری می‌کند و بجای آن فاز t' تشکیل می‌شود و یا ممکن است مقدار زیاد Y_2O_3 (۸ درصد وزنی) در YSZ پایداری فاز دمای بالای ZrO_2 (مکعبی + تتراگونال) را بعد از خنک شدن افزایش دهد [۱۲]. به نظر می‌رسد در این تحقیق شرایط اسپری به گونه ای نبوده است تا تمام فاز مونوکلینیک موجود در پودر YSZ حذف گردد.

بنا بر نتایج آنالیز نقطه ای از نقاط مختلف پوشش میانی NiCrAlY [۱۳]، با مقایسه مقادیر نیکل، کروم و آلومینیوم در این نقاط می‌توان وجود فازهای γ/γ' و β ذرات اکسیدی به وجود آمده حین پاشش را تشخیص داد. الگوی آنالیز XRD در شکل (۵) نیز وجود فازهای γ/γ' و β را تأیید می‌کند اما پیکی از Al_2O_3 را نشان نمی‌دهد که احتمالاً ناشی از حجم اندک این فاز اکسیدی در پوشش NiCrAlY می‌باشد.

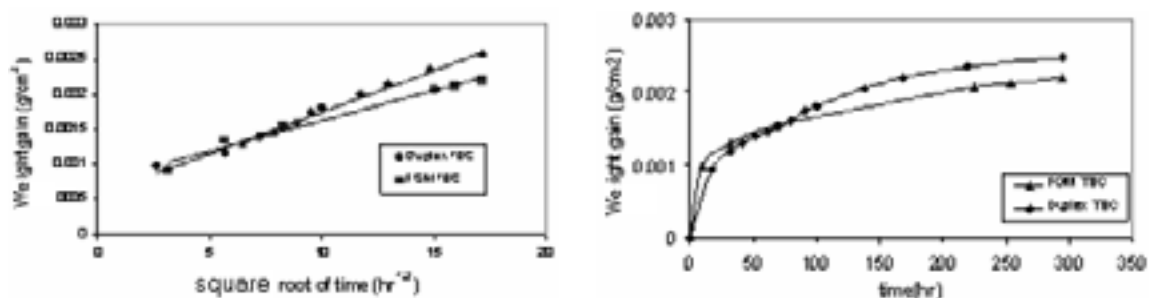
بالاخره نمونه‌ها بعد از برش و متالوگرافی، قبل و بعد از اکسیداسیون با استفاده از میکروسکوپ نوری و میکروسکوپ الکترونی مجهز به EDS مورد بررسی ریزساختاری، توزیع ترکیب فازی و چگونگی ایجاد و رشد ترکها قرار گرفتند تا مکانیزم پوسته شدن و انهدام این نوع پوشش‌ها مورد مطالعه قرار گیرد.

یافته‌ها و بحث

ریزساختار

در تصاویر حاصل از میکروسکوپ نوری، شکل (۲-الف)، نواحی روشن معرف فازهای فلزی و نواحی خاکستری تیره معرف فازهای سرامیکی و نقاط سیاه رنگ نیز بیانگر حفره‌های موجود در پوشش می‌باشند. در شکل (۲-ب) یک لایه NiCrAlY و یک لایه YSZ مشهود هستند. لایه YSZ ساختاری متخلخل دارد و تخلخل‌ها تقریباً به طور پیوسته در سراسر لایه YSZ پراکنده شده‌اند، در حالیکه در لایه NiCrAlY تخلخل بسیار کمتری دیده می‌شود که این پدیده ناشی از سرعت زیاد ذرات در فرایند HVOF می‌باشد. از طرفی ساختار لایه ای پوشش با موج‌های ظریف در لایه NiCrAlY معرف آن است که ذرات پودرهای فلزی به خوبی در شعله ذوب و بر روی فلز زمینه مسطح شده‌اند و تقریباً هیچ ذره ذوب نشده‌ای دیده نمی‌شود.

