

## تنفيذ نظام طلاء عازل حراري TBC (7YSZ-FeCrAlY) باستخدام تقنيتي CA-PVD و EB-PVD، و دراسة خواصه

م. فراس البلخي\*

د. خالد ميا\*\*\*

د. محمد علي السيد علي\*\*

### الملخص

نُفذ في هذا العمل نظام طلاء عازل حراري مشكّل من طبقتين رئيسيتين. الطبقة الرابطة عبارة عن خليطة FeCrAlY، رسّبت بطريقة الـ CA-PVD. الطبقة السيراميكية العلوية مؤلفة من 7YSZ، بحّرت بطريقة الـ EB-PVD. الركيزة المستعملة من الـ AISI304. وصّف النظام بالطرائق المعتمدة في هذا المجال (انعراج الأشعة السينية، المجهر الإلكتروني الماسح، مجهر القوى الذرية، تحليل طيفي بتشتت الطاقة، ومطيافية الامتصاص الذري، قوة التصاق الطلاء باستعمال اختبار Pull-off، الخشونة السطحية). بيّنت نتائج هذا البحث، ارتفاع الخشونة السطحية للطبقة الرابطة المتشكلة، لأن نسبة الجسيمات المكروية المقتلعة من السبيكة المهبطية عالية. بالإضافة إلى ذلك، تبين أن هذه الخشونة تلعب دوراً مهماً في زيادة قوة التصاق الطبقة السيراميكية العلوية مع الطبقة الرابطة (حتى في درجات حرارة ترسيب منخفضة)، وأنها تحسّن مقاومة الطلاء للتغيرات الدورية في درجات الحرارة. كذلك وجدنا أن درجة حرارة ترسيب الطبقة 7YSZ تؤثر بشكل واضح على قوة التصاقها بالركيزة وعلى شكل البنية البلورية والميكروية الناتجة.

الكلمات المفتاحية: الطلاءات العازلة حرارياً TBC، تقنية الترسيب بالتبخير الفيزيائي تحت الخلاء EB-PVD، تقنية القوس المهبطي للتوضيع، الايتريوم المستقر بالزركونيوم YSZ، خلاط الـ FeCrAlY.

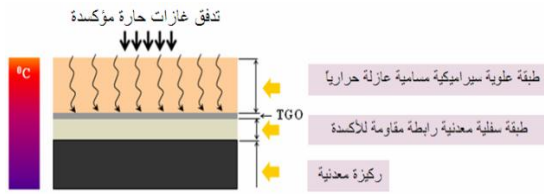
\* أعدّ هذا البحث في سياق رسالة الماجستير للمهندس فراس البلخي بإشراف الدكتور محمد علي السيد علي ومشاركة الدكتور خالد ميا - المعهد العالي للعلوم التطبيقية والتكنولوجيا.

\*\* باحث في المعهد العالي للعلوم التطبيقية والتكنولوجيا.

\*\*\* باحث في المعهد العالي للعلوم التطبيقية والتكنولوجيا.

## 1- المقدمة

السيراميكية مباشرة، طبقة أكسيدية عادة ما تكون أكسيد الألمنيوم  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ، وتدعى هذه الطبقة بالأكسيد المتشكل حرارياً (TGO) Thermally Grown Oxide. وهكذا نجد أن نظام الـ TBC يتألف من طبقة سيراميكية علوية ومن طبقة معدنية رابطة تفصل بينهما طبقة أكسيدية (الشكل (1)) [3,2].



الشكل (1) نظام طلاء عازل حراري

توجد منافسة كبيرة في مجال تطوير الطلاءات العازلة حرارياً نظراً إلى أهميتها التطبيقية الكبيرة. وهذا التطوير يشمل بنية المواد وتركيبها والطرانق المستخدمة في تشكيل مختلف الطبقات. فيما يلي سنستعرض بشكل موجز جداً بعض الأعمال المنفذة في هذا المجال:

- استخدمت طريقة الانتشار أول مرة في تشكيل الطبقة المقاومة للأكسدة عام 1971، وتعد أعمال Goward و Boone و Seigle من الأعمال المميزة في هذا المجال [2]. تتضمن هذه الطريقة حدوث انتشار عند درجات حرارة عالية للحصول على الألومنيديات. وتمتاز ببساطتها وسهولة تطبيقها مقارنة بطرائق التشكيل الأخرى التي تحتاج إلى تجهيزات معقدة. تكمن المشكلة الأساسية في هذه الطريقة في اعتمادها الكبير على نوعية الركيزة، كما أن إمكانيات الطلاءات الناتجة محدودة خصوصاً في حال التطبيقات الحديثة التي تتطلب حمل درجات حرارة عالية جداً وظروفاً قاسية من التآكل على الساخن.

- استخدمت تقنية الترسيب بالتبخير الفيزيائي تحت الخلاء بواسطة حزمة إلكترونية Electron Beam-

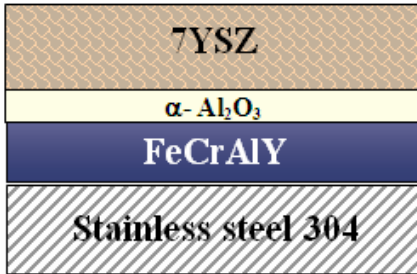
تعدّ المواد المعدنية التقليدية كالفلوذا الكربوني أو الفلواذا غير القابل للصدأ أو خلانط النيكل أو الألمنيوم غير قادرة على تحمل ظروف العمل التي تتعرض لها البنى (أو أجزاء منها) في العديد من التطبيقات، كدرجات الحرارة العالية والتدرجات الحرارية الكبيرة والتغيرات الدورية في درجة الحرارة والأكسدة بدرجات حرارة عالية والأحمال الميكانيكية الكبيرة. من هذه التطبيقات صناعة الفضاء والطيران (مثل المحركات النفاثة والصواريخ) وصناعة الطاقة (مثل العنفات الغازية ومفاعلات الاندماج) وغيرها من الصناعات. يعدّ طلاء هذه البنى بطبقات رقيقة من مواد معدنية وسيراميكية مناسبة الطريقة المثلى لتحسين مقاومتها لتلك الظروف القاسية من الحرارة والاهتراء والتآكل، دون التأثير في متانتها [1].

الطلاءات العازلة حرارياً Thermal Barrier Coating (TBC)، هي مجموعة من الطلاءات وظيفتها حماية القطعة من درجات الحرارة العالية، ومن ثمّ زيادة عمرها الوظيفي. يتألف هذا الطلاء من عدة طبقات، لكل منها وظيفتها ومواصفاتها الخاصة. فالطبقة العلوية سيراميكية ذات ناقلية حرارية منخفضة وظيفتها تأمين العزل الحراري. ويعدّ أكسيد الزركونيوم  $\text{ZrO}_2$  مثلاً نموذجياً لتركيب هذه الطبقة. توضع الطبقة السيراميكية العازلة على طبقة معدنية مقاومة للأكسدة تدعى بالطبقة الرابطة Bond Coat (BC). وهذه الطبقة يمكن أن تتشكل بالانتشار، مثل ألومنيدي البلاتين، أو نحصل عليها بترسيب خليطة معدنية، مثل الخليطة  $\text{MCrAlY}$ ، حيث يشكل المعدن M المعدن الأساس في الطبقة الرابطة ويمكن أن يكون النيكل أو الكوبالت أو خليطاً منهما أو الحديد وذلك بحسب الركيزة المستخدمة. عند درجات الحرارة العالية، تتشكل على سطح الطبقة المعدنية الرابطة تحت الطبقة

العمودية الناتجة التي تعزز مقاومة الانفعالات، ومن ثمّ تزيد من عمر القطعة [7,8].

## 2- توصيف العمل:

سنقوم في هذا العمل بدراسة نظام طلاء عازل حراري وتنفيذه باستخدام تقنيات التبخير الفيزيائي تحت الخلاء. يتألف النظام كما هو مبين في الشكل (2) من الخليطة (Fe-20Cr-10Al-0.5Y) كطبقة رابطة مقاومة للأكسدة ومن 7YSZ كطبقة سيراميكية علوية عازلة حرارياً.



الشكل (2) طبقات الطلاء في نظام الـTBC المحضّر

تمتلك الخليطة FeCrAlY بالتركيب السابق مجموعة من الميزات تجعلها خياراً ممتازاً لاستخدامها كطبقة رابطة ومقاومة للأكسدة ضمن نظام الـTBC المحضّر. أهم هذه الميزات قدرتها على التشكيل البطيء لطبقة من أكسيد الألمنيوم ألفا  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  عالية الاستقرار عندما تتأكسد فوق الـ  $1100^\circ\text{C}$  (الشكل (3)) [4,5,6]. كذلك فهي تحتوي على مخزون جيد من الألمنيوم (بحدود 10%) مما يزيد من عمر الطلاء. كما تؤدي بنيتها الفريتية ذات اللدونة العالية (استطالة نسبية بحدود 20%) دوراً كبيراً في مقاومة التعب الحراري [9]. وأخيراً، تمتلك هذه الخليطة معامل تمدد حراري بحدود  $15 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$  (عند الدرجة  $1000^\circ\text{C}$ )، وهو قريب من معامل التمدد الحراري لـ 7YSZ عند الدرجة نفسها (بحدود  $13 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ ) [10,2].

Physical Vapour Deposition (EB-PVD) في توضع خليطة الطبقة الرابطة بنجاح من قبل شركة Pratt & Whitney المختصة في تصنيع المحركات النفاثة. كما قام Yu et al عام 2005 باستخدام جهاز تبخير معدل ذي حزمة إلكترونية مباشرة في توضع طلاء NiAl على خلائط Hastelloy. تمتاز تقنية EB-PVD بعدم اعتمادها على تركيب الركيزة، كما أن مقاومة الطبقة الناتجة عن الأكسدة أفضل من طريقة الانتشار، وأخيراً فهناك إمكانية للحصول على سماكات عالية مما سيزيد من عمر الطلاء. تكمن سلبية EB-PVD الأساسية في تكلفتها العالية وتعقيد التجهيزات المستخدمة.

