ZESZYTY NAUKOWE
POLITECHNIKI ŚLĄSKIEJ

P.3361/05

KRYSTYNA KOBYLAŃSKA-SZKARADEK

WPŁYW PRZETAPIANIA LASEROWEGO NA STRUKTURĘ I WŁASNOŚCI POWŁOK CERAMICZNYCH ZrO_2 - Y_2O_3 JAKO BARIER CIEPLNYCH

Gliwice 2005

POLITECHNIKA ŚLĄSKA
ZESZYTY NAUKOWE
Nr 1680

BIBLIOTEKA GŁÓWNA
P. 3361/05

Krystyna KOBYLAŃSKA-SZKARADEK

WPŁYW PRZETAPIANIA LASEROWEGO NA STRUKTURĘ I WŁASNOŚCI POWŁOK CERAMICZNYCH $ZrO_2 - Y_2O_3$ JAKO BARIER CIEPLNYCH

Gliwice 2005

Opiniodawcy
Prof. dr hab. inż. Jerzy NOWACKI
Prof. dr hab. inż. Jan SIENIAWSKI

Kolegium redakcyjne
Redaktor naczelny – Prof. dr hab. inż. Andrzej BUCHACZ
Redaktor działu – Dr hab. inż. Ryszard NOWOSIELSKI
Profesor nzw. w Politechnice Śląskiej
Sekretarz redakcji – Mgr Elżbieta LEŚKO

Redakcja
Mgr Aleksandra KŁOBUSZOWSKA

Redakcja techniczna
Alicja NOWACKA

PL ISSN 0434-0817

© Copyright by
Krystyna KOBYLAŃSKA-SZKARADEK
Gliwice 2005

Rodzinie mojej dedykuję

SPIS TREŚCI

WYKAZ WAŻNIEJSZYCH OZNACZEŃ 5

1. WPROWADZENIE 9

2. POWŁOKI CERAMICZNE JAKO BARIERY CIEPLNE 11
   2.1. Materiały ceramiczne proszkowe stosowane do wytwarzania powłok 11
   2.2. Przewodnictwo cieplne 17
   2.3. Metody nanoszenia powłok ceramicznych 22
      2.3.1. Natrysk plazmowy przy ciśnieniu atmosferycznym (APS) 22
      2.3.2. Natrysk plazmowy przy obniżonym ciśnieniu (LPPS) 24
      2.3.3. Powłoki wytwarzane metodą EB–PVD 26
   2.4. Laserowa obróbka powierzchniowa 27
   2.5. Trwałość powłok ceramicznych 32
   2.6. Stan zagadnienia na podstawie analizy literatury przedmiotu 36

3. BADANIA WŁASNE 38
   3.1. Założenia, teza oraz cel i zakres badań 38
   3.2. Materiał i metodyka badań 39
      3.2.1. Dobór materiałów do badań i przygotowanie próbek 39
      3.2.2. Natrysk plazmowy 40
      3.2.3. Przetapianie laserowe powłok ceramicznych 41
      3.2.4. Metodyka badań 45

4. WYNIKI BADAŃ I ICH OMÓWIENIE 54
   4.1. Struktura stopu EI868 oraz międzywarstwy NiCrAlY i powłok $ZrO_2 - Y_2O_3$ wytworzonych metodą natrysku plazmowego 54
      4.1.1. Struktura stopu EI868 54
      4.1.2. Struktura międzywarstwy NiCrAlY 55
      4.1.3. Struktura powłok ceramicznych $ZrO_2 - Y_2O_3$ 58
   4.2. Struktura powłok ceramicznych $ZrO_2 - Y_2O_3$ przetopionych laserowo 60
      4.2.1. Skład fazowy powłok ceramicznych $ZrO_2 - Y_2O_3$ po natrysku plazmowym i przetapianiu laserowym 63
      4.2.2. Chropowatość powierzchni i odporność na erozję powłok $ZrO_2 - Y_2O_3$ 68
   4.3. Wyniki badań stabilności strukturalnej i własności fizycznych powłok $ZrO_2 - Y_2O_3$ jako barier termicznych 70
      4.3.1. Stabilność strukturalna powłok 70
      4.3.2. Przewodnictwo cieplne powłok 72
   4.4. Wyniki badań trwałości cieplnej powłok $ZrO_2 - Y_2O_3$ wytworzonych metodą natrysku plazmowego oraz po przetopieniu laserowym 78
   4.5. Analiza naprężeń cieplnych w powłoce ceramicznej $ZrO_2 - Y_2O_3$ podczas cyklicznego nagrzewania i chłodzenia próbek trójwarstwowych 84

5. ANALIZA WYNIKÓW BADAŃ 100

WNIOSKI 104

LITERATURA 106

STRESZCZENIE 112

CONTENTS

LIST OF BASIC NOTATIONS 7

1. INTRODUCTION 9

2. CERAMIC COATINGS USED AS THERMAL BARRIERS 11
   2.1. Ceramic and powders materials used in obtaining coatings 11
   2.2. Thermal conductivity 17
   2.3. Methods of ceramic coatings deposition 22
      2.3.1. Plasma spraying at atmospheric pressure (APS) 22
      2.3.2. Plasma spraying at lowered pressure (LPPS) 24
      2.3.3. Coatings obtained by EB-PVD method 26
   2.4. Surface laser treatment 27
   2.5. Stability of ceramic coatings 32
   2.6. A problem as viewed in literature analysis 36

3. EXAMINATION 38
   3.1. Assumptions, thesis and aim and area of investigation 38
   3.2. Material and methodology of examination 39
      3.2.1. Choice of material for testing and samples preparation 39
      3.2.2. Plasma spraying 40
      3.2.3. Laser remelting of ceramic coatings 41
      3.2.4. Methodology of examinations 45

4. EXAMINATION RESULTS AND THEIR EVALUATION 54
   4.1. Structure $ZrO_2 - Y_2O_3$ coatings obtained by plasma spraying method 54
      4.1.1. Structure of EI868 alloy 54
      4.1.2. Structure of bond coating NiCrAlY 55
      4.1.3. Structure of top coating $ZrO_2 - Y_2O_3$ 58
   4.2. Structure of laser remelted $ZrO_2 - Y_2O_3$ ceramic coatings 60
      4.2.1. Phase composition of ceramic coatings $ZrO_2 - Y_2O_3$ after plasma spraying and laser remelting 63
      4.2.2. Surface roughness and erosion resistance of ceramic coatings $ZrO_2 - Y_2O_3$ 68
   4.3. Examination results of structural stability and physical properties $ZrO_2 - Y_2O_3$ coatings as thermal barriers 70
      4.3.1. Structural stability of coatings 70
      4.3.2. Thermal conductivity of coatings 72
   4.4. Examination results of $ZrO_2 - Y_2O_3$ coatings thermal life prediction obtained by APS method and after laser treatment 78
   4.5. Analysis of thermal stresses in $ZrO_2 - Y_2O_3$ ceramic coatings during cyclic heating and cooling of three layer samples 84

5. ANALYSIS OF EXAMINATION RESULTS 100

CONCLUSIONS 104

BIBLIOGRAPHY 106

ABSTRACT 113

WYKAZ WAŻNIEJSZYCH OZNACZEŃ

Symbole łacińskie

A – wydłużenie
a – promień związanego obszaru
b – promień zaokrąglenia wierzchołka pęknięcia
c_w – ciepło właściwe
c_p – ciepło właściwe przy stałym ciśnieniu
c_v – ciepło właściwe przy stałej objętości
c – prędkość fazowa fali
g_c – głębokość przetopienia ceramiki
E – moduł Younga
f – udział obszaru dobrego kontaktu
G – moduł sprężystości postaciowej
h – stała Plancka
$I(x,y)$ – rozkład natężenia promieniowania
K – przewodnictwo cieplne
K_o – przewodnictwo cieplne materiału litego
K_{pf} – przewodnictwo fononowe
K_r – przewodnictwo fotonowe
K_s – moduł sprężystości objętościowej
L – całkowita grubość próbki
$l(w)$ – średnia droga swobodna fononu
M – udział molowy
$<M>$ – średnia masa atomowa kryształu
N_f – stężenie fononów
N – liczba pęknięć na jednostkę objętości
n – współczynnik załamania ośrodka
P_l – gęstość mocy lasera
Q_w – moc źródła
q – gęstość strumienia ciepła
$\bar{q}$ – średnia gęstość strumienia ciepła
$\bar{q}_{p+r}$ – średnia gęstość strumienia ciepła dla próbki z powłoką
R – opór cieplny próbki
R_o – współczynnik odbicia wiązki laserowej
$R_{0,2}$ – umowna granica plastyczności
R_m – wytrzymałość na rozciąganie
R_p – opór cieplny powłoki
R_{p+r} – opór cieplny próbki z powłoką
r – współczynnik korelacji
T – temperatura
t – czas
V – objętość
v – prędkość
Z – przewężenie,

Symbole greckie

α – współczynnik rozszerzalności cieplnej
α_k – promień obszaru kontaktu
α_a – współczynnik absorpcji
α_s – stopień związania między warstwami
α_w – współczynnik wnikania ciepła
γ – stała Grüneisena
$\Delta l/l$ – wydłużenie względne
δ^3 – średnia objętość zajmowana przez atom
δ – grubość warstwy
δ_n – odległość między termoparami
ε – współczynnik emisyjności
ε_{ij} – odkształcenia warstw płytki
Θ_D – temperatura Debye`a
κ – współczynnik dyfuzyjności
λ – długość fali
ν – współczynnik Poissona
ρ – gęstość materiału
ρ_t – gęstość cieczy w temperaturze badania
ρ_{rz} – gęstość rzeczywista
ρ_p – gęstość pozorna
τ – czas trwania impulsu
σ – stała Stefana
σ_{ij} – naprężenie cieplne
ω_i – częstotliwość fali

LIST OF SYMBOLS

Latin symbols

A – elongation
a – radius of connected zone
b – radius of roundness of vertex crack
c_w – specific heat
c_p – specific heat for pressure constant
c_v – specific heat for volume constant
c – phase velocity of wave
g_c – melting depth of ceramic
E – Young's modulus
f – fraction of good connection range
G – modulus of rigidity
h – Planck's constant
$I(x,y)$ – radiation intensity distribution
K – thermal conductivity
K_o – thermal conductivity of solid material
K_{pf} – phonon conductivity
K_r – photon conductivity
K_s – volumetric modulus of elasticity
L – complete thickness of sample
$l(w)$ – phonon mean free path
M – molar fraction
$<M>$ – mean relative atomic mass of crystal
N_f – phonons concentration
N – number of cracks per unit of volume
n – refractive index of medium
P_l – power density of laser
Q_w – source power
q – thermal flux density
$\bar{q}$ – mean thermal flux density
$\bar{q}_{p+r}$ – mean thermal flux density of sample with coating
R – sample of thermal resistance
R_o – reflection coefficient of laser beam
$R_{0,2}$ – yield strength
R_m – tensile strength
R_p – thermal resistance of coating
R_{p+r} – thermal resistance of sample with coating
r – correlation coefficient
T – temperature
t – time
V – volume
v – velocity
Z – reduction of area of the specimens

Greek symbols

α – thermal expansion coefficient
α_k – radius of contact range
α_a – absorption coefficient
α_s – degree of bonding layers
α_w – convective heat– transfer coefficient
γ – Grüneisen's constant
$\Delta l/l$ – unit elongation
δ^3 – mean volume occupied by atom
δ – layer thickness
δ_n – distance between thermocouples
ε – emissivity coefficient
ε_{ij} – strain of plate layers
Θ_D – Debye's temperature
κ – diffusivity coefficient
λ – wavelength
ν – Poisson's ratio
ρ – density of material
ρ_t – density of liquid at testing temperature
ρ_{rz} – true density
ρ_p – apparent density
τ – pulse duration
σ – Stefan's constant
σ_{ij} – thermal stresses
ω_i – wave frequency

1. WPROWADZENIE

Materiały ceramiczne, zwłaszcza tlenkowe, cechują się wysoką temperaturą topnienia, małą gęstością i niewielkim przewodnictwem cieplnym oraz dobrą odpornością na utlenianie i korozyjne oddziaływanie mediów aktywnych chemicznie w wysokiej temperaturze. Wykazują one dużą wytrzymałość na ściskanie i zginanie, lecz główną wadą ograniczającą ich stosowanie jako materiałów konstrukcyjnych jest kruchość. Natomiast naniesione w postaci zwartych powłok o grubości kilku dziesiątych milimetra na powierzchnię elementów metalowych spełniają funkcję barier cieplnych oraz ochrony przed korozją wysokotemperaturową. Małe przewodnictwo cieplne ceramiki stanowi, że powłoka o niewielkiej grubości powoduje znaczne obniżenie temperatury podłoża metalowego elementu konstrukcyjnego przenoszącego obciążenie. Stwarza to możliwość wydłużenia czasu eksploatacji elementów w danych warunkach lub co jest bardziej istotne np. w przypadku turbin gazowych lotniczych i stacjonarnych oraz innych urządzeń energetycznych, podwyższenie temperatury czynnika termodynamicznego przy zachowaniu prognozowanej ich trwałości. Ma to bezpośredni wpływ na zwiększenie sprawności cieplnej silników lotniczych i urządzeń energetycznych pracujących w wysokiej temperaturze.

Własności fizyczne powłok ceramicznych oraz ich przyczepność do podłoża metalowego zależą od sposobu nanoszenia. Powłoki te wytwarza się najczęściej poprzez natrysk plazmowy przy ciśnieniu atmosferycznym APS (*Air Plasma Spraying*) lub obniżonym LPPS (*Low Pressure Plasma Spraying*), metodami spawalniczymi, detonacyjnymi lub przez odparowanie substratów wiązką elektronową i osadzanie ze zjonizowanej plazmy gazowej EB – PVD (*Electron Beam – Physical Vapour Deposition*) [1–5]. Metoda nanoszenia powłok ceramicznych wywiera ważny wpływ na ich strukturę, własności fizyczne, szczelność oraz przyczepność do podłoża metalowego. Rodzaj metody dobiera się zależnie od postaci, przeznaczenia i warunków eksploatacji elementu lub urządzenia [6–8].

Pierwsze próby wytworzenia powłok ceramicznych przez natrysk plazmowy wykonano w marynistyce w celu zabezpieczenia antykorozyjnego elementów metalowych eksploatowanych w wodzie morskiej [9–11]. Obecnie rozwiązania te stosuje się w przemyśle samochodowym do pokrywania wewnętrznej powierzchni bloków silników spalinowych i zewnętrznej cylindrów w celu zmniejszenia szybkości odprowadzenia ciepła, zaworów wydechowych i innych [12,13], w energetyce konwencjonalnej i jądrowej oraz w lotnictwie i kosmonautyce do pokrywania np. kanałów wylotowych, komór spalania i łopatek turbin gazowych lotniczych i stacjonarnych [14–17], a także w przemyśle chemicznym i spożywczym [18] oraz w chirurgii kostnej jako warstwy wierzchnie implantów metalowych o lepszej biotolerancji [19–22]. Jako pokrycia izolacyjne stosowane są najczęściej powłoki tlenkowe na osnowie Al_2O_3, ZrO_2, MgO, CaO, CeO_2,TiO_2 i inne o stabilnej strukturze w zakresie temperatury eksploatacji elementów i urządzeń. W przypadku ceramik tlenkowych polimorficznych poprawę stabilności strukturalnej osiąga się przez wprowadzenie np. do ceramiki ZrO_2 określonego stężenia Y_2O_3 [23].

Współcześnie największe zainteresowanie jako bariery cieplne TBC (*Thermal Barrier Coating*) wzbudzają powłoki ceramiczne nanoszone na powierzchnię elementów turbin gazowych i silników lotniczych wytworzonych ze stopów żarowytrzymałych na osnowie niklu i kobaltu. Rozwój stopów na osnowie niklu, zapoczątkowany od opracowania w 1939 roku w Anglii silnika odrzutowego, jest ściśle związany z zapotrzebowaniem przemysłu lotniczego na materiały żarowytrzymałe przeznaczone do eksploatacji pod znacznym obciążeniem w coraz wyższej temperaturze. Niszczenie elementów konstrukcyjnych w wymienionych warunkach zachodzi w procesie pełzania, tj. ciągłego odkształcenia

plastycznego z upływem czasu działania stałego obciążenia (naprężenia) oraz korozji wysokotemperaturowej. Towarzysząca przebiegowi procesu pełzania zmiana postaci elementu, struktury stopu oraz zarodkowanie i rozwój pęknięć spowodowanych pełzaniem przy naprężeniu znacznie mniejszym od temperaturowej granicy plastyczności prowadzą do zniszczenia materiału. Dlatego elementy urządzeń eksploatowanych w temperaturze podwyższonej i wysokiej, tj. > 0,4 T_t (T_t – temperatura topnienia stopu, K), projektuje się na określony czas eksploatacji z uwzględnieniem szybkości odkształcenia w stadium pełzania ustalonego w zadanych warunkach naprężeniowo–temperaturowych. W tym przypadku własności użytkowe stopów wykorzystywane przy projektowaniu elementów charakteryzuje czasowa wytrzymałość na pełzanie $R_{z/T/t}$, tj. naprężenie wyznaczone dla początkowego przekroju próbki, powodujące jej pęknięcie w temperaturze T po czasie t, oraz granica pełzania $R_{x/T/t}$, tj. naprężenie wyznaczone w ten sam sposób, powodujące odkształcenie trwałe próbki o wartość x (zwykle o 1%) w temperaturze T po czasie t. Maksymalna temperatura pracy stopów przerabianych plastycznie na osnowie niklu oraz kobaltu o $R_{z/10^3h}$ = 137 MPa nie przekracza 900°C. Wprowadzone po 1955 roku stopy odlewnicze na osnowie niklu i kobaltu wytapiane w próżni uzyskują obecnie tę samą wartość czasowej wytrzymałości na pełzanie R_z w temperaturze 980°C. Natomiast opracowane i wprowadzone od niedawna kosztowne technologie krystalizacji kierunkowej pozwalają na wytwarzanie z tej grupy stopów elementów, takich jak np. łopatki turbin gazowych o strukturze kolumnowej lub monokrystalicznej, przeznaczonych odpowiednio do eksploatacji w temperaturze 1010 i 1040°C (drugiej i trzeciej generacji) przy tej samej wartości R_z [24–28]. Przewiduje się, że naniesienie na te elementy szczelnych powłok ceramicznych typu TBC o stabilnej strukturze i dobrej przyczepności do podłoża pozwoli na dalsze podwyższenie temperatury ich eksploatacji o ponad 100°C [29–30].

Celem pracy jest określenie własności cieplnych i stabilności strukturalnej w funkcji temperatury powłok ceramicznych ZrO_2 + 8% mas.Y_2O_3 o zróżnicowanej porowatości naniesionych przez natrysk plazmowy na stop żarowytrzymały na osnowie niklu oraz ustalenie wpływu uszczelnienia tych powłok w wyniku przetapiania laserowego na przyczepność do podłoża metalowego i własności fizyczne, decydujące o ich przydatności jako barier cieplnych typu TBC.

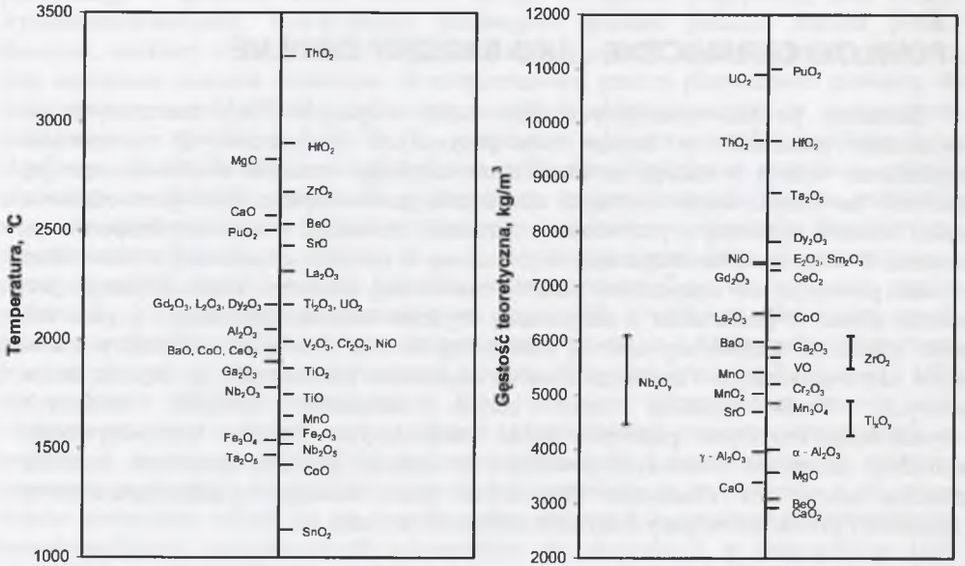
2. POWŁOKI CERAMICZNE JAKO BARIERY CIEPLNE

Znaczenie powłok ceramicznych jako barier cieplnych TBC, nanoszonych na powierzchnie elementów ze stopów żarowytrzymałych eksploatowanych w wysokiej temperaturze, wynika z małego przewodnictwa cieplnego ceramiki tlenkowej oraz jej odporności na oddziaływanie aktywnych chemicznie gazów i spalin. Małe przewodnictwo cieplne ceramiki tlenkowej w porównaniu z metalami, zwłaszcza w wysokiej temperaturze, decyduje, że duży gradient temperatury wytworzony w powłoce ceramicznej o niewielkiej grubości powoduje, że temperatura osnowy metalicznej elementu konstrukcyjnego jest znacznie niższa w porównaniu z temperaturą czynnika termodynamicznego, tj gazu lub spalin. Obniżenie temperatury osnowy metalicznej istotnie zmniejsza szybkość pełzania stopów żarowytrzymałych i zwiększa trwałość elementów metalowych, np. łopatek turbin gazowych, komór spalania oraz innych elementów silników lotniczych i wysokotemperaturowych gazowych turbin stacjonarnych. Ponadto brak aktywności chemicznej materiałów tlenkowych powoduje, że szczelne powłoki ceramiczne stanowią skuteczną osłonę dla elementów metalowych przed korozją wysokotemperaturową w spalinach i gazach zawierających związki siarki, chloru i inne.

2.1. Materiały ceramiczne proszkowe stosowane do wytwarzania powłok

Wysoka temperatura topnienia oraz cechy fizyczne i chemiczne decydują, że wytwarzaniu różnorodnych gatunków ceramik tlenkowych dla wielorakich zastosowań poświęcono dotąd wiele uwagi. Materiały te cechują się dużą wytrzymałością na ściskanie, zginanie oraz odpornością na pełzanie, lecz małą wytrzymałością na rozciąganie i kruchością zarówno w temperaturze pokojowej, jak i wysokiej [31,32]. Przykładowo na rysunku 1 przedstawiono temperaturę topnienia i gęstość teoretyczną, a na rysunku 2 – temperaturową zależność ciepła właściwego, liniowej rozszerzalności cieplnej oraz przewodnictwa cieplnego wybranych tlenków metali. Jak wynika z rysunku 2, największym ciepłem właściwym i dużym przewodnictwem cieplnym w zakresie do temperatury 2000°C charakteryzuje się tlenek BeO. Ciepło właściwe tlenków należących do drugiej i trzeciej grupy zwiększa się do temperatury około 500°C i następnie się ustala. Natomiast przewodnictwo cieplne tlenków należących do grup dziesiątej i jedenastej zmniejsza się wraz z podwyższeniem temperatury do około 1100°C, po czym przyjmuje stałą wartość. Szczególnie małe przewodnictwo cieplne, zwiększające się nieco wraz z podwyższeniem temperatury, ma grupa 12, obejmująca HfO_2 i ZrO_2.

Przydatna na bariery cieplne jest ceramika tlenkowa charakteryzująca się wysoką temperaturą topnienia, małym przewodnictwem cieplnym, rozszerzalnością cieplną zbliżoną do rozszerzalności podłoża metalowego, małą gęstością oraz stabilnością strukturalną w zakresie temperatury eksploatacji. Niekorzystną cechą ceramiki tlenkowej oprócz znacznie mniejszej rozszerzalności cieplnej w porównaniu ze stopami żarowytrzymałymi jest jej polimorfizm. Zmiana objętości właściwej towarzysząca przemianom alotropowym jest przyczyną tworzenia się naprężeń na granicy rozdziału powłoka ceramiczna – podłoże metaliczne. Brak możliwości relaksacji tych naprężeń w powłoce ceramicznej o wiązaniu jonowym lub kowalencyjnym powoduje zrywanie więzi na granicy rozdziału oraz ich pękanie i odpryskiwanie od podłoża podczas nagrzewania i chłodzenia elementów urządzeń, np. podczas ich włączania i doprowadzania do temperatury eksploatacji lub wyłączania.

