

بررسی خواص ریزساختاری و مکانیکی پوشش چند لایه سپر حرارتی کامپوزیتی زیر کونیا/آلومینا و پوشش دولایه زیر کونیایی اعمال شده به روش پاشش پلاسما

سمانه عرب سرهنگی، علیرضا میرحبیبی، حسین عربی، سعید رستگاری

دانشگاه علم و صنعت ایران

s.arabsarhangi@gmail.com

چکیده: در این مقاله خواص مکانیکی و ریزساختاری یک نوع پوشش سپر حرارتی چهار لایه کامپوزیتی آلومینا/زیرکونیا $50\% \text{YSZ} / 50\% \text{Al}_2\text{O}_3$ با تغییر تدریجی ترکیب شیمیایی (FG) و یک نمونه پوشش سپر حرارتی دو لایه (D) بررسی و با هم مقایسه شده است. پوشش دهی توسط فرایند پاشش پلاسما در اتمسفر هوا انجام گرفت. برای هر دو نمونه پوششی، ضخامت نهایی و ضخامت لایه اتصال مشابه و بترتیب $45\ \mu\text{m}$ و $15\ \mu\text{m}$ در نظر گرفته شد. برای نمونه FG، ضخامت لایه های آلومینا و لایه کامپوزیتی آلومینا/زیرکونیا به میزان یکسان $50\ \mu\text{m}$ در نظر گرفته شد. بر روی این دو نمونه آزمایش های استحکام چسبندگی، زبری سنجی، XRD و SEM انجام پذیرفت. پس از انجام آزمایش چسبندگی، مشخص گردید که نمونه چهار لایه FG ($43/51 \text{MPa}$) استحکام چسبندگی بیشتری را نسبت به نمونه D ($18/31 \text{MPa}$) نشان می دهد. در تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مشاهده شد که در هر دو نمونه، لایه ها بخوبی بر روی هم با زبری معینی قرار گرفته اند و حد فاصلی بین لایه های مختلف دیده نمی شود. پوشش ها ساختار لایه ای دارند و هر لایه شامل میکروتکرک ها و حفرات می شود که به رنگ سیاه دیده می شوند.

کلمات کلیدی: پوشش چهار لایه سپر حرارتی، آلومینا، زیرکونیا، استحکام چسبندگی.

۱- مقدمه

در توربین های گازی، برای دستیابی به راندمان بالاتر موتور، افزایش درجه حرارت داخلی گاز، مورد نیاز می باشد، در حالیکه درجه حرارت اجزای سازنده فلزی تیغه های توربین نباید به میزان زیادی افزایش یابد، بنابراین این قطعات بوسیله کمپرسور هوا و سیستم های پوشش سپر حرارتی^۱ (TBC) اعمال شده بر روی پره ها خنک می شود [۱]. چنین پوشش های سپر حرارتی در معرض سیکل های حرارتی دما بالا قرار می گیرند [۲]. به طور کلی پوشش های سپر حرارتی، سیستم های چند لایه متشکل از حداقل دو لایه کاری و یک زیرپایه فلزی هستند. پوشش های سپر حرارتی پیشرفته در مواجهه با دماهای سطحی بالاتر از 1400°C ، شامل لایه های گوناگونی حتی تا ۵ لایه نیز هستند [۲ و ۳]. در سیستم های پوشش متداول دو لایه، در خلال سرویس های گرمایی دما بالا، یک لایه نازک از اکسید آلومینیم که عمده تاً α آلومینا است در طول مرز مشترک لایه سرامیکی فوقانی^۲ (TC) با لایه اتصالی^۳ (BC) تشکیل می گردد. این لایه اکسیدی^۴ (TGO) به محض تشکیل شدن از اکسیداسیون بیشتر لایه اتصال جلوگیری می کند زیرا آلومینا ضریب نفوذ اکسیژنی پایینی دارد. با این حال خاصیت حفاظتی لایه اکسیدی (TGO) به تنش پسماند ایجاد شده در داخل آن لایه رشد یافته بستگی دارد. کاملاً اثبات گشته است که فرایند اکسیداسیون با تنش پسماند درونی همراه است و این تنش به چندین GPa