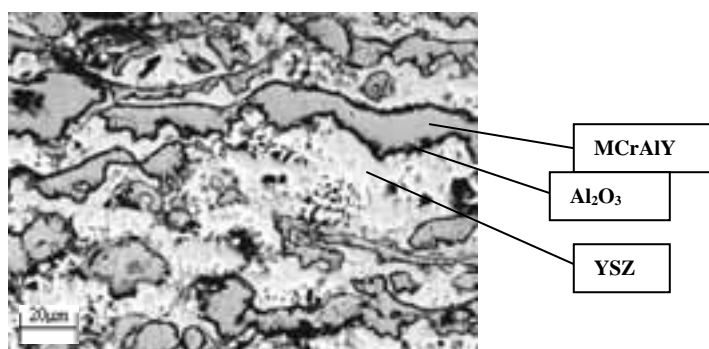
در شکل (۳-الف و ب) در پوشش FGM در لایه مختلط، ذرات پودر فلزی که به خوبی ذوب شده‌اند به صورت رگه‌هایی دیده می‌شوند، اما مقداری از پودرهای فلزی که به خوبی ذوب نشده‌اند به صورت ذرات نیمه گرد بین اسپلت‌ها محصور شده‌اند. وجود این ذرات ذوب نشده یا نیمه مذاب را می‌توان اینگونه توجیه کرد که ذرات پودر، یا کاملاً در مرکز شعله که از دمای کافی برای ذوب ذرات برخوردار است قرار نگرفته‌اند (خارج از هندسه مؤثر شعله) و یا مدت زمان باقی ماندن آنها در شعله کافی نبوده است. علت این پدیده در پوشش FGM در واقع تا حد زیادی به پارامترهای اسپری طی پاشش همزمان دو پودر فلزی و سرامیکی برمی‌گردد زیرا تنظیم مناسب این پارامترها به دلیل خواص کاملاً متفاوت پودرهای فلزی و سرامیکی چندان آسان نمی‌باشد. بنا بر این تصاویر، لایه FGM ریزساختاری دارد که NiCrAlY+YSZ تقریباً به خوبی با هم مخلوط شده‌اند و نسبت حجمی YSZ به NiCrAlY به



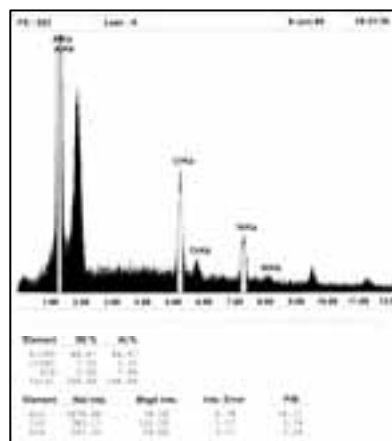
ب

الف

شکل ۶: سینتیک اکسیداسیون برای پوشش‌های دولایه و FGM، (الف) افزایش تغییرات وزن بر واحد سطح برحسب وزن برای دو پوشش (ب) افزایش تغییرات وزن بر واحد سطح بر حسب جذر زمان برای دو پوشش.



شکل ۷: فازهای جزیره - مانند NiCrAlY در پوشش FGM بعد از ۱۳ ساعت اکسیداسیون.



شکل ۸: نتیجه آنالیز EDS از لایه اکسیدی اطراف فاز NiCrAlY بعد از ۱۳ ساعت اکسیداسیون.

اکسیداسیون

اکسیداسیون) تغییرات حاصل در رفتار اکسیداسیون، ناشی از تفاوت عملکرد پوشش‌ها تصور می‌شود. بنابراین اعداد گزارش شده تنها برای مقایسه رفتار اکسیداسیون دو نوع پوشش در این تحقیق، مورد استفاده قرار می‌گیرند. در شکل (۶-الف)، مشاهده می‌شود که هر دو نوع پوشش طی ساعات اولیه (حدود ۳۰ ساعت اول) اکسیداسیون سریعی را نشان می‌دهند اما با گذشت زمان، سرعت آن کاهش می‌یابد. بنابراین با رجوع به بعضی منابع [۱۴، ۱۵]

با توجه به اندازه گیری وزن نمونه‌ها در فواصل زمانی مشخصی، نمودار تغییرات وزن بر واحد سطح بر حسب زمان برای پوشش FGM و پوشش دولایه سد حرارتی مشابه در دمای ۹۵۰°C در شکل (۶) رسم و مقایسه شده‌اند. از آن جایی که پوشش‌ها به همراه فلز زمینه تحت آزمایش اکسیداسیون قرار گرفتند، با فرض یکسان بودن شرایط (ابعاد و وزن نمونه‌ها و دمای