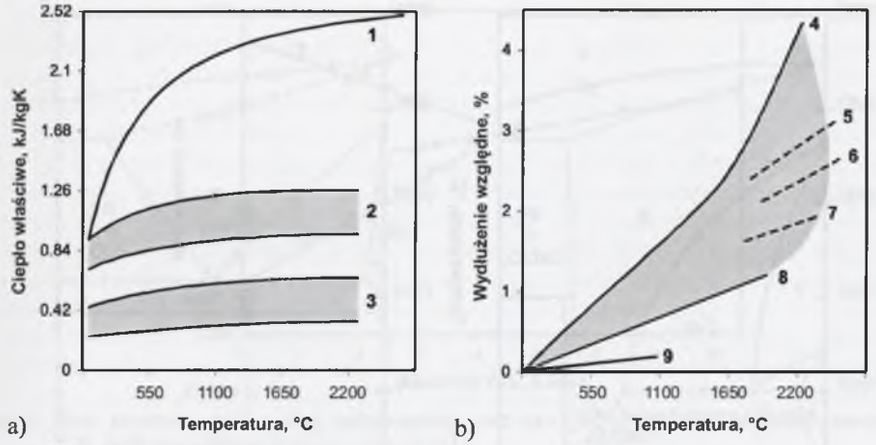


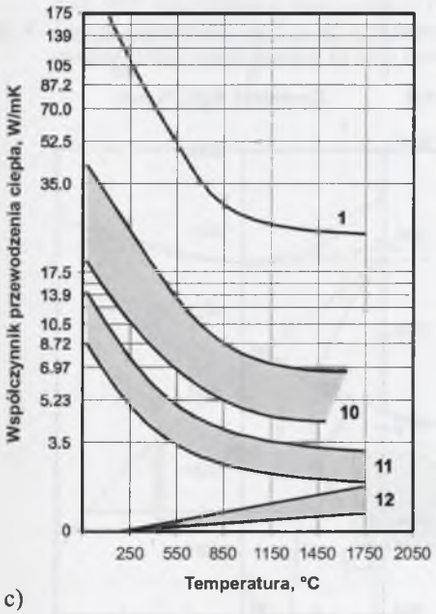
Rys. 1. Temperatura topnienia (a) i gęstość teoretyczna tlenków (b) [33]
Fig. 1. Melting point (a) and theoretical density of oxides (b) [33]

Spośród wielu gatunków ceramiki tlenkowej największe znaczenie techniczne ma ZrO_2 (rys.1) o temperaturze topnienia ponad 2800°C i gęstości teoretycznej $(5,5–6,1)\cdot10^3$ kg•m^{-3} [34]. Tlenek ten wykazuje polimorfizm i w zakresie do temperatury 1200°C występuje jako odmiana alotropowa o sieci jednoskośnej, w zakresie od 1200°C do 2400°C – jako odmiana o sieci tetragonalnej przestrzennie centrowanej, a w zakresie od 2400°C do temperatury topnienia 2850°C – jako odmiana o sieci regularnej złożonej. Zakresy temperaturowej stabilności poszczególnych odmian alotropowych tej ceramiki zmieniają się pod wpływem wprowadzenia innych tlenków, tworzących z ZrO_2 roztwory stałe lub bardziej złożone układy równowagi fazowej (rys.3).

Szczególnie korzystny wpływ na zwiększenie stabilności temperaturowej fazy o sieci regularnej ma wprowadzenie do ZrO_2 tlenku Y_2O_3. Jak wynika z rysunku 3c, zawartość około 8% mol. Y_2O_3 powoduje, że faza o sieci regularnej jest stabilna od temperatury solidus do temperatury przemiany eutektoidalnej, bliskiej 520°C. Zachodząca podczas chłodzenia stopów ZrO_2 – Y_2O_3 przemiana fazy tetragonalnej T w jednoskośną M jest typu martenzytycznego z zachowaniem określonej orientacji krystalograficznej między ich sieciami [36,37], a w szczególności:

$$\left.\begin{array}{l}(100)_T \parallel (110)_M \\ [001]_T \parallel [001]_M\end{array}\right\} \quad (1)$$

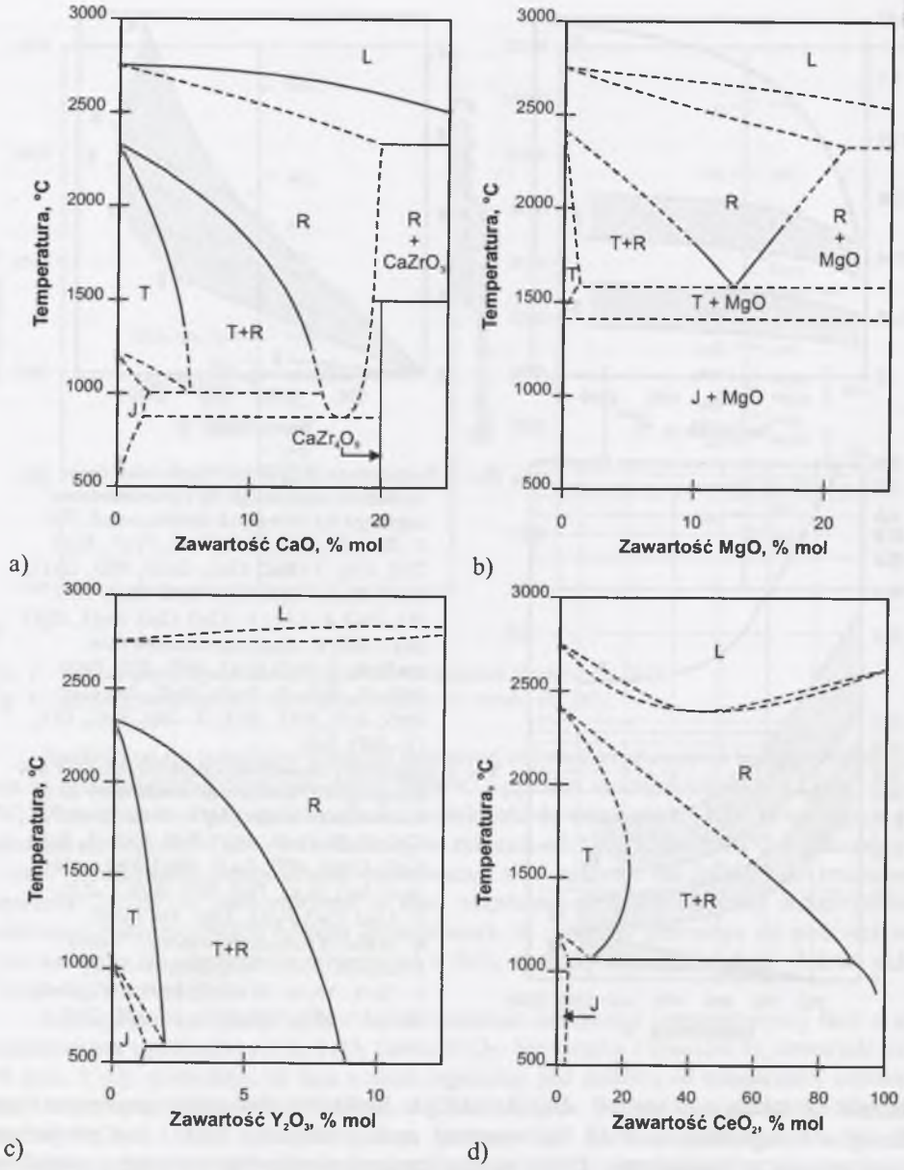




Rys. 2. Temperaturowa zależność ciepła właściwego (a), wydłużenia względnego (b) i przewodnictwa cieplnego (c) wybranych tlenków metali [34] 1 - BeO; 2 - Al_2O_3, CaO, Cr_2O_3, Fe_2O_3, MgO, Ti_2O_3, V_2O_3; 3 - BaO, CeO_2, Gd_2O_3, HfO_2, La_2O_3, MnO, Nb_2O_5, Nd_2O_3, Sn_2O, SnO, Ta_2O_5, ThO_2, VO_2, ZnO; 4 - UO_2; 5 - CaO, CoO, Fe_2O_3, MgO, MnO, NiO; 6 - tlenki pierwiastków ziem rzadkich; 7 - BeO, Cr_2O_3, HfO_2, TiO_2, ThO_2, ZrO_2; 8 - Al_2O_3; 9 - Ta_2O_5, Nb_2O_5; 10 - CaO, MgO, Al_2O_3, SnO_2, ZnO; 11 - TiO_2, CeO_2, UO_2; 12 - HfO, ZrO_2

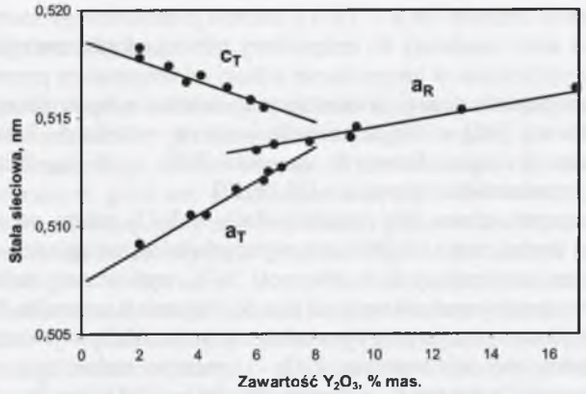
Rys. 2. Temperature dependence of specific heat (a), unit elongation (b) and thermal conductivity (c) of selected metal oxides [34] 1 - BeO; 2 - Al_2O_3, CaO, Cr_2O_3, Fe_2O_3, MgO, Ti_2O_3, V_2O_3; 3 - BaO, CeO_2, Gd_2O_3, HfO_2, La_2O_3, MnO, Nb_2O_5, Nd_2O_3, Sn_2O, SnO, Ta_2O_5, ThO_2, VO_2, ZnO; 4 - UO_2; 5 - CaO, CoO, Fe_2O_3, MgO, MnO, NiO; 6 - oxides of rare-earth elements; 7 - BeO, Cr_2O_3, HfO_2, TiO_2, ThO_2, ZrO_2; 8 - Al_2O_3; 9 - Ta_2O_5, Nb_2O_5; 10 - CaO, MgO, Al_2O_3, SnO_2, ZnO; 11 - TiO_2, CeO_2, UO_2; 12 - HfO, ZrO_2

Przemianie tej towarzyszy zmiana objętości ZrO_2 o około 9%. Natomiast przemiana fazy regularnej w tetragonalną zachodzi bez wyraźnej zmiany objętości ZrO_2 i jest przejściem drugiego rodzaju w temperaturze Curie między stanami paraferrosprężystymi z udziałem dyfuzji. Zależnie od zawartości tlenku Y_2O_3 oraz szybkości chłodzenia faza tetragonalna może mieć morfologię bliźniaczą, daszkową, soczewkową, dwuwypukłą, domenową lub tweedową [38,39]. Decyduje o tym stosunek parametrów *c/a* sieci tetragonalnej [40,41], który zmniejsza się od wartości 1,0226 dla czystego ZrO_2 do 1,002 przy około 8% mas.Y_2O_3 (rys.4). Ta różnorodność morfologii jest wynikiem metastabilności struktury obu faz w pobliżu temperatury Curie, pozwalającej na pewną relaksację naprężeń w wyniku dyfuzyjnego przemieszczania się na niewielkie odległości jonów Zr^{4+} względem jonów O^{2-}.



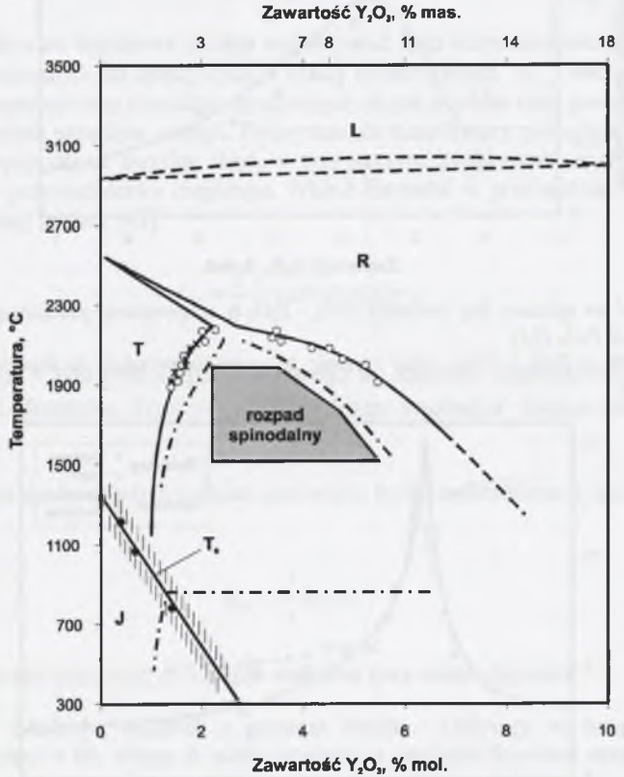
Rys. 3. Układy równowagi fazowej ceramiki tlenkowej na osnowie ZrO_2 [35]: a – ZrO_2 – CaO, b – ZrO_2 – MgO, c – ZrO_2 – Y_2O_3, d – ZrO_2 – CeO_2. J,T,R – roztwory stałe odpowiednio o strukturze sieci, jednoskośnej, tetragonalnej i regularnej, L – roztwór ciekły

Fig. 3. Phase equilibrium systems of oxide ceramic on ZrO_2 base [35]: a – ZrO_2 – CaO, b – ZrO_2 – MgO, c – ZrO_2 – Y_2O_3, d – ZrO_2 – CeO_2. J,T,R – solid solutions accordingly monoclinic, tetragonal and cubic structures of lattices, L – liquid state



Rys. 4. Stałe sieciowe a_T i c_T fazy tetragonalnej oraz a_R – fazy regularnej w funkcji zawartości Y_2O_3 [40], uzupełnione o dane z pozycji [41]

Fig. 4. Lattice parameters a_T i c_T of tetragonal phase a_R – of cubic phase in the function of Y_2O_3 contents [40], complemented by data from [41]

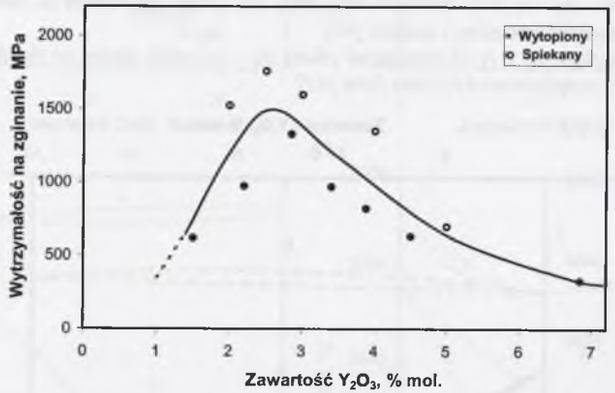


Rys. 5. Metastabilny układ fazowy ceramiki ZrO_2 – Y_2O_3 z zaznaczonymi zakresami przemian fazowych[40]: T_s - temperatura początku przemiany matrenzytycznej fazy tetragonalnej T w fazę jednoskośną J

Fig. 5. Metastable phase diagram for the zirconia – yttria system with marked range of phase change[40]: T_s – temperature of martensite transformation point of tetragonal phase T into monoclinic phase J

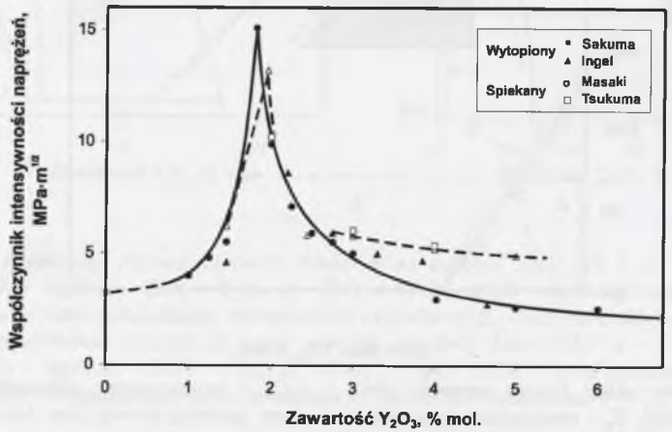
Szybkie chłodzenie ceramiki $ZrO_2 - Y_2O_3$ z zakresu jednofazowego może spowodować przechłodzenie fazy o sieci regularnej do temperatury niższej od równowagowej. Wówczas podczas następnego wygrzewania w temperaturze niższej od temperatury przemiany zachodzi rozpad spinodalny fazy przechłodzonej, prowadzący do tworzenia się struktury modulowanej tweedowej lub domenowej [42] – obszar zakreskowany na rysunku 5. Szczegółowe dane dotyczące mechanizmu przemian fazowych ceramiki $ZrO_2 - Y_2O_3$, łącznie z analizą termodynamiczną, są przedstawione w pracach [35,38,40].

Własności wytrzymałościowe litej ceramiki $ZrO_2 - Y_2O_3$ zależą od stężenia tlenku Y_2O_3 oraz procesu jej wytwarzania. Największą wytrzymałością na zginanie charakteryzuje się materiał ceramiczny zawierający 2 ÷ 3% mol. Y_2O_3 wytworzony metodą spiekania, a nieco mniejszą – wytworzony metodą topienia (rys.6). Natomiast ceramika ZrO_2 + 7% mol. Y_2O_3 ma wytrzymałość na zginanie porównywalną z czystym ZrO_2 wytworzonym tą samą metodą. Podobną zależność od stężenia Y_2O_3 i rodzaju technologii ma krytyczny współczynnik intensywności naprężeń K_{Ic} ceramiki litej $ZrO_2 - Y_2O_3$ (rys.7).



Rys. 6. Wytrzymałość na zginanie litej ceramiki ZrO_2 - Y_2O_3 w temperaturze pokojowej w zależności od zawartości Y_2O_3 [35]

Fig. 6. Bend strength of ZrO_2 - Y_2O_3 solid ceramic at room temperature in dependence of Y_2O_3 contents [35]



Rys. 7. Wpływ zawartości Y_2O_3 na wartość krytycznego współczynnika intensywności naprężeń ceramiki $ZrO_2 - Y_2O_3$ w temperaturze pokojowej [35]

Fig. 7. Influence of Y_2O_3 contents on critical stress intensity factor of $ZrO_2 - Y_2O_3$ ceramics at room temperature [35]

2.2. Przewodnictwo cieplne

Przewodnictwo cieplne substancji w stanie stałym jest wynikiem działania trzech podstawowych mechanizmów przekazywania energii cieplnej w obecności gradientu temperatury, tj. fononowego, elektronowego i kwantowego. Ceramika tlenkowa jest izolatorem elektrycznym, gdyż ma praktycznie wszystkie elektrony związane na atomach molekuł. Jedynie w wysokiej temperaturze, bliskiej temperatury topnienia, w tworzywach ceramicznych może zachodzić dyfuzja jonowa. Wnosi ona jednak ograniczony wkład w przewodnictwo cieplne. Wskazuje to, że przewodnictwo cieplne materiałów ceramicznych jest wynikiem przekazywanej energii podczas kolejnych zderzeń drgających nieharmonicznie jonów lub molekuł w węzłach sieci przestrzennej, tj. za pośrednictwem fal sprężystych – fononów, oraz emisji kwantów energii – fotonów, towarzyszącej przeskokom elektronów wzbudzonych do wyższych stanów energetycznych w chmurach elektronowych atomów. Stąd przewodnictwo cieplne omawianej ceramiki tlenkowej można wyrazić jako sumę przewodnictwa fononowego K_{pf} i fotonowego K_r:

$$K = K_{pf} + K_r \tag{2}$$

Przewodnictwo fononowe można rozpatrywać jako rozprzestrzenianie się w krysztale zespołu harmonicznych fal sprężystych o różnej częstotliwości ω_i i energii $h \bullet \omega_i$ (h – stała Plancka). Nieharmoniczny charakter sprzężonych drgań węzłów sieci powoduje rozpraszanie fononów i utrudnia przepływ energii. Podwyższenie temperatury powoduje wzrost amplitudy nieharmonicznych drgań węzłów sieci, a tym samym zwiększenie rozpraszania fononów i zmniejszenie przewodnictwa cieplnego. Wkład fononów w przewodnictwo cieplne można zapisać w ogólnej postaci [43]:

$$K_{pf} = \frac{1}{3}\int c'(\omega) v l(\omega) d\omega \ , \tag{3}$$

gdzie: $c'(\omega)d\omega$ – składowa ciepła właściwego w zakresie częstotliwości ω, $\omega + d\omega$, v – prędkość fononów, $l(\omega)$ – średnia droga swobodna fononu między kolejnymi zderzeniami.

Zależność (3) w modelu Debye'a drgań sieci może być przedstawiona w uproszczonej postaci [43]:

$$K_{pf} \cong \frac{1}{3}\rho c_v v l \ , \tag{4}$$

gdzie: ρ – gęstość materiału, c_v – ciepło właściwe przy stałej objętości.

Ciepło właściwe, zgodnie z prawem Petita – Dulonga, w temperaturze bliskiej temperatury Debye'a Θ_D zdąża do stałej wartości, a prędkość fononów osiąga wartość bliską prędkości dźwięku. Natomiast swobodna droga fononu jest ograniczona przez trzy procesy fononowe, wynikające z regularnej nieharmoniczności sił międzyatomowych kryształu i zmienia się w funkcji T^{-1}. Stąd również K_{pf} jest proporcjonalne do T^{-1}. Według Slacka [44], przewodnictwo fononowe kryształów niemetalicznych w temperaturze wyższej od Θ_D opisuje zależność:

$$K_{pf} \cong B\langle M\rangle \delta \cdot \Theta_D^3 \left(TN_f^{2/3}\gamma^2\right)^{-1}, \quad (5)$$

gdzie: B – stała, $\langle M\rangle$ – średnia masa atomowa kryształu, δ^3 – średnia objętość zajmowana przez atom, N_f – stężenie fononów, γ – stała Grüneisena.

Należy zaznaczyć, że materiały ceramiczne niekoniecznie są złymi przewodnikami ciepła, gdyż np. Al_2O_3 (szafir) i SiO_2 (kwarc) mają w dostatecznie niskiej temperaturze większe przewodnictwo cieplne niż np. Cu [45]. Takie zestawienie własności: izolator elektryczny i dobry przewodnik ciepła – czyni te materiały niezwykle przydatne do prowadzenia badań w fizyce niskich temperatur.

Składowa fotonowa przewodnictwa cieplnego, związana z promieniowaniem w modelu ciała nieskończonego, jest opisana zależnością [41]:

$$K_r = \left(\frac{1}{3}\right)\left(16\sigma T^3 \frac{n^3}{c}\right)\left(\frac{c}{n}\right)l, \quad (6)$$

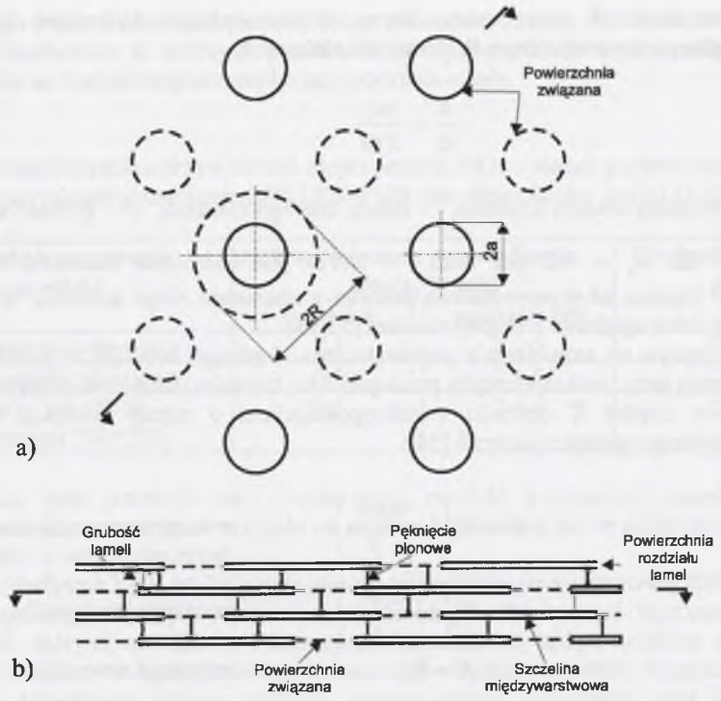
gdzie: $16\sigma T^3 n^3/c$ – ciepło właściwe związane z energią promieniowania, c/n – prędkość fotonu, (c – prędkość fazowa fali, n – współczynnik załamania ośrodka) [46], σ – stała Stefana ($5{,}67 \cdot 10^{-8}$ $Wm^{-2}K^{-1}$), $l = 1/\alpha_a$ – średnia droga swobodna fotonu α_a – współczynnik absorpcji.