¹ Thermal Barrier Coatings

² Top Coat

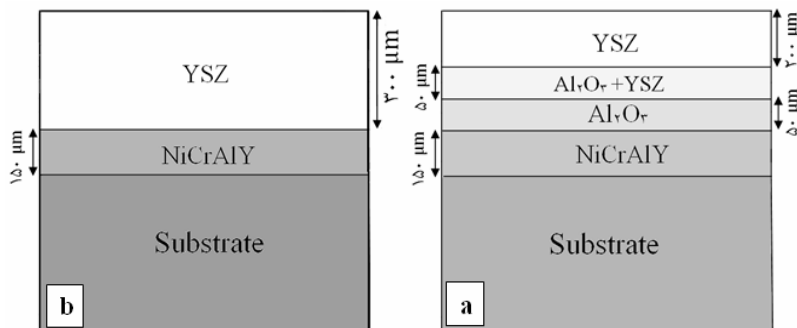
³ Bond Coat

⁴ Thermally Grown Oxide

می‌رسد. در صورتیکه میزان تنش افزایش یابد احتمال تخریب پوشش از فصل مشترک لایه سرامیکی فوقانی/لایه اتصال افزایش می‌یابد. در نتیجه کاملاً واضح است که فرایند اکسیداسیون لایه اتصال باید فقط منجر به ایجاد لایه‌ی نازک اکسید رشد یافته حرارتی شود تا از اکسیداسیون‌های بعدی جلوگیری شود و طول عمر پوشش افزایش یابد [۴]. درک اینکه چگونه پوشش تخریب می‌شود همانطور که در بالا توضیح داده شد منجر به دو تلاش امید بخش گردید که عمر کاری سیستم پوشش را ارتقاء می‌دهد، که عبارتند از ممانعت در برابر اکسیداسیون بیشتر پوشش اتصال و کاهش تنش گرمایی فصل مشترک که بدلیل عدم تطابق انبساط حرارتی رخ می‌دهد. برای برآورده شدن این خواسته‌ها از پوشش سپر حرارتی با تغییر تدریجی ترکیب شیمیایی^۱ (FG-TBC) به همراه لایه‌ای از ماده‌ی سد اکسیژنی بین لایه‌های TC و BC استفاده شد [۴]. آلومینا بعنوان یک ماده بالقوه که مانع نفوذ اکسیژن می‌شود، انتخاب شد. بر اساس تحقیقات انجام شده، ضخامت لایه آلومینایی بهتر است کم انتخاب شود [۵و۴]. مفهوم مواد با تغییر تدریجی ترکیب شیمیایی (FGM) برای سیستم‌های پوششی بکار می‌رود که تغییرات تدریجی ترکیب شیمیایی مانند Al_2O_3/ZrO_2 و $NiCoCrAlY/Al_2O_3$ در آن اعمال می‌شود تا تنش‌های حرارتی پایین‌تری در سطوح مشترک بوجود آید [۴]. آلومینا یک ماده مناسب برای پوشش‌های TBC-FGM است چونکه ورود لایه داخلی^۲ آلومینا باعث می‌شود که تنش‌های پسماند بطور بارزی کاهش یابند. تنش‌ها در مناطق بحرانی کاهش یافته و بنابراین به افزایش مقاومت به ترک خوردگی^۳ سطح مشترک کمک می‌کنند. با وجود اینکه هدایت حرارتی آلومینا بسیار بالاتر از زیرکونیا است اما عملکرد FG-TBC حاوی لایه نازکی از آلومینا را قربانی نمی‌کند [۶].