- استخدمت تقنيات التريز الحراري Thermal Spray (بالبلازما Low-Pressure Plasma Spray (LPPS) وبالنفث عالي السرعة High-Velocity Oxy-Fuel (HVOF)) من قبل العديد من الشركات المختصة في موضوع العزل الحراري للمحركات النفاثة (مثل Pratt & Whitney و Siemens AG) ، وبشكل عام تمتلك هذه التقنيات سلبيات وإيجابيات تقنية الـPVD نفسها عند استخدامها في توضع الطبقة الرابطة.

- تتركز أغلب البحوث المتعلقة بالطبقة السيراميكية العلوية على تخفيض ناقليتها الحرارية، ويجري ذلك إما بتعديل تركيبها الكيميائي (كما في البحوث التي قام بها Miller و Zhu ضمن مخابر وكالة ناسا التي تتضمن إشابة السيراميك 7YSZ بأكاسيد عناصر أرضية نادرة مثل  $(\text{Nd}_2\text{O}_3, \text{Gd}_2\text{O}_3, \text{Sm}_2\text{O}_3)$ ، أو من خلال التحكم بالبنية الميكروية التي ترتبط ارتباطاً كبيراً بتقنية التوضع حيث تستخدم بشكل أساسي تقنيتي EB-PVD والتريز بالبلازما في الهواء Air Plasma Spray (APS). على الرغم من أن EB-PVD أكثر كلفة من APS إلا أنها الطريقة المثلى عند الضغوط العالية؛ ويعود ذلك إلى البنية

بالنسبة إلى الطبقة السيراميكية يعدُّ اختيار التركيب 7YSZ طبيعياً بسبب ميزاته التي تجعله مثالياً لاستخدامه كطبقة عازلة حرارياً في أنظمة TBC جميعها التي يمكن تلخيصها بالنقاط التالية [2,13]:

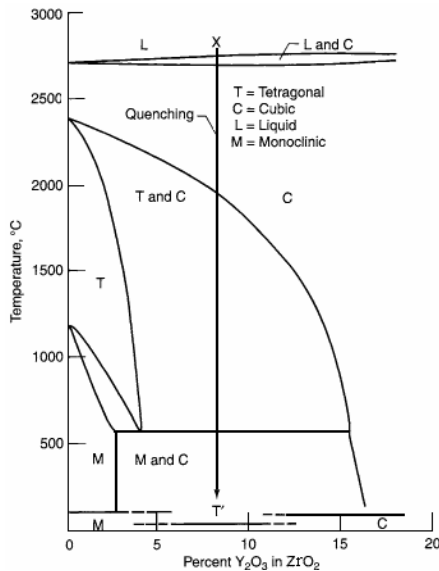
- تتألف الطبقة 7YSZ الناتجة من الطور T' الذي يدعى بالطور ذي الشبكة الرباعية غير المتبدلة nontransformable tetragonal، ويمتاز هذا الطور باستقراره الكبير عند التبريد والتسخين؛ مما يجنب الطبقة السيراميكية حدوث تحولات طورية غير مرغوب فيها قد تؤدي إلى انهيار الطلاء (الشكل (4)).

- درجة انصهاره بحدود  $2690^{\circ}\text{C}$  وهذه القيمة مرتفعة تسمح للطلاء بالعمل عند درجات حرارة عالية.

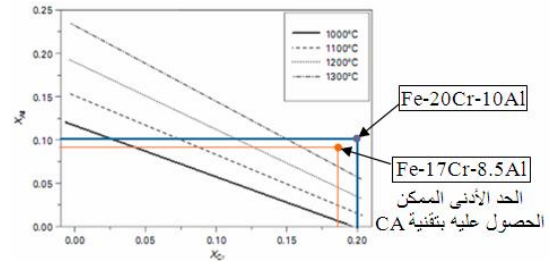
- ناقليته الحرارية بحدود ( $2.5 \text{ W/m.K at } 1000^{\circ}\text{C}$ )، وهذه القيمة منخفضة مما يؤمن عزلاً حرارياً كبيراً.

- قيمة معامل التمدد الحراري CTE مرتفعة وهي قريبة من قيمة معامل التمدد الحراري لخليطة الطبقة الرابطة FeCrAlY.

- كثافته منخفضة ( $5.1 \text{ g/cm}^3$ )؛ مما يسمح بتحسين أداء القطعة.



الشكل (4) مخطط الحالة للنظام  $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$



الشكل (3) منحنيات تبين الحد الأدنى اللازم من Cr و Al ضمن خليطة الحديد لتشكيل طبقة  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  مستقرة عند درجات حرارة مختلفة [5]

عادة ما تستخدم تقنية EB-PVD في ترسيب هذه الطبقة، لكننا في هذه الدراسة سنقوم بتنفيذ هذه الطبقة باستخدام تقنية الترسيب بالقوس المهبطي Cathodic Arc Deposition (CA-PVD) ويمكن تلخيص الدافع وراء استخدام هذا التقنية بما يأتي:

- تعطي طبقة أكنف من تقنية EB-PVD نتيجة الطاقة الحركية العالية للأيونات، ومن ثم تؤمن حماية أكبر من الأكسدة [11].

- يمكننا توضع الطلاء انطلاقاً من سبيكة تبخير خلأطية واحدة لها التركيب نفسه تقريباً، إذ تشير الدراسات إلى وجود توافق مقبول بين تركيب الطلاء وتركيب سبيكة التبخير عند استخدام هذه التقنية [11] وأن الاختلاف في التركيب لا يتجاوز 15% (هذه النسبة لن تؤثر كثيراً في بنية الطبقة وخواصها في مقاومة الأكسدة، كما هو مبين في الشكل (3)). في حين يعطي ترسيب خليطة FeCrAlY بحزمة إلكترونية واحدة باستخدام جهاز EB-PVD الموجود اختلافاً كبيراً بين تركيب الخليطة في بوتقة الصهر وتركيبها في الطلاء النهائي نتيجة اختلاف ضغوط البخار بين عناصر الخليطة [12]. في الحقيقة هذا الأمر مهم جداً ويعطي

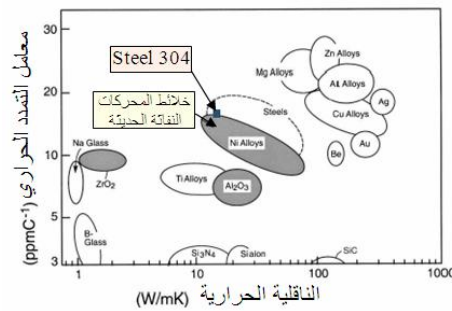
ميزة كبيرة لهذه التقنية مقارنة بتقنية EB-PVD.

- معدل الترسيب أعلى والتصاقية الطلاء أكبر.

نظامي من ماءات الصوديوم NaOH، ثم غُسلت بالماء المقطر وجُفِّفَ بالهواء الساخن. نُفِّذت عملية ترسيب الخليطة FeCrAlY بتقنية القوس المهبطي باستخدام نظام الترسيب الروسي الصنع (V700). قمنا قبل بدء الترسيب بتنظيف الركائز أيونياً باستخدام غاز الأرجون ومدة 15 min بهدف التخلص من الغازات المُدمَّصة وإزالة جزيئات الماء الموجودة ضمن الطبقة السطحية فضلاً عن إزالة الأكاسيد والملوثات الأخرى الموجودة على السطح، كما أن صفح السطح بالأيونات يساعد في تحطيم الروابط الكيميائية للذرات السطحية؛ مما يولد تكافؤات حرة على السطح المعدني، ومن ثمَّ تتحسن التصاقية الطلاء بالركيزة المعدنية. أُجريت عملية الترسيب وفق المعاملات الآتية: زمن الترسيب 60 min، ضغط الحجرة قبل الترسيب  $3.4 \times 10^{-5}$  torr، ضغط غاز الأرجون أثناء الترسيب  $2.8 \times 10^{-3}$  torr، درجة حرارة تسخين الركيزة  $400^\circ\text{C}$ ، تيار المهبط 120 Amp، تيار وشيعة حقل القيادة 0.4 Amp، المسافة بين الركيزة والمنبع 35 cm، سرعة الدوران 20 cycle/min. قمنا بدراسة تغيير السماكة في مناطق مختلفة من الطلاء على طول المحور الشاقولي للركيزة وقسنا خشونة على طول المحور الأفقي والشاقولي باستخدام جهاز خشونة SE-3400. كما صَوَّرنا التضاريس السطحية للطلاء باستخدام المجهر الضوئي والمجهر الإلكتروني الماسح (SEM) VegaII XMU. كذلك قمنا بتحديد الأطوار المتشكلة باستخدام مخططات انعراج الأشعة السينية المقيسة باستخدام الجهاز PW3710 وفق المعاملات الآتية: المنبع المستخدم CuK $\alpha$ ، وطول موجة المنبع  $1.5406 \text{ \AA}$ ، جهد التسريع 40KV، وتيار التوليد 30mA، سرعة المسح  $20^\circ/\text{s}$  0.04. وحُدِّد التركيب الكيميائي بمطيافية الامتصاص الذري AAS، وأخيراً

لترسيب الطبقة السيراميكية سنستخدم تقنية EB-PVD فهي الطريقة الوحيدة المتاحة محلياً والقادرة على تبخير مادة 7YSZ ذات الصمود الحراري العالي، كذلك تعطي هذه التقنية ميزة كبيرة للطبقة العلوية من حيث البنية العمودية الناتجة وما تحويه من مسامات تسهم بتخفيض الناقلية الحرارية، كما تسمح باستيعاب الانفعالات. في الحالات كلها لا توجد أي مشكلة في تبخير 7YSZ بحزمة إلكترونية واحدة باستخدام الجهاز المتوفر بسبب تقارب ضغوط بخار أكسيدي الزركونيوم والإيتيريوم.

نفذت عمليات الترسيب جميعها في هذا العمل على ركائز من ألواح الفولاذ المقاوم للصدأ (AISI304) إذ يمتاز هذا الفولاذ بخواص جيدة من حيث المواصفات الميكانيكية ومقاومته للتآكل والأكسدة عند درجات الحرارة العالية فضلاً عن رخص ثمنه وسهولة توافره في السوق المحلية. كذلك يوجد توافق مقبول في قيمة معامل التمدد الحراري بين هذا الفولاذ وبقيّة الطبقات المطلوب ترسيبها (انظر الشكل (5)).