Analiza zależności (5) i (6) wykazuje, że w zakresie temperatury do Θ_D największy wpływ na przewodnictwo cieplne materiałów ceramicznych ma składowa fononowa, proporcjonalna do Θ_D^3. Natomiast w wysokiej temperaturze $T >> \Theta_D$ dominujące oddziaływanie na transport ciepła w ceramice przejmuje składowa fotonowa, proporcjonalna do T^3.

Zależności (4) i (6) są użyteczne do obliczenia teoretycznego przewodnictwa cieplnego monokrystalicznych materiałów ceramicznych. Natomiast przewodnictwo cieplne litej ceramiki polikrystalicznej, a zwłaszcza powłok, zależy istotnie od techniki ich wytwarzania i sposobu nanoszenia na podłoże. Potwierdzono to w pracach [47–49], wykazując, że przy tym samym składzie chemicznymi i fazowym przewodnictwo cieplne pokryć ceramicznych nanoszonych metodą EB–PVD jest różne od przewodnictwa cieplnego powłok wytworzonych metodą APS. Przewodnictwo cieplne powłok naniesionych pierwszą z tych metod wynosi 1,8–2,0 W/mK, a drugą 1,0–1,2 W/mK. Ta różnica jest wynikiem obecności różnorodnych defektów powłok wytworzonych obu metodami. Powłoki ceramiczne uzyskane techniką APS mają budowę warstwową i związaną z nią siatkę mikropęknięć, a wytworzone metodą EB–PVD strukturę kolumnową, gdzie pomiędzy kolumnami mogą znajdować się drobne pory.

Wady powłok nanoszonych natryskiem plazmowym, zależnie od ich rozmiaru, można podzielić na trzy grupy:

- pory duże o nieregularnym kształcie i rozmiarze od kilku do 10 μm, rozmieszczone w całej objętości powłoki tworzą się w wyniku niedostatecznego wypełnienia objętości przez częściowo stopione cząstki ceramiki powstającego pokrycia; ich objętość maleje w miarę doskonalenia oprzyrządowania i technologii natrysku,
- mikropęknięcia prostopadłe do powierzchni powłoki, o szerokości dziesiątych części μm i długości porównywalnej z grubością warstwy, powstają między powierzchniami bocznymi spłaszczonych wskutek uderzenia o powierzchnię elementu kropel ceramiki; bardziej lub mniej zwilżone krople układają się obok siebie w postaci lamel (rys.8),
- szczeliny międzywarstwowe typu – „gaps" o porównywalnych rozmiarach w dwóch kierunkach, rzędu kilku dziesiątych części μm, powstają pomiędzy kolejnymi warstwami.



Rys. 8. Model budowy powłoki ceramicznej wytworzonej natryskiem plazmowym [50]: a – obraz w płaszczyźnie równoległej do natryskiwanej powłoki, b – obraz w płaszczyźnie prostopadłej do powierzchni warstwy

Fig. 8. Model of structure of plasma sprayed ceramic coatings [50]: a – view of the plane parallel to sprayed coatings, b – view perpendicular to layer surface

Dla takiego modelu budowy powłoki ceramicznej zależność przewodnictwa cieplnego materiału litego K_o i przewodnictwa cieplnego powłoki K_p opisuje równanie [50]:

$$\frac{K_0}{K_p} = \frac{2\alpha_s \delta}{\pi a}\left(1 + \frac{2\alpha_s \delta}{a\pi}\right)^{-1}, \quad (7)$$

gdzie: δ – średnia grubość lameli, α_s – stopień związania między warstwami, a – promień związanego obszaru.

Równanie (7) stanowi podstawę do określenia przewodnictwa cieplnego powłok ceramicznych w niskiej temperaturze.

Bardziej uniwersalny opis przewodnictwa cieplnego powłok naniesionych plazmowo, uwzględniający morfologię defektów (pory, sieć mikropęknięć), zaproponowano w pracy [51]. W modelu tym przyjęto obszary dobrego i złego kontaktu pomiędzy warstwami, opisane przez ich opór cieplny R. Za obszary złego kontaktu uważa się pory „płaskie", w których w niskiej temperaturze główną rolę odgrywa składowa fononowa przewodnictwa cieplnego. Natomiast za niewielki wzrost przewodnictwa w wysokiej temperaturze odpowiedzialna jest składowa fotonowa. Obszary dobrego kontaktu to materiał

lity bez uszkodzeń. W tym modelu iloraz oporu cieplnego naniesionej powłoki R do oporu cieplnego materiału litego R_o dany jest zależnością:

$$\frac{R}{R_0} = \frac{\pi a_k}{2 f \delta}, \tag{8}$$

gdzie: a_k – promień obszaru kontaktu, f – obszar dobrego kontaktu, δ – grubość warstwy.

Przykładowo dla a_k = 0,2 μm oraz f = 0,5 δ przewodnictwo materiału litego jest czterokrotnie większe od przewodnictwa powłoki z obszarami złego kontaktu. Wynik tych obliczeń daje dobrą zgodność z eksperymentem [52,53].

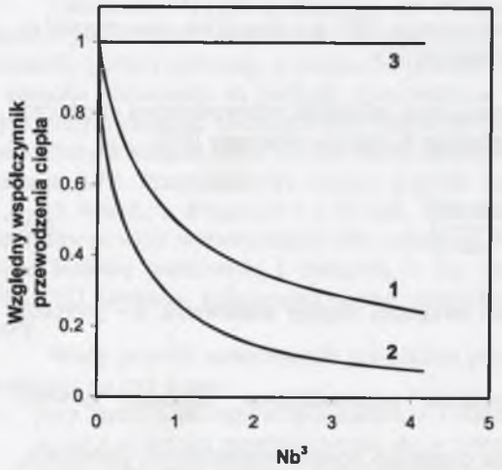
Istotny wpływ na zmniejszenie przewodnictwa cieplnego ceramiki w porównaniu do stanu litego mają pory i mikropęknięcia prostopadłe do kierunku strumienia cieplnego (rys.9). Przewodnictwo cieplne K ceramiki z mikropęknięciami o różnej orientacji względem strumienia cieplnego opisuje zależność [54]:

$$K = K_o\left(1+\frac{8Nb^3}{9}\right)^{-1} \quad \text{– orientacja przypadkowa,} \tag{9}$$

$$K = K_o\left(1+\frac{8Nb^3}{3}\right)^{-1} \quad \text{– orientacja prostopadła,} \tag{10}$$

$$K = K_o \quad \text{– orientacja równoległa,} \tag{11}$$

gdzie: N – liczba pęknięć przypadających na jednostkę objętości, b – promień zaokrąglenia wierzchołka pęknięcia.



Rys. 9. Wpływ mikropęknięć na względny współczynnik przewodzenia ciepła powłoki dla różnych orientacji mikropęknięć względem kierunku strumienia cieplnego [54]: N – liczba pęknięć przypadających na jednostkę objętości, b – promień zaokrąglenia wierzchołka pęknięcia; 1 – pęknięcia o orientacji przypadkowej, 2 – pęknięcia o orientacji normalnej, 3 – pęknięcia o orientacji równoległej

Fig. 9. Influence of microcracks on thermal conductivity of coatings for various microcracks orientations to the direction of heat flow [54]: N – the number of cracks per volume unit, b – radius of roundness of vertex crack; 1 – cracks with random orientation, 2 – cracks with normal orientation, 3 – cracks with parallel orientation

Oprócz analizowanych defektów na zmniejszenie przewodnictwa cieplnego powłok nanoszonych metodą natrysku plazmowego, w porównaniu do materiałów litych, mają wpływ granice ziarn i rozdziału faz, na których następuje także rozpraszanie fononów. W przypadku powłok o grubości 100 μm i więcej efekt ten jest niewielki, gdyż średnica ziarna wynosi od

0,1 do 1 μm i jest większa od średniej drogi swobodnej fononu, która ma długość około 0,5 nm. Przykładowo w tablicy 1 przedstawiono wpływ metody wytwarzania i grubości powłok ZrO_2 na wartość współczynnika przewodzenia ciepła.

Tablica 1

Wartości współczynnika przewodzenia ciepła powłok ZrO_2 o różnej grubości naniesionych natryskiem plazmowym APS i EB–PVD oraz litego tlenku ZrO_2 [53,55]

Metoda wytwarzania powłoki	Współczynnik przewodzenia ciepła, W/mK		Grubość powłoki, μm
	powłoka	materiał lity	
ZrO_2 natrysk plazmowy	2,3	2 ÷ 5	92,0
ZrO_2 natrysk plazmowy	0,7	2 ÷ 5	23,0
ZrO_2 EB–PVD wyżarzanie 730°C/1h	0,8	2 ÷ 5	25,0

Bardzo małe przewodnictwo cieplne mają powłoki o strukturze nanokrystalicznej [56–58]. Jednak te materiały ze względu na złożoną technologię nie są dotąd stosowane jako powłoki TBC w skali technicznej.

Wprowadzenie Y_2O_3 do ZrO_2 polepsza nie tylko zakres temperaturowej stabilności fazy o sieci regularnej, lecz prowadzi również do powstania w sieci kryształu defektów punktowych, którymi są wakansy i kationy podstawieniowe, będące centrami rozproszenia fononów. Powoduje to zmniejszenie przewodnictwa cieplnego powłoki względem czystego ZrO_2 [59]. Utworzenie jednego wakansu zapewniającego neutralność sieci jonowej jest skutkiem zastąpienia dwóch jonów cyrkonu (czterowartościowego) przez dwa jony itru (trójwartościowego) [60], przy czym:

$$Y_2O_3 \rightarrow 2Y'_{Zr} + V_o^{\infty} + 3O_o^x, \tag{12}$$

gdzie: Y'_{Zr} – jon itru w miejscu jonu cyrkonu (ujemnie naładowany), V_o^{∞} – wakans tlenowy, O_o^x – jon tlenu znajdujący się w pozycji atomu tlenu.

Innym źródłem rozpraszania fononów są centra zawierające jony substytucyjne i związane z nimi defekty punktowe. Ilościowe ich występowanie zależy od dwóch czynników: 1 – wartości ilorazu $\Delta M / \overline{M}$, (ΔM – różnica między masą atomową pierwiastka rozpuszczonego i rozpuszczalnika, $\overline{M}$ – średnia masa atomowa) oraz 2 – względnej różnicy objętości jonów rozpuszczonych i rozpuszczalnika. W przypadku ZrO_2 + x% Y_2O_3 efekt ten nie jest duży, gdyż masa atomowa Zr jest równa 91,22, a promień jonowy wynosi r = 0,080 nm, natomiast masa atomowa Y wynosi 88,90, a promień jonowy r jest równy 0,093 nm.

Przytoczone dane wskazują, że przewodnictwo cieplne powłok ceramicznych zależy od składu chemicznego oraz techniki ich nanoszenia, decydującej o rodzaju i stężeniu defektów sieciowych. Oznacza to, że powłoki tej samej substancji nanoszone różnymi metodami mają zwykle różne współczynniki przewodzenia ciepła. Najczęściej przewodnictwo cieplne powłok ceramicznych wyznacza się metodami polegającymi na pomiarze gęstości, dyfuzyjności, i ciepła właściwego oraz oporu cieplnego w stanie ustalonego lub nieustalonego przepływu ciepła [61,62].

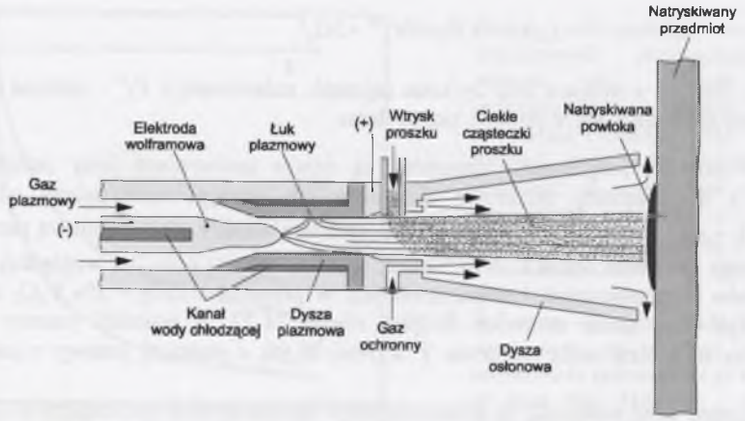
2.3. Metody nanoszenia powłok ceramicznych

Najczęściej stosowane do wytwarzania powłok ceramicznych odpornych na ścieranie, erozję i korozję są metody natrysku plazmowego przy ciśnieniu atmosferycznym APS, ciśnieniu obniżonym LPPS oraz fizycznego osadzania z fazy gazowej EB–PVD. Zwłaszcza pierwsza z tych metod pozwala na wytwarzanie powłok jedno– i wielowarstwowych z różnorodnych materiałów na wyrobach metalowych o dowolnym kształcie i wymiarach [63].

2.3.1. Natrysk plazmowy przy ciśnieniu atmosferycznym (APS)

Metoda APS polega na topieniu lub nadtapianiu proszku materiału powłokowego w strumieniu plazmy i wyrzucaniu tych cząstek za pomocą gazu plazmowego na przygotowane podłoże. Duża energia kinetyczna stopionych cząstek jest niezbędna dla zapewnienia dobrej przyczepności natryskiwanej powłoki do podłoża o odpowiedniej chropowatości powierzchni, uzyskanej przez obróbkę strumieniowo ścierną, trawienie lub obróbkę wiórową. Jako materiały powłokowe stosuje się czyste metale Al, Cu, Ni, Cr, Mo, W, Ta, stopy Ni–Cr, Co–Cr, Ni–Al, Pb–Zn, węgliki wolframu, tytanu, chromu i cyrkonu, tlenki Al_2O_3, ZrO_2, TiO_2, Y_2O_3 lub ich kompozycje, spieki metalowo ceramiczne np. Ni–MgO, Ni–Al_2O_3, Ni–ZrO_2 i inne, a także tworzywa polimerowe. Warunki natrysku plazmowego muszą być tak dobrane, aby nie następowało parowanie i dysocjacja nanoszonych materiałów powłokowych. Grubość nanoszonych powłok wynosi 50 – 1000 μm.

Łuk plazmowy o wysokiej temperaturze jest zajarzony między nietopliwą elektrodą wolframową (katodą) a miedzianą elektrodą przednią – anodą, spełniającą jednocześnie funkcję dyszy wylotowej dla strumienia plazmy i wyrzucanych cząstek (rys.10).



Rys. 10. Schemat procesu natryskiwania warstwy powierzchniowej palnikiem plazmowym w atmosferze powietrza [83]
Fig. 10. Schematic diagram of surface plasma spraying process in air curtain [83]

Palnik plazmowy jest intensywnie chłodzony wodą w celu niedopuszczenia do stopienia elektrod. Chłodzone ścianki dyszy obniżają temperaturę gazów zewnętrznych stref strumienia plazmy, co powoduje zmniejszenie stopnia ich jonizacji i przewodności elektrycznej. Jest to przyczyną koncentracji prądu w łuku w środkowej części strumienia plazmy o wyższej

temperaturze i zawężenia obszaru magnetycznego „pinch effect", w którym są indukowane siły elektrodynamiczne normalne do toru prądu w łuku. Te siły współdziałające z gazami plazmowymi o dużym ciśnieniu powodują wyrzucanie z dyszy palnika plazmy cząsteczki o temperaturze do 15 000°C z prędkością 100 do 400 m/s.

W palnikach do natrysku plazmowego stosowane są gazy potrzebne do wytworzenia plazmy, stabilizacji jarzenia łuku wewnątrz palnika oraz przenoszenia i wyrzucania materiału powłokowego, który może być podawany w postaci proszku lub drutu. W zależności od rodzaju gazu stabilizującego można uzyskać różną temperaturę strumienia plazmy. Na przykład dla palnika argonowego temperatura plazmy wynosi od 1000 do 2000 K, a dla azotowego 6000 do 8000 K. Używane mieszanki Ar–N_2 pozwalają na regulowanie temperatury plazmy. W celu otrzymania plazmy o temperaturze do 3000 K stosuje się także mieszaniny Ar–H_2–He lub Ar–H_2.

Stopione cząstki natryskiwanego materiału, wyrzucane przez plazmę z prędkością 200 do 400 m/s, podczas zderzenia z podłożem odkształcają się i zakotwiczają w nierównościach powierzchni, a padając jedna na drugą tworzą zwartą powłokę. W celu polepszenia więzi powłoki z podłożem oraz zmniejszenia naprężeń na granicy rozdziału, spowodowanych różną rozszerzalnością cieplną podłoża metalowego i warstwy ceramicznej, na podłoże nanosi się wstępnie warstwę o pośredniej wartości współczynnika rozszerzalności cieplnej, a dopiero na nią powłokę ceramiczną.

Dysocjacja oraz jonizacja gazów spowalniających i chłodzących plazmę może spowodować utlenianie i naazotowanie proszków lub podłoża metalowego. Może to mieć wpływ na pogorszenie jakości nanoszonych powłok. Jeśli stężenie zanieczyszczeń w powłoce nie przekracza dopuszczalnego, np. podczas nanoszenia powłok typu MCrAlY (M–Ni,Co), lub gdy materiały natryskiwane są tlenkami aluminium lub cyrkonu, to otrzymane tą metodą powłoki mają dobrą jakość [64].

W pracy [65] dokonano optymalizacji warunków procesu natrysku plazmowego powłok materiałów proszkowych Al_2O_3, Al_2O_3 + 5% Ni, Al_2O_3 + 10% NiO, Al_2O_3 + 10% MoO_2 oraz Al_2O_3 + 6% TiO_2 na podwarstwę Ni – Cr za pomocą palnika plazmowego Plancer PN–120. Najlepszą jakość powłok uzyskano stosując parametry natrysku plazmowego zestawione w tablicy 2. W celu porównania w tablicy 3 zestawiono optymalne parametry procesu wytwarzania powłok Al_2O_3, Al_2O_3 + 5% Ni, ZrO_2 + 8% Y_2O_3 oraz międzywarstwy NiAl i NiCrAlY przy użyciu pistoletu natryskowego METCO 7MB [66–70].

Tablica 2

Warunki procesu natryskiwania powłok wykonanych palnikiem plazmowym Plancer PN–120 [65]

Moc palnika	40 kW
Natężenie przepływu Ar z 5% ÷ 10% dodatkiem H_2	3,0 m^3/h
Natężenie przepływu Ar–nośnika proszku powłokowego	0,45 m^3/h
Odległość między palnikiem a powierzchnią natryskiwaną	0,11 m
Ziarnistość proszku Ni–Cr stosowanego na podwarstwę	40/60 μm
Ziarnistość proszków stosowanych na powłokę	90/45 μm
Grubość powłoki	200 μm

Powłoki ceramiczne mogą być nakładane nie tylko za pomocą urządzeń wytwarzających plazmę, ale także metodą laserową – Laser Cladding [71,72] i mają wtedy strukturę dendrytyczną charakterystyczną dla procesów szybkiego krzepnięcia, dużą gęstość, bardzo małą porowatość i nie wykazują mikropęknięć. Te powłoki wytworzone najczęściej przy użyciu laserów CO_2 lub Nd – YAG, są stosowane jako pokrycia ochronne przed

utlenianiem i korozją wysokotemperaturową oraz zużyciem erozyjnym. Badania adhezji między nakładanymi laserowo powłokami ZrO_2 + 6% Y_2O_3 a podłożem metalowym wykazały [73,74], że jest ona mniejsza niż w przypadku powłok otrzymanych metodą APS.

Tablica 3

Warunki procesu natryskiwania powłok z różnych materiałów ceramicznych z użyciem palnika 7MB firmy Sultzer–Metco [66–70]

Warunki procesu natryskiwania	Rodzaj powłoki ceramicznej				
	Al_2O_3	Al_2O_3+5%Ni	ZrO_2+8%Y_2O_3	Ni–Al	NiCrAlY
Ciśnienie powietrza chłodzącego, Pa	$6{,}0\cdot10^5$	$6{,}0\cdot10^5$	$6{,}0\cdot10^5$	$6{,}0\cdot10^5$	$6{,}0\cdot10^5$
Natężenie przepływu Ar–gazu plazmowego, m^3/h	1,620	1,620	1,620	2,160	2,160
Natężenie przepływu H_2–gazu plazmowego, m^3/h	0,675	0,520	0,675	0,270	0,405
Natężenie przepływu Ar–nośnika proszku, m^3/h	1,080	1,080	1,080	1,000	1,000
Natężenie prądu, A	500	500	500	400	400
Napięcie łuku, V	75	80	80	65	65
Odległość dyszy od natryskiwanej powierzchni, m	0,08	0,08	0,07	0,12	0,120
Prędkość przesuwu palnika względem powierzchni natryskiwanej, m/h	120	180	120	180	180
Grubość pokrycia, μm	100	100	150	50	70
Temperatura substratów, °C	50	50	77	27	50
Wydatek proszku, kg/h	3,3	3,0	3,48	2,88	2,7

2.3.2. Natrysk plazmowy przy obniżonym ciśnieniu (LPPS)

Metoda LPPS pozwala na stosowanie różnorodnych materiałów i ścisłą kontrolę składu chemicznego powłok. Ponadto ważnymi cechami tej metody jest: możliwość wytworzenia cienkiej, zwartej i jednorodnej powłoki o małych naprężeniach własnych, dobrego połączenia powłoki z podłożem ze względu na dużą czystość powierzchni i wysoką temperaturę podłoża metalowego oraz duża szybkość nakładania warstwy i samooczyszczanie w trakcie procesu.

Strumień plazmy, dzięki obniżonemu ciśnieniu gazów do około $5\cdot10^3$ Pa (Ar, He lub Ar + He), jest jednorodny pod względem temperatury i ciśnienia, przez co natryskiwane cząstki mają jednakową temperaturę. Uzyskane tą metodą warstwy powierzchniowe są jednorodne, mają dużą gęstość i drobnoziarnistość. Duży wpływ na końcową jakość powłok ma stan przygotowania powierzchni i temperatura pokrywanych elementów. Do oczyszczenia powierzchni stosuje się obróbkę strumieniowo–ścierną i odtłuszczanie w parach rozpuszczalników. Cykl roboczy nanoszenia powłoki, np. na łopatkę turbiny o średniej

długości, trwa około 0,08 h. Ostateczne własności elementów uzyskuje się w wyniku obróbki cieplnej prowadzonej po procesie natryskiwania. Własności wybranych pokryć otrzymanych metodą LPPS podano w tablicy 4.

Metoda LPPS może być stosowana także do wytwarzania powłok z tlenków stabilizowanych, spełniających funkcję barier cieplnych. W tablicy 5 zestawiono parametry natrysku plazmowego wybranych materiałów proszkowych, a w tablicy 6 dokonano porównania możliwości wykorzystania metod APS oraz LPPS.