۲- فعالیت‌های تجربی

هدف از انجام این پروژه بررسی خواص ریزساختاری و مکانیکی سیستم پوششی سپر حرارتی چهار لایه‌ی کامپوزیتی آلومینا/زیرکونیا (FG) و یک سیستم پوشش دولایه (D) است که توسط روش پاشش پلاسما در اتمسفر هوا اعمال می‌شوند. در دو سیستم مورد بررسی، ضخامت لایه اتصال (Ni22Cr10Al1Y)، $150 \mu m$ و ضخامت کل پوشش $450 \mu m$ ، همچنین جنس لایه فوقانی (TC) زیرکونیای تثبیت شده با ۸ درصد ایتریا (8YSZ) در نظر گرفته شد. نمونه FG، پوشش سپر حرارتی کامپوزیتی چهار لایه با تغییر تدریجی ترکیب شیمیایی (FG-TBC) است که ضخامت لایه Al_2O_3 و لایه کامپوزیتی (50% Al_2O_3 + 50% YSZ) $50 \mu m$ در نظر گرفته شده و نمونه D پوشش سپر حرارتی دولایه است که ضخامت لایه اتصال و لایه فوقانی آن برتریب $150 \mu m$ و $300 \mu m$ است. شماتیکی از دو نمونه طراحی شده‌ی پوشش‌های سپر حرارتی (D, FG) در شکل (۱) مشاهده می‌شود.



شکل ۱- پوشش‌های سپر حرارتی طراحی شده (a) FG، (b) D.

¹ Functionally Graded Thermal Barrier Coating

² Interlayer

³ Cracking

در ابتدا پودرهای مواد اولیه (آلومینا، YSZ و NiCrAlY) با مشخصات مورد نظر تهیه شدند. مشخصات پودرهای مذکور برای پوشش دهی چهار لایه پوشش سپر حرارتی در جدول (۱) گزارش شده است.

جدول ۱- مشخصات پودرهای بکار رفته در پوشش های سپر حرارتی.

نوع پودر	ترکیب	مورفولوژی	محدوده اندازه ذره (μm)
YSZ (Metco ۲۰۴NS-G)	ZrO ₂ -۸wt% Y ₂ O ₃	Spheroidal, HOSP™	-۱۰۶+۱۱
Al ₂ O ₃ (Metco ۱۰۵NS)	۹۸ wt% Al ₂ O ₃	Angular/Blocky/Fused and crushed	-۴۵+۱۵
NiCrAlY (AMDRY ۹۶۲)	Ni۲۲Cr۱۰Al۱Y	Spheroidal, Gas Atomized	-۱۰۶+۵۶

سپس پودر کامپوزیتی آلومینا/زیرکونیا توسط دستگاه بالمیل تهیه شد. به منظور تهیه پودر کامپوزیتی (50% Al₂O₃/50%YSZ)، مقداری پودر 8YSZ به همراه پودر Al₂O₃ (نسبت یک به یک) در درون بالمیل ریخته شدند و به مدت ۲ ساعت با سرعت ۱۰۰ دور بر دقیقه با هم مخلوط گردیدند. زیرپایه ها از جنس فولاد ASTM A304-1026H انتخاب شده و به شکل استوانه ای ماشینکاری شدند. قبل از پاشش پلاسما برای افزایش اتصال پوشش به زیرپایه از دمش ذرات ساینده SiC بر روی زیرپایه ها استفاده شد. پس از پوشش دهی هر لایه، از سطح لایه ها تست زبری سنجی صورت گرفت. بعد از انجام فرایند پاشش پلاسما در اتمسفر، تست های استحکام چسبندگی، زبری سنجی، آنالیز پراش اشعه ایکس (XRD) و میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) بر روی نمونه ها صورت گرفت و نتایج مربوط به آزمایش ها بدست آمده و مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفتند. بمنظور اعمال تمام لایه های در دو نمونه پوششی از دستگاه پاشش پلاسما در اتمسفر (APS) استفاده شد. تفنگ دستگاه در این مدل Metco 3MB می باشد. در این دستگاه از یک مشعل پلاسما و یک منبع تغذیه استفاده شد. هم چنین از مخلوط گاز آرگون و هیدروژن برای تولید پلاسما و از گاز آرگون برای حمل ذرات پودری استفاده شد. نمونه ها قبل از پاشش تا دمای ۱۵۰°C پیش گرم شدند و در حین انجام فرایند پاشش توسط جریان هوا خنک کاری شدند. پارامترهای پاشش مربوط به هر چهار لایه در جدول (۲) گزارش شده است.