الشكل (5) الناقلية الحرارية ومعامل التمدد الحراري لمواد مختلفة [14].

### 3- العمل التجريبي

#### 3-1-1 توضع الخليطة FeCrAlY:

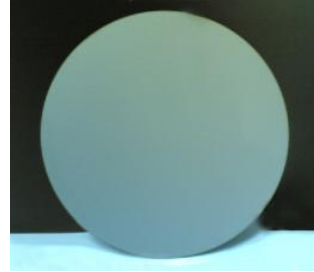
حُضِّرَت 3 ركائز من الفولاذ (AISI304) مربعة الشكل (46cm x 46cm) سماكتها 2mm. ثم نُظِّفَتْ سطوح العينات جميعها كيميائياً بشكل قلوي باستخدام محلول

الجدول (1) معاملات عمليات التبخير المنفذة باستخدام الجهاز Edwards- E610

رمز الركيزة	نوع الركيزة	البعد عن منبع التبخير (cm)	مستوي الركيزة (cm)	درجة حرارة الركيزة (°C)
250U	304	13	Z=13	250
300U	304	23	Z=23	300
600U	304	13	Z=13	600
250SB	304	6.5	X=-6.5	250
300B	304	6.5	X=-6.5	300
300R	304	9.5	Y=9.5	300
300SL	304	10.5	Y=-10.5	300
SL Multi-layers	304	10.5	Y=-10.5	250 300
SR Multi-layers	304	9.5	Y=9.5	250 300
250SR	304	9.5	Y=9.5	250
300SR	304	9.5	Y=9.5	300
300M	304 بوجود طبقة رابطة FeCrAlY	23	Z=23	300
200U	304	23	Z=23	200
270M Multi-layer	304	23	Z=23	280 270

رمز الركيزة	مدة الترسيب (min)	تيار وشيعة المنبع الإلكتروني (A)	جهد التسريع (KV)	ضغط الحجرة (mbar)
250U	45	0.5	6	1x10 <sup>-4</sup>
300U	45	0.5	6	1x10 <sup>-4</sup>
600U	45	1.2 A	8	4x10 <sup>-4</sup>
	15	1.5 A		
250SB	45	0.5	6	1x10 <sup>-4</sup>
300B	45	0.5	6	1x10 <sup>-4</sup>
300R	45	0.5	6	1x10 <sup>-4</sup>
300SL	45	0.5	6	1x10 <sup>-4</sup>
SL Multi-layers	45	0.5	6	1x10 <sup>-4</sup>
	45	0.5	6	1x10 <sup>-4</sup>
SR Multi-layers	45	0.5	6	1x10 <sup>-4</sup>
	45	0.5	6	1x10 <sup>-4</sup>
250SR	45	0.5	6	1x10 <sup>-4</sup>
300SR	45	0.5	6	1x10 <sup>-4</sup>
300M	45	0.5	6	1x10 <sup>-4</sup>
200U	45	0.5	6	1x10 <sup>-4</sup>
270M Multi-layer	4	0.5	6	5x10 <sup>-4</sup>
	4			
	4			
	4			
	4			
	30			
	30			
	30			

قيست قوة التصاق الطلاء الناتج من خلال اختبار pull-off بواسطة جهاز تحديد قوة الالتصاق PosiTest. نتائج الاختبارات جميعها مبينة في الفقرة (4-1).



الشكل (6) إحدى الركائز الفولاذية المطلية بخليطة FeCrAlY

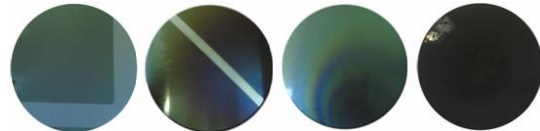
### 3-2 توضع الطبقة السيراميكية 7YSZ

نفّذت عمليات التبخير باستخدام الجهاز Edwards- (E610). قمنا في التجارب المنفذة جميعها بتحديد إحداثيات مركز أي ركيزة أو مركز عينة من الركيزة أو أي نقطة قياس من سطح الركيزة باستخدام جملة ثلاثية مبدؤها منبع التبخير واتجاه المحور z اتجاه محور التبخير نفسه أمّا المحور x فهو باتجاه مركز حجرة التبخير، كما هو مبين في الشكل (7).

بُخّرت المادة السيراميكية على 14 ركيزة معدنية والجدول (1) يبين معاملات عمليات التبخير المختلفة.



الشكل (7) جملة إحداثيات القياس ضمن جهاز التبخير Edwards- E610

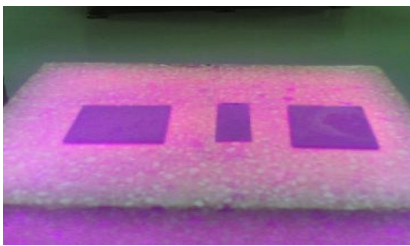


الشكل (8) بعض الركائز المطلية (من اليمين) 300B، 600U، 200U، 300U

بهدف قياس قوة التصاق الطلاء وتحديد مدى تأثره بدرجة حرارة الترسيب فضلاً عن تحديد أثر الطبقة الرابطة فيه، قمنا بقص عدد من العينات من مختلف الركائز المطلية، ثم أجرينا الاختبار بواسطة جهاز قياس قوة الالتصاق PosiTest. أبعاد العينات المختبرة 3x3cm و 3x2cm، وهذه الأبعاد مناسبة لتوضع رأس النزع الخاص بالجهاز.

**3-4 اختبار تحمل التغيرات الدورية في درجة الحرارة**  
في هذا الجزء من العمل قمنا بإجراء اختبارات حرارية للطلاءات المرسبة في مختلف الشروط لتحديد مدى ثباتيتها في ظروف التغيرات الحرارية الدورية. يعدُّ اختبار مقاومة التغيرات مهماً لأنه يحاكي ظروف عمل الطلاء ضمن المحرك النفاث. نُفِّدُ الاختبار بطريقتين، الأولى بالتسخين ضمن فرن مقاومة كهربائي، والثانية باستخدام نفث غازات حارة.

**3-4-1 الاختبار باستخدام فرن مقاومة كهربائي**  
قمنا بتحضير عينات من الركائز 250U، 300U و 600U، ثم أخضعت كل عينة للدورة الحرارية التالية (سرعة التسخين 5000 °C/hour)، ومدة التثبيت عند 1100°C (60 min)، مدة التثبيت عند 25°C (45 min)، التبريد في الهواء) وبشكل متكرر حتى انهيار 10% تقريباً من طبقة الطلاء. أُجريت هذه الاختبارات باستخدام فرن مقاومة كهربائي محلي الصنع. نتائج الاختبار جميعها مبينة في الفقرة (3-4-1).



الشكل (10) العينات المختبرة عند إخراجها من الفرن بعد 9 دورات حرارية

### 3-3 دراسة خواص الطبقة 7YSZ

يعدُّ تحديد البنية البلورية للطبقة الناتجة مهماً جداً في دراسة الاستقرار البنيوي للطلاء. قمنا في هذا العمل بتحديد البنية البلورية للطبقة 7YSZ المرسبة عند درجات الحرارة (250°C، 300°C، 600°C) باستخدام جهاز التحليل بانعراج الأشعة السينية PW3710 وفق المعاملات (المنبع المستخدم  $CuK_{\alpha}$ ، طول موجة المنبع  $1.5406 \text{ \AA}$ ، جهد التسريع 40KV، تيار التوليد 30mA، سرعة المسح  $2\theta/s = 0.04$ ).

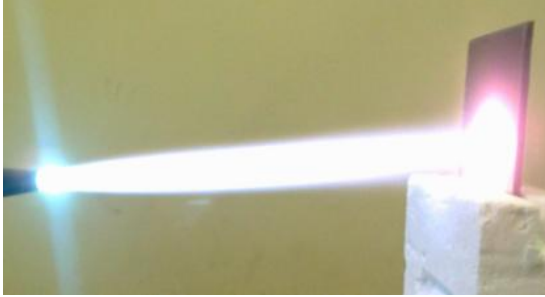
بهدف دراسة العلاقة بين سماكة الطلاء وزاوية التبخير قمنا بقياس سماكة طلاء عينات مختلفة من الركيزة 300U على طول القطر  $X=0$  والوتر  $X=7.5$  باستخدام المجهر الضوئي؛ وذلك بأخذ مقاطع عرضية للعينات حُصِرَتْ ضمن قوالب من البيكاليت، حيث جُلِّخت العينات المحضرة للنعومة 600grit، ثم صقلت يدوياً باستخدام بودرة الألمنيوم، ثم قيست سماكات مختلف العينات (الشكل (9)).



الشكل (9) المقاطع العرضية لعينات الركيزة 300U ضمن قوالب تحضير عينات البيكاليت

حُدِّدَت البنية الميكرورية لمختلف طلاءات 7YSZ المرسبة باستخدام المجهر الإلكتروني VegaII XMU ومجهر القوة الذرية easyScan2. كذلك قمنا بحساب القطر الوسطي للحبيبات العمودية باستخدام العلاقة  $W=(1.56xC)/(MxN)$  [15]، إذ  $C$  طول خط مستقيم نقوم برسمه على صورة البنية و  $N$  عدد الحبيبات التي تقطع هذا الخط و  $M$  التكبير.

نُفذ هذا الاختبار على عينات من الركائز 250U، 300U، 600U، 200U والفولاذ 304. نتائج هذا الاختبار مبينة في الفقرة (1-3-4).

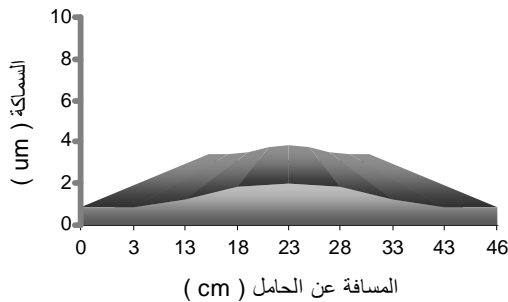


الشكل (13) إحدى العينات في أثناء اختبار تحمل التغيرات الحرارية الدورية عند الدرجة  $1100^{\circ}\text{C}$ .