سریعتر در دسترس اکسیژن قرار می گیرند. به دلیل ضخامت نسبتاً کم لایه YSZ در پوشش FGM، ذرات NiCrAlY در لایه دوم (لایه YSZ + ۷۰٪ NiCrAlY) به آسانی اکسید و در نتیجه یک لایه Al_2O_3 در این لایه تشکیل می شود، بدین ترتیب که لایه اکسیدی آلومینا ذرات NiCrAlY را احاطه خواهد کرد و NiCrAlY به شکل فازهای جزیره مانند در زمینه اکسید زیرکونیا قرار می گیرند (شکل ۷). تلفیق ZrO_2 با Al_2O_3 می تواند از اکسیداسیون بیشتر پوشش جلوگیری کند. در واقع با تغییر تدریجی ترکیب در پوشش FGM و اکسید شدن فاز NiCrAlY در لایه های بالای نزدیک از اکسیداسیون سریع لایه NiCrAlY ۱۰۰٪ جلوگیری می گردد. شکل (۸) آنالیز EDS از لایه اکسیدی تشکیل شده اطراف فاز NiCrAlY در لایه FGM در شکل (۷) را نشان می دهد. این آنالیز حاکی از آن است که این جزیره ها، مخلوطی از ذرات NiCrAlY احاطه شده با یک لایه Al_2O_3 می باشند. به نظر می رسد به وجود آمدن این حالت طی اکسیداسیون برای مترکم ساختن لایه YSZ مفید است و کمک می کند تا از اکسیداسیون بیشتر لایه NiCrAlY جلوگیری گردد، زیرا نفوذ اکسیژن درون پوشش سخت تر شده و دیرتر به لایه های زیرین و لایه NiCrAlY می رسد. در نتیجه اکسیداسیون پوشش FGM روند کندتری خواهد داشت.

تصور می شود با کاهش فشار جزئی اکسیژن در فصل مشترک BC/TC، از همان ابتدای اکسیداسیون فقط لایه Al_2O_3 تشکیل می شود. زیرا فشار تجزیه Al_2O_3 کمتر از فشار تجزیه Cr_2O_3 و NiO می باشد [۱۹]. بنابراین با کاهش فشار جزئی اکسیژن در فصل مشترک لایه NiCrAlY/NiCrAlY، از رشد Cr_2O_3 و NiO اجتناب و یک لایه پیوسته Al_2O_3 تشکیل شده است. از طرف دیگر تشکیل لایه Al_2O_3 افزایش حجمی را بر پوشش تحمیل می کند و از آن جایی که اکسید به دلیل عدم فضای کافی نمی تواند با ایجاد کرنش، افزایش حجم خود را اصلاح نماید، نهایتاً سبب اعمال تنش فشاری می گردد. این پدیده می تواند یک حسن محسوب شود زیرا از باز شدن بیشتر دهانه ترکها جلوگیری می کند.

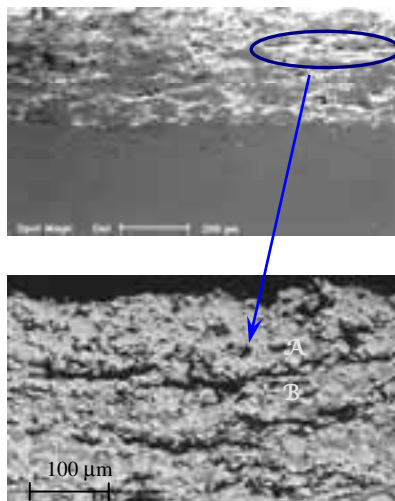
بنا بر شکل (۹) مشاهده می شود که در پوشش FGM ترک های اولیه معمولاً در لایه YSZ و یا لایه زیرین آن که شامل مقدار بیشتری سرامیک است تشکیل می شوند

شاید بتوان اکسیداسیون را به دو مرحله تقسیم کرد. مرحله اول، اکسیداسیون گذرا که با افزایش وزن سریع تشخیص داده می شود و تصور می شود علت آن رشد اکسیدهای غیرمحافظ است که سینتیک رشد سریعی دارند. سپس مرحله اکسیداسیون پایاست که سرعت نسبتاً کند اکسیداسیون را نشان می دهد. این مرحله می تواند بیانگر آن باشد که رشد پوسته محافظ تحت کنترل پدیده نفوذ بر رشد سایر اکسیدها غالب می شود [۱۶-۱۸]. شکل (۶-ب) نمودار افزایش تغییرات وزن را برحسب ریشه دوم زمان نشان می دهد. طبق این نمودار، مشاهده می شود بعد از مرحله اکسیداسیون گذرا نقاط، انحراف بسیار اندکی از خط راست نشان می دهند. بنابراین شاید بتوان اینگونه نتیجه گیری کرد که سینتیک اکسیداسیون پوشش ها از قانون سرعت سهمی تبعیت می کند.