Tablica 4

Wybrane rodzaje powłok otrzymywane metodą LPPS [75]

Rodzaj powłoki	Własności powłoki
NiCrAlY	odporność na utlenianie stopów Ni do temp. 1160°C
CoCrAlYHf	pokrycia wierzchołków łopatek turbin odporne na ścieranie
CoCrAlY	pokrycia wierzchołków łopatek turbin odporne na ścieranie
ZrO_2–Y_2O_3	izolacja cieplna elementów komory spalania i łopatek turbin, pokrycia odporne na szoki cieplne
Al_2O_3	izolacja i odporność chemiczna
Al_2O_3+TiO_2	odporność na ścieranie i utlenianie

Tablica 5

Warunki procesu natrysku metodą LPPS [76]

Warunki procesu natrysku	Kaolin	W	Al_2O_3	ZrO_2 – Y_2O_3	CoCrAlY
Ziarnistość proszku, μm	0,55	23	54	45	45
Ciśnienie w komorze roboczej, Pa	5000	5000	5000	5000	5000
Natężenie przepływu Ar, m^3/h	8,22	8,22	8,22	8,22	8,22
Natężenie przepływu H_2, m^3/h	6,0	6,6	6,0	6,0	6,0
Natężenie prądu, A	1400	1400	1400	1400	1400
Moc łuku, kW	72,8	72,8	72,8	72,8	72,8
Wydatek proszku, kg/h	0,60	22,80	4,71	0,39	1,56
Odległość dyszy od natryskiwanej powierzchni, m	0,20	0,25	0,25	0,20	0,25

Tablica 6

Porównanie możliwości wykorzystania metod APS oraz LPPS [77]

Metoda natrysku	APS	LPPS
Temperatura, °C	12000	12000
Prędkość strumienia gazu, m/s	$2\cdot10^2 \div 4\cdot10^2$	$4\cdot10^2 \div 6\cdot10^2$
Przyczepność do podłoża, MPa	4 do > 70	> 70
Zawartość tlenków w powłoce metalicznej, %	0,1 ÷ 3,0	ppm
Porowatość, %	1 ÷ 8	<0,5
Wydatek proszku , kg/h	4 ÷ 9	4 ÷ 9
Przeciętna grubość powłoki, μm	100 ÷ 1000	100 ÷ 1000

Z danych zestawionych w tablicy 6 wynika, że powłoki otrzymane metodą LPPS mają bardzo małą porowatość i większą przyczepność do podłoża w porównaniu z powłokami

otrzymanymi metodą APS. W przypadku wytwarzania powłok ceramicznych nie zawierających tlenków, utlenienie powłoki otrzymanej metodą LPPS jest zdecydowanie mniejsze niż otrzymanych metodą APS. Jednak koszt wytwarzania powłok metodą LPPS jest dużo większy niż koszt powłok otrzymywanych metodą APS.

2.3.3. Powłoki wytwarzane metodą EB–PVD

Metoda EB–PVD polega na odparowaniu materiału powłoki za pomocą wiązki elektronowej, umieszczonego w postaci wlewka w przestrzeni reakcyjnej urządzenia w próżni rzędu $10^{-2} - 10^{-4}$ Pa. Alternatywnym rozwiązaniem może być odparowanie metalu w łuku elektrycznym współdziałającym ze zjonizowanym gazem reakcyjnym, wprowadzonym do komory urządzenia pod niewielkim ciśnieniem. Emitowane pary lub jony przyspieszane w polu potencjału przyłożonego między źródłem parowania a obrabianymi elementami osadzają się na ich powierzchniach i tworzą zwartą powłokę. Komora próżniowa wyposażona jest zwykle w dwa działa elektronowe i mechanizm przesuwu wlewków. Pokrywane elementy są podgrzewane do temperatury od 500 do 1100°C i obracają się podczas procesu, co zapewnia wytworzenie powłoki jednorodnej pod względem składu chemicznego i grubości [78]. Grubość pokryć wytwarzanych tą metodą wynosi zwykle 120 do 150 μm, przy czym strefa dyfuzyjna ma szerokość około 10 – 20 μm.

Ceramika tlenkowa podczas naparowywania może ulec częściowej redukcji i zubożeniu w tlen, co może mieć niekorzystny wpływ na jej własności. Szybkość narastania warstwy w tym procesie wynosi około 0,16 μm/s. Istotny wpływ na jakość powłoki ma temperatura podłoża, którą reguluje się za pomocą urządzenia grzewczego sterowanego niezależnie, umieszczonego nad materiałem powlekanym. Otrzymane pokrycia charakteryzują się dobrą przyczepnością do podłoża i żaroodpornością w atmosferach zawierających związki siarki oraz stabilnością strukturalną w wysokiej temperaturze. W tablicy 7 podano własności niektórych powłok ceramicznych i metalowych MCrAlY wytworzonych metodą EB–PVD.

Tablica 7

Wybrane własności powłok ceramicznych otrzymanych metodą EB–PVD [78]

Rodzaj powłoki	Własności powłoki
ZrO_2+22%MgO	izolacja cieplna powierzchni komór spalania
Al_2O_3+5%Ni	izolacja i odporność chemiczna
NiCrAlY	odporność stopów na osnowie Ni na utlenianie do temp.1160°C
NiCoCrAlY	odporność na utlenianie stopów na osnowie Ni do temp.1160°C
ZrO_2+7%Y_2O_3	izolacja cieplna elementów komory spalania i łopatek turbin – pokrycia odporne na szoki cieplne
ZrO_2+12%CeO_2	izolacja cieplna elementów komory spalania i łopatek turbin – pokrycia odporne na korozję wysokotemperaturową

Metody EB–PVD i LPPS uzupełniają się wzajemnie. W przypadku dużej liczby małych elementów stosuje się metodę EB–PVD, podczas gdy elementy o dużych wymiarach pokrywa się metodą LPPS. Różne są koszty obu procesów. Wyższe koszty nanoszenia powłok ceramicznych metodą osadzania z fazy gazowej z zastosowaniem wiązki elektronów rekompensuje wysoka ich jakość w porównaniu do powłok natryskiwanych plazmowo. Jednak ze względu na niewielki koszt urządzenia i wytwarzania powłok, metoda LPPS

stanowi konkurencję dla metody EB–PVD. Zalety oraz wady metody LPPS i metody EB–PVD podano w tablicy 8.

Tablica 8

Zalety i wady metody natryskiwania plazmowego i metody EB–PVD [79]

Własności powłoki	Natryskiwanie plazmowe	EB–PVD
Jakość powierzchni	dobra po dodatkowym polerowaniu	bardzo dobra
Porowatość zamknięta	mała, pory o małej średnicy	bardzo dobra
Grubość	grube powłoki	mała grubość i niekorzystna struktura na krawędziach elementów
Kontrola procesu nakładania powłoki	dobra; operowanie palnikiem może ograniczać pole widzenia	bardzo dobra kontrola procesu otrzymywania cienkich powłok

2.4. Laserowa obróbka powierzchniowa

Duża gęstość mocy wiązki laserowej powoduje, że techniki laserowe są często stosowane do konstytuowania warstwy wierzchniej elementów maszyn i urządzeń o pożądanych własnościach fizycznych i mechanicznych. Energia promieniowania laserowego padającego na powierzchnię obrabianego elementu zamienia się w ciepło i powoduje nagrzewanie warstwy powierzchniowej z szybkością przekraczającą nawet 10^6 Ks^{-1} – na początku impulsu grzania, a w stanie ustalonym – rzędu $2 \cdot 10^5$ Ks^{-1}. Rozkład powierzchniowy temperatury odpowiada w przybliżeniu rozkładowi gęstości mocy w przekroju poprzecznym wiązki laserowej w miejscu wystąpienia plamki. Prawidłowy dobór gęstości mocy wiązki i czasu ekspozycji lub prędkości przemieszczania się obrabianej powierzchni przedmiotu względem wiązki laserowej pozwala na sterowanie rozkładem temperatury w funkcji grubości warstwy powierzchniowej, zgodnie z zależnością [80]:

$$T(x,t) = \frac{(1-R_o)P_l\tau}{\rho c_w\sqrt{\pi}} \frac{\exp[-x^2/(4\kappa t)]}{\sqrt{4\kappa t}}, \qquad (13)$$

gdzie: $T(x,t)$ – rozkład temperatury w funkcji głębokości wnikania i czasu, R_o – współczynnik odbicia, P_l – gęstość mocy lasera, τ – czas trwania impulsu, ρ – gęstość materiału, c_w – ciepło właściwe, κ – współczynnik dyfuzyjności cieplnej związany z przewodnictwem cieplnym K i gęstością ρ materiału zależnością:

$$K = c_w \kappa \rho \qquad (14)$$

Zależność (13) pozwala na określenie warunków obróbki laserowej zapewniającej nagrzewanie warstwy powierzchniowej o pożądanej grubości do temperatury niezbędnej dla przebiegu dyfuzyjnych przemian fazowych materiału w stanie stałym, nadtopienia i wprowadzenia do warstwy składników stopowych, napawania lub platerowania innymi materiałami, a także nanoszenia powłok ochronnych.

Szczególne znaczenie w procesach obróbki powierzchniowej ma szybkość chłodzenia warstwy z temperatury procesu. W przypadku obróbki laserowej szybkość chłodzenia cienkiej warstwy powierzchniowej o małej pojemności cieplnej jest porównywalna, a nawet

większa od szybkości nagrzewania [81,82]. Przerwanie nagrzewania laserowego powoduje gwałtowne odprowadzenie ciepła z warstwy powierzchniowej w głąb elementu o dużej pojemności cieplnej oraz promieniowanie do otoczenia i przez strumień gazu chłodzącego. Regulacja szybkości chłodzenia umożliwia przebieg pożądanych przemian fazowych w warstwie powierzchniowej, np. typu martenzytycznego, zeszkliwienia, wytworzenia struktury nanokrystalicznej lub innych, kształtujących własności fizyczne i mechaniczne powierzchni elementów, w tym także odporności na korozję i zużycie w warunkach tarcia.

Do kształtowania struktury i własności warstwy wierzchniej wykorzystuje się trzy typy laserów o pracy ciągłej i impulsowej: CO_2 (*carbon dioxide*), Nd:YAG (*neodymium: yttrium–aluminum–garnet*), HPDL (*high–power diode laser*) [83,84]. Dane techniczne urządzeń laserowych stosowanych do obróbki powierzchniowej materiałów podano w tablicy 9.

Tablica 9

Podstawowe dane techniczne urządzeń laserowych stosowanych do obróbki powierzchniowej materiałów [85,86]

Typ lasera	Element czynny	Długość fali, μm	Moc wyjściowa wiązki laserowej	Struktury modów	Rozbieżność, mrad	Charakterystyka pracy lasera	Sprawność, %	Częstotliwość impulsu, Hz
Lasery średniej mocy	CO_2	10,6 9÷11	≤ 5 kW	T_{01} T_{00}	1÷10	ciągła, impulsowa czas impulsu 0,2 ms	5÷10	1÷1000
	Nd:YAG	1,064 0,946 1,338	≤ 2÷3 kW ≤ 20 W	T_{ij} T_{00}	0,6÷15	ciągła	1÷5	–
Lasery diodowe	Diody GaAs	0,808 0,949 0,989	≤ 2÷5 kW		174,4÷1569,9	ciągła	30÷50	–
Lasery dużej mocy	CO_2	10,6 9÷11	5÷50 kW	T_{01}, T_{00}	1÷10	ciągła	3÷9	–
Lasery stałe impulsowe	Nd:YAG	1,06	<500 J/imp 5 J/imp	T_{01} T_{00}	10	impulsowa czas impulsu 0,1÷20 ms	2÷3	200
		1,06	10÷100 J/imp	–	–	impulsowa czas impulsu 0,1÷1,0 μs. max moc imp. 10÷ 80 kW	2÷4	1÷200
	Nd: Glass	1,06	1÷100 J/imp	T_{01}	5÷10	impulsowa czas impulsu 1÷10 ms, moc max imp. ≤ 1000 MW		10

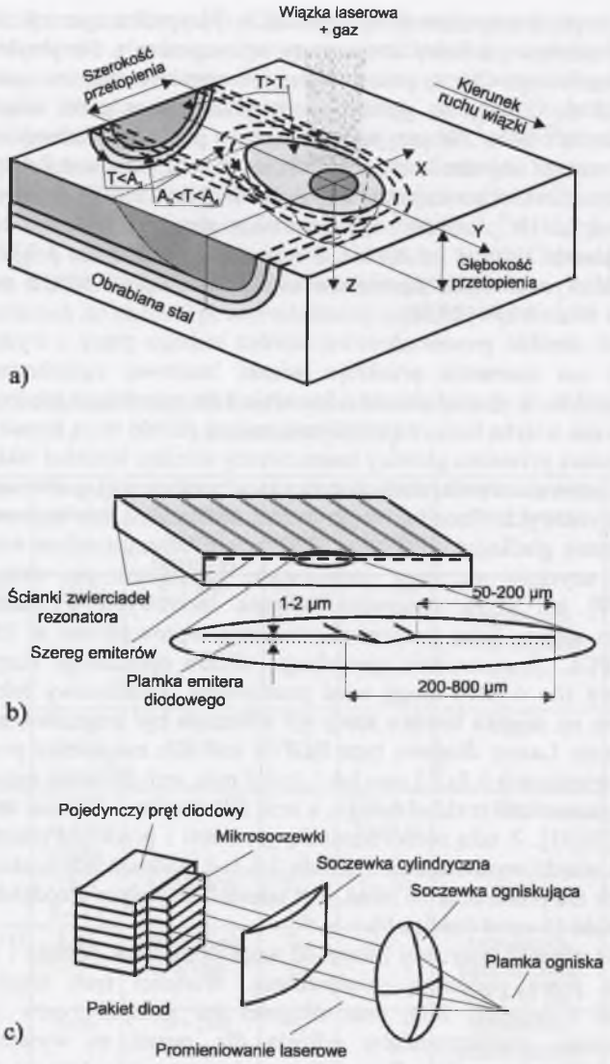
Rodzaj pracy lasera decyduje o szybkości doprowadzenia ciepła do obrabianego elementu. Lasery o pracy ciągłej w porównaniu z impulsowymi pozwalają na łagodniejsze nagrzewanie materiału i są stosowane do realizacji procesów wymagających mniejszej gęstości mocy oraz dłuższego czasu ekspozycji, np. nagrzewania warstwy powierzchniowej do założonej temperatury i ujednorodnienia jej składu chemicznego lub nadtapiania.

Natomiast lasery o pracy impulsowej są używane w przypadku operacji technologicznych mniej wrażliwych na duże gradienty temperatury, np. napawania. Na przykład, jeśli wiązka promieniowania laserowego CO_2 o pracy ciągłej jest zogniskowana na materiale w plamkę o średnicy od 1,5 do 5 mm, to gęstość mocy przenoszona przez wiązkę zawiera się w granicach 10^7 do 10^{12} W/m^2. W przypadku laserów o pracy impulsowej i średnicy plamki od 4,5 do 20 mm energia impulsu laserów molekularnych CO_2 dochodzi do 5 J (średnia moc do 5 kW) przy częstotliwości powtarzania impulsów od 2 do 2500 Hz i maksymalnym czasie trwania impulsu od $7{,}5 \cdot 10^{-5}$ do $2 \cdot 10^{-3}$ s. Natomiast w przypadku laserów Nd:YAG o pracy ciągłej średnica plamki wynosi od 0,1 do 1 mm, a moc od 2 do 3 kW, a pracujących w systemie impulsowym średnica plamki ma wielkość od 0,5÷1 mm, a maksymalna moc impulsu jest rzędu 10 do 8 kW [87,88].

W procesach obróbki powierzchniowej oprócz rodzaju pracy i wydatkowanej mocy istotne znaczenie ma geometria przekroju wiązki laserowej ogniskowanej zwykle na powierzchni przedmiotu w postaci plamki o kształcie koła, prostokąta lub kwadratu. Obszary materiału nagrzewane wiązką laserową o kołowej postaci plamki mają kształt wycinka czaszy (rys.11), która w miarę przesuwu głowicy lasera tworzy ścieżkę. Rozkład takich ścieżek jedna obok drugiej nie zapewnia wytworzenia warstwy powierzchniowej o równomiernej grubości i własnościach użytkowych. Ponadto w przypadku nadtapiania lub napawania laserowego następuje pogorszenie gładkości obrabianej powierzchni. Korzystniejsze własności warstwy powierzchniowej uzyskuje się przy częściowym nakładaniu się wzajemnym ścieżek (*overlapping*) [89] lub przez stosowanie wiązek laserowych o plamce prostokątnej układanych blisko siebie. Taką możliwość stwarzają wprowadzone w 1998 roku lasery diodowe typu HPDL. Zastosowanie specjalnego układu optycznego decyduje, że lasery HPDL dużej mocy (do 6 kW) mogą mieć prostokątny, kwadratowy lub kołowy kształt ogniska, przy czym np. wiązka lasera o mocy 4,9 kW może być zogniskowana do wymiarów plamki 15,0x4,0 mm. Lasery diodowe typu ROFIN serii DL mogą mieć prostokątny kształt ogniska wiązki o wymiarach 0,8x1,2 mm lub 1,5x6,0 mm, serii DS mają ognisko kwadratowe o boku 1,2 mm i gaussowski rozkład energii, a serii DF wiązka ma kształt kołowy o średnicy 0,6 lub 1,5 mm [90,91]. Z taką różnorodnością geometrii i przekroju plamki związana jest duża rozbieżność wiązki wynosząca od 0,17 do 1,6 rad, podczas gdy rozbieżność wiązki w laserach gazowych nie przekracza 10 mrad, a w laserach ze stałym ośrodkiem aktywnym np. Nd:YAG ma wartość 15 mrad (tablica 9).

Efektywność obróbki laserowej zależy od współczynników odbicia i absorpcji energii wiązki laserowej przez obrabianą powierzchnię. Wartości tych współczynników dla wybranych metali i ceramiki SiO_2 oraz długości fal różnych typów laserów zawiera tablica 10. Wartości współczynników odbicia dla metali są wyraźnie większe od współczynników odbicia ceramiki i dla metali w małym stopniu zależą od długości fali. Dla materiału ceramicznego wartości współczynników odbicia silnie zależą od długości fali wiązki laserowej, a głębokość jej wnikania jest duża, rzędu cm, a nawet m.

Efektywność obróbki laserowej zależy także od absorpcji energii wiązki laserowej przez obrabianą powierzchnię. W przypadku metali współczynnik absorpcji energii kwantów promieniowania dla laserów gazowych CO_2 o długości fali $\lambda = 10{,}6$ μm wynosi od 1 do 5%, dla laserów Nd:YAG, Nd:Glass i rubinowych o długości fali $\lambda = 1{,}06$ μm jest rzędu 2 do 30%, natomiast dla laserów diodowych o długości fali $\lambda = 0{,}940$ μm wynosi od 20 do 40%. W tym przypadku lasery Nd–YAG lub HPDL są lepszym narzędziem obróbki powierzchniowej metali niż lasery CO_2.



Rys. 11. Schemat obróbki powierzchniowej laserem o działaniu ciągłym (a) [81], emisja promieniowania laserowego z pojedynczego pręta diodowego (b) [91] oraz ogniskowanie promieniowania pakietu diod lasera diodowego dużej mocy (c) [91]

Fig. 11. Schematic diagram of continuous surface laser treatment (a) [81], laser radiation emission from a single diode (b) [91] and radiation focusing of diodes of high power diode laser (c) [91]

Przeprowadzono również badania absorpcji promieniowania laserowego materiałów ceramicznych Al_2O_3/SiO_2 z zastosowaniem lasera CO_2 o pracy ciągłej (λ = 10,6 µm) i mocy maksymalnej 1 kW oraz lasera HPDL (λ = 810 nm) o mocy 120 W, pracujących w systemie wielomodowym. Głębokość przetopu dla lasera CO_2 wynosi 345 µm, a dla lasera HPDL – 198 µm. Ceramika Al_2O_3/SiO_2 pochłaniała około 62% energii promieniowania fali lasera CO_2 i około 58% energii promieniowania fali lasera HDPL [93]. Wynika stąd, że absorpcja promieniowania obu typów laserów jest porównywalna.

Tablica 10

Parametry optyczne promieniowania laserowego o różnej długości fali stosowanego do obróbki powierzchniowej wybranych materiałów [92]

Materiał	Długość fali λ, µm	Współczynnik odbicia R_o	Głębokość wnikania L_w, µm
Al	9,54; CO_2	0,99	0,21
Al	0,83; diody GaAs	0,87	0,022
Ni	9,54; CO_2	0,98	0,14
Ni	1,03; Nd:YAG	0,72	0,046
W	10,0; CO_2	0,98	0,16
W	1,0; diody GaAs	0,58	0,068
SiO_2	**10,6; CO_2**	**0,20**	**40,0**
SiO_2	**1,06; Nd:YAG**	**0,04**	**$>10^6$**

Zagadnienie absorpcji energii wiązki promieniowania dotyczy głównie laserów o małej mocy. Dla laserów o dużej mocy absorpcja energii wiązki laserowej w ciągu setnych części sekundy wzrasta do około 90%. W tym czasie powierzchnia obrabianego materiału nagrzewa się nieco powyżej temperatury topnienia. Po przekroczeniu tej temperatury prawie cała energia promieniowania laserowego ulega pochłanianiu przez obrabiany materiał, który ulega stopieniu, a następnie odparowaniu. Wartości gęstości mocy wiązki promieniowania laserowego dla metali i stopów, po przekroczeniu których współczynnik absorpcji promieniowania wynosi około 90%, podano w pracy [94]. W przypadku stali węglowej, stopowej i wysokostopowej gęstość mocy wynosi $1,5 \cdot 10^5$ W/cm^2, dla aluminium i miedzi jest rzędu $1,5 \cdot 10^6$ W/cm^2, a dla wolframu około $1,5 \cdot 10^7$ W/cm^2.

Dynamiczny rozwój inżynierii materiałowej oraz urządzeń i technik laserowych umożliwił wprowadzenie w 1998 roku przemysłowych laserów diodowych dużej mocy, sięgającej do 6 kW. Najczęściej są one stosowane do lutowania, szkliwienia, znacznikowania, cięcia, spawania trudno spawalnych metali i stopów oraz tworzyw sztucznych, napawania, a także utwardzania powierzchniowego stopów metali [95]. Istnieją także nieliczne informacje dotyczące przetapiania bądź uszczelniania powierzchniowego ceramik lub kompozytów. Dotąd próby takie były prowadzone z różnym skutkiem przy zastosowaniu laserów CO_2 lub Nd:YAG [96-98]. W pracach [99–102] przewiduje się także zastosowanie obróbki laserowej do nanoszenia powłok ceramicznych lub przetapiania powłok naniesionych metodą natrysku plazmowego APS. Wiąże się z tym możliwość usunięcia defektów powłok ceramicznych w postaci porów, mikropęknięć i rozwarstwień, pogarszających ich własności eksploatacyjne jako barier TBC i osłon zabezpieczających przed korozją podłoże metalowe elementów.

Defekty powłok ceramicznych powstające podczas natrysku plazmowego mogą być usuwane w pewnym stopniu także poprzez impregnację sol–gel, polegającą na nasycaniu powłok uwodnionym krzemianem etylowym, zawierającym 25% mas. SiO_2 w czasie od 10 s do 19 h przy ciśnieniu atmosferycznym, następnie wygrzewanych w temperaturze 1200°C [103,104].

Alternatywne względem obróbki laserowej może być także przetapianie plazmowe, dla którego nie ma znaczenia jakość i refleksyjność powierzchni obrabianego materiału. Wadą tej metody jest jednak możliwość rozpryskiwania stopionej warstwy wskutek dynamicznego oddziaływania strugi plazmowej [105].

2.5. Trwałość powłok ceramicznych

Powłoki ceramiczne naniesione metodą natrysku plazmowego charakteryzują się dużą objętością względną porów, mikropęknięciami oraz innymi defektami. Mają zwykle małą przyczepność do podłoża metalowego, a także skłonność do łuszczenia się i odpryskiwania pod wpływem cyklicznych zmian temperatury. Mała przyczepność tych powłok do podłoża wynika ze słabej więzi adhezyjnej między tymi materiałami, gdyż ceramika tlenkowa ma wiązanie jonowe, kowalencyjne lub kowalencyjno – jonowe. Te wiązania cechują się lokalizacją elektronów, podczas gdy w stopach metali występuje wiązanie metaliczne z obecnością elektronów swobodnych. Więź adhezyjna zmniejsza się wraz ze zwiększeniem objętości względnej porów i pęknięć na granicy rozdziału ceramika – podłoże metalowe. Natomiast poprawa tej więzi następuje w wyniku oddziaływania mechanicznego po naniesieniu powłoki ceramicznej na podłoże metalowe o znacznej chropowatości powierzchni.

Istotny wpływ na trwałość powłok ceramicznych mają naprężenia cieplne, wynikające z różnej rozszerzalności cieplnej ceramiki oraz podłoża metalowego, a zwłaszcza zmian objętości towarzyszących przemianom fazowym obu tych materiałów zachodzących podczas nagrzewania i chłodzenia. Z tego powodu zarówno podłoże metalowe, jak i ceramika powinny mieć stabilną strukturę w zakresie temperatury eksploatacji elementu konstrukcyjnego lub urządzenia z naniesioną powłoką.