#### 4- النتائج ومناقشتها

##### 4-1 الطبقة الرابطة FeCrAlY

يبين الشكل (14) مخطط تغير سماكة الطبقة الرابطة الموضوعة على الركيزة الفولاذية، إذ نلاحظ تناقص السماكة تدريجياً بالاتجاه الشاقولي كلما ابتعدنا عن محور مخروط التبخير بكلا الاتجاهين وبشكل متناظر إذ تبلغ أكبر سماكة في المنتصف وهي بحدود  $2\mu\text{m}$ ، أما بالنسبة إلى الطلاء بالاتجاه الأفقي المعامد لمحور الدوران فهو متجانس نتيجة دوران الركيزة في أثناء التبخير حول المحور الشاقولي.

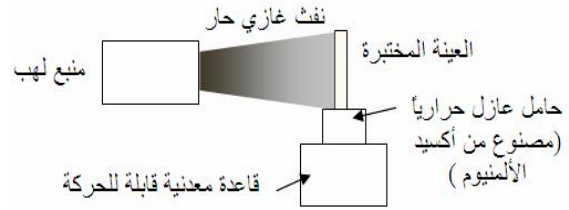


الشكل (14) بروفيل تغير سماكة طلاء الطبقة الرابطة على الركيزة الفولاذية

تُبين القياسات أن قيم خشونة الطلاء على طول المحورين الأفقي والشاقولي لا تتغير بشكل منتظم، وإنما هي

##### 3-4-2 الاختبار باستخدام نفث غازات حارة

يعدُّ هذا الاختبار أكثر واقعية من الاختبار السابق لأنه يحاكي -إلى حد ما- ظروف عمل المحرك النفاث من حيث استخدامه لنفث الغازات الحارة في تسخين العينات. يبين الشكل (11) الآلية المقترحة لتنفيذ هذا الاختبار.



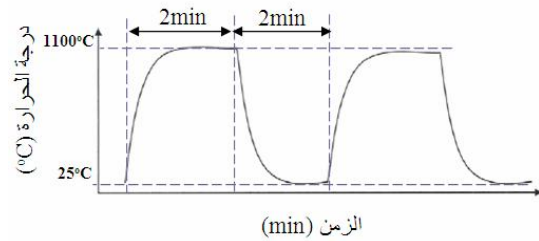
الشكل (11) مخطط تمثيلي لآلية تنفيذ الاختبار باستخدام

##### النفث الغازي الحار

استعملنا لهب الأكسجين/أستيلين لتأمين التسخين بالنفث الغازي الحار عند الدرجة المطلوبة، وهذا اللهب يمكن استخدامه في مثل هذه الاختبارات كما يشير إلى ذلك المرجع [16]. بُردت العينات بالهواء في درجة حرارة الغرفة من خلال تحريك قاعدة حامل العينة من أمام منبع اللهب.

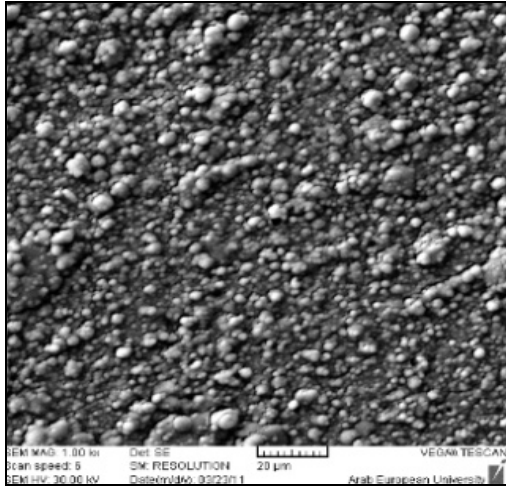
يبين المنحنى الموضح في الشكل (12) تغيرات درجة الحرارة مع الزمن على سطح الطبقة 7YSZ في أثناء الاختبار.

ضبطت درجة حرارة اللهب على سطح العينة من خلال ضبط المسافة بين مدفع اللهب والركيزة، حيث قمنا بقياس درجة الحرارة في أثناء الضبط باستخدام مزدوجة حرارية.



الشكل (12) منحنى التغير الدوري لدرجة الحرارة مع الزمن على سطح العينة المختبرة





الشكل (16) صورة باستخدام المجهر الإلكتروني الماسح عند التكبير (X1000) تظهر التضاريس المميزة للطبقة الرابطة FeCrAlY المرسبة باستخدام تقنية القوس المهبلي.

يُبين التحليل الكيميائي لطبقة الراسب أن نسب المكونات جميعها تقع ضمن المجال المتوقع لتغيّر التركيب بين سبيكة التبخير والراسب، ونلاحظ أن نسبة التغيّر هي أكبر ما يمكن بالنسبة إلى الألمنيوم (11%) وأقل ما يمكن بالنسبة للحديد (3.5%). على كل حال، يمكننا أن نفسر هذه التغيرات بالنسبة إلى كالاتي: لأنّ ذرة الألمنيوم منخفضة الكتلة والشبكة البلورية الناتجة لطلاء فريتية (كما سنرى لاحقاً من مخطط الانعراج) مكونة من ذرات ثقيلة، إذاً من الصعب على هذه الذرة أن تحل مكان الذرة الثقيلة، ومن ثمّ يكون احتمال تبعثرها للخلف قوياً. تدعى هذه الظاهرة بالتذرية الذاتية self-sputtering وهي السبب في انخفاض نسبة الألمنيوم قليلاً عن نسبته في سبيكة التبخير [11,17].

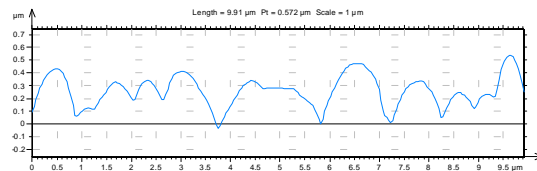
يوضح مخطط انعراج الأشعة السينية للطبقة الرابطة المبيّن في الشكل (17) أن البنية المتشكلة هي بنية فريتية مكعبة متمركزة حجماً ذات ثابت شبكة بلورية  $a = 2.884 \text{ \AA}$  وهذه البنية توافق المطلوب.

عشوائية وتراوح أغلبها بين  $0.75 \mu\text{m}$  حتى  $1 \mu\text{m}$  وبقيمة وسطية  $R_a = 0.83 \mu\text{m}$ . تعدّ هذه القيمة للخشونة مرتفعة نسبياً ويمكن تفسير ذلك بالنسبة العالية من الجسيمات الماكروية المقترعة من السبيكة المهبطية والمتوجهة عشوائياً إلى سطح الركيزة، فضلاً عن وجود كتل كبيرة جداً من هذه الجسيمات، ويبدو ذلك واضحاً من خلال البروفيل السطحي المبيّن في الشكل (15) ومن خلال صورة المجهر الإلكتروني الماسح الموضحة في الشكل (16). يمكن تعليل تشكل كمية كبيرة من الجسيمات الماكروية في أثناء الترسيب بالأمور الآتية:

- ارتفاع درجة حرارة سبيكة التبخير المهبطية ارتفاعاً كبيراً بسبب ارتفاع قيمة تيار المهبط وانخفاض كفاءة تبريد المهبط لأنّ الحامل مصنوع من الفولاذ الإنشائي وهو ذو ناقلية حرارية عادية.

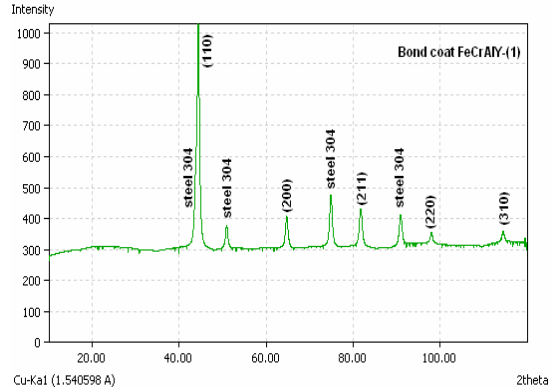
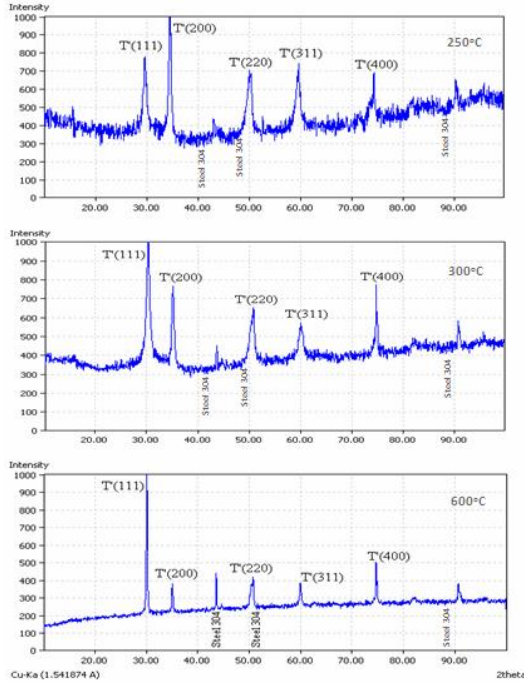
- نمط البقعة المتشكلة في حالتنا (1)، ومن ثمّ سرعة القوس بطيئة والنتيجة تسخين موضعي أكبر نتيجة ميل القوس لضرب الموقع نفسه زمناً أكبر، ومن ثمّ حفر أكبر وأعمق وجسيمات ماكروية أكثر وأكبر.

- قابلية تمغظ السبيكة ولو بشكل ضعيف تؤثر في خطوط حقل قيادة البقعة المغناطيسي إذ تصبح خطوط الحقل عند السطح عمودية وبشكل مستقل عن اتجاه الحقل المطبق، وهذا يؤدي إلى عدم إمكانية التحكم بالبقعة؛ مما يزيد من حياة البقعة ويقلل من سرعتها الظاهرية، بالنتيجة نحصل على عدد أكثر وحجوم أكبر من الجسيمات الماكروية المقذوفة.



الشكل (15) البروفيل السطحي لإحدى مناطق القياس باستخدام مجهر القوة الذرية.

المفضل عند درجة حرارة ترسيب 250°C وذلك ضمن شروط الترسيب المعطاة.