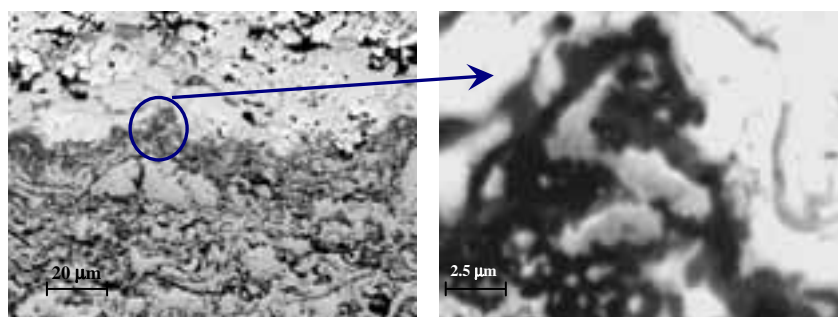
$$\frac{\Delta m}{A} = (Kp.t)^{1/2} + c \quad (1)$$

در نمودار (۶-ب) K_p با محاسبه شیب خطوط برای پوشش دولایه معادل $10 \times 10^{-9} \text{ g}^2/\text{cm}^4\text{h}^{-1}$ و برای پوشش FGM معادل $1 \times 10^{-9} \text{ g}^2/\text{cm}^4\text{h}^{-1}$ اندازه گیری شد. مقدار K_p می تواند به عنوان معیاری برای مقاومت به اکسیداسیون مواد مختلف به کار رود. طبق رابطه ۱ بدیهی است هر چه مقدار K_p کوچکتر باشد، مقاومت به اکسیداسیون آن ماده بهتر خواهد بود. مقدار K_p پوشش FGM کوچکتر از پوشش دولایه می باشد که می تواند مؤید آن باشد که پوشش های FGM در زمانهای طولانی - مدت مقاومت به اکسیداسیون بهتری از خود نشان می دهند.

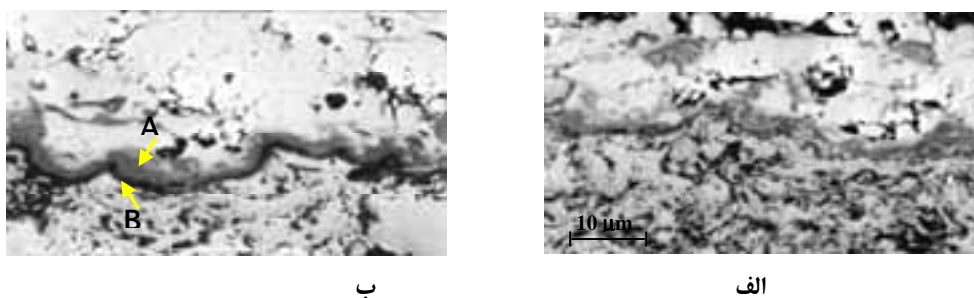
همان طور که در شکل (۶-الف) مشاهده می شود افزایش وزن ویژه پوشش FGM در حدود ۶۰ ساعت اول اکسیداسیون نسبت به پوشش دو لایه، کمی بیشتر است سپس با گذشت زمان کاهش می یابد. رفتار اکسیداسیون پوشش های سد حرارتی متداول دولایه مستقیماً به ضخامت لایه YSZ بستگی دارد که می تواند به ازای ضخامت بیشتر، پیشروی اکسیژن به سوی پوشش میانی را کند نماید. ضخامت لایه YSZ در پوشش سد حرارتی FGM، $170 \mu\text{m}$ در حالی که در پوشش دو لایه $350 \mu\text{m}$ است. بنابراین در ساعات آغازین اکسیداسیون، پوشش دو لایه نسبت به پوشش FGM مقاومت بیشتری در برابر اکسیداسیون از خود نشان می دهد، زیرا در پوشش FGM ذرات NiCrAlY که تا نزدیکی سطح پراکنده هستند،



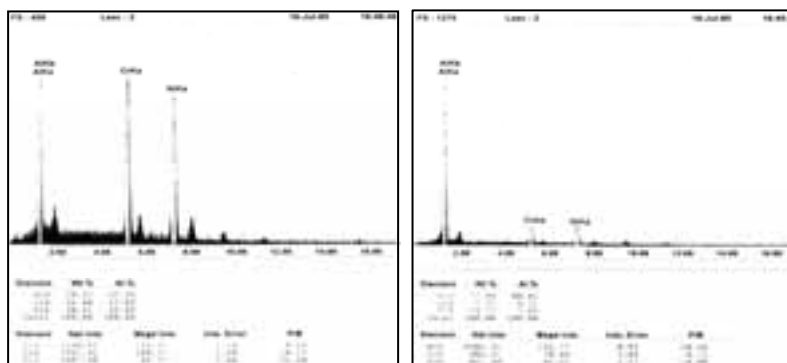
شکل ۹: مقطع پوشش FGM و وجود ترک در لایه YSZ و لایه زیرین آن در زمان انهدام.