Ceramika tlenkowa w porównaniu z metalami ma znacznie mniejszą rozszerzalność cieplną. Stopy żarowytrzymałe na osnowie niklu wykazują liniowy wzrost wartości współczynnika rozszerzalności cieplnej α od $12{,}4 \cdot 10^{-6}$ K^{-1} w temperaturze pokojowej do $17{,}6 \cdot 10^{-6} K^{-1}$ w 1200°C. Natomiast wartość współczynnika rozszerzalności cieplnej powłoki ceramicznej ZrO_2 + 8% mas. Y_2O_3 zmienia się w tym przedziale temperatury od $8{,}94 \cdot 10^{-6}$ do $9{,}98 \cdot 10^{-6}$ K^{-1} [106,107].Wprowadzenie 8% mas.Y_2O_3 powoduje korzystne zwiększenie współczynnika α ceramiki w porównaniu z jego wartością dla czystego ZrO_2 ($7{,}6 \cdot 10^{-6} \div 11{,}1 \cdot 10^{-6}$ K^{-1}) [108,109]. Natomiast zwiększenie zawartości Y_2O_3 do 12% mas. nie powoduje istotnego wzrostu wartości współczynnika α naniesionych powłok [110].

Naprężenia cieplne tworzą się już w początkowym etapie nanoszenia powłoki ceramicznej podczas natrysku plazmowego na chłodne podłoże metalowe. Następnie zanikają one w temperaturze natrysku plazmowego wskutek nagrzewania się podłoża i są ponownie generowane podczas chłodzenia elementu z naniesioną powłoką. Na przykład mniejsza rozszerzalność cieplna ceramiki tlenkowej względem stopów żarowytrzymałych na osnowie niklu jest przyczyną tworzenia się w powłoce ceramicznej naprężeń ściskających podczas chłodzenia rozpatrywanego elementu. Obliczenia numeryczne przeprowadzone dla modelu dwuwarstwowej powłoki ZrO_2 + 7% mas.Y_2O_3, pierwszej z nich o grubości 7 μm – naniesionej metodą PVD bezpośrednio na powierzchnię próbki z blachy o grubości 2 mm ze stopu Inconel 617 i warstwy drugiej o grubości 300 μm, naniesionej na pierwszą metodą APS, chłodzonej wolno z temperatury 1100°C do około 200°C przez 600 s umożliwiły określenie naprężeń cieplnych w poszczególnych warstwach powłoki i w podłożu metalowym. Wyniki tych obliczeń wykazały [111], że naprężenia ściskające w warstwie powłoki ceramicznej naniesionej metodą PVD bezpośrednio na podłoże metalowe próbki osiągają wartość około 500 MPa, w warstwie zewnętrznej naniesionej metodą APS – około 250 MPa, a w podłożu metalowym – około 100 MPa. Zbyt duże naprężenia ściskające w oddziaływaniu z mikropęknięciami i innymi defektami struktury powłok ceramicznych, otrzymanych przez natrysk plazmowy, mogą doprowadzić do tworzenia się rozwarstwień na granicy rozdziału ceramika – podłoże metalowe. Podczas nagrzewania kierunek działania naprężeń cieplnych ulega zmianie. Większa rozszerzalność cieplna podłoża metalowego w porównaniu z ceramiką powoduje wytworzenie w powłoce naprężeń rozciągających. Mała wytrzymałość

na rozciąganie ceramiki w porównaniu z wytrzymałością na ściskanie jest przyczyną tworzenia się w powłoce siatki pęknięć prostopadłych do powierzchni podłoża. Utworzona siatka pęknięć uznawana jest niekiedy za korzystną, gdyż ułatwia relaksację naprężeń cieplnych i polepsza odporność elementów z TBC na szoki cieplne [111,112].

Wartość naprężeń cieplnych generowanych w powłoce ceramicznej podczas chłodzenia z temperatury natrysku plazmowego oraz w trakcie cyklicznego nagrzewania i chłodzenia z wysokiej temperatury można zmniejszyć przez wstępne nałożenie na podłoże metalowe międzywarstwy MCrAlY (M–Ni, Co, Fe) o pośredniej wartości współczynnika rozszerzalności cieplnej. Zależnie od rodzaju powłoki i podłoża metalowego oraz warunków eksploatacji urządzenia, międzywarstwę, uważaną niekiedy za warstwę relaksacyjną, wytwarza się z różnych materiałów metalowych (tablica 11). Szczelna warstwa relaksacyjna oprócz zmniejszenia naprężeń cieplnych w powłoce ceramicznej zabezpiecza także podłoże metalowe przed korozją wysokotemperaturową.

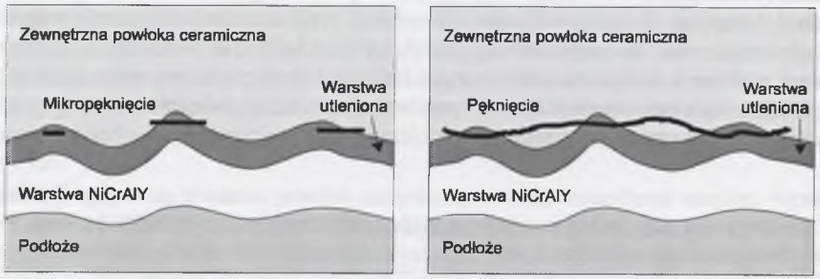
Tablica 11

Wybrane rodzaje warstw relaksacyjnych i ich własności [113–116]

Skład warstwy, %mas.	Nazwa produktu	Własności warstwy
(NiCr)6Al	Metco 443 NS	odporność na korozję gazową do 1100°C
Ni17Cr 6Al0,5Y	Amdry 961	odporność na korozję gazową stopów Ni do 1160°C
Co25Cr10Ni5Ta0,6Y	Amdry 996	odporność na korozję gazową stopów Ni i Co do 1000°C
Co32Ni21Cr8Al0,5Y	Amdry 995	odporność na korozję gazową stopów Ni i Co do 1160°C
Ni23Co20Cr8,5Al4Ta0,6Y	Amdry 997	odporność na korozję gazową stopów Ni do 1160°C
Ni31Cr11Al0,6Y	Amdry 964	odporność na korozję gazową stopów Ni do 1160°C
Fe27,5Cr6Al2Mo	Metco 465	odporność na korozję gazową stopów Ni do 1000°C
Fe10Cr7Al5Mo3TiO_2	Amdry 4742	doskonała odporność erozyjna i korozyjna oraz duża adhezja
Fe17Cr11Mo3Ni3Si3Cu4B	Diamalloy 1008	odporność na korozję wysokotemperaturową i ścieranie

Duży wpływ na niszczenie barier cieplnych wywiera przenikalność dyfuzyjna jonów tlenu przez powłoki $ZrO_2 – Y_2O_3$ z ośrodka gazowego w kierunku podłoża metalowego lub międzywarstwy MCrAlY podczas eksploatacji elementów w wysokiej temperaturze oraz cyklicznego nagrzewania i chłodzenia. Jony tlenu w oddziaływaniu z Cr – wchodzącym w skład stopu, lub z Al międzywarstwy MCrAlY tworzą na granicy rozdziału z powłoką ceramiczną tlenki Cr_2O_3 lub $\alpha – Al_2O_3$. Obecności warstewki tlenków Al_2O_3 na granicy rozdziału przypisuje się ważny wpływ na zwiększenie odporności na korozję wysokotemperaturową stopów żarowytrzymałych, w tym także o budowie monokrystalicznej [112,117]. Jednak wzrost grubości warstewki tych tlenków podczas eksploatacji elementów oraz duża wartość modułu sprężystości E i zróżnicowana ich objętość właściwa względem ceramiki $ZrO_2 – Y_2O_3$ są przyczyną tworzenia się na granicy rozdziału także podczas chłodzenia dużych naprężeń ściskających. Wartość tych naprężeń dla warstewki CrO_2, obliczona numerycznie oraz wyznaczona metodą mikrospektroskopii Ramana

i rentgenowskiej analizy strukturalnej dla stopu Inconel 617 z dwustrefową powłoką ZrO_2 – Y_2O_3, naniesioną odpowiednio metodami PVD i APS, wynosi w przybliżeniu 1800 MPa [118,119]. Natomiast w przypadku warstewki Al_2O_3 utworzonej na podwarstwie NiCoCrAlY naprężenia te osiągają wartość 2800 MPa [120]. Naprężenia te mogą doprowadzić do zarodkowania mikropęknięć na wierzchołkach nierówności powierzchni warstewki Al_2O_3 i powłoki ceramicznej oraz rozwarstwień na granicy rozdziału (rys.12). Jest to podstawowy mechanizm niszczenia powłok typu TBC.

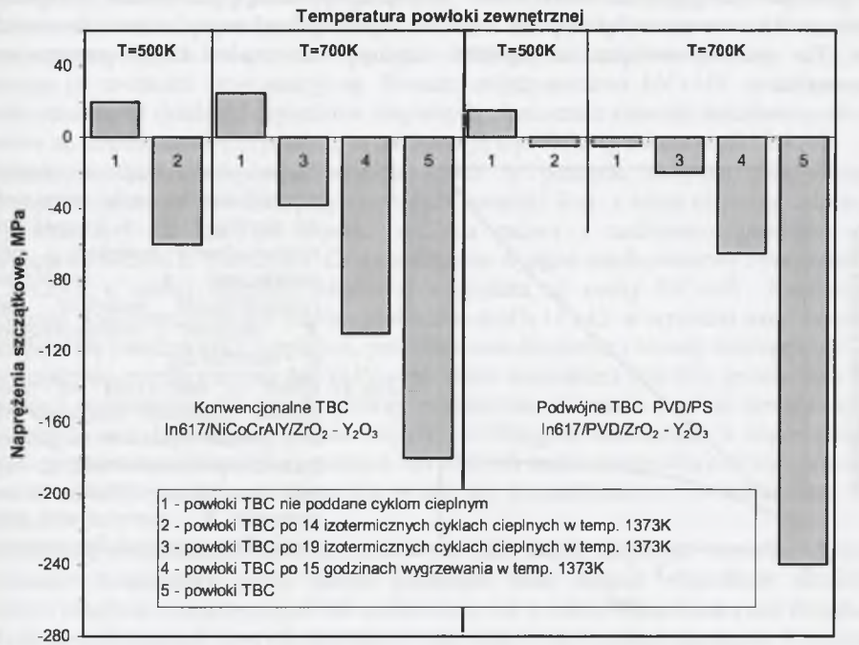


Rys. 12. Schemat utleniania powłok TBC i wzrostu mikropęknięć (a) oraz pęknięcie przebiegające wzdłuż powierzchni rozdziału faz (b) [111]

Fig. 12. Schematic diagram of TBC coatings oxidation and microcracks growth (a) and a crack propagation along the interphase boundary (b) [111]

Rentgenowska analiza stanu naprężeń w próbkach ze stopu Inconel 617 z naniesionymi barierami typu TBC, poddanych działaniu cykli cieplnych w zakresie temperatury od 200 do 1000 lub 1100°C z wytrzymaniem izotermicznym w tej temperaturze przez 0,75 h i chłodzeniu w powietrzu do temperatury pokojowej (0,1 h) wykazała, że występujące w powłoce ceramicznej ZrO_2 – Y_2O_3 naprężenie ściskające (szczątkowe) wynosi około 120 MPa [120]. Wartość tego naprężenia jest nieco większa niż po bezpośrednim chłodzeniu próbek z temperatury natrysku plazmowego oraz po małej liczbie cykli (70 ÷ 120 MPa). Natomiast naprężenie w zewnętrznej powłoce ceramicznej zwiększa się wraz z wydłużeniem czasu wygrzewania próbek w wysokiej temperaturze lub po dużej liczbie cykli cieplnych do wartości 183 lub 240 MPa, zależnie od rodzaju powłoki – jednowarstwowa APS lub dwuwarstwowa PVD/APS (rys.13).

Naprężenia ściskające w powłoce podczas nagrzewania stopniowo zanikają w miarę rozwoju siatki mikropęknięć. Po przekroczeniu pewnej temperatury generowane są w niej naprężenia rozciągające o wartości około 140 MPa w temperaturze 1100°C. Relaksacja tych naprężeń może następować zarówno w wyniku odkształcenia plastycznego międzywarstwy MCrAlY, jak i procesów dyfuzyjnych zachodzących na granicy rozdziału tej podwarstwy z powłoką ceramiczną. W trakcie eksploatacji urządzeń naprężenia cieplne rozciągające sumują się z naprężeniami pochodzącymi od działających sił odśrodkowych lub innych, np. wirujących łopatek turbiny gazowej. Naprężenia te, podobnie jak wymienione poprzednio, mogą ulegać częściowej relaksacji w wyniku przebiegu procesów aktywowanych cieplnie.



Rys. 13. Rozkład naprężeń szczątkowych w powłoce jednowarstwowej ZrO_2 – Y_2O_3 naniesionej metodą APS (konwencjonalna TBC) i dwuwarstwowej, składającej się z powłoki ceramicznej ZrO_2 – Y_2O_3 otrzymanej metodą APS i międzywarstwy NiCoCrAlY naniesionej metodą PVD na stop Inconel 617 [120]

Fig. 13. Residual stress evolution for single layer ZrO_2 – Y_2O_3 deposited by APS method (conventional TBC) and double layer, consisting of ZrO_2 – Y_2O_3 ceramic top coat deposited by APS method and NiCoCrAlY bond coat obtained PVD method upon Inconel alloy 617 [120]

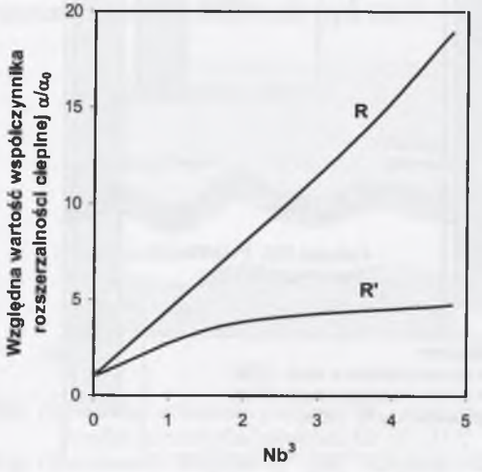
Alternatywnym podejściem dla zmniejszenia naprężeń cieplnych jest nanoszenie powłok wielowarstwowych metaliczno–ceramicznych o zwiększającej się zawartości ceramiki do 100% w powierzchniowej strefie powłoki, przy czym zwykle stop osnowy elementu jest materiałem metalicznym [121–123]. W tym przypadku do analizy naprężeń cieplnych wykorzystuje się wartość średnią współczynnika rozszerzalności cieplnej warstw sąsiednich, obliczoną z zależności [124]:

$$\alpha_c = \frac{\alpha_1 V_1 K_{s1} + \alpha_2 V_2 K_{s2}}{V_1 K_{s1} + V_2 K_{s2}}, \qquad (15)$$

gdzie: α_c– średni współczynnik rozszerzalności cieplnej powłoki, α_1, α_2 – współczynniki rozszerzalności cieplnej każdego ze składników powłoki, V_1,V_2 – objętość, a K_{s1}, K_{s2} – moduły sprężystości objętościowej warstw sąsiednich.

Zależność (15) nie uwzględnia wpływu obecności mikropęknięć na wartość modułu sprężystości K_s powłok naniesionych metodą natrysku plazmowego i daje dobrą zgodność z eksperymentem tylko dla dwóch złączonych materiałów litych. Wpływ mikropęknięć na wartość ilorazu współczynnika rozszerzalności cieplnej materiału z mikropęknięciami i współczynnika rozszerzalności cieplnej materiału litego przedstawia rysunek 14. Mikropęknięcia o wartości iloczynu $Nb^3 = 5$ (N – liczba mikropęknięć na jednostkę objętości,

b – promień zaokrąglenia wierzchołka pęknięcia) powodują dwukrotne zwiększenie współczynnika rozszerzalności cieplnej materiału z pęknięciami w porównaniu do materiału litego. Ten sposób zmniejszenia naprężeń cieplnych nie znalazł dotąd powszechnego zastosowania.



Rys. 14. Wpływ mikropęknięć na względną wartość współczynnika rozszerzalności cieplnej [54]: α – współczynnik rozszerzalności materiału z mikropęknięciami, α_o – współczynnik rozszerzalności materiału litego, R – materiał z mikropęknięciami, R – materiał lity

Fig. 14. Effect of microcraks on relative thermal expansion coefficient [54]: α - thermal expansion coefficient of materials with microcraks, α_o – thermal expansion coefficient of solid materials, R – material with microcrack, R – microcrack free material

2.6. Stan zagadnienia na podstawie analizy literatury przedmiotu

Analiza danych literaturowych wskazuje, że powłoki ceramiczne tlenkowe ze względu na małe przewodnictwo cieplne i obojętność chemiczną spełniają ważną funkcję barier cieplnych oraz osłon antykorozyjnych elementów i urządzeń eksploatowanych w temperaturze podwyższonej i wysokiej w atmosferze gazów aktywnych chemicznie. Powłoki te wytwarza się najczęściej przez natrysk plazmowy pod ciśnieniem atmosferycznym APS lub obniżonym LPPS, a także przez osadzanie ze zjonizowanej plazmy gazowej przy zastosowaniu wiązki elektronowej lub łuku elektrycznego w procesie EB-PVD. Ostatnie dwie metody w porównaniu z APS pozwalają na wytwarzanie powłok o większej szczelności i przyczepności do podłoża metalowego, lecz wymagają stosowania kosztownego oprzyrządowania technologicznego.

Istotne znaczenie oprócz małego przewodnictwa cieplnego i obojętności chemicznej ma stabilność strukturalna powłok ceramicznych tlenkowych w zakresie temperatury eksploatacji urządzeń. Warunek ten w przypadku elementów wykonanych ze stopów żarowytrzymałych na osnowie niklu i kobaltu spełnia ceramika ZrO_2 + 8% mas. Y_2O_3, zachowująca praktycznie stabilny skład fazowy w zakresie do temperatury topnienia (rys. 3c). Powłoki z tej ceramiki wytworzone metodą APS wykazują szczególnie małe przewodnictwo cieplne związane z oddziaływaniem porów oraz mikropęknięć równoległych i prostopadłych do powierzchni. Natomiast ich względnie słabe wiązanie adhezyjne z podłożem metalowym wynikające z różnych wiązań międzyatomowych w ceramice i metalu, można polepszyć przez nanoszenie powłok na powierzchnie elementów o znacznej chropowatości. Podobnie, zmniejszenie naprężeń cieplnych i poprawę odporności wytworzonego kompozytu na cykliczne zmiany temperatury (szoki cieplne) można uzyskać przez wstępne naniesienie na podłoże stopu międzywarstwy MCrAlY o wartości współczynnika rozszerzalności cieplnej pośredniej

między właściwym dla stopu żarowytrzymałego i ceramiki. Obecność tej warstwy między podłożem metalowym i powłoką ceramiczną wywiera istotny wpływ na wartość naprężeń cieplnych generowanych w powłoce podczas cyklicznych zmian temperatury oraz na polepszenie jej trwałości eksploatacyjnej. Ponadto międzywarstwa MCrAlY cechująca się dużą odpornością na działanie czynników aktywnych chemicznie stanowi dodatkową osłonę elementów ze stopów żarowytrzymałych przed korozją wysokotemperaturową [113-116].

Defekty strukturalne powłok wytworzonych w procesie natrysku plazmowego zmniejszają ich przewodnictwo cieplne względem ceramiki litej, a także ułatwiają migrację tlenu z atmosfery powstałej w wyniku spalania paliwa z nadmiarem powietrza do międzywarstwy MCrAlY. Tlen z Al i Cr wchodzącymi w skład międzywarstwy tworzy tlenki Al_2O_3 i Cr_2O_3 o różnej objętości właściwej względem tej cechy MCrAlY. Naprężenia towarzyszące wzrostowi grubości warstewki tlenków Al_2O_3 i Cr_2O_3 w wysokiej temperaturze, zwiększające się podczas cykli cieplnych, powodują zarodkowanie i rozwój mikropęknięć na granicy rozdziału międzywarstwa MCrAlY – powłoka ceramiczna (rys.12), prowadzący do jej pękania i wykruszania się. Jest to główny mechanizm niszczenia powłok ceramicznych wytworzonych metodą natrysku plazmowego [111-120], współdziałający z naprężeniami cieplnymi generowanymi w powłoce podczas cyklicznych zmian temperatury. Z tego powodu polepszenie jakości powłok ceramicznych wiąże się bezpośrednio ze zwiększeniem ich szczelności

Znaczenie ceramicznych powłok tlenkowych jako barier cieplnych umożliwiających podwyższenie temperatury pracy turbin gazowych oraz innych elementów silników lotniczych i urządzeń energetycznych lub zwiększenie ich trwałości eksploatacyjnej decyduje o ciągłych poszukiwaniach nowych rozwiązań materiałowych i technologicznych. Wyrazem tego zainteresowania są prowadzone w pracach [71,72], nie w pełni udane, próby nanoszenia zwartych powłok ceramicznych technikami laserowymi ze względu na małą ich przyczepność do podłoża metalowego, a także ocena możliwości przetapiania laserowego powłok naniesionych w procesie natrysku plazmowego [96-98]. Zagadnienie to rozeznane wstępnie w wyniku przeprowadzonych wcześniej badań własnych [68,84,100,102] stanowi treść niniejszej rozprawy.

W pracy dokonano kompleksowej analizy wpływu przetapiania laserowego na stabilność strukturalną, własności cieplne oraz przyczepność do podłoża metalowego i trwałość w warunkach cyklicznych zmian temperatury powłok ceramicznych ZrO_2 + 8% mas. Y_2O_3 o zróżnicowanej porowatości, wytworzonych metodą natrysku plazmowego APS na stopie żarowytrzymałym na osnowie niklu.

3. BADANIA WŁASNE

3.1. Założenia, teza oraz cel i zakres badań

Przeprowadzona w punkcie 2.6 analiza danych literaturowych wskazuje, że natrysk plazmowy APS jest podstawową metodą nanoszenia powłok z ceramiki tlenkowej, spełniających funkcję barier cieplnych TBC i osłon antykorozyjnych na elementach urządzeń ze stopów żarowytrzymałych o dowolnych wymiarach i postaci, eksploatowanych w atmosferze gazowej aktywnej chemicznie w wysokiej temperaturze. Defekty struktury w postaci porów i mikropęknięć w powłokach wytworzonych tą metodą są główną przyczyną ich niszczenia. Ułatwiają migrację jonów tlenu z atmosfery gazowej do cienkiej warstwy stopu MCrAlY wprowadzonej pomiędzy podłoże metalowe i powłokę w celu zmniejszenia naprężeń cieplnych oraz zabezpieczenia elementów przed korozją wysokotemperaturową. Migrujący tlen w reakcji ze składnikami międzywarstwy MCrAlY, głównie z Al i Cr, tworzy na granicy rozdziału MCrAlY – powłoka ceramiczna tlenki Al_2O_3 i Cr_2O_3 o różnej objętości właściwej w porównaniu z objętością właściwą międzywarstwy. Naprężenia towarzyszące wzrostowi grubości tych tlenków są główną przyczyną zarodkowania i rozwoju mikropęknięć na granicy rozdziału, prowadzących do pękania i wykruszenia się powłok.

Przewiduje się, że zmniejszenie udziału objętościowego porów i innych defektów powłok ceramicznych wytworzonych w procesie natrysku plazmowego podczas przetapiania laserowego w prawidłowo dobranych warunkach zwiększy ich szczelność, jednorodność składu chemicznego oraz stabilność struktury bez pogorszenia ich przyczepności do podłoża metalowego. Przy doborze warunków przetapiania laserowego uwzględniono, że cienka powłoka przetapiana wiązką laserową jest intensywnie chłodzona w wyniku odprowadzenia ciepła przez promieniowanie oraz podłoże metalowe. Doprowadzić to może do zeszklenia, wytworzenia struktury nanokrystalicznej lub tekstury ceramiki, oddziałujących na naprężenia cieplne i skłonność powłok do tworzenia mikropęknięć i rozwarstwień na granicy rozdziału. Zmniejszenie tych naprężeń, związanych ze zmianą objętości powłok po natrysku plazmowym i po przetopieniu laserowym oraz wynikających z różnej rozszerzalności cieplnej ceramiki i stopu żarowytrzymałego, może nastąpić przez przetapianie laserowe powłok na podgrzanym podłożu metalowym. Wynikające stąd zmniejszenie szybkości chłodzenia powinno się przyczynić także do ograniczenia zagęszczenia pęknięć normalnych do podłoża na całej grubości powłok. Przyjęte założenia i przedstawione rozważania były podstawą do sformułowania następującej tezy pracy:

Zwiększenie szczelności, jednorodności składu chemicznego i stabilności strukturalnej powłok ceramicznych ZrO_2 + 8% mas. Y_2O_3, wytworzonych metodą natrysku plazmowego APS, przez zastosowanie przetopienia laserowego w prawidłowo dobranych warunkach, doprowadzi do wzrostu ich trwałości jako barier cieplnych typu TBC i osłon przeciwkorozyjnych elementów urządzeń eksploatowanych w wysokiej temperaturze.