الشكل (17) مخطط انعراج الأشعة السينية للطلاء FeCrAlY على الركيزة الفولاذية. حددت القمم العائدة للركيزة 304 من المراجع [19,18]، والقمم العائدة للطبقة الرابطة من المراجع [21,20].

لم يتمكن من تحديد قيمة دقيقة لقوة التصاق طلاء FeCrAlY الناتج بالركيزة المعدنية 304 بسبب انهيار اللواصق المستخدمة دون أن يتقشر الطلاء. في الحالات كلها أعطى الاختبار مؤشراً واضحاً على أن التصاق الطلاء الناتج بالركيزة ممتاز ( $<< 18\text{MPa}$ ) [8].

الشكل (18) مخططات انعراج الأشعة السينية للطبقة 7YSZ المرسبة على الركيزة الفولاذية عند درجات حرارة مختلفة

نلاحظ من الشكل (19) أن السماكة على أي وتر أو قطر للركيزة 300U غير متجانسة بل تتدرج بدءاً من قيمة أعظمية وبشكل متناقص نحو محيط العينة، والقيم الأعظمية للسماكة لا تقع فوق محور التبخير بل تحرف عنه، ويمكن تحديد زاوية الانحراف بشكل تقريبي من خلال تحديد مركز الدوائر متدرجة الألوان التي تظهر على سطح الطلاء إذ يعبر التدرج اللوني عن تدرج السماكة. بالقياس نجد أن مركز الدوائر الموافق للسماكة الأعظمية يقع في الموقع (3,4,23) وهو يوافق زاوية تبخير  $12^\circ$  تقريباً بالاتجاه الموجب للمحورين (x,y). يعدّ عدم تجانس السماكة أمراً متوقفاً عند التبخير من منبع نقطي على ركيزة ثابتة. لكن الحسابات التي أجريتها

4-2 الطبقة السيراميكية 7YSZ

نلاحظ من خلال مخططات انعراج الطبقة 7YSZ المشكلة عند درجات حرارة الترسيب (250°C، 300°C، 600°C) المبيّنة في الشكل (18) أن الطلاء مكون من طور وحيد T ذي بنية رباعية غير متبدلة. وكما نعلم فهذه البنية هي التي نسعى للحصول عليها عند ترسيب 7YSZ بسبب استقرارها الحراري الكبير (عدم خضوعها لتحولات طورية في أثناء التسخين والتبريد ضمن شروط العمل).

تبيّن مخططات الانعراج أيضاً أن الاتجاه المفضل لنمو البلورات العمودية للطبقة السيراميكية هو وفق المستوي (111) من أجل العينات المطلوبة عند درجات حرارة 600°C، في المقابل يزداد نمو البلورات وفق المستوي (200) مع انخفاض درجة الحرارة بحيث يصبح الاتجاه

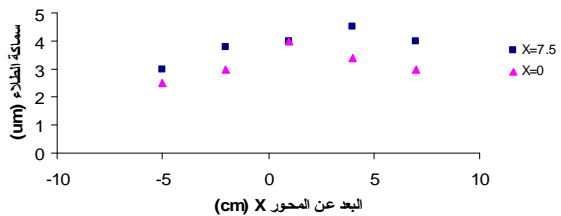
تُظهر صور بنى الطبقة 7YSZ المأخوذة باستخدام المجهر الإلكتروني الماسح البنية العمودية المميزة للطلاءات المرسبة بتقنية EB-PVD، إذ يمكننا تمييز شكلين للأعمدة الناتجة عن عمليات الترسيب:

- الشكل الأول تكون فيه الأعمدة ضيقة في الأسفل بالقرب من الركيزة ثم تتسع مع ازدياد السماكة نحو الأعلى ويكون رأس العمود مدبباً على شكل قبة صغيرة. يظهر هذا الشكل للأعمدة في العينات 250U، 300U، 270M و SR، وفي الواقع هذه العينات جميعها مطلية عند درجة حرارة أقل من  $375^{\circ}\text{C}$  أي أقل من درجة حرارة الانتقال بين المنطقة (1) و (2) وفق نموذج Demchishin و Movchan، ومن الواضح أن البنية العمودية الناتجة تطابق تماماً بنية المنطقة (1) المتوقعة وفق هذا النموذج، إذ لا تمتلك الذرات في هذه المنطقة الطاقة الكافية للانتشار كما ينبغي عبر سطح الركيزة، مما يؤدي إلى تشكل موضعي لجزر متجاورة مع بعضها بعضاً (انظر الشكل (20)).

- الشكل الثاني تكون فيه الأعمدة متساوية المحاور وهو الذي يظهر عند الترسيب عند الدرجة  $600^{\circ}\text{C}$  كما هو مبين في الشكل (21). في الواقع تقع درجة حرارة الترسيب تلك ضمن المنطقة (2) بحسب نموذج Demchishin و Movchan، ونحن نعلم أن البنية في هذه المنطقة تكون على شكل حبيبات عمودية نظامية ويكون السطح ناعماً. من الواضح أنه لا يمكننا تمييز الاختلاف بين البنية العمودية التي حصلنا عليها وبين البنية المتوقعة وفق نموذج Demchishin و Movchan لأن سماكة الطبقة المتشكلة هي من مرتبة قطر الحبيبات نفسها (انظر الجدول (2)).

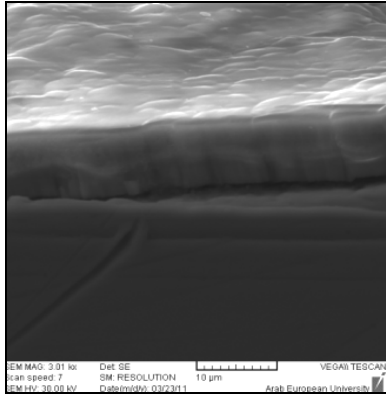
تبيّن أن انخفاض السماكة مع ازدياد زاوية التبخير ليس جيبياً كما يتنبأ بذلك قانون Knudson الذي يحدد سماكة الطلاء المتوقعة عند التبخير من منبع نقطي وبمعدل ترسيب منخفض على ركيزة تعامد محور التبخير بالعلاقة  $d = \alpha \cos^2 \theta / r^2$  إذ  $\alpha$  ثابت يتعلق بكمية المادة المبخرة وكثافة الطلاء [8,9,22]، وقد يعود السبب في ذلك إلى التصادمات الكثيرة الحاصلة بين الجسيمات بسبب قرب الركيزة من المنبع فضلاً عن أن كون شكل المنبع غير منتظم (ارتفاع مادة التبخير غير منتظم ومتغير مع الزمن) [9].

ومن المفيد أن نذكر هنا أن صور الركائز المطلية المبيّنة في الشكل (8) تظهر تدرج لون الطلاء من العفني الفاتح من أجل السماكات القليلة وحتى العسكري الغامق من أجل السماكات الكبيرة، في حين اللون المتوقع لـ 7YSZ هو الأبيض. في الحقيقة يعود السبب في تغير لون الطلاء من الأبيض إلى اللون الغامق إلى تشكل شواغر للأكسجين في البنية السيراميكية للطلاء نتيجة عدم ضخ الأكسجين في الحجرة في أثناء الترسيب لتعويض النقص في أكسجين الأكاسيد المتبخرة. هذه الشواغر لن تغير الخواص الأساسية للطلاء لكنها تؤثر فقط في مظهر الطلاء، لذلك تدعى عملية ضخ الأكسجين في أثناء التبخير بالمعالجة الجمالية للطلاء aesthetic treatment [14].



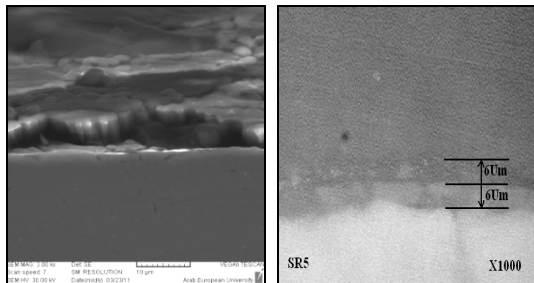
الشكل (19) منحنيات تغير سماكة الطلاء على طول المحورين  $X=7.5$  و  $X=0$ .

انتظام شكل المنبع أثناء التبخير مما قد يحرف الحزمة، ومن ثمَّ يغيّر من زاوية ورودها على الركيزة. الأمر نفسه يمكن ملاحظته في العينة SR (الشكل (23)).

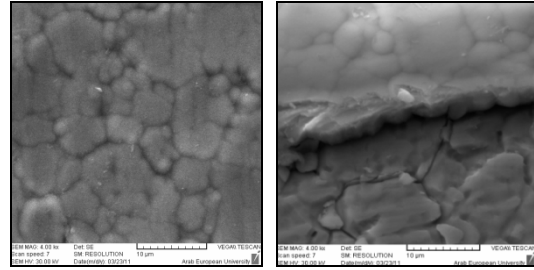


الشكل (22) البنية الميكروية لطبقة 7YSZ على الركيزة 250U

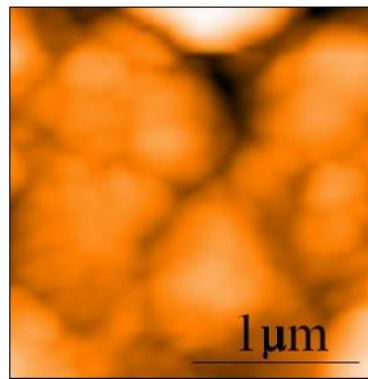
يبين الشكل (23) البنية الميكروية لطلاء 7YSZ المرسب على الركيزة SR إذ نلاحظ أنه مكون من طبقتين منفصلتين بشكل واضح، وقد أدى الانقطاع الكبير في تكثف البخار إلى إعادة تشكل البلورات العمودية من جديد. ما نود الإشارة إليه هنا أنه وباعتبار أن منطقة الجذر السفلية هي الجزء الأضيق في البلورة العمودية إذاً سينتج عن هذه العملية تشكل عدة طبقات تتألف كل طبقة من المنطقة الجذرية فقط، ويتوقع أن يؤدي هذا الأمر دوراً مهماً في تخفيض الناقلية الحرارية بسبب صغر حجم البلورات العمودية في كل طبقة وما ينتج عن ذلك من ازدياد في نسبة المسامية، وبسبب وجود المناطق الفاصلة بين الطبقات وما تحويه من فجوات.