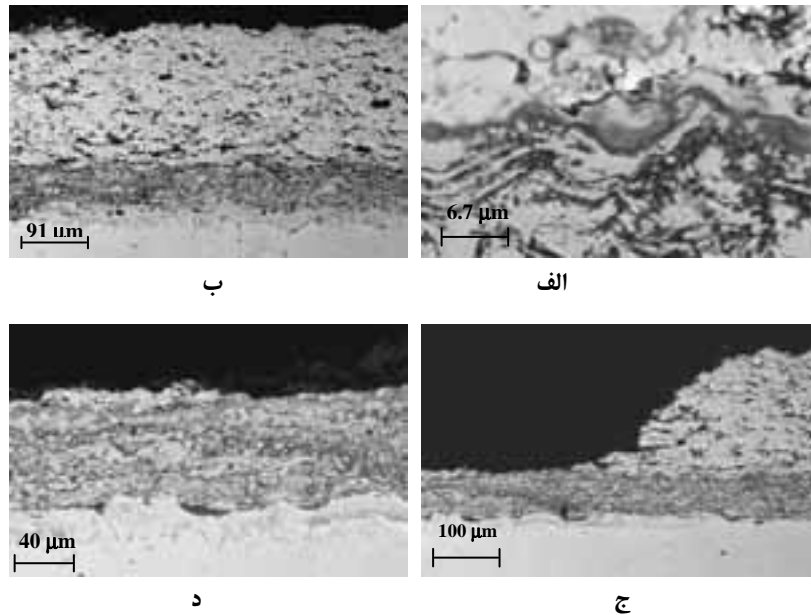
شکل ۱۰: وجود فازهای اکسیدی توده ای و آلومینا روی لایه پوشش میانی بعد از ۲۰۰ ساعت.



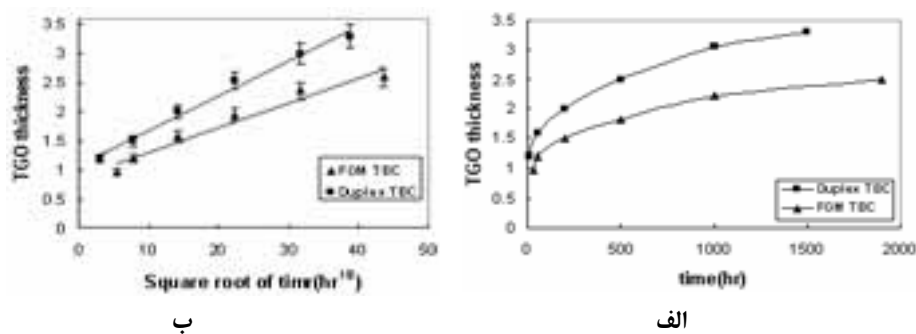
شکل ۱۱: ضخیم شدن لایه Al_2O_3 (الف) بعد از ۲۰۰ ساعت و (ب) بعد از ۱۰۰۰ ساعت.



شکل ۱۲: آنالیز EDS از الف) لایه اکسیدی آلومینا (B) و ب) اسپینل تشکیل شده (A).



شکل ۱۳: انهدام پوشش دو لایه: الف) جوانه زنی ترک در فصل مشترک سرامیک/TGO، ب) اشاعه ترکها به موازات فصل مشترک BC/TC، ج) به هم پیوستن ترکهای افقی که منجر به پوسته شدن بخشی از پوشش می گردد و د) نمایی از قسمت پوسته شده که بخشی از سرامیک همچنان به سطح لایه BC متصل است.



شکل ۱۴: رشد لایه TGO بر حسب زمان، ب) افزایش ضخامت لایه TGO بر حسب ریشه دوم زمان.

حرارتی فازهای فلزی و سرامیکی ترک های اولیه در مرز اکسید/سرامیک جوانه زنی می کنند. البته با توجه فوق، می توان وجود ترک را در تمام لایه های پوشش متصور شد. اما به نظر می رسد زمان بیشتری نیاز است تا پوشش از لایه های پایینتر FGM پوسته شود.