جدول ۲- پارامترهای فرایند پاشش APS مربوط به چهار لایه

مشخصات فرایند برای لایه های مختلف				پارامترها
YSZ	Al ₂ O ₃ +ZrO ₂	Al ₂ O ₃	NiCrAlY	
۵۰۰	۵۰۰	۵۰۰	۴۵۰	آمپر (A)
۵۵	۵۵	۵۵	۵۰	ولتاژ (V)
۸۵	۸۵	۸۵	۸۵	سرعت فلوی گاز آرگون (SCFH)
۱۵	۱۵	۱۵	۱۵	سرعت فلوی گاز هیدروژن (SCFH)
۲۵	۲۵	۲۵	۱۸	سرعت فلوی گاز حامل Ar پودر (SCFH)
۱۲	۱۲	۱۲	۱۲	فاصله پاشش (cm)
۱۰	۱۰	۱۰	۷	چرخش دستگاه تغذیه کننده (rpm)

۳- نتایج و بحث

۳-۱- زبری سطح

بعد از اعمال هر لایه در دو نمونه پوشش سپر حرارتی (FG و D)، زبری سطوح لایه‌های مختلف توسط دستگاه زبری سنج بدست آمد. مدل دستگاه زبری سنج مورد استفاده در این آزمایش Phynix TR100 است. این دستگاه از نوع پراب تماسی و جنس آن از الماس است. در هر لایه زبری سطح، در سه موقعیت متفاوت اندازه‌گیری شد. در جدول (۳) میانگین زبری سطح لایه‌های مختلف در دو نمونه (D و FG) به ترتیب بیان شده است.

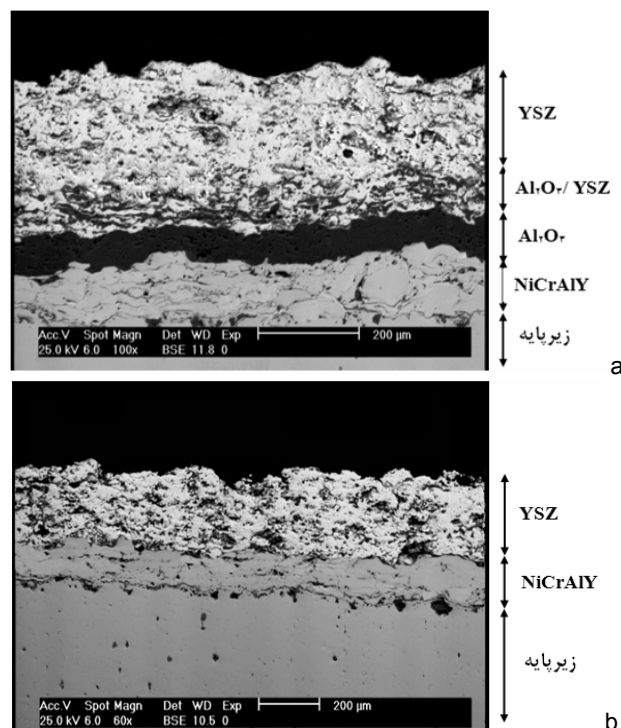
جدول ۳- زبری سطح میانگین هر لایه پس از پاشش