الشكل (23) البنية الميكروية لطبقة 7YSZ المرسبة على الركيزة SR Multi-layers



الشكل (20) البنية الميكروية باستخدام SEM لسطح طلاء الركيزة (a) 250U (b) 270M.



الشكل (21) البنية الميكروية باستخدام الـ AFM لسطح طلاء الركيزة 600U.

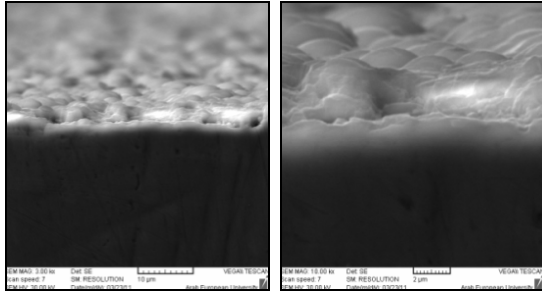
تقع قيم أقطار الحبيبات العمودية المبينة في الجدول (2) جميعها ضمن مجال الأبعاد المثالية للحبيبات العمودية التي تبدأ أقطارها من 2-3 μm وتصل في القمة إلى 10-20 μm بحسب ما يشير إلى ذلك المرجع [23].

الجدول (2) القيم الوسطية لقطر الحبيبات العمودية

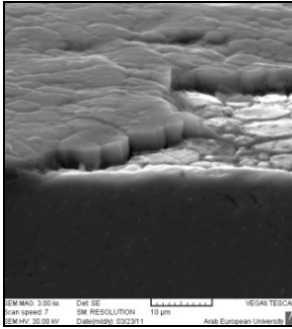
الركيزة	السماكة الوسطية t (mm)	قطر الحبيبات الوسطي w (mm)
600U	2.3	2.2
300U	3	5.7
250U	5.2	7.8
270M	16	8.2

نلاحظ من الشكل (22) أن حبيبات طبقة طلاء العينة 250U تنمو بزاوية مائلة بحدود 20° علماً أن زاوية الورد النظرية تساوي زاوية التبخير، وهي بحدود 41° أي يوجد اختلاف بين زاويتي الورد النظرية والمقيسة ويمكن تفسير ذلك بأنه نتيجة للتصادمات بين جسيمات البخار بسبب قرب الركيزة من المنبع فضلاً عن عدم

نلاحظ من الشكل (26) التأثير الواضح لتضاريس الطبقة الرابطة السفلية في البنية الميكروية لطبقة 7YSZ، إذ تسهم خشونة الطبقة الرابطة وعشوائية تضاريسها السطحية في تشكيل أعمدة عشوائية التوجه ومتداخلة بحيث نحصل على بنية عمودية عشوائية وهذا الأمر مفيد جداً في زيادة نسبة المسامات في البنية التي تؤدي دوراً أساسياً في خفض الناقلية الحرارية للطلاء؛ مما يعطي ميزة مهمة لاستخدام تقنية الترسيب بالقوس المهبطي في الحصول على طبقة رابطة معقدة التضاريس.

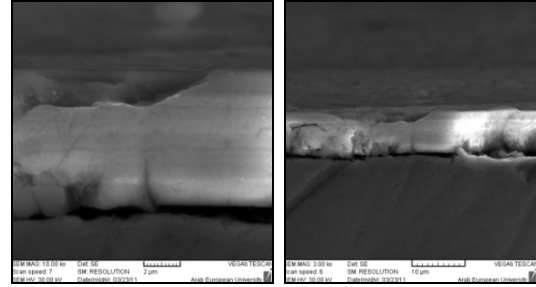


الشكل (26) البنية الميكروية لطبقة 7YSZ الركيزة 300M



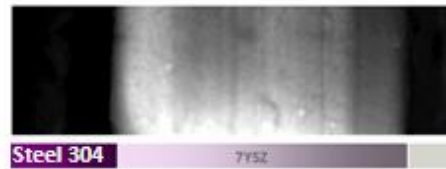
الشكل (27) البنية الميكروية لطبقة 7YSZ المرسبة على الركيزة 300U

نلاحظ من الشكل (28) ازدياد قيمة قوة التصاق الطلاء المرسب بشكل مباشر على الركيزة الفولاذية 304 مع ارتفاع درجة حرارة الترسيب، إذ ازدادت قيمة قوة الالتصاق بمقدار 10 أضعاف تقريباً عند زيادة درجة حرارة الركيزة في أثناء الترسيب من  $250^{\circ}\text{C}$  حتى



الشكل (24) البنية الميكروية لطبقات 7YSZ المرسبة على الركيزة 270M

نلاحظ من الشكل (24) أن أزمنة التوقف القصيرة التي كنا نقوم بها في أثناء عملية التبخير من خلال إطفاء المدفع الإلكتروني لمدة دقيقتين عدة مرات في أثناء التبخير مع بعض التغيير في درجة حرارة الركيزة (انظر الجدول (1)) أدى إلى تشكل مناطق متميزة في طبقة الطلاء. من الواضح من الشكل (25) أن هذا التمايز لم يترافق مع عملية إعادة تكثف وتشكل جديد للأعمدة كما حصل في الركيزة SR، بل تابعت الحبيبات نموها دون انقطاع. يمكن أن نفسر هذا التمايز بأنه نتيجة لاختلاف الكثافة إذ تكون المنطقة ذات لون أعمق عندما تكون أقل كثافة نتيجة لانخفاض عدد الإلكترونات الثانوية الناتجة والمسؤولة عن تشكل الصورة، ويمكن تفسير انخفاض الكثافة إما كنتيجة لانخفاض حرارة الترسيب ولو قليلاً أو بسبب انخفاض طاقة الجسيمات المتبخرة نتيجة تغير طاقة الحزمة في أثناء التشغيل والإطفاء عند التوقف.

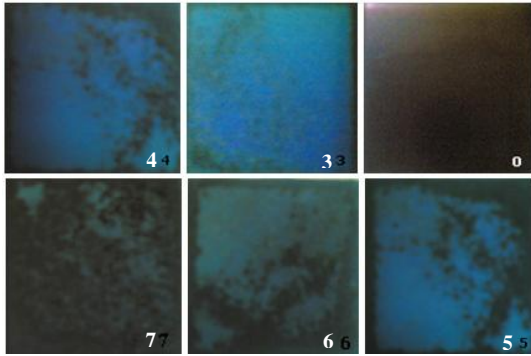


الشكل (25) تشكل مناطق متميزة ضمن طبقة 7YSZ المرسبة على الركيزة 270M.

الجدول (3) نتائج اختبار تحمل التغيرات الدورية في درجة الحرارة باستخدام فرن المقاومة الكهربائي

عدد الدورات الحرارية	سماعة الطلاء (mm)	درجة حرارة الترسيب (°C)	الركيزة
16	10	250	250U
4	3.5	300	300U
3	2	600	600U

يظهر الشكل (29) تسلسل انهيار الطلاء في أثناء الاختبار للركيزة 300U.



الشكل (29) تسلسل انهيار طلاء الركيزة 300U : الرقم الموجود على العينة يمثل عدد الدورات الحرارية التي تعرضت لها العينة.

يبين الجدول (4) عدد الدورات الحرارية باستخدام نفث غازات حارة التي يتحملها الطلاء قبل انهياره.

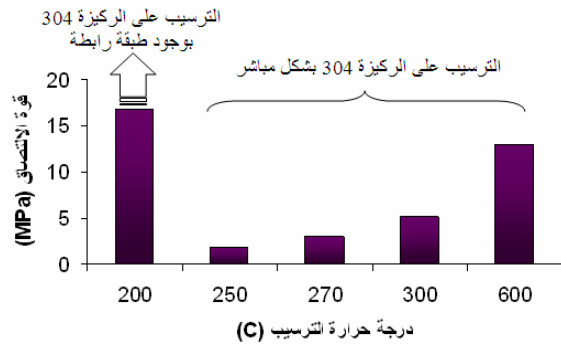
الجدول (4) نتائج اختبار تحمل التغيرات الدورية في درجة الحرارة باستخدام نفث غازات حارة

عدد الدورات الحرارية	درجة حرارة الترسيب (°C)	الركيزة
5	250	250U
2	300	300U
2	600	600U
13	250	200U
تفشرت مباشرة	-	Steel304

يبين الشكل (30) العينات بعد انتهاء اختبار التحمل الحراري باستخدام نفث الغازات الحارة.

600°C. يمكن تفسير ما سبق بالدور الأساسي الذي تؤديه درجة حرارة تسخين الركيزة في زيادة الانتشار بين الطبقات، ومن ثم تحسين الالتصاق.

ما نود الوقوف عنده هنا هو ارتفاع قيمة قوة التصاق الطلاء بشكل واضح عند وجود طبقة رابطة على الرغم من أن درجة حرارة الترسيب منخفضة (200°C). يمكننا أن نعزو هذه النتيجة إلى التعشيق الميكانيكي الذي يحصل بين الطبقة السيراميكية والطبقة الرابطة FeCrAlY نتيجة خشونة سطح الطبقة الرابطة؛ مما يؤدي إلى زيادة قوة الالتصاق بين هاتين الطبقتين بشكل كبير ويتجاوز الزيادة الناتجة عن رفع درجة حرارة الترسيب. في الحقيقة، هذا الأمر يدل على أهمية دور خشونة الطبقة الرابطة في زيادة الالتصاق دون الحاجة لاستخدام درجات حرارة عالية جداً للترسيب، مما يعطي ميزة كبيرة وإضافية في استخدام تقنية الترسيب بالقوس المهبطي في تشكيل الطبقة الرابطة الخشنة سطحياً. لا بد أن نشير هنا إلى أننا لم نتمكن من تحديد قيمة قوة التصاق طلاء الركيزة 200U بدقة بسبب انهيار المادة اللاصقة الإيبوكسية المتوافرة قبل انهيار الطلاء.



الشكل (28) تمثيل بياني لتغير قوة التصاق الطلاء مع درجة حرارة الترسيب

3-4 اختبار تحمل التغيرات الدورية في درجة الحرارة يبين الجدول (3) نتائج اختبار تحمل التغيرات الدورية في درجة الحرارة باستخدام فرن المقاومة الكهربائي عند الدرجة 1100°C للركائز 250U، 300U و 600U.