مطالعه اکسیداسیون لایه BC در پوشش دو لایه نشان داد که از همان آغاز اکسیداسیون چند منطقه نسبتاً بزرگ اکسیدی تشکیل شدند در حالیکه یک لایه نازک آلومینا (به ضخامتی در مقیاس نانومتر) روی لایه BC زیر آن اکسیدهای بزرگتر تشکیل گردید (شکل ۱۰). آنالیز EDS بعد از ۵۰ ساعت [۱۳] نشان می دهد که این توده های اکسیدی حاوی ۲۶-۸۵ درصد اتمی Ni، ۸-۳۵ درصد اتمی کروم و ۰-۳۲ درصد اتمی آلومینیوم می باشد. در

و اشاعه می یابند. بنا بر نتایج آنالیز EDS [۱۳] از مرز اکسیدی اطراف ذره NiCrAlY در لایه ای نزدیک سطح و از مرز اکسیدی اطراف فاز NiCrAlY در لایه ای نزدیک پوشش میانی هستند دیده می شود مقادیر Al از حدود ۱۹ درصد وزنی به حدود ۴۹ درصد وزنی رسیده است. می توان نتیجه گرفت وجود مقادیر بیشتر Cr و Ni در لایه اکسیدی اطراف NiCrAlY نزدیک سطح می تواند معرف تشکیل اکسیدهایی غیر از Al₂O₃ می باشد، در حالیکه در لایه های اکسیدی اطراف NiCrAlY در لایه های پایین تر نزدیک به لایه پوشش میانی، لایه اکسیدی اطراف فاز NiCrAlY غنی از Al می باشد که همان لایه محافظ α-Al₂O₃ است. تصور می شود احتمالاً به دلیل تخلیه Al و تشکیل اکسیدهای حجیم و تفاوت ضریب انبساط

منجر به تجمع تنش در فصول مشترک خود اسپینل‌ها یا فصل مشترک BC/TGO می‌شود و ترک در توده اسپینل‌ها جوانه‌زنی می‌کند، سپس به صورت تورقی به سوی پوشش سرامیکی پیشروی می‌کند (شکل ۱۳-ب).

ضخامت لایه TGO

با وجود آنکه فصل مشترک BC/TC هموار نبود، ضخامت لایه آلومینای تشکیل شده در فصل مشترک پوشش میانی/پوشش نهایی در پوشش دولایه و در فصل مشترک لایه میانی/لایه FGM در پوشش FGM در مکانهای مختلف اندازه‌گیری شد (شکل ۱۴-الف).

در شکل (۱۴-الف) مشاهده می‌شود با گذشت زمان اکسیداسیون، سرعت رشد آلومینا در هر دو نوع پوشش کاهش می‌یابد. به نظر می‌رسد ضخیم شدن Al_2O_3 تقریباً به خوبی از یک تابع سهمی برحسب زمان تبعیت می‌کند (شکل ۱۴-ب). این رفتار مؤید آن است که فرایند رشد Al_2O_3 تحت کنترل نفوذ رخ می‌دهد.

طبق رابطه $h^2 = 2K_p \cdot t$ (h ضخامت، t: زمان، K_p : ثابت سرعت سهمی) [۸]، می‌توان ضخامت لایه Al_2O_3 را با $K_p^{1/2}$ متناسب دانست. بنابراین با محاسبه شیب خط در شکل (۱۴-ب) می‌توان K_p را برای دو پوشش دولایه و FGM بدست آورد. K_p برای پوشش دولایه معادل $3/118 \mu m^2/s$ و برای پوشش FGM معادل $6/52 \mu m^2/s$ بدست آمد. مشاهده می‌شود که ثابت سرعت سهمی برای پوشش FGM تقریباً معادل نصف ثابت سرعت سهمی پوشش دولایه می‌باشد. این مطلب نیز می‌تواند رفتار بهتر اکسیداسیون پوشش FGM را نسبت به پوشش دولایه تأیید نماید.

نتیجه گیری

رفتار اکسیداسیون تک‌دمای دو نوع پوشش TBC در دمای $950^\circ C$ مورد مطالعه قرار گرفت. تغییر تدریجی ریزساختار و ترکیب پوشش FGM بر بهبود عملکرد این سیستم پوشش TBC نسبت به پوشش دولایه مؤثر بوده است. پوشش FGM نسبت به پوشش دولایه TBC در برابر اکسیداسیون‌های طولانی مدت مقاومت بهتری نشان داد (انهدام پوشش دولایه بعد از ۱۷۰۰ ساعت و انهدام پوشش مرکب بعد از ۲۱۰۰ ساعت). به طور کلی روند اکسیداسیون را می‌توان این گونه در نظر

حالی که لایه Al_2O_3 حاوی بیش از ۴۵ درصد اتمی Al می‌باشد.

می‌توان بنا بر مراجع [۲۰-۲۲] و نتایج آنالیز EDS که در بالا ذکر شد، روند اکسیداسیون را اینگونه توضیح داد که در مرحله گذرا در اثر نفوذ سریع اکسیژن از لایه پوشش نهایی سرامیکی به سوی لایه پوشش میانی، اکسیدهای NiO و Cr_2O_3 با سرعت بیشتر و Al_2O_3 کندتر روی سطح لایه BC تشکیل می‌شوند. چون اکسیدهای حاوی Ni با سرعت خیلی بیشتری نسبت به Cr_2O_3 و Al_2O_3 رشد می‌کند، مقدار قابل توجهی NiO و $Ni(Cr,Al)_2O_4$ می‌تواند قبل از تشکیل لایه پیوسته Al_2O_3 به وجود آید [۱۴].