زبری سطح لایه‌های مختلف (μm)				نمونه
YSZ	50% YSZ /50%Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	NiCrAlY	
9/94	7/78	6/81	4/51	FG
8/87	-----	-----	4/34	D

همانگونه که در جدول (۳) مشاهده می‌شود، میزان زبری لایه YSZ نسبت به بقیه لایه‌ها در هر دو نمونه بیشتر است. دلایل بیشتر بودن زبری لایه YSZ نسبت به بقیه لایه‌ها را می‌توان دمای ذوب بالاتر زیرکونیا و اندازه ذره بزرگتر پودر اولیه YSZ عنوان نمود. در نتیجه اکسید زیرکونیم بصورت کامل ذوب نمی‌شود و تغییر فرم پلاستیک در حین برخورد با سطح زیرپایه کاهش می‌یابد [۲ و ۴].

۳-۲- ریزساختار

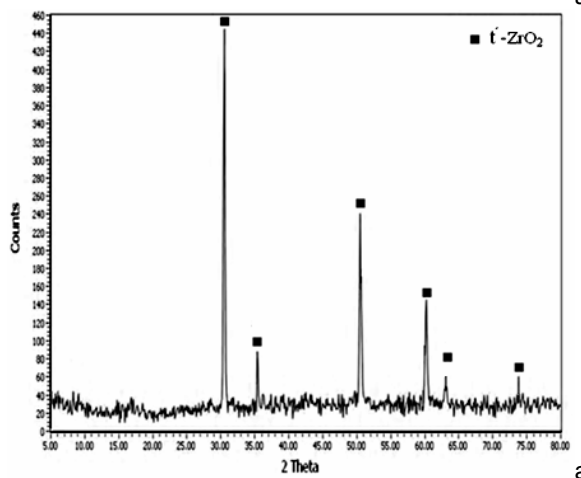
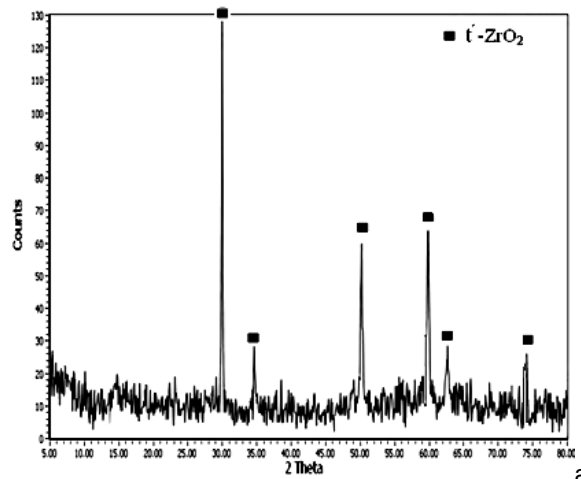
برای بررسی ریزساختاری از میکروسکوپ الکترونی روبشی^۱ (SEM) مدل WDX-3PC استفاده شد. شکل (۲) تصاویر گرفته شده توسط میکروسکوپ روبشی از سطح مقطع نمونه‌های (D، FG) را در حالت الکترون برگشتی نشان می‌دهند.



شکل ۲- تصاویر حاصل از الکترون‌های برگشتی میکروسکوپ الکترونی (SEM) پوشش نمونه‌های (a) FG، (b) D.