2-3 : تتعرض طبقة 7YSZ هنا لانضغاط لدن حيث ندخل في مجال السلوك غير المرن للطبقة.

3-4 : ترتفع درجة حرارة الركيزة السفلية، مما يؤدي إلى انعكاس شكل الإجهادات التي تتعرض لها الطبقة 7YSZ من إجهادات ضاغطة إلى إجهادات شد، والسبب في ذلك الاختلاف في معامل التمدد الحراري بين السيراميك والمعدن (تمدد المعدن أكبر)، وتكون الانفعالات الناتجة ضمن المجال المرن.

4-5 : تصل إجهادات الشد إلى حد الخضوع مسببة دخول الطبقة 7YSZ في مجال الانفعال اللدن.

5-6 : عندما ينطفئ اللهب ويبدأ تيار الهواء بتبريد السطح ، تبرد الطبقة 7YSZ بشكل أسرع لكن تبقى مقيدة بالركيزة الساخنة؛ مما يولد انفعالات شد لدن إضافية في هذه الطبقة.

6-7 : عندما تبرد الركيزة، يتسبب اختلاف التقلص بين الطبقة والركيزة بحدوث إجهادات ضاغطة على الطبقة تتسبب في حدوث انفعالات مرنة.

7-8 : تتسبب إجهادات الضغط عند تجاوزها حد الخضوع في حدوث انفعال لدن.

8 : يصل النظام إلى مرحلة التوازن الحراري مع الجو المحيط.

لا تؤثر الانفعالات المرنة في بنية طبقة 7YSZ المرسبة في حين يتسبب الانفعال اللدن بتحريض مقدار محدود من الضرر. لاحقاً، ونتيجة لتراكم الانفعالات اللدنة خلال الدورات الحرارية المتتالية تبدأ التشققات في الظهور والانتشار وصولاً إلى انهيار هذه الطبقة.

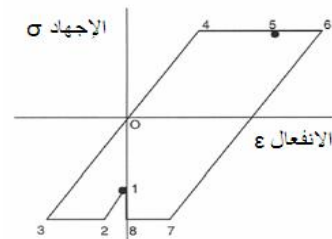
بالنسبة إلى الاختبارات الحاصلة على العينات دون وجود طبقة رابطة يعد تأثير الأكسدة وتشكل طبقة TGO أساسياً ويؤدي دوراً مهماً في انهيار الطلاء جنباً إلى جنب مع تأثير الانفعالات اللدنة، ويعود ذلك إلى معدل



الشكل (30) العينات بعد اختبار التحمل الحراري باستخدام نفث الغازات الحارة (من اليمين): 200U، 600U، 300U، Steel304، 250U

بالعودة إلى نتائج الاختبارات السابقة نجد:

- يحدد عدد الدورات الحرارية التي تتحملها الطبقة 7YSZ قبل أن تنهار عمر الطلاء والذي يرتبط ارتباطاً رئيساً بالانفعال اللدن الكلي وبالأكسدة المتراكمة للطبقة المعدنية السفلية. في الاختبارات الحاصلة بوجود طبقة FeCrAlY الرابطة يعد تأثير الأكسدة وتشكل طبقة TGO مهماً لأن زمن هذه الاختبارات غير كافي لنمو هذه الطبقة بشكل مؤثر. إذاً، يبقى الانفعال اللدن هو المؤثر الرئيسي في عملية الانهيار. يمكننا تلخيص آلية تشكل هذا الانفعال في أثناء الاختبار من خلال المخطط المبسط الآتي:



الشكل (31) منحنى تغير الإجهاد - انفعال ضمن المجال المرن المثالي والمجال اللدن المثالي للطبقة السيراميكية خلال دورة حرارية واحدة [2].

يمكننا تفسير ما يحدث خلال الدورة الحرارية الواحدة كما يأتي:

0-1 : الطبقة 7YSZ تخضع بشكل عادي لإجهادات ضاغطة قليلة نتيجة عملية الترسيب.

1-2 : ترتفع درجة حرارة الطبقة 7YSZ عند تعرضها للهب فتحاول التمدد لكن الركيزة الفولاذية الباردة تقيد حركتها مسببة إجهادات ضاغطة مرنة.

1- تمتلك الطبقة FeCrAlY قيمة بينية لمعامل التمدد الحراري ( $15 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ ) تقع بين معامل التمدد الحراري لـ 7YSZ ( $13 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ ) ومعامل التمدد الحراري للركيزة 304 ( $17 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ )؛ مما يقلل من تأثير الإجهادات الحرارية الناتجة.

2- الطبقة الرابطة المرسبة ذات خشونة عالية، ومن ثمّ سنحصل على بنية معقدة وعشوائية للطبقة العلوية تزيد من مساميتها وتحسن قدرتها على استيعاب الانفعالات اللدنة الحاصلة [9،16]. وهذا الشيء هو الذي يفسر شكل تقشر الطلاء في أثناء الاختبار إذ نجد أن الطلاء يتقشر على شكل قطع صغيرة جداً ولا ينهار كلية. في الحقيقة يعطي هذا الأمر ميزة أخرى لاستخدام تقنية الترسيب بالقوس المهبطي في تشكيل الطبقة الرابطة الخشنة سطحياً.

3- قوة الالتصاق العالية للطبقة 7YSZ بالطبقة الرابطة بسبب الترابط الميكانيكي الناتج عن خشونة الطبقة الرابطة.

4- معدل النمو المنخفض للطبقة TGO؛ مما يقلل من تأثير هذه الطبقة في انهيار الطلاء [2].

#### 5- خلاصة

يمكن تلخيص أهم النتائج التي حصلنا عليها بما يأتي:

أولاً- توضع الخليطة FeCrAlY كطبقة رابطة باستخدام

جهاز الترسيب بالقوس المهبطي:

قمنا تجريبياً بتحديد أفضل الشروط الممكنة لترسيب السبيكة FeCrAlY على ركائز كبيرة من الفولاذ (AISI304) باستخدام جهاز الترسيب (V700). تعدّ مواصفات الطبقة الرابطة التي حصلنا عليها جيدة من حيث البنية (فريتية) والتركيب (نسب المكونات جميعها تقع ضمن المجال المتوقع لتغير التركيب بين سبيكة

النمو السريع للطبقة الأكسيدية المتشكلة على الفولاذ 304 فضلاً عن ضعف التصاق هذه الطبقة الأكسيدية المكونة من الأكاسيد  $\text{MnCr}_2\text{O}_4$ ،  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  و  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  على الفولاذ 304 إذ لا تلبث أن تتقشر وتتهار عند تعرضها للإجهادات الحرارية المتكررة.

- يبدأ التقشر دائماً وبشكل أساسي على حافلا العينات قبل أن يمتد إلى بقية المناطق، وهذا طبيعي لأن التبريد والتسخين يحدث بشكل أسرع في هذه المناطق المحيطة.

- النتائج التي حصلنا عليها في الاختبارين متطابقة من حيث تحديد ترتيب مقاومة الركائز للتغيرات الحرارية الدورية. لكن انهيار الطلاء في الاختبار الثاني باستخدام نفث الغازات الحارة أسرع بكثير منه في الاختبار الأول باستخدام التسخين في الفرن العادي؛ وهذا الأمر ناتج عن أنّ التبريد والتسخين أسرع عند استخدام التسخين بنفث الغازات الحارة.

- يرتبط تحمل التغيرات الحرارية الدورية عند عدم وجود طبقة رابطة (الركائز 250U، 300U و 600U) ارتباطاً أساسياً بسماكة الطلاء، فازدياد السماكة يعني نمو بلورات عامودية بشكل أضخم، ومن ثمّ ازدياد تسامح الانفعال اللدن نتيجة ارتفاع مسامية البنية الناتجة، كذلك تقلل السماكة الكبيرة من معدل نمو طبقة الأكسيد على سطح الركيزة، ومن ثمّ يخفف من تأثيراتها السلبية في التصاق الطلاء عند تعرضه للإجهادات الحرارية المتكررة.

- نلاحظ أن الطبقة الرابطة FeCrAlY تؤدي دوراً كبيراً في زيادة تحمل الطلاء للتغيرات الدورية في درجة الحرارة وهذا واضح من خلال القيمة الكبيرة للتحمل الحراري التي نجدها في العينة 200U مقارنة ببقية العينات التي لا تمتلك طبقة رابطة. يمكن تفسير تأثير الطبقة الرابطة في زيادة التحمل الحراري للعينة 200U كما يأتي:



- تزداد خشونة السطحية للطلاء مع ازدياد سماكة الطلاء. في حين لا يوجد أي ارتباط بين خشونة السطحية وكل من زاوية التبخير أو زاوية الورود أو درجة حرارة الترسيب.

- البنى العمودية الناتجة تطابق تماماً البنى المتوقعة وفق نموذج Demchishin و Movchan. كما تقع أقطار الحبيبات جميعها ضمن مجال الأبعاد المثالية للحبيبات العمودية التي تبدأ أقطارها من  $2-3\mu\text{m}$  وتصل في القمة إلى  $10-20\mu\text{m}$ .

- يوجد اختلاف بين زاويتي الورود النظرية والمقيسة، ويمكن تفسير ذلك بأنه نتيجة للتصادمات بين جسيمات البخار بسبب قرب الركيزة من المنبع فضلاً عن عدم انتظام شكل المنبع في أثناء التبخير؛ مما قد يحرف الحزمة ومن ثم يغير من زاوية ورودها على الركيزة.

- يؤدي إطفاء المدفع الإلكتروني مدداً زمنية محددة في أثناء عملية التبخير مع تغيير طفيف في درجة حرارة الركيزة إلى تشكل مناطق متميزة في طبقة الطلاء. ويمكننا تمييز حالتين: الحالة الأولى تظهر عندما تكون أزمدة التوقف طويلة، عندها يحدث انقطاع في تكثف البخار مما يؤدي إلى إعادة تشكل للبلورات العمودية في الطبقة التالية عند متابعة عملية التبخير. الحالة الثانية تظهر عندما تكون أزمدة التوقف قصيرة وعندها لا يترافق التمايز مع عملية إعادة تكثف وتشكل جديد للأعمدة كما في الحالة السابقة، بل تتابع الحبيبات نموها دون انقطاع. يمكن تفسير التمايز الحاصل في هذه الحالة بأنه نتيجة لاختلاف كثافة المناطق إما بسبب تغير درجة حرارة الركيزة أو بسبب تغير طاقة الجسيمات المتبخرة نتيجة تغير طاقة الحزمة في أثناء التشغيل والإطفاء عند التوقف.