با گذشت زمان اکسیداسیون، لایه Al_2O_3 ضخیم تر می‌شود. در شکل (۱۱) مشاهده می‌شود لایه Al_2O_3 تقریباً به طور یکنواخت در طول ناهمواری‌های سطح رشد می‌کند. نتایج آنالیز از لایه Al_2O_3 که در شکل (۱۱-ب) با علامت B و لایه اکسیدهای مخلوط (اسپینل‌ها) که با علامت A نشان داده شده است در شکل (۱۲) آورده شده اند. لایه سیاه رنگ (B) غنی از عنصر Al می‌باشد، در حالیکه در لایه خاکستری رنگ (A) مقادیر قابل توجهی عناصر Ni و Cr وجود دارند.

با ادامه این روند، Al مصرف می‌شود و نهایتاً منطقه تخلیه شده از Al زیر لایه Al_2O_3 به وجود می‌آید. در نتیجه چون دیگر عنصر Al به اندازه کافی وجود ندارد تا لایه آلومینا تشکیل دهد، اکسیدهای ناپایدار اولیه با Al_2O_3 واکنش می‌دهند و به اسپینل‌های $Ni(Cr,Al)_2O_4$ تبدیل می‌شوند. این واکنش بیانگر تخلیه موضعی Al می‌باشد. این اسپینل‌ها چسبندگی ضعیفی دارند و ترد می‌باشند، در نتیجه مستعد به پوسته شدن هستند [۲۳، ۲۴].

در شکل (۱۳-الف) مشاهده می‌شود ترک در فصل مشترک لایه TGO/پوشش نهایی جوانه زنی می‌کند و سپس به موازات فصل مشترک درون لایه YSZ گسترش می‌یابد. همانطور که قبلاً ذکر شد اکسیدهای غیر از Al_2O_3 افزایش حجم بیشتری به سیستم پوشش تحمیل می‌کنند. برخی از نسبت‌های حجمی اکسید/فلز در مورد چند فلز متداول در مرجع [۱۴] که همان نسبت پیلینگ/بدورت می‌باشد، ذکر شده است. این نسبت‌ها به ترتیب برای Al_2O_3 ، NiO و Cr_2O_3 عبارتند از: ۱/۲۸، ۱/۶۵ و ۲/۰۷. احتمالاً رشد سریع اسپینل‌های حجیم

اکسیداسیون و هم در طول رشد لایه TGO می تواند مؤید مقاومت بهتر این پوشش در برابر اکسیداسیون بلند مدت باشد.

گرفت که بعد از اکسیداسیون سریع اولیه، سرعت آن کاهش یافت و تقریباً از قانون سرعت سهمی پیروی کرد. مقدار کوچکتر K_p برای پوشش FGM هم در طول