¹ Scanning Electron Microscope

شکل (۲-ا) چهار لایه ذکر شده برای نمونه FG و شکل (۲-ب) دو لایه اتصال NiCrAlY و فوقانی YSZ را در نمونه D بخوبی نشان می‌دهد. مانند پوشش‌های پاشش حرارتی، لایه‌ها بخوبی بر روی هم با زبری معینی قرار گرفته و حد فاصلی بین لایه‌های مختلف دیده نمی‌شود. پوشش‌ها ساختار لایه‌ای دارند و هر لایه شامل میکروتِرک‌ها و حفرات می‌شود که به رنگ سیاه دیده می‌شوند. در نمونه D دو لایه اتصال و لایه YSZ مرز مشخصی و متمایزی دارند و ترک‌های موازی با سطوح مشترک دیده نمی‌شود. ماکروتِرک‌های عمودی^۱ در سطح پوشش YSZ که بدلیل آزادسازی تنش ناشی از عدم انطباق بین ضریب انبساط حرارتی زیرپایه و پوشش نشأت می‌گیرد، دیده نمی‌شود [۷]. لایه YSZ ساختاری متخلخل دارد و این تخلخل بطور پیوسته در سراسر لایه YSZ پراکنده شده است. در لایه NiCrAlY تخلخل کمتری دیده می‌شود و تقریباً هیچ ذره ذوب نشده‌ای دیده نمی‌شود و دارای ساختار لایه‌ای و مواج می‌باشد. در شکل (۲-ا) تغییر میزان آلومینا از مقدار ۱۰۰ درصد در لایه آلومینایی خالص به میزان صفر درصد در لایه زیرکونیایی خالص منجر به تغییر رنگ از خاکستری تیره (لایه آلومینا) به خاکستری روش در لایه زیرکونیایی می‌شود. این حالت تغییر تدریجی ترکیب آلومینا، باعث افزایش خواص پوشش خواهد شد زیرا خواص در طول ضخامت پوشش بطور تدریجی تغییر خواهد کرد. الگوی آنالیز پراش اشعه X^2 (XRD) از سطح لایه YSZ برای دو نمونه مورد نظر در شکل (۳) نشان داده شده است. فقط فاز تتراگونال فرایابدار در آنها شناسایی شد. بدلیل اینکه فاز منوکلینیکی شناسایی نشد، نتیجه گرفته می‌شود که شرایط پاشش لایه زیرکونیایی مناسب بوده است.



شکل ۳- نمودار XRD مربوط به (a) FG و (b) D

^۱ Vertical Macro Cracks

^۲ X-Ray Diffraction Analysis

۳-۳- استحکام چسبندگی

دستگاه استحکام چسبندگی ساخت شرکت Zwick کشور آلمان و برطبق استاندارد ASTM C 633 مربوط به پوشش‌های پاشش حرارتی عمل می‌کند. در این دستگاه پارامتر نسبت طول گیج^۱ به سنسور، مساوی ۱ به ۱۰ است. میزان بار اولیه^۲ (fv)، ۵ نیوتن و سرعت آزمایش^۳ ۱ mm/min است. در واقع نمونه‌های استوانه‌ای شکل با قطری مشابه قطر نمونه‌های پوششی بعنوان فیکسچر تهیه شدند، سپس دو نمونه‌ی پاشش پلاسما شده را از سمتی دارای پوشش، توسط چسبی از جنس رزین تجاری Scotchweld W2214 با استحکام چسبندگی ۶۵ MPa، به فیکسچرها متصل شدند. سپس نمونه‌های آماده‌سازی شده در درون کوره‌ای تحت دمای ۱۲۰°C بمدت ۲ hr قرار گرفتند. در جدول (۴) میانگین استحکام چسبندگی به همراه انحراف معیار دو نمونه FG و D بیان شده است.