W celu potwierdzenia tezy pracy przeprowadzono:

- badania struktury i składu fazowego materiałów przeznaczonych do wytwarzania powłok ceramicznych,
- badania struktury i składu fazowego powłok ceramicznych o zróżnicowanej porowatości wytworzonych przez natrysk plazmowy APS na wstępnie naniesioną tą metodą międzywarstwę NiCrAlY na podłoże stopu żarowytrzymałego,

- dobór warunków przetapiania laserowego zapewniających dobrą przyczepność powłok do podłoża metalowego oraz badania ich struktury i składu fazowego,
- pomiary przewodnictwa cieplnego i stabilności strukturalnej powłok w stanie po natrysku plazmowym i po przetopieniu laserowym oraz ich trwałości w warunkach cyklicznych zmian temperatury.

3.2. Materiał i metodyka badań

3.2.1. Dobór materiałów do badań i przygotowanie próbek

Podłożem metalowym do nanoszenia powłok ceramicznych z mieszaniny proszku ZrO_2 + 8% mas. Y_2O_3 metodą natrysku plazmowego była blacha o grubości 1,2 mm ze stopu żarowytrzymałego EI 868 na osnowie niklu, stosowanego według GOST 5632-61 na komory spalania silników lotniczych. Skład chemiczny tego stopu podano w tablicy 12, a wybrane własności mechaniczne w funkcji temperatury badania zestawiono w tablicy 13. Skład chemiczny wskazuje, że stop EI868 ma strukturę roztworu stałego γ o sieci regularnej A1 z niewielkim udziałem węglików typu $M_{23}C_6$ i M_6C o sieciach regularnych złożonych i prawdopodobnie wtórnej fazy γ′ – $Ni_3(Al,Ti)$ o uporządkowanej strukturze typu Cu_3Au [25]. Stop zachowuje stosunkowo wysokie własności wytrzymałościowe do temperatury 600°C, w tym czasową wytrzymałość na pełzanie $R_{z/100h}$ = 110 MPa. Po przekroczeniu tej temperatury faza γ′ rozpuszcza się w roztworze stałym, a węgliki ulegają koagulacji. Jest to przyczyną wyraźnie malejących własności sprężystych, wytrzymałościowych i odporności stopu na pełzanie $R_{z/100h}$ do 52 MPa w temperaturze 800°C.

Materiałem zastosowanym do wytworzenia powłok ceramicznych natryskiem plazmowym APS był proszek ZrO_2 + 8% mas. Y_2O_3 – Metco 204 B–NS firmy Sultzer Metco, natomiast międzywarstwy – proszek Amdry 961 – stopu NiCrAlY [126]. Skład chemiczny, ziarnistość oraz morfologię zastosowanych proszków zawiera tablica 14.

Proszki zostały dostarczone w hermetycznych opakowaniach i przed ich zastosowaniem do natrysku plazmowego nie wymagały zastosowania żadnych operacji dodatkowych, tj. wyżarzania, sortowania itp.

Tablica 12

Skład chemiczny stopu EI868 na osnowie niklu [125]

Stop EI 868	Zawartość składników, % mas.									Gęstość kg/m³
	C	Mn	Si	Cr	Ti	Al	W	Mo	Fe	
	≤ 0,10	≤1,0	≤0,5	24÷26	0,3÷0,7	≤ 0,25	14÷16	≤ 0,10	2,85	8912,0

Tablica 13

Wybrane własności mechaniczne stopu EI868 zależnie od warunków obróbki cieplnej i temperatury badania [125]

	Obróbka cieplna	Temperatura badania, °C	E GPa	$R_{0,2}$ MPa	R_m MPa	Z %	A %	$R_{z/100h}$ MPa
Stop EI868	1130–1150°C/3–5 min/powietrze	20	208	300÷350	750÷900	–	–	–
		600	–	260	600÷650	–	–	–
	1170–1200°C/3–5 min/powietrze	600	146	190÷230	380÷430	–	–	110
		800	50	120	200	30	40	52
		1000	–	60÷70	130÷160	–	–	–

Objaśnienia: E – moduł sprężystości wzdłużnej; $R_{0,2}$ – umowna granica plastyczności; R_m – wytrzymałość na rozciąganie; Z – przewężenie; A – wydłużenie; $R_{z/100h}$ – wytrzymałość czasowa na pełzanie

Tablica 14

Skład chemiczny, ziarnistość i morfologia proszków firmy Sulzer Metco [126]

Gatunek proszku	Skład chemiczny, % mas.	Ziarnistość µm	Morfologia proszku
Metco 204B–NS	92%ZrO_2+8%Y_2O_3	74	kulisty HOSP* o wysokiej czystości
Amdry 961	76,5%Ni+17%Cr+6%Al+0,5%Y	105	kulisty rozpylany gazowo

*HOSP (Hole Structure Powder)-porowaty

3.2.2. Natrysk plazmowy

Próbki wycięte z blachy stopu żarowytrzymałego EI868 o wymiarach dostosowanych do rodzaju badań poddano przed natryskiem plazmowym piaskowaniu w celu uzyskania określonej chropowatości powierzchni. Stosowano metodę strumieniową z użyciem piasku kwarcowego o ziarnistości 200 ÷ 300 µm, wyrzucanego przez dyszę o średnicy 9 mm pod ciśnieniem od 0,3 ÷ 0,35 MPa. Chropowatość powierzchni próbek po tej obróbce wynosi 9,2 ± 2,3 µm. Próbki przed naniesieniem powłok odtłuszczono w trójchloroetylenie.

Powłoki jedno– i dwuwarstwowe o założonej grubości i porowatości na podłożu stopu EI868 wytworzono w WSK Rzeszów za pomocą urządzenia METCO M7B z dyszą o średnicy 6,5 mm i kącie wierzchołkowym 10°. Stosowano mieszaninę gazową Ar+H_2. Natężenie przepływu argonu w mieszaninie gazowej zmieniano od 1,62 ÷ 2,16 m^3/h, natomiast wodoru od 0,36 ÷ 0,675 m^3/h. Nośnikiem proszku był argon o natężeniu przepływu od 0,1 ÷ 1,08 m^3/h, a zużycie proszku wynosiło od 2,4 ÷ 4,8 kg/h. W procesie nanoszenia powłok zmieniano napięcie w zakresie od 65 do 75 V, a natężenie prądu od 500 do 650 A. Prognozowaną porowatość powłok uzyskano przez zmianę odległości dyszy od natryskiwanej powierzchni z 0,09 do 0,12 m oraz prędkości przesuwu próbek względem dyszy od 0,015 do 0,07 m/s. Na podstawie wyników badań wstępnych ustalono warunki natrysku plazmowego [97]: U = 70 V, I =600 A, natężenie przepływu H_2 – 0,52 m^3/h i Ar – 1,62 m^3/h, natężenie przepływu Ar – nośnika proszków – 1,08 m^3/h, średnicę dyszy podajnika proszków – 2,0 mm, temperaturę proszków 50°C oraz prędkość przesuwu próbek względem dyszy – 0,03 m/s.

Na powierzchnię próbek naniesiono wstępnie w ustalonych warunkach natrysku plazmowego międzywarstwę NiCrAlY o grubości około 200 µm, a następnie powłokę ceramiczną ZrO_2 + 8% mas. Y_2O_3 o określonej grubości i porowatości (tablica 15). W celu określenia struktury i wybranych własności fizycznych wytworzono także stosunkowo grube powłoki ceramiczne ZrO_2 – Y_2O_3 oraz ze stopu NiCrAlY przez natrysk plazmowy proszków tych substancji na warstewkę NaCl naniesioną wstępnie na podłoże ze stopu EI868. Powłoki te po oddzieleniu od podłoża przez rozpuszczenie warstewki NaCl w wodzie suszono w temperaturze około 50°C przez 1,5 h.

Tablica15

Grubość i porowatość powłoki jedno– i dwuwarstwowej naniesionej przez natrysk plazmowy

Rodzaj powłoki	Grubość międzywarstwy NiCrAlY, µm	Powłoka ZrO_2–Y_2O_3	
		Grubość, µm	Porowatość, %
Dwuwarstwowa	200	350	8
	200	350	12
	200	350	16
	200	350	20
Jednowarstwowa	–	1000	8
	–	500	8
	–	500	12
	–	500	20
	1000	–	–
	500	–	–

3.2.3. Przetapianie laserowe powłok ceramicznych

Kontrolowane przetapianie cienkich powłok ceramicznych stworzyło potrzebę ustalenia wpływu gęstości mocy wiązki laserowej i prędkości skanowania na głębokość przetopienia powłoki. Stosując metody symulacji numerycznej opracowano model procesu wymiany ciepła dla płyty o skończonej grubości z naniesioną powłoką ceramiczną, na którą działa energia cieplna wiązki laserowej przemieszczającej się ze stałą prędkością.

Przyjęto stałą ilość ciepła przepływającego przez jednostkę objętości ciała obrabianego laserowo przy stałym ciśnieniu. Zależność temperatury T od czasu t dla nieustalonego przepływu ciepła opisuje równanie różniczkowe Fouriera–Kirchoffa [127]:

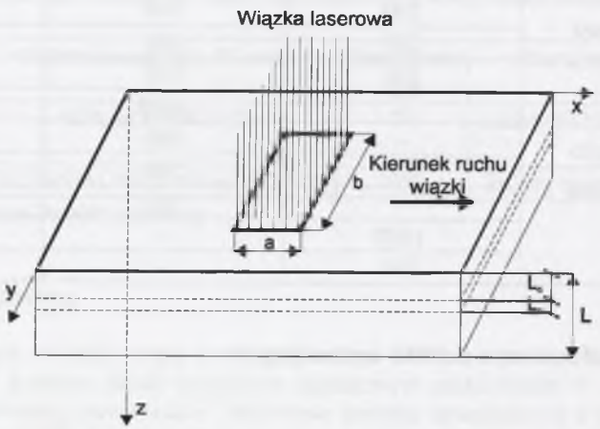
$$\frac{\partial T}{\partial t} = \kappa \nabla^2 T + \frac{1}{\rho c_p}\frac{\partial K}{\partial T}\left[\left(\frac{\partial T}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial T}{\partial y}\right)^2 + \left(\frac{\partial T}{\partial z}\right)^2\right] + \frac{q_v}{\rho c_p}, \qquad (16)$$

gdzie: κ – dyfuzyjność cieplna, K – współczynnik przewodnictwa cieplnego, ρ – gęstość, c_p – ciepło właściwe przy stałym ciśnieniu, $q_v = \frac{d^2 Q_w}{dV dt}$ – wydajność wewnętrznego źródła ciepła (objętościowego), przy czym Q_w – moc tego źródła, V – objętość.

Przy założeniu, że pole temperatury jest bezźródłowe (q_v=0) i osiowo symetryczne, to dla stałej wartości przewodnictwa cieplnego K zależność (16) sprowadza się do równania Fouriera:

$$\frac{\partial T}{\partial t}=\frac{K}{\rho\cdot c_p}\left[\left(\frac{\partial T}{\partial x}\right)^2+\left(\frac{\partial T}{\partial y}\right)^2+\left(\frac{\partial T}{\partial z}\right)^2\right]=\frac{K}{\rho\cdot c_p}\nabla^2 T \qquad (17)$$

Rozwiązanie tego równania pozwala na ustalenie zależności między temperaturą, czasem i współrzędnymi układu x,y,z. Rozkład temperatury odpowiada w przybliżeniu rozkładowi gęstości mocy w przekroju poprzecznym wiązki laserowej w miejscu jej zogniskowania. Określony rozkład gęstości mocy pozwala na obliczenie przybliżonej głębokość przetopienia powłoki. W obliczeniach modelu założono, że przewodzenie ciepła zachodzi w głąb próbki wzdłuż osi z (rys.15). Dla uproszczenia pominięto przepływ ciepła w kierunkach równoległych do powierzchni próbki, tj. w kierunkach osi x i y. Jest to uzasadnione małą głębokością przetopienia cienkiej powłoki ceramicznej o małym przewodnictwie cieplnym.



Rys. 15. Schemat laserowej obróbki powierzchniowej: x,y,z, – osie układu, L – całkowita grubość obrabianego elementu, L_c – grubość powłoki ceramicznej, L_p – grubość międzywarstwy

Fig. 15. Schematic drawing of laser treatment: x,y,z, – axis coordinate system, L – total thickness of a treated element, L_c – thickness of ceramic top coat, L_p – thickness of a bond coat

Obliczenia przeprowadzono dla wielkości fizycznych poszczególnych składowych próbek (tablica 16) z uwzględnieniem, że gęstość, przewodnictwo cieplne, ciepło właściwe i rozszerzalność cieplna tych materiałów zależą od temperatury i są opisywane wielomianami trzeciego rzędu. Rozwiązywano równanie o postaci:

$$\rho\cdot c\frac{\partial T(z,t)}{\partial t}=\frac{\partial}{\partial z}\left(K\frac{\partial T(z,t)}{\partial z}\right) \quad \text{dla } t>0 \text{ i } 0<z<L, \qquad (18)$$

gdzie: L – całkowita grubość próbki, przy czym ciepło przemiany – topnienia włączono do ciepła właściwego poszczególnych materiałów.

Tablica 16

Własności materiału podłoża, międzywarstwy i powłoki ceramicznej w T = 293 K

Materiał	Gęstość, kg/m^3 ρ	Współczynnik przewodzenia ciepła, W/mK K	Ciepło właściwe, J/kgK c_w	Współczynnik rozszerzalności cieplnej x10^{-6}, K^{-1} α	Temperatura topienia, K T_p	Grubość x10^{-6},m L
Podłoże EI868	8912,0	9,64	443,0	12,4		1210,0
Międzywarstwa NiCrAlY	7008,5	1,62	450,0	10,41	1673	100,0;150,0; 200,0;250,0
Powłoka ZrO_2+8%Y_2O_3	5591,9	0,98	469,0	8,94	3080	150,0;250,0; 350,0;500,0

Dla tak określonego modelu jednowymiarowego przyjęto:
warunek początkowy dla t = 0:

$$T(z)=T_0=293 \text{ K} \quad \text{dla} \quad 0<z<L,$$

oraz warunki brzegowe:

– *dla dolnej powierzchni próbki* $z = L$:

$$\frac{\partial T}{\partial z}=0,$$

co odpowiada oddziaływaniu izolacji cieplnej uzasadnionej faktami:

* podczas nagrzewania laserowego i bezpośrednio po jego zakończeniu dolna powierzchnia próbki nie zdąży się nagrzać do wysokiej temperatury,
* odpływ energii cieplnej z nagrzewanej powierzchni do otoczenia jest dużo mniejszy od energii dostarczonej przez wiązkę laserową, np. dla różnicy temperatury pomiędzy powierzchnią próbki i otoczeniem ΔT = 1000 K współczynnik przejmowania ciepła przez atmosferę powietrza wynosi około 10 Wm^{-2}K^{-1}, a energia cieplna oddawana jest około 1000 razy mniejsza od energii dostarczonej powierzchni próbki przez wiązkę laserową,

– *dla naświetlanej powierzchni próbki* $z = 0$:

$$K\frac{\partial T}{\partial z}=-I(x,y)=-I(t,y), \qquad (19)$$

gdzie: $I(x,y) = I(t,y)$ – rozkład natężenia promieniowania na powierzchni próbki, przy czym znak minus wynika z przyjętej orientacji układu (rys.15): przy nagrzewaniu próbki od strony ujemnego kierunku osi z temperatura obniża się wraz ze zwiększeniem wartości z.

Tak zdefiniowane zadanie jednowymiarowego nieustalonego przewodzenia ciepła rozwiązano numerycznie metodą Cranka–Nicholsona, będącą modyfikacją metody Eulera [128-131] z uwzględnieniem temperaturowej zależności K, ρ i c poszczególnych warstw materiału próbki (powłoka ceramiczna, międzywarstwa, podłoże).

Obliczeń dokonano dla lasera HPDL o prostokątnym przekroju wiązki o bokach a i b. Założono jednorodny rozkład natężenia wiązki wewnątrz tego prostokąta. Wiązka porusza się

względem naświetlanej powierzchni ruchem jednostajnym z prędkością v w kierunku osi x. Czoło poruszającej się wiązki stanowi dłuższy bok prostokąta b, normalny do osi x. Przy tym założeniu rozkład natężenia wiązki na powierzchni próbki wynosi:

$$I(x,y) = P/ab = I_0 = const \quad \text{dla} - 0{,}5a < x < 0{,}5a \ \text{ i } \ -0{,}5b < y < 0{,}5b ,$$

oraz

$$I(x,y) = 0 \qquad \text{na zewnątrz prostokąta,}$$

gdzie: P – moc absorbowana, równa iloczynowi mocy lasera i średniego współczynnika absorpcji, zależnego od długości fali wiązki.

Dla takich warunków nagrzewania laserowego $x = -0{,}5a + vt$, przy czym dla $t = 0$ $x = 0{,}5a$, natomiast rozkład natężenia $I(x,y)$ zmienia się gwałtownie od 0 do wartości I_0 i utrzymuje na tym poziomie do $t = a/v$, po czym natychmiast maleje do zera.

W celu syntetycznego przedstawienia wyników obliczeń głębokości przetapiania powłoki wprowadzono wielkość E związaną z dostarczaną energią. Wielkość E jest całką natężenia wiązki na powierzchni próbki w czasie trwania procesu:

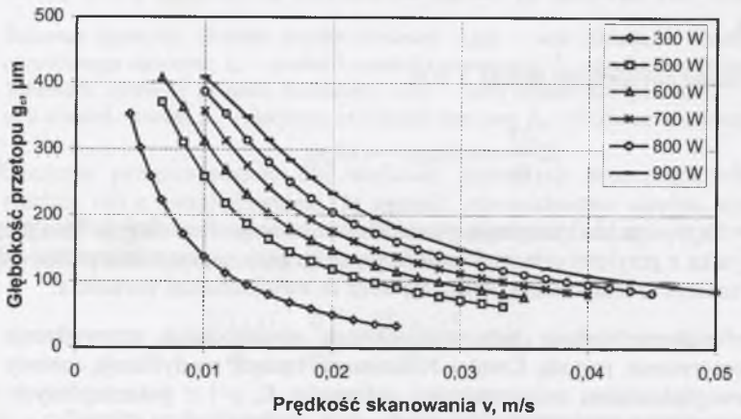
$$E = \int_0^t I_0 dt = I_0 \frac{a}{v} = \frac{P}{bv} \qquad \text{dla } -0{,}5b < y < 0{,}5b \tag{20}$$

Wyniki obliczeń głębokości przetapiania g_c powłoki ceramicznej wiązką laserową o przekroju prostokątnym $a = 1{,}8 \cdot 10^{-3}$ m i $b = 6{,}8 \cdot 10^{-3}$ m lasera HPDL w funkcji E dla $g_c \leq 350$ μm opisuje z dobrym przybliżeniem zależność liniowa:

$$g_c = AE + B, \tag{21}$$

gdzie: $A = 18{,}8 \cdot 10^{-12}$ m^{3}J^{-1}, $B = 41{,}7 \cdot 10^{-6}$ m – współczynniki równania prostej (21), uśrednione dla różnych wartości mocy lasera.

Przeprowadzone obliczenia umożliwiły opracowanie modelowej zależności głębokości przetopienia powłoki ceramicznej w funkcji mocy lasera HPDL i prędkości skanowania (rys.16), ułatwiającej prawidłowy dobór warunków laserowego przetapiania powłok.



Rys. 16. Wpływ mocy lasera i prędkości skanowania na głębokość przetopienia powłoki ceramicznej
Fig. 16. Influence of laser power and scanning rate upon remelting depth of ceramic coating

Laserowe przetapianie powłok ceramicznych na założoną głębokość wykonano przy użyciu lasera diodowego HPDL Rofin Sinar DL 020 o zakresie mocy od 0,1 do 2,5 kW. Stosowano promieniowanie ciągłe o długości fali 808±5 nm, długości ogniskowej $82 \cdot 10^{-3}$ m lub $32 \cdot 10^{-3}$m i wymiarach ogniska $(1{,}8x6{,}8) \cdot 10^{-3}$m lub $(1{,}8x3{,}8) \cdot 10^{-3}$m. Warunki przetapiania określono na podstawie opracowanej zależności modelowej (rys. 16) zmieniając moc lasera od 300 do 900 W przy prędkości skanowania równej $2{,}5 \cdot 10^{-3}$ ms^{-1} lub $25 \cdot 10^{-3}$ ms^{-1}, długości ogniskowej $82 \cdot 10^{-3}$m i wymiarach ogniska $(1{,}8x6{,}8) \cdot 10^{-3}$m. Próbki umieszczone na chłodnym podłożu lub bloku stalowym nagrzanym do temperatury 650 do 700°C osłaniano i chłodzono podczas obróbki laserowej strumieniem argonu o natężeniu przepływu $0{,}2 \cdot 10^{-3}$ m^3/s, dostarczonego z dyszy o średnicy $12 \cdot 10^{-3}$m. Przyjęte wymiary ogniska zapewniają dobrą gładkość powierzchni przetopionej powłoki. Obróbkę laserową próbek na nagrzanym podłożu przeprowadzono w celu zmniejszenia naprężeń cieplnych.

Stwierdzono, że powłoki ceramiczne naniesione natryskiem plazmowym bezpośrednio na podłoże stopu żarowytrzymałego bez zastosowania międzywarstwy NiCrAlY o dużej chropowatości łuszczą się i odpryskują podczas obróbki laserowej. Podobnie zachowują się podczas obróbki laserowej powłoki ceramiczne o dużej porowatości naniesione na międzywarstwę NiCrAlY. Ustalono także, że przetapianie laserowe powłok ceramicznych na całej grubości powoduje często niszczenie połączenia na granicy rozdziału ceramika – międzywarstwa NiCrAlY z powodu dużej różnicy wartości napięć powierzchniowych tych materiałów. Natomiast stosowanie warunków obróbki umożliwiających jednoczesne przetopienie powłoki ceramicznej i międzywarstwy NiCrAlY prowadzi do częściowego lub całkowitego odparowania ceramiki.

Duża różnica wartości napięcia powierzchniowego ceramiki i podłoża metalowego ze stopu EI868 utrudnia także bezpośrednie nanoszenie powłok ceramicznych podczas obróbki laserowej. Powłoka wytworzona w tych warunkach ma dużą chropowatość powierzchni ze względu na szeregowo układające się wzdłuż kierunku obróbki krople zakrzepniętej ceramiki o słabej przyczepności do podłoża metalowego. Polepszenie jakości tych powłok można uzyskać przez profilowanie podłoża metalowego (rowki) i wielokrotne skanowanie wiązką laserową

3.2.4. Metodyka badań

Strukturę oraz wybrane właściwości fizyczne powłok ceramicznych wytworzonych natryskiem plazmowym oraz w stanie przetopionym laserowo określono metodami mikroskopii świetlnej, rentgenowskiej analizy strukturalnej jakościowej i ilościowej, mikroanalizy składu chemicznego, pomiarów twardości, gęstości i przewodnictwa cieplnego, stabilności strukturalnej oraz odporności na cykliczne zmiany temperatury wraz z analizą generowanych naprężeń cieplnych w poszczególnych warstwach próbek.

Badania metalograficzne oraz pomiary twardości powłok ceramicznych ZrO_2+8% mas. Y_2O_3, międzywarstwy NiCrAlY oraz podłoża metalowego ze stopu żarowytrzymałego prowadzono na zgładach wykonanych na przekrojach poprzecznych próbek normalnych do ich powierzchni z wytworzoną powłoką. Zgłady przygotowano przez szlifowanie i polerowanie z zastosowaniem past diamentowych. Obserwacji struktury poszczególnych warstw próbek oraz występujących między nimi granic rozdziału dokonano na zgładach nietrawionych i trawionych elektrolitycznie przy użyciu mikroskopów świetlnych: MF2 firmy Reichert oraz Axiowert 405M firmy Opton. Natomiast pomiary twardości powłok ceramicznych, międzywarstwy oraz podłoża próbek przeprowadzono na zgładach nietrawionych metodą Vickersa przy obciążeniu 50 mN działającym przez 15 s stosując przystawkę do mikroskopu MF2 firmy Reichert.