مراجع

- 1 - Kokini, K., DeJongs, J., Rangaraj, S. and Beardsley, B. (2002). "Thermal shock of functionally graded thermal barrier coatings with similar thermal resistance." *Surface and Coatings Technology*, Vol. 154, PP. 223-231.
- 2 - Sonoya, K., Li, C. J. and Tobe, S. (1999). "Thermal fatigue characteristics of the membrane formed by the plasma spraying of ZrO_2 -NiCrAlY." *Proceedings of United Thermal Spray Conference*, Düsseldorf, Germany, PP. 571-576.
- 3 - Sommer, E., Zimmermann, D. and Rashkova, B. (2000). "High temperature oxidation of intermetallics and thermal barrier coating systems." *Max-Planck-Institute für Metalloforschung*, Department Rühle.
- 4 - Padture, N. P., Gell, M. and Jordan, E. H. (2002). "Thermal barrier coatings for gas turbine engine applications." *Materials Science*, Vol. 296, PP. 280-284.
- 5 - Cao, X. Q., Vassen, R. and Stoeber, D. (2004). "Ceramic materials for thermal barrier coatings." *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 24, PP. 1-10.
- 6 - Tang, F., Ajdelsztajn, L. and Schoenung, J. M. (2004). "Characterization of oxide scales formed on HVOF NiCrAlY coatings with various oxygen contents introduced during thermal spraying." *Scripta Materialia*, Vol. 51, PP. 25-29.
- 7 - Berndt, Ch. C. and Herman, H. (1993). "Failure during cycling of plasma sprayed thermal barrier coatings." *Thin Solid Film*, Vol. 108, PP. 427-437.
- 8 - Evans A. G., Mumm, D. R., Hutchinson, J. W., Meire, G. H. and Pettit, F. S. (2001). "Mechanisms controlling the durability of thermal barrier coatings." *Progress in Materials Science*, Vol. 46, PP. 505-553.
- 9 - Sampath, S., Smith, W. C., Jewett, T. J. and Kim, H. (1999). "Synthesis and characterization of grading profiles in plasma sprayed NiCrAlY-Zirconia FGMs." *Materials Science Forum*, Vol. 308-311, PP. 383-388, Trans. Tech. Publications, Switzerland
- 10 - Hamatani, H., Shimoda, N. and Kitaguchi, S. (2003). "Effect of composition profile and density of LPPS spray functionally graded coating on the on the thermal shock resistance." *Science and Technology of Advanced Materials*, Vol.4, PP. 197-203.
- 11 - Rangaraj, S. and Kokini, K. (2003). "Estimating the fracture resistance of functionally graded thermal barrier coatings from thermal shock tests." *Surface and Coatings Technology*, Vol. 173, PP. 201-212.
- 12 - Xinhua, X., Jingchuan, Zh., Zhangda, Y. and Zhonghong, L. (1996). "Fabrication and microstructure of ZrO_2 /NiCrCoAlY graded coating by plasma spraying." *Surface and Coatings Technology*, Vol. 88, PP. 66-69.
- 13 - Saeedi, B. (1384). *Study of high temperature oxidation and thermal shock behavior of MCrAlY/TBC coatings*, M.S. Thesis, Tarbiat Modares University, PP. 60-66. (In Farsi).
- 14 - Birks, N. and Meier, G.H. (1376). *Introduction to high temperature oxidation of metals*, Translated by A. Saatchi, Arkan Publications, (In Farsi).
- 15 - Hass, D. D. (2001). *Directed vapor deposition of graded thermal barrier coatings*, Ph.D. Thesis, Materials and Science Engineering Department, University of Virginia, PP. 6-20

- 16 - Zhang, Y. J., Sun, X. F. and Guan, H. R. (2002). "1050°C Isothermal oxidation behavior of detonation gun sprayed NiCrAlY coating." *Surface and Coatings Technology*, Vol. 161, PP. 302-305.
- 17 - Zhao, L. and Lugscheider, E. (2002). "High velocity oxy-fuel spraying of a NiCoCrAlY and an intermetallic NiAl-TaCr alloy." *Surface and Coatings Technology*, Vol. 149, PP. 231-235.
- 18 - Chen, W. R., Wu, X., Marpel, B. R. and Patnaik, P. C. (2005). "Oxidation and nucleation/ growth in an air-plasma- sprayed thermal barrier coatings with NiCrAlY bond coat." *Surface and Coatings Technology*, Vol. 197, PP. 109-115.
- 19 - Wu, Y. N., Wang, F. H., Hua, W. G. and Gong, J. (2003). "Oxidation behavior of Thermal barrier coatings obtained by detonation spraying." *Surface and Coatings Technology*, Vol. 166, PP.189-194.
- 20 - Mumm, D. R. and Evans, A. G. (2000). "On the role of imperfections in the failure of a thermal barrier coating made by electron beam deposit." *Acta Materialia*, Vol. 48, PP. 1815- 1827.
- 21 - Pint, B. A., Wright, I. G., Lee, W.Y., Zhang, Y. and Alexander, K. B. (1998). "Substrate and bond coat compositions: factors affecting alumina scale adhesion." *Materials Science and Engineering*, Vol. A245, PP. 201-211.
- 22 - Rabiei, A. and Evans, A. G. (2000). "Failure mechanisms associated with the thermally grown oxide in plasma sprayed Thermal barrier coatings." *Acta Materialia*, Vol. 48, PP. 3963-3976.
- 23 - Chang, G. C., Phucharoen, W. and Miller, R. A. (1987). "Behavior of thermal barrier coatings for advanced gas turbine blades." *Surface and Coatings Technology*, Vol. 30, PP. 13-28.
- 24 - Khor, K. A. and Gu, Y. W. (2000). "Thermal properties of plasma sprayed functionally graded thermal barrier coatings." *Thin Solid Films*, Vol. 372, PP. 104-113.

واژه های انگلیسی به ترتیب استفاده در متن

- 1 - Thermally Grown Oxide
- 2 - Thermal Barrier Coating Systems
- 3 - Functionally Graded Materials
- 4 - Sandblasting
- 5 - Yittria Stabilized Zirconia
- 6 - High Velocity Oxy Fuel
- 7 - Air Plasma Spray