جدول ۴- میانگین استحکام چسبندگی پوشش‌های سپر حرارتی

نمونه	D	FG
استحکام چسبندگی (MPa)	۲/۵۵±۱۸/۳۱	۴۳/۵۱±۱/۸۵

بر طبق جدول (۴)، میانگین استحکام چسبندگی نمونه‌ی چند لایه FG-TBCs (FG) بیشتر از نمونه دو لایه D می‌باشد. در واقع با افزودن لایه‌های آلومینایی و کامپوزیتی به سیستم پوشش سپر حرارتی، استحکام چسبندگی افزایش یافت. یکی از دلایل موثر، زبری سطوح است. همانطور که در جدول (۳) مشاهده شد، لایه آلومینایی و لایه کامپوزیتی، زبری سطح بیشتری را نسبت به لایه NiCrAlY ایجاد می‌نمایند، در نتیجه در هم قفل شدگی مکانیکی لایه YSZ با لایه‌های زیرین افزایش یافته است. همچنین بر طبق روش اجزاء محدود^۴ (FEM)، تنش پسماند نمونه‌های چند لایه کامپوزیتی FG-TBCs نسبت به نمونه‌های دو لایه کمتر است [۶]. یکی از دلایلی که باعث کاهش تنش پسماند در صورت ورود آلومینا می‌شود، اختلاف نسبتاً کم ضریب انبساط حرارتی آن با ضریب انبساط حرارتی YSZ است. لایه‌ی کامپوزیتی دارای ضریب انبساط حرارتی بین این دو ماده است. از آنجا که تنش‌ها در درون سیستم Al_2O_3/ZrO_2 -FGM کمتر از سیستم دو لایه است، احتمال ترک خوردگی سطحی و سطح مشترک و رشد آنها کاهش می‌یابد [۶]. در نتیجه در نمونه FG نسبت به نمونه D، تنش‌های نزدیک لبه‌های آزاد و مرز مشترک لایه اتصال و زیرپایه کاهش یافته است.

۴- نتیجه‌گیری

- در هر دو نمونه پوشش سپر حرارتی (FG و D) فاز تتراگونال فراپایدار زیرکونیا تشکیل می‌شود و اثری از فاز منوکلینیک دیده نشد.
- در نمونه FG-TBC (FG) زبری سطوح لایه‌های آلومینا و لایه کامپوزیتی نسبت به لایه اتصال بیشتر بوده است، در نتیجه اتصال بین لایه‌ها در این نمونه، بهتر از نمونه دو لایه (D) خواهد بود.
- استحکام چسبندگی نمونه FG (۴۳/۵۱ MPa) بیشتر از نمونه D (۱۸/۳۱ MPa) است. در واقع با افزودن لایه‌های آلومینا و کامپوزیتی به سیستم پوشش سپر حرارتی، استحکام چسبندگی افزایش یافت.

¹ Gauge Length
² Pre-Load
³ Cross head
⁴ Finite Element Method

مراجع

1. A. Peichl, T. Beck, O. Voehringer, Behaviour of an EB-PVD thermal barrier coating system under thermal-mechanical fatigue loading, Surface and Coatings Technology, 162:113-11 (2003).
2. L. Pawlowski, The Science and Engineering of Thermal Spray Coatings", John Wiley & Sons Ltd, Ed 2(2008).
3. X. Q. Cao, R. Vassen, D. Stoever, Ceramic materials for thermal barrier coatings, European Ceramic Society ,24: 1-10(2004).
4. A. M. Limarga, S. Widjaja, T. H. Yip, Mechanical properties and Oxidation resistance of plasma-sprayed multilayered Al₂O₃/ZrO₂ thermal barrier coatings, Surface & Coatings Technology ,197: 93- 102(2005).
5. M. Saremi, A. Afrasiabi, A. Kobayashi, Micro structural analysis of YSZ and YSZ/Al₂O₃ plasma sprayed thermal barrier coatings after high temperature oxidation, Surface & Coatings Technology, 202: 3233-3238(2008).
6. S. Widjaja, A. M. Limarga, T. H. Yip, Modeling of residual stresses in a plasma-sprayed zirconia/alumina functionally graded-thermal barrier coating, Thin Solid Films, 434 : 216-227(2003).
7. G. Bertrand, P. Bertrand, Pr. Roy, C. Rio, R. Mevrel, Low conductivity plasma sprayed thermal barrier coating using hollow PSZ spheres: Correlation between thermophysical properties and microstructure, Surface & Coatings Technology, 202:1994-2001(2008).