Pomiary porowatości powłok przeprowadzono na zgładach nietrawionych stosując komputerowy system przetwarzania obrazu SUPERVIST firmy WIKOM, sprzężony z mikroskopem MF2. Stosowano metodę punktową, polegającą na zliczaniu punktów (pikseli) na powierzchni zgładu zajmowanej przez daną fazę. Rozdzielczość monitora wynosiła 512x766 punktów obrazowych. Uzyskiwano powiększenie 0,32 μm/piksel umożliwiające obserwację powłoki o wymiarach 245,5x164 μm na ekranie monitora, w całym jej przekroju. Dla każdej badanej powłoki rejestrowano 3 obszary, przy czym łączna powierzchnia obrazu analitycznego wynosiła $11{,}72 \cdot 10^2$ μm^2. Analiza każdego obrazu obejmowała: wyodrębnienie obszarów zajętych przez pory na podstawie ustalonego progu jasności, ustalenie wymiarów i pola przekroju każdego wyodrębnionego pora oraz określenie udziału powierzchniowego porów w analizowanym obszarze.

Weryfikacji określonej tym sposobem porowatości powłok dokonano na podstawie pomiarów masy próbek o określonej powierzchni oraz grubości podłoża metalowego i naniesionych powłok. Pomiary grubości powłok wykonano metodą mikroskopową z dokładnością do 6 μm, a podłoża – za pomocą mikrometru. W celu porównania wyznaczono gęstość powłok ceramicznych oddzielonych od podłoża metalowego przez rozpuszczenie wstępnie naniesionej warstewki NaCl. Masę osuszonej powłoki m_1, piknometru wypełnionego cieczą m_2 oraz piknometru wypełnionego cieczą wraz ze znajdującą się w nim powłoką m_3 wyznaczono za pomocą wagi analitycznej. Gęstość pozorną powłoki obliczono z zależności:

$$\rho_p = m_1 \cdot \rho_t \, (m_1 + m_2 - m_3)^{-1}, \tag{22}$$

gdzie: ρ_t – gęstość cieczy w temperaturze badania.

Określono ponadto gęstość teoretyczną (rzeczywistą) powłok ZrO_2 + 8% mas. Y_2O_3, zgodnie z procedurą podaną w pracach [35,132]. Obliczenia przeprowadzono z uwzględnieniem stężenia Y_2O_3 oraz mas atomowych poszczególnych pierwiastków i liczby ich atomów przypadających na objętość komórek elementarnych poszczególnych faz, korzystając z zależności [132]:

$$\rho_{rz} = \left(818{,}435 - \frac{137{,}023M}{100+M}\right)\left(1/a^3\right), \tag{23}$$

gdzie: M – udział molowy Y_2O_3, a – stała sieciowa obliczona ze wzoru:

$$a = 0{,}23094\frac{(0{,}221+0{,}018M)}{100+M}, \tag{24}$$

dla stosunku c/a bliskiego jedności.

Wyznaczone wartości gęstości rzeczywistej ρ_{rz} i pozornej ρ_p były podstawą do obliczenia porowatości powłok ceramicznych z zależności [30]:

$$P = (1 - \rho_p/\rho_{rz}) \cdot 100, \tag{25}$$

Porowatość powłok obliczono z zależności (25) na podstawie dziesięciokrotnego określenia ich gęstości dla populacji dziesięciu próbek.

Pomiary chropowatości powierzchni powłok ceramicznych wytworzonych natryskiem plazmowym oraz w stanie po przetopieniu laserowym przeprowadzono przy użyciu profilografometru Form Talysurf firmy Taylor Hobson metodą stykową, polegającą na przemieszczeniu głowicy urządzenia z końcówką diamentową wzdłuż badanej powierzchni. Ruch końcówki ostrza odwzorowujący profil powierzchni jest przetwarzany na sygnały elektryczne przekazywane przez procesor do układu rejestrującego, sprzężonego z komputerem. Stosowano program Talymap 3D umożliwiający określenie parametrów chropowatości oraz wyznaczenie izometrycznego obrazu powierzchni i rzutu aksonometrycznego.

Badania fraktograficzne powierzchni przełomów powłok ceramicznych przeprowadzno za pomocą mikroskopu skaningowego XL30 firmy Philips. Przełomy powłok uzyskano po mechanicznym przecięciu części metalowej próbek, a następnie ich łamaniu.

Badania składu fazowego proszku Metco 204B–NS o składzie ZrO_2 + 8% mas. Y_2O_3, powłok wytworzonych na podłożu ze stopu EI868 metodą natrysku plazmowego APS oraz w stanie po przetopieniu laserowym, a także po badaniach wpływu oddziaływania cykli cieplnych przeprowadzono metodą rentgenowskiej analizy fazowej za pomocą dyfraktometru X'Pert firmy Philips z goniometrem pionowym. Badano próbki lite o wymiarach 20x30 mm z naniesionymi powłokami, sproszkowane powłoki oraz proszek Metco 204B–NS umieszczone w specjalnych kokilkach. Stosowano promieniowanie monochromatyczne CuKα o długości fali λ =0,1542 nm z zastosowaniem monochromatora grafitowego po stronie wiązki ugiętej. Pomiary prowadzono metodą krokową w zakresie kąta ugięcia 2θ od 20 do 90° – w przypadku analizy fazowej jakościowej oraz w zakresie kąta 2θ od 27 do 33°, obejmującego wybrane linie dyfrakcyjne wykorzystywane do analizy ilościowej. Wielkość kroku w obu przypadkach wynosiła 0,02° a czas zliczeń odpowiednio 4 i 20 s.

Względny udział objętościowy faz ZrO_2 o sieci regularnej i tetragonalnej przy tetragonalności c/a = 1,01 [106,132] oraz jednoskośnej w mieszaninie proszkowej Metco 204B–NS i powłokach ceramicznych określono metodą Toraya [133]. Metoda ta polega na dopasowaniu profili doświadczalnych linii dyfrakcyjnych indywidualnych leżących blisko siebie lub nakładających się wzajemnie do profili linii dyfrakcyjnych teoretycznych, opisanych funkcją asymetryczną Split Pearson VII. Dopasowywania profilu wybranych linii dyfrakcyjnych od płaszczyzn sieciowych o wskaźnikach ($\bar{1}11$) i (111) fazy jednoskośnej oraz od płaszczyzny (101) fazy tetragonalnej, nakładającej się z odbiciem od płaszczyzny (111) fazy regularnej, dokonano przy użyciu programu PRO-FIT dla długości fal $\lambda_{K\alpha 1}$ = 0,154059 nm i $\lambda_{K\alpha 2}$ = 0,154439 nm, stosując procedurę podaną w pracach [134,135]. Wartość ilorazu natężenia X_j linii dyfrakcyjnych pochodzących od fazy jednoskośnej oraz linii faz tetragonalnej i regularnej obliczono z zależności:

$$X_j = \frac{I(\bar{1}11)_j + I(111)_j}{I(\bar{1}11)_j + I(111)_j + I(111)_{t,r}}, \tag{26}$$

gdzie: j – faza o sieci jednoskośnej, t, r – fazy o sieci tetragonalnej i regularnej.

Rozrzut statystyczny parametrów wykorzystywany w algorytmie (26) został wyznaczony na podstawie pięciokrotnych pomiarów i nie przekracza 0,8%. Objętość względną fazy ZrO_2 o sieci jednoskośnej obliczono z zależności [134,135]:

$$V_j = \frac{1{,}311X_j}{1+0{,}311X_j} \cdot 100\% \tag{27}$$

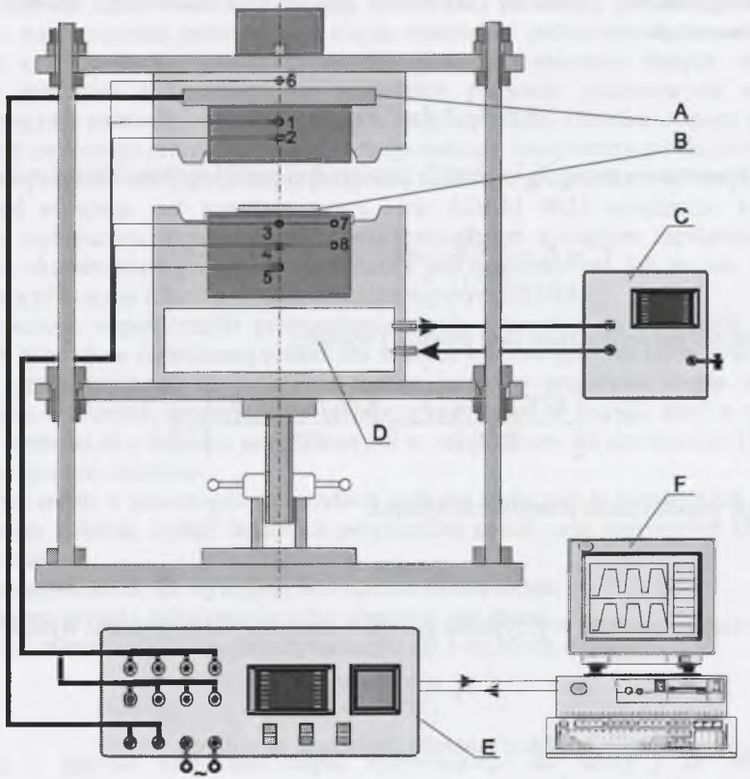
Wskaźnik rzetelności dopasowywania profili pojedynczych linii dyfrakcyjnych teoretycznych z wyznaczonymi doświadczalnie mieścił się w przedziale od 5,2 do 3,3%, co w porównaniu z wartościami od 2,3 do 7,75% uzyskanymi przez Toraya dla modelowych materiałów proszkowych można uznać za wynik zadowalający.

W celu określenia orientacji krystalograficznej ziarn w powłokach ceramicznych w różnych stanach przeprowadzono badania dyfraktometryczne tekstury na aparacie firmy Philips P.W. 1380 z goniometrem teksturowym oraz wyznaczono figury biegunowe metodą refleksyjną.

Analizę składu chemicznego mikroobszarów powłok ceramicznych oraz międzywarstwy NiCrAlY, także po badaniach odporności na działanie cykli cieplnych, przeprowadzono przy zastosowaniu mikroanalizatora rentgenowskiego Superprobe 733 firmy Jeol. Mikroanalizę jakościową i ilościową wykonano metodą energodyspersyjną na spektometrze EDS (*Energy– Dispersive Spectrometry*) Link 300 firmy Oxford Instuments przy napięciu przyspieszającym wiązkę elektronów 20 kV. Czas zliczeń wynosił 30 s, a czas pomiaru tła – 10 s. W celu rozdzielenia serii nakładających się pików stosowano spektrometr WDS (*Wavelength–Dispersive Spectrometry*) firmy Jeol. Względny błąd oznaczeń nie przekraczał 1%.

Pomiary przewodnictwa cieplnego próbek ze stopu EI868 oraz z naniesionymi powłokami ceramicznymi, także po ich przetopieniu laserowym na określoną głębokość, przeprowadzono na stanowisku badawczym wykonanym w Zakładzie Fizyki Ciała Stałego Politechniki Śląskiej (rys. 17), umożliwiającym zachowanie stabilnego przepływu strumienia ciepła i szybką wymianę próbek. Urządzenie pomiarowe składa się z zawieszonego na konstrukcji nośnej bloku górnego o średnicy 105 mm, w którym umieszczony jest grzejnik elektryczny o regulowanej mocy do 1500 W, oraz usytuowanego osiowo bloku dolnego przesuwnego o tej samej średnicy i chłodnicy z przepływającym medium chłodzącym, połączonej z termostatem. Obydwa bloki wykonane są ze stali austenitycznej odpornej na korozję X8CrNiTi18-10, której przewodnictwo cieplne w funkcji temperatury opisuje wielomian: $K = AT^2 + BT + C$, gdzie $A = 6{,}41 \cdot 10^{-6}$ W/mK^3, $B = 1{,}232 \cdot 10^{-2}$ W/mK^2, $C = 14{,}4$ W/mK. Podczas pomiaru próbka o średnicy 80 mm i grubości do 5 mm ułożona osiowo na gładkiej powierzchni bloku dolnego po przesunięciu pionowym do położenia pomiarowego jest dociskana do powierzchni ruchomego bloku górnego jego stałym obciążeniem grawitacyjnym. Wszystkie elementy układu są dopasowane i izolowane od otoczenia włóknem krzemowo–glinowym. Grzejnik oraz termopary rozmieszczone w bloku górnym i dolnym są połączone z szafą sterującą. Po wystąpieniu stanu ustalonego przepływu strumienia ciepła następuje pomiar temperatury w zakresie od 293 do 1073 K przez 8 termoelementów typu K (4 od strony źródła ciepła i 4 od strony chłodnicy). Systematyczna niepewność pomiaru temperatury wynosi ±0,25 K. Pracą układu i pomiarem temperatury steruje program numeryczny kompatybilny GENIE 3.02. Mierzone wartości temperatury są rejestrowane w równych odstępach czasu przez blok pomiarowy ADAM.

Znajomość rozkładu temperatury w kolejnych cyklach pomiarowych elementów o różnej grubości pozwala na określenie gęstości strumieni cieplnych oraz wyznaczenie oporów cieplnych i współczynników przewodzenia ciepła [136-138]. W celu określenia oporu cieplnego materiału dokonano obliczeń średniej gęstości przepływu ustabilizowanego strumienia ciepła oraz temperatury górnej i dolnej powierzchni próbki.



Rys. 17. Schemat aparatury do pomiaru przewodnictwa cieplnego: 1 ÷ 8 termoelementy, A – grzejnik, B – próbka, C – termostat, D – chłodnica, E – szafa sterująca, F – urządzenie rejestrujące

Fig. 17. Schematic drawing of apparatus used for measuring thermal conductivity: 1 ÷ 8 thermocouples, A – heater, B – specimen, C – thermostat , D – cooler, E – control unit, F – monitoring unit

Średnia gęstość ustabilizowanego strumienia ciepła $\bar{q}$ jest średnią arytmetyczną gęstości powierzchniowej strumieni cieplnych w miejscach pomiaru temperatury od 1 do 5 (rys. 17), zgodnie z zależnością:

$$
\begin{aligned}
q_{12} &= \frac{K(T_1)+K(T_2)}{2}\frac{T_1-T_2}{\delta_1}, \\
q_{34} &= \frac{K(T_3)+K(T_4)}{2}\frac{T_3-T_4}{\delta_4}, \\
q_{45} &= \frac{K(T_4)+K(T_5)}{2}\frac{T_4-T_5}{\delta_5}, \\
q_{35} &= \frac{K(T_3)+K(T_5)}{2}\frac{T_3-T_5}{(\delta_4+\delta_5)},
\end{aligned}
\qquad (28)
$$

gdzie: $K(T_n)$ – współczynnik przewodzenia ciepła materiału w miejscach pomiaru temperatury T_n, δ_n – odległość między rozmieszczonymi termoparami.

Po uwzględnieniu zależności (28) średnia gęstość ustabilizowanego strumienia ciepła jest dana równaniem:

$$\bar{q} = (q_{12} + q_{34} + q_{45} + q_{35})/4 \tag{29}$$

Natomiast temperaturę górnej T_g i dolnej T_d powierzchni próbki można obliczyć z zależności:

$$T_g = T_2 - \frac{q_{12}\delta_2}{K(T_2)} \quad \text{oraz} \quad T_d = T_3 + \frac{q_{34}\delta_3}{K(T_3)} \tag{30}$$

Opór cieplny próbki jednorodnej (bez powłoki) wynosi:

$$R = \left[\frac{K(T_1)T_2 - q_{12}\delta_2}{K(T_2)} - \frac{K(T_3)T_3 + q_{34}\delta_3}{K(T_3)}\right] 1/\bar{q} \ , \tag{31}$$

natomiast jej współczynnik przewodzenia ciepła:

$$K = \delta/R \tag{32}$$

Opór cieplny powłoki w przypadku próbek z naniesionymi powłokami wynosi:

$$R_p = R_{p+r} - R \ , \tag{33}$$

gdzie: R_{p+r} – opór cieplny próbki z powłoką naniesioną na podłożu.

Opór cieplny powłoki można także obliczyć z zależności:

$$R_p = \frac{T_{g(p+r)} - T_{d(p+r)}}{\bar{q}_{p+r}} - R \ , \tag{34}$$

gdzie: $T_{g(p+r)}$ i $T_{d(p+r)}$ – temperatura odpowiednio górnej i dolnej powierzchni próbki z naniesioną powłoką.

Współczynnik przewodzenia ciepła powłoki dany jest natomiast zależnością:

$$K_p = \frac{\delta_p \cdot \bar{q}_{p+r}}{T_{g(p+r)} - T_{d(p+r)} - R\bar{q}_{p+r}} \ , \tag{35}$$

gdzie: δ_p – grubość powłoki, $\bar{q}_{p+r}$ – średnia gęstość strumienia cieplnego przepływającego przez próbkę z naniesioną powłoką.

W obliczeniach uwzględniono także opór kontaktu między blokami kolumny i próbkami, wyznaczony w badanym zakresie temperatury dla materiałów litych i porowatych o znanym współczynniku przewodzenia ciepła, tj. stali austenitycznej, stopu na osnowie niklu EI868, szkła kwarcowego oraz powłok Al_2O_3 o różnej porowatości.

Zastosowane stanowisko i metodyka pomiarów pozwalają na obliczenie oporu cieplnego i współczynnika przewodzenia ciepła materiałów jednorodnych, z naniesionymi powłokami oraz samych powłok. Sterowanie procesem zbierania danych umożliwia dokonanie pomiarów temperatury we wszystkich punktach pomiarowych w czasie rzeczywistym oraz ustalenie ich częstotliwości w danym punkcie. Określenie oporu cieplnego w warunkach ustalonego przepływu ciepła wymaga stabilnej temperatury próbki, którą osiąga się za pomocą sygnału sterującego mocą grzejnika, zależnego programowo od temperatury T_g (30). Sygnał sterujący jest wysyłany przez blok ADAM 4021 urządzenia, który jest regulatorem stałowartościowym typu PID, współpracującym z ciągłym regulatorem mocy PAC15/20A. Archiwizacja pomiarów temperatury jest automatyczna lub ręczna, a do ich obróbki służą pliki *a.log* lub *z.log* w arkuszu kalkulacyjnym EXCEL.

Wyznaczone współczynniki przewodzenia ciepła pozwalają na określenie rozkładu temperatury w powłoce ceramicznej próbek dla różnych wartości gęstości strumienia ciepła q. Obliczenia przeprowadzono na podstawie analizy bilansów przepływu ciepła w próbce w warunkach ustalonych przez kolejne elementy różnicowe w postaci stref o przekroju kołowym i grubości dx z węzłami umieszczonymi w osi na górnej ich powierzchni [129,139]. Przyjęto następujące założenia:

- przepływ ciepła w poszczególnych strefach zachodzi wyłącznie w kierunku ich grubości, co wynika z dobrej izolacji bocznych powierzchni próbki oraz pozostałych elementów urządzenia,
- w badanym obiekcie nie występują wewnętrzne źródła ciepła,
- temperatura górnej i dolnej powierzchni elementu jest znana.

Przy tych założeniach bilans przepływu ciepła dla j–tej strefy wynosi:

$$q_{j,j-1} = q_{j,j+1} = q \ , \tag{36}$$

gdzie: $q_{j,j-1}$ – gęstość strumienia ciepła wpływającego do strefy j ze strefy j–1, $q_{j,j+1}$ – gęstość strumienia ciepła wypływającego ze strefy j do strefy j+1, q – gęstość strumienia ciepła przepływającego przez próbkę.

Temperaturę T_{j+1} w strefie j+1 dla założonej gęstości strumienia ciepła q i temperatury T_j w węźle j – tej strefy obliczono z zależności:

$$T_{j+1} = R_j q = \frac{dx}{K(T_j)} q \ , \tag{37}$$

gdzie: R_j – opór cieplny j–tej strefy, $K(T_j)$ – współczynnik przewodzenia ciepła tej strefy w temperaturze T_j.

Przedstawiony model próbki stanowił podstawę do obliczeń symulacyjnych rozkładu temperatury na grubości powłok ceramicznych ZrO_2 – Y_2O_3 naniesionych na podłoże metalowe. Opór cieplny j–tej strefy próbki, przez którą przepływa strumień ciepła o danej gęstości początkowej q, przy założeniu, że powłoka ma bezpośredni kontakt z górnym blokiem urządzenia pomiarowego o temperaturze T_g i jest chłodzona od strony podłoża metalowego próbki przez blok dolny o temperaturze T_w (z przepływającym medium chłodzącym), wynosi:

$$R_j = \frac{dx}{K(T_j)} . \tag{38}$$

Natomiast temperatura strefy $j+1$ dana jest zależnością:

$$T_{j+1} = T_j - q \cdot R_j \tag{39}$$

Obliczenia rozpoczęto od pierwszej strefy powłoki o temperaturze T_g i zakończono dla strefy $(n-1)$, kontaktującej się z dolnym blokiem urządzenia pomiarowego, dla której równanie (39) ma postać:

$$T_n = T_{n-1} - q \cdot R_{n-1}, \tag{40}$$

gdzie: $R_{n-1} = dx/K(T_{n-1})$ – opór cieplny strefy $(n-1)$, T_n – temperatura strefy próbki będącej w bezpośrednim kontakcie z powierzchnią chłodzonego bloku dolnego.

Dla poprawnie przyjętej gęstości strumienia ciepła q powinna być spełniona zależność:

$$T_w = T_n - \frac{q}{\alpha_w}, \tag{41}$$

gdzie: α_w – współczynnik wnikania ciepła do bloku chłodzącego próbkę.

Jeśli równanie (41) nie jest spełnione, to wyznacza się nową gęstość strumienia ciepła:

$$q^* = \left(T_g - T_w\right) \frac{1}{R + \frac{1}{\alpha_w}} \tag{42}$$

i obliczenia powtarza się aż do spełnienia warunku:

$$T_w - \left(T_n - \frac{q}{\alpha_w}\right) < \varepsilon, \tag{43}$$

gdzie: ε – założona dokładność obliczeń, wynosząca dla analizowanego przypadku 0,5°C.

Omówione postępowanie zastosowano do wyznaczenia współczynników przewodzenia ciepła oraz gradientów temperatury w powłokach ceramicznych $ZrO_2 - Y_2O_3$ naniesionych metodą natrysku plazmowego oraz po ich przetopieniu laserowym na części grubości, międzywarstwy NiCrAlY i podłoża próbek ze stopu EI868. Pomiary temperatury przenikających przez próbki strumieni cieplnych, przeprowadzone trzykrotnie dla populacji 50 próbek, umożliwiły obliczenie wartości oporu cieplnego próbek, a po uwzględnieniu oporu kontaktowego między blokami urządzenia pomiarowego i powierzchniami próbek także przewodnictwa cieplnego powłok ceramicznych o zróżnicowanej grubości i porowatości. Przy zmianie temperatury badania co 100°C w zakresie od 800 do 100°C, obliczono 40 wartości oporów cieplnych każdej z próbek z wytworzonymi powłokami ceramicznymi o różnej grubości, dokonano analizy reszt metodą Mahalanobisa i Cooka [140], odrzucono przypadki obarczone błędem przekraczającym wartość średnią, a pozostałe wyniki obliczeń opracowano metodą statystyki opisowej według procedury podanej w pracy [141].

Badania dylatometryczne próbek ze stopu niklu EI868 bez powłok oraz z powłokami ceramicznymi otrzymanymi przez natrysk plazmowy, a także po ich przetopieniu laserowym, przeprowadzono przy zastosowaniu dylatometru DIL 805 firmy Bähr Thermoanalyse GmbH.

Próbki o wymiarach 4x4x2 mm oraz 10x4x2 mm umieszczone w dylatometrze poziomo nagrzewano indukcyjnie od temperatury pokojowej do 1150°C z szybkością 0,04°C/s, a następnie chłodzono z tą samą szybkością. Część próbek po nagrzaniu do 1150°C wygrzewano w tej temperaturze przez 3600 s i chłodzono z wymienioną szybkością. W celu określenia anizotropii materiału podłoża metalowego, na które nanoszono powłoki, próbki do badań dylatometrycznych były wycinane równolegle i poprzecznie oraz pod katem 45° do kierunku walcowania. Pomiaru temperatury z niepewnością systematyczną 0,5°C dokonano za pomocą termoelementu typu S o średnicy 0,1 mm przytwierdzonego do podłoża metalowego próbek przez zgrzewanie. Badania przeprowadzono przy ciśnieniu około 10^{-3} Pa. Czułość urządzenia na zmiany długości próbek wynosiła 0,057 μm.

Oceny trwałości powłok wytworzonych natryskiem plazmowym na podłożu stopu EI868 oraz po ich przetopieniu laserowym dokonano przez cykliczne nagrzewanie i chłodzenie próbek. Próbki wprowadzano do komory pieca o temperaturze 1100°C, wygrzewano w tej temperaturze przez $9 \cdot 10^2$ s i chłodzono na wolnym powietrzu do temperatury około 200°C przez $3 \cdot 10^2$ s. Ocenę stanu uszkodzenia powłok prowadzono wizualnie po każdym cyklu cieplnym, ujawniając moment ich pękania i odpryskiwania od podłoża metalowego a także mikroskopowo na zgładach po określonej liczbie cykli. Ponadto metodą numeryczną określono rozkład temperatury i naprężeń cieplnych w powłoce ceramicznej, międzywarstwie NiCrAlY oraz w podłożu metalowym stopu EI868 w funkcji temperatury i czasu obliczeniowego podczas nagrzewania i chłodzenia próbek.

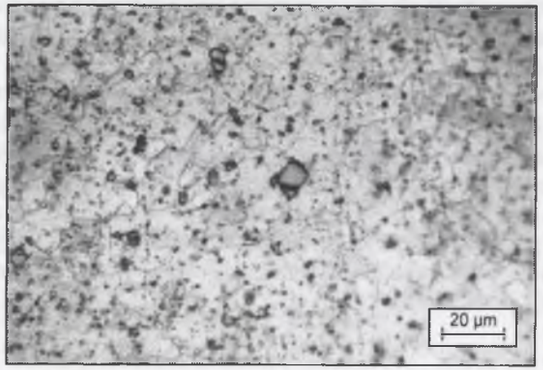
Oceny odporności na erozję powłok wytworzonych natryskiem plazmowym na podłożu stopu EI868 oraz po ich przetopieniu laserowym dokonano na podstawie pomiarów ubytku masy na jednostkę powierzchni próbek pod działaniem strumienia powietrza ze ścierniwem kwalifikowanym EB 120 w postaci proszku elektrokorundu Al_2O_3 o granulacji 100 μm, wypływającego z dyszy o średnicy 4 mm pod ciśnieniem 0,3 MPa. Szybkość podawania ścierniwa wynosiła około 0,3 g/s, a jego masa kierowana jednorazowo na próbkę była równa 80 g. Każdą próbkę poddawano próbie 3–cyklowej, w której zużywano łącznie 240 g ścierniwa. Pozostałe parametry próby, ustalone w trakcie badań wstępnych, wynosiły: odległość wylotu dyszy od powierzchni próbki 25 mm, a kąt padania strumienia na powierzchnię próbki 30°.

4. WYNIKI BADAŃ I ICH OMÓWIENIE

4.1. Struktura stopu EI868 oraz międzywarstwy NiCrAlY i powłok ZrO_2-Y_2O_3 wytworzonych metodą natrysku plazmowego

4.1.1. Struktura stopu EI868

Przeprowadzone badania metalograficzne wykazały, że stop żarowytrzymały EI868 o składzie chemicznym podanym w tabeli 12, zastosowany w postaci blachy o grubości 1,2 mm jako podłoże metalowe próbek, ma strukturę roztworu stałego γ na osnowie niklu z licznymi wydzieleniami o zróżnicowanej wielkości i morfologii (rys. 18). Cząstki duże o postaci regularnej odpowiadają azotkowi TiN o sieci regularnej typu NaCl, który ze względu na duże powinowactwo Ti do N tworzy się już podczas krystalizacji stopu. Natomiast wydzielenia o morfologii ziarnistej są prawdopodobnie węglikami TiC izomorficznymi z azotkami TiN oraz $M_{23}C_6$ (M–Cr,Mo,Ni,Fe) i M_6C (M–W,Mo,Ni,Fe) o sieciach regularnych złożonych, wydzielającymi się z roztworu stałego γ podczas chłodzenia lub starzenia stopu przesyconego.



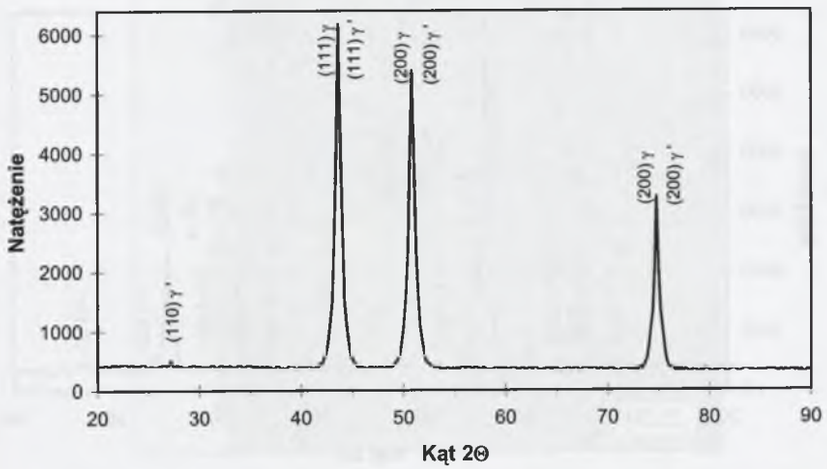
Rys. 18. Struktura stopu EI868 - wydzielenia TiN o kształcie regularnym oraz węglików typu TiC, $M_{23}C_6$ i prawdopodobnie M_6C w osnowie roztworu stałego γ

Fig. 18. EI868 superalloy EI868 structure - precipitations of TiN regular form and TiC, $M_{23}C_6$ carbides and probably M_6C in matrix solid solution γ

Strukturę osnowy stopu w postaci roztworu stałego γ na osnowie niklu o sieci regularnej ściennie centrowanej A1 potwierdzono metodą rentgenowskiej analizy strukturalnej (rys. 19), prawdopodobnie z obecnością pewnego udziału koherentnej fazy γ' – $Ni_3(Ti,Al)$ o uporządkowanej sieci regularnej ściennie centrowanej typu Cu_3Au. Świadczy o tym słaby pik pochodzący od płaszczyzn (110)γ' na rysunku 19, przy czym linie dyfrakcyjne od pozostałych płaszczyzn sieciowych fazy γ' pokrywają się z refleksami właściwymi fazie γ.

Zastosowana metoda nie pozwoliła na określenie rodzaju wydzieleń ziarnistych (rys.18) ze względu na mały ich udział objętościowy, mniejszy od zdolności rozdzielczej metody. Jednak skład chemiczny oraz dane prac [25,26] wskazują na możliwość występowania w strukturze stopu zarówno fazy γ', jak i wymienionych azotków i węglików.

Twardość stopu EI868 wynosi około 350 HV, a dane dotyczące własności sprężystych i mechanicznych oraz wytrzymałości na pełzanie $R_{z/100h}$, zależnie od warunków obróbki cieplnej zestawiono w tablicy 13.

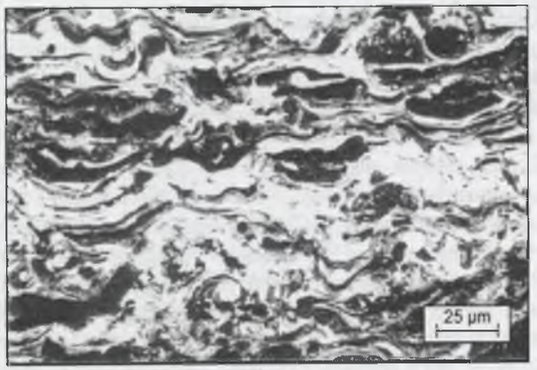


Rys. 19. Dyfraktogram rentgenowski stopu EI868 uzyskany przy zastosowaniu filtrowanego promieniowania CuKα

Fig. 19. XRD spectrum of EI868 superalloy obtained by the use of filtration CuKα radiation

4.1.2. Struktura międzywarstwy NiCrAlY

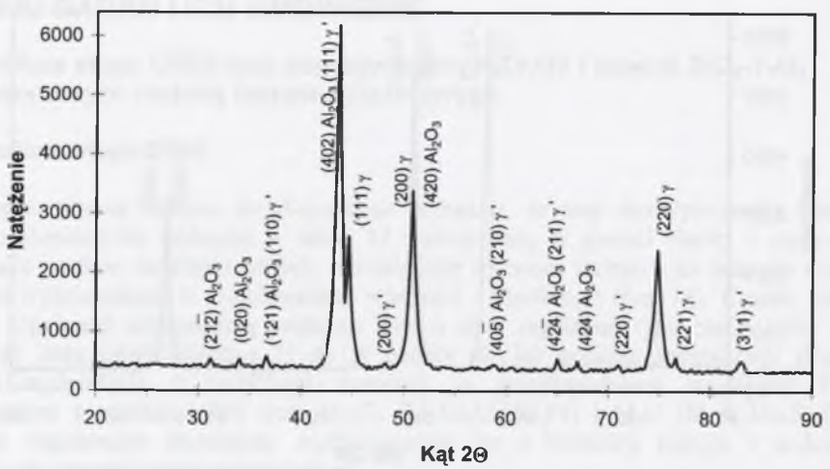
Międzywarstwa NiCrAlY (rys.20) wytworzona metodą natrysku plazmowego APS z proszku Amdry 961 (tablica 14) na podłożu próbek ze stopu EI868 ma złożony skład fazowy.



Rys. 20. Struktura międzywarstwy NiCrAlY wytworzonej metodą natrysku plazmowego, trawienie elektrolityczne

Fig. 20. Structure of bond coat NiCrAlY obtained by plasma spraying method, electrolytic etching

Metodą rentgenowskiej analizy strukturalnej stwierdzono, że międzywarstwa NiCrAlY zawiera uporządkowaną fazę γ' – Ni_3Al ($L1_2$), półkoherentną lub niekoherentną z osnową γ o sieci regularnej A1 oraz niewielki udział objętościowy tlenku Al_2O_3 o sieci heksagonalnej (trygonalnej) (rys. 21).



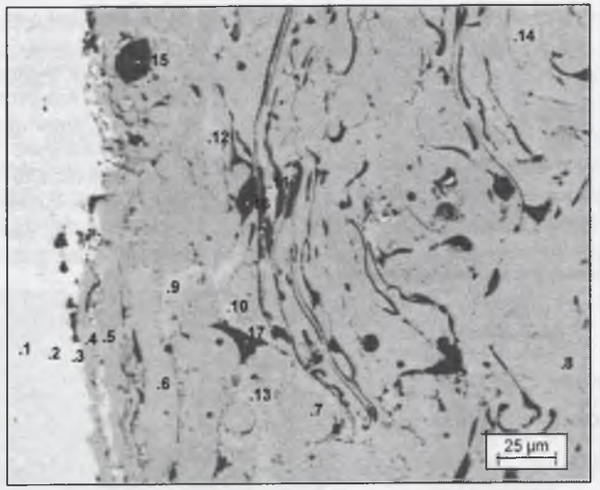
Rys. 21. Dyfraktogram rentgenowski międzywarstwy NiCrAlY wytworzonej metodą APS uzyskany przy zastosowaniu filtrowanego promieniowania CuKα

Fig. 21. XRD spectrum of bond coat NiCrAlY produced by APS method, obtained by the use of filtrated CuKα radiation

Znaczne niedopasowanie sieci fazy γ' i γ potwierdzają odrębne linie dyfrakcyjne od płaszczyzn sieciowych (111) obu tych faz.

Niejednorodność składu chemicznego, a zwłaszcza rozkładu Al, Cr i Ni w międzywarstwie NiCrAlY potwierdzono metodą mikroanalizy rentgenowskiej za pomocą spektrometru EDS (Energy–Dispersive Spectrometry) oraz WDS (Wavelenght–Dispersive Spectrometry) w przekroju próbek (rys. 22). Zaznaczone na tym rysunku punkty pomiarowe 1 do 3 podłoża metalowego mają skład chemiczny (tablica 17) właściwy dla stopu EI868 (tablica 12). Punkty pomiarowe 4 do 8 oraz 12 do 14 o dużym stężeniu Ni Cr i Al identyfikowane na podstawie przekroju izotermicznego trójskładnikowego układu równowagi fazowej stopów Ni-Cr-Al w temperaturze 750°C [140], odpowiadają roztworowi stałemu wtórnemu na osnowie uporządkowanej fazy γ' – Ni_3Al, natomiast punkty pomiarowe 9 do 11 o dużej zawartości Ni oraz małym stężeniu Cr i Al – roztworowi stałemu γ. Niewielkie stężenie W w tych obszarach wskazuje, że ten pierwiastek przenika dyfuzyjnie z podłoża stopu EI868 do międzywarstwy NiCrAlY podczas natrysku plazmowego.

Ciemne obszary o zróżnicowanej morfologii, oznaczone na rysunku 22 punktami pomiarowymi 15 do 17 są tlenkami złożonymi, których widmo spektrometryczne przedstawia rysunek 23. Przeliczenie stężeń atomowych występujących w tym widmie pierwiastków wskazuje, że głównymi składnikami tych tlenków są Al_2O_3, Y_2O_3, w mniejszym stężeniu Cr_2O_3 i NiO, a lokalnie także WO_3 (tablica 17). Brak tych tlenków w mieszaninie proszków Amdry 961 (tablica 14) oznacza, że tworzą się one w procesie natrysku plazmowego, przy czym tlenki izomorficzne występują prawdopodobnie w postaci roztworu stałego. Twardość międzywarstwy NiCrAlY wytworzonej metodą APS wynosi średnio 410 HV.



Rys. 22. Obraz przekroju próbki ze stopu EI868 (z lewej) z wytworzoną międzywarstwą NiCrAlY (z prawej), 1-17 punkty pomiarowe

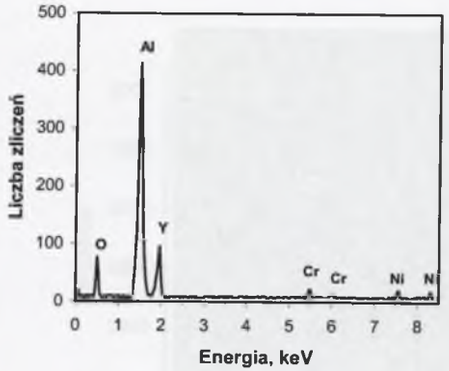
Fig. 22. View of the cross-section of sample from EI868 alloy (left) with deposited NiCrAlY bond coat (right), 1-17 measurements points

Tablica 17

Wyniki mikroanalizy rentgenowskiej podłoża ze stopu EI868 oraz międzywarstwy NiCrAlY przedstawionej na rys. 22

Numer pomiaru	Zawartość pierwiastków, %mas								Zawartość tlenków, %mas					Miejsce analizy
	Al	Ti	Cr	Fe	Ni	Mo	W	Y	Al_2O_3	Cr_2O_3	NiO	Y_2O_3	WO_3	
1	0,22	0,44	25,46	1,75	57,87	0,91	15,47	–	–	–	–	–	–	podłoże
2	0,22	0,59	25,01	1,64	58,57	0,83	15,39	–	–	–	–	–	–	
3	0,23	0,43	23,56	1,75	58,41	0,94	15,57	–	–	–	–	–	–	
4	5,48	–	22,22	–	70,84	–	0,55	–	–	–	–	–	–	międzywarstwa
5	9,16	–	21,64	–	67,68	–	0,52	0,76	–	–	–	–	–	
6	8,17	–	22,85	–	66,85	–	0,59	1,30	–	–	–	–	–	
7	7,76	–	22,25	–	68,21	–	0,36	–	–	–	–	–	–	
8	7,87	–	21,86	–	67,92	–	0,21	0,27	–	–	–	–	–	
9	0,37	–	1,76	–	98,22	–	0,35	–	–	–	–	–	–	
10	0,95	–	1,97	–	96,77	–	0,22	–	–	–	–	–	–	
11	–	–	2,23	–	94,13	–	0,42	–	–	–	–	–	–	
12	8,74	–	21,53	–	66,42	–	9,42	1,15	–	–	–	–	–	
13	8,70	–	21,40	–	65,91	–	0,68	0,76	–	–	–	–	–	
14	8,72	–	22,18	–	64,69	–	0,50	1,28	–	–	–	–	–	
15	–	–	–	–	–	–	–	–	79,31	0,99	9,77	8,64	0,94	
16	–	–	–	–	–	–	–	–	70,58	1,03	1,44	27,59	–	
17	–	–	–	–	–	–	–	–	78,40	2,06	1,89	19,09	–	

15,16,17 ciemne obszary na rys. 22.

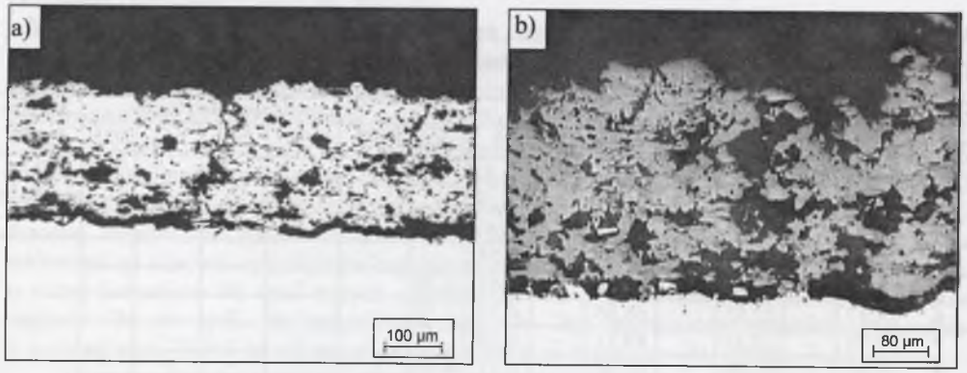


Rys. 23. Widmo rozproszonej energii promieniowania rentgenowskiego (EDS) tlenków (ciemne obszary na rys. 22) w międzywarstwie NiCrAlY wytworzonej metodą APS

Fig. 23. Spectrum of dispersed X-ray energy (EDS) of oxides (dark field in Fig.22) in bond coat NiCrAlY obtained by APS method

4.1.3. Struktura powłok ceramicznych $ZrO_2 - Y_2O_3$

Powłoki ceramiczne $ZrO_2 - Y_2O_3$ naniesione metodą natrysku plazmowego APS mieszaniny proszkowej Metco 204B–NS (tablica 14) bezpośrednio na podłoże stopu EI868, lub po wstępnym wytworzeniu na powierzchni próbek międzywarstwy NiCrAlY tą samą metodą, wykazują zróżnicowaną grubość i porowatość w zależności od warunków procesu natrysku, stosunkowo dużą chropowatość powierzchni oraz pęknięcia normalne, a niekiedy także rozwarstwienia na granicy rozdziału z podłożem metalowym próbek. Rozwarstwienia wykazują głównie powłoki ceramiczne wytworzone bezpośrednio na powierzchni próbek stopu EI868, niezależnie od ich grubości i porowatości (rys. 24).



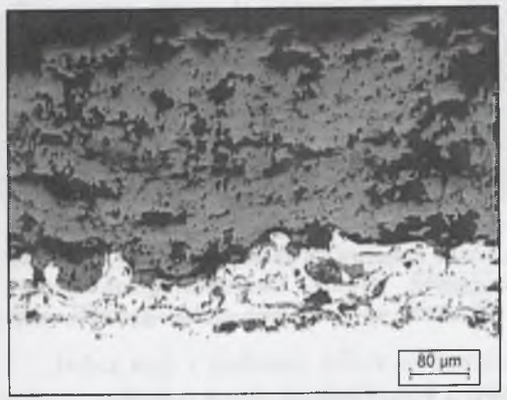
Rys. 24. Struktura powłok ceramicznych o porowatości: a – 7,46% i b – 15,23% naniesionych metodą APS bezpośrednio na podłoże stopu EI868. Widoczne są pęknięcia normalne do powierzchni i rozwarstwia na granicy rozdziału z podłożem

Fig. 24. Structure of ceramic coatings with porosity: a – 7,46 % and b – 15,23% directly deposited on the substrate of superalloy EI868 byAPS method. Visible perpendicular cracking to surface and delaminations on the boundary with metal substrate

Są one spowodowane oddziaływaniem naprężeń cieplnych związanych z różną wartością współczynników rozszerzalności cieplnej stopu EI868 i ceramiki, stosunkowo słabym wiązaniem kohezyjnym między tymi materiałami oraz niezbyt korzystną chropowatością powierzchni próbek po piaskowaniu. Wprawdzie chropowatość powierzchni „makro" próbek po tej obróbce jest duża, lecz odległość między sąsiednimi występami jest także duża, a przejście od jednego do drugiego występu łagodne. Pewien wpływ na

zmniejszenie wiązania między tymi materiałami ma także zdrowienie umocnionej przez piaskowanie powierzchniowej strefy podłoża próbek w temperaturze natrysku plazmowego. Wymienione spostrzeżenia dotyczące przyczepności powłok bezpośrednio do podłoża stopu EI868 wskazują, że ich odporność na pękanie i wykruszanie się podczas cykli cieplnych jest mała.

Rozwarstwień między tymi materiałami na granicy rozdziału nie stwierdzono w przypadku nanoszenia powłok ceramicznych na wstępnie wytworzoną na powierzchni próbek stopu EI868 międzywarstwę NiCrAlY o znacznie korzystniejszej chropowatości „mikro" (rys. 25). Dlatego strukturą i własnościami powłok ceramicznych wytworzonych metodą APS bezpośrednio na podłożu próbek ze stopu EI868 dalej się nie zajmowano.



Rys. 25. Struktura powłoki ceramicznej o porowatości 12,17% naniesionej metodą APS na międzywarstwę NiCrAlY na podłożu stopu EI868 (nietrawione)

Fig. 25. Structure of ceramic coating with porosity 12,17% deposited by APS method upon NiCrAlY bond coat on the substrate of EI868 alloy (not electrolytic etching)

Zmiana odległości dyszy palnika plazmowego od natryskiwanej powierzchni próbek pozwala na wytwarzanie powłok ceramicznych o różnej porowatości. Jednak udział objętościowy porów wytworzonych tą metodą odpowiada tylko w przybliżeniu wyznaczonej doświadczalnie wartości ilorazu gęstości powłok wytworzonych w założonych warunkach natrysku plazmowego i gęstości teoretycznej (rzeczywistej) ceramiki $ZrO_2 - Y_2O_3$, obliczonej z zależności (25) dla danego stężenia Y_2O_3, oraz określonej metodą mikroskopową na przekrojach próbek wypolerowanych. Gęstość pozorną (doświadczalną) (tablica 18) wyznaczono dla powłok naniesionych w zadanych warunkach natrysku plazmowego na podłoże ze stopu EI868 z warstewką NaCl, którą następnie rozpuszczono w wodzie. Natomiast gęstość teoretyczną ceramiki $ZrO_2 - Y_2O_3$ obliczono z zależności (23) podanej w pracach [35,132].

Tablica 18

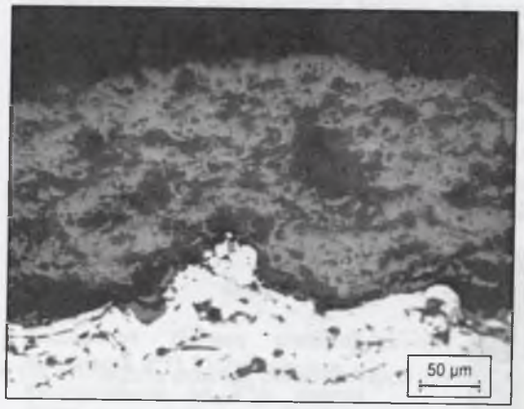
Wyniki pomiarów porowatości powłok ceramicznych wyznaczone różnymi metodami

Założona objętość względna porów, %	Objętość względna porów określona metodą mikroskopową, %	Obliczona objętość względna porów na podstawie ilorazu gęstości, %	Gęstość pozorna*, $kg \cdot m^{-3}$
8	9,27	7,46	5591,94
12	13,21	9,96	5440,88
16	17,70	12,17	5307,57
20	19,65	15,23	5122,65

*Gęstość teoretyczna obliczona z zależności (23) wynosi 6043,0 $kg \cdot m^{-3}$, gęstość pozorna powłoki ceramicznej przetopionej laserowo jest równa 6025$kg \cdot m^{-3}$.

Objętość względna porów określona metodą mikroskopową jest tylko nieco większa od założonej, realizowanej przez zmianę odległości dyszy palnika plazmowego od natryskiwanej

powierzchni. Nie dotyczy to tylko największej założonej porowatości o dużych rozmiarach porów (rys. 26).



Rys. 26. Struktura powłoki ceramicznej o porowatości 15,23% naniesionej metodą APS na międzywarstwę NiCrAlY na podłożu stopu EI868
Fig. 26. Structure of ceramic coating with porosity 15,25% deposited by APS method upon NiCrAlY bond coat on substrate of EI868 superalloy