التبخير والراسب) والالتصاق (التصاق الطلاء الناتج بالركيزة ممتاز  $(\ll 18\text{MPa})$ ، إلا أنها ذات خشونة عالية وهذه الخشونة متوقعة في تقنية القوس المهبطي نتيجة تشكل الجسيمات الماكروية إلا أنها كانت زائدة في حالتنا لأسباب عدة ترتبط ارتباطاً أساسياً بطبيعة سبيكة التبخير من حيث كونها معدنية وقابلة للمغطة وتحتوي على مسامات ومضمنات أكسيدية.

ثانياً- توضع الطبقة السيراميكية 7YSZ كطبقة عازلة حرارياً باستخدام جهاز التبخير بالحزمة الإلكترونية :

أجرينا عدة تجارب ترسيب للطبقة العلوية 7YSZ بهدف دراسة تأثير كل من زاوية التبخير ودرجة حرارة الركيزة في مواصفات الطبقة الناتجة. كما قمنا بإجراء عدة تجارب لترسيب طبقات متعددة منفصلة من 7YSZ وتحديد تأثير ذلك في خواص الطلاء. نفذت تجارب التبخير من أجل مسافات قريبة للركيزة من المنبع ( $23\text{cm}$ ) واستطاعة مدفع منخفضة ( $8\text{kW}$ )، وفيما يأتي أهم النتائج التي توصلنا إليها:

- الطبقة الناتجة ضمن شروط الترسيب المختلفة مكونة من طور وحيد  $T'$  ذي بنية رباعية غير متبدلة تمتاز باستقرارها الحراري الكبير وعدم خضوعها لتحولات طورية في أثناء التسخين والتبريد ضمن شروط العمل.

- يزداد نمو البلورات العمودية للطبقة السيراميكية وفق المستوي (200) على حساب المستوي (111) مع انخفاض درجة حرارة الركيزة بحيث يصبح الاتجاه المفضل عند درجة الحرارة  $250^\circ\text{C}$ .

- لا تخضع العلاقة بين سماكة الطلاء وزاوية التبخير لقانون Knudson، وقد يعود السبب في ذلك إلى التصادمات الكثيرة الحاصلة بين الجسيمات بسبب قرب الركيزة من المنبع فضلاً عن أن شكل المنبع غير منتظم.

- تؤدي الطبقة الرابطة FeCrAlY دوراً كبيراً في زيادة تحمل العينات المطلية للتغيرات الدورية في درجة الحرارة مقارنة مع العينات التي لا تمتلك طبقة رابطة. - تؤثر تضاريس الطبقة الرابطة السفلية تأثيراً واضحاً في البنية الميكروية للطبقة السيراميكية 7YSZ، إذ تسهم خشونة الطبقة الرابطة وعشوائية تضاريسها السطحية في تشكيل أعمدة عشوائية التوجه ومتداخلة بحيث نحصل على بنية عمودية عشوائية، وهذا الأمر مفيد جداً في زيادة نسبة المسامات في البنية التي تؤدي دوراً أساسياً في خفض الناقلية الحرارية للطلاء وزيادة مقاومة التغيرات الحرارية الدورية؛ مما يعطي ميزة أخرى لاستخدام تقنية الترسيب بالقوس المهبطي في الحصول على طبقة رابطة معقدة التضاريس.

باعتبار أن منطقة الجذر السفلية هي الجزء الأضيق في البلورة العمودية إذا سينتج عن الحالة الأولى تشكل عدة طبقات تتألف كل منها من المنطقة الجزرية فقط؛ مما سيؤدي إلى تخفيض الناقلية الحرارية بسبب صغر حجم البلورات العمودية في كل طبقة، وما ينتج عن ذلك من ازدياد في نسبة المسامية، وبسبب وجود المناطق الفاصلة بين الطبقات وما تحويه من فجوات.

- تزداد قيمة قوة التصاق الطبقة السيراميكية مع ارتفاع درجة حرارة الترسيب، فقد ازدادت قيمة قوة الالتصاق بمقدار 10 أضعاف تقريباً، عند زيادة درجة حرارة الركيزة في أثناء الترسيب من 250°C حتى 600°C.

- تزداد قيمة قوة التصاق الطلاء ازدياداً كبيراً عند وجود طبقة رابطة حتى ولو كانت درجات حرارة الترسيب منخفضة. ويمكننا أن نعزو ذلك إلى التعشيق الميكانيكي الذي يحصل بين الطبقة السيراميكية والطبقة الرابطة FeCrAlY نتيجة خشونة سطح الطبقة الرابطة؛ وهذا الأمر يدل على أهمية دور خشونة الطبقة الرابطة في زيادة الالتصاق دون الحاجة لاستخدام درجات حرارة عالية جداً للترسيب مما يعطي ميزة كبيرة لاستخدام تقنية الترسيب بالقوس المهبطي في تشكيل الطبقة الرابطة الخشنة سطحياً.

- يرتبط تحمل التغيرات الحرارية الدورية عند عدم وجود طبقة رابطة ارتباطاً أساسياً بسماعة الطلاء، فازدياد السماعة يعني نمو بلورات عمودية بشكل أضخم ومن ثمّ ازدياد تسامح الانفعال اللدن نتيجة ارتفاع مسامية البنية الناتجة، كذلك تقلل السماعة الكبيرة من معدل نمو طبقة الأكسيد على سطح الركيزة مما يخفف من تأثيراتها السلبية في التصاق الطلاء عند تعرضه للإجهادات الحرارية المتكررة.

## المراجع:

- [14] Carlin M, *Design, Manufacture, and high Temperature Behavior of  $\alpha$ -Phase Bondcoat For Thermal Barrier Coating*, PHD Thesis, School of Applied Sciences, Cranfield University, 2007.
- [15] Goergen S, *Influence of Trace Elements on the Sintering Behaviour of EB-PVD Thermal Barrier Coatings*, MSc Thesis, School of Applied Sciences, Cranfield University, 2007, pp 63.
- [16] Antti S. Ahmaniemi, *Modified Thick Thermal Barrier Coatings*, PHD Thesis, Tampere University of Technology, Publication 473, 2004.
- [17] David M. Sanders, Philip J. Martin, *Handbook of Vacuum Arc Science and Technology*, Noyes Publications, New Jersey, USA, 1995, pp 545.
- [18] M GHORANNEVISS, A SHOKOUHY, M M LARIJANI, *Corrosion behavior of low energy, high temperature nitrogen ion-implanted AISI 304 stainless steel*, Pramana - J. Phys., Vol. 68, No. 1, January 2007.
- [19] Andrei V, Vlaicu Gh, Fulger M, *Chemical and structural Modifications induced in structural materials by electrochemical processes*, Romanian Reports in Physics, Vol. 61, No. 1, P. 95-104, 2009.
- [20] Chadli H, Retima M, Y. Khenioui, *Kinetics of oxidation of Fe-Cr-Al alloy Characterization by electrochemical spectroscopy of impedance in a 3% medium NaCl*, JMSM 2008 Conference, www.elsevier.com/locate/procedia, 2009.
- [21] C.T. Nguyen, H. Buscail, R. Cuff, *The effect of cerium oxide argon-annealed coatings on the high temperature oxidation of a FeCrAl alloy*, Applied Surface Science 255 9480-9486, Elsevier Ltd, 2009.
- [22] Bernier J, *Evolution and Characterization of Partially Stabilized Zirconia (7wt% Y2O3) Thermal Barrier Coatings Deposited by Electron Beam Physical Vapor Deposition*, MSc Thesis, Worcester Polytechnic Institute, 2001.
- [23] Cabeza M, *Influence of Layering on the Thermal Conductivity of Electron Beam Physical Vapour Deposited Thermal Barrier Coatings*, MSc Thesis, School of Applied Sciences, Cranfield University, 2007, pp17.
- [1] Skrzypek J, Ganczarski A, Rustichelli F, Egner H, *Advanced Materials and Structures for Extreme Operating Conditions*, Springer, 2008.
- [2] Bose S, *High Temperature Coatings*, Elsevier Science & Technology Books, 2007, pp183
- [3] The American Ceramic Society, *Progress in Thermal Barrier Coatings*, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, 2009.
- [4] Biteš V, *Review of coatings and deposition processes for turbine blades*, PBS, Czech Republic, 2009.
- [5] Schütze M, Quadackers W, *Novel Approaches to Improving High Temperature Corrosion Resistance*, European Federation of Corrosion, Woodhead Publishing Ltd, Cambridge, England, 2008.
- [6] Patil K, Hegde M, Rattan T, Aruna S, *Chemistry of Combustion Synthesis, Properties and Applications Nanocrystalline Oxide Materials*, World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd, 2008.
- [7] K.S. Sree Harsa, *Principles of Physical Vapor Deposition of Thin Films*, First Edition, Elsevier LTD, 2006.
- [8] Mattox M, *Handbook of physical vapor deposition (PVD) processing*, Noyes Publications, USA, 1998, pp295,503.
- [9] Lindblom Y, *Process for preparing high temperature materials*, U.S. Patent 4687678, 1987.
- [10] <http://www.matweb.com>
- [11] Anders A. *Cathodic Arcs: From Fractal Spots to Energetic Condensation*, Springer Science & Business Media, LLC, 2008, pp 443,472, 373 ,372, 436.
- [12] Wellington N. Greaves, *Vapor deposition of alloys*, US. Patent 3655430, 1972.
- [13] Oxana Zubacheva, *Plasma-Sprayed and Physically Vapor Deposited Thermal Barrier Coatings: Comparative Analysis of Thermoelastic Behavior Based on Curvature Studies*, MSc Thesis, Von der Fakultät für Georesourcen und Materialtechnik der Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen, Schweden, 2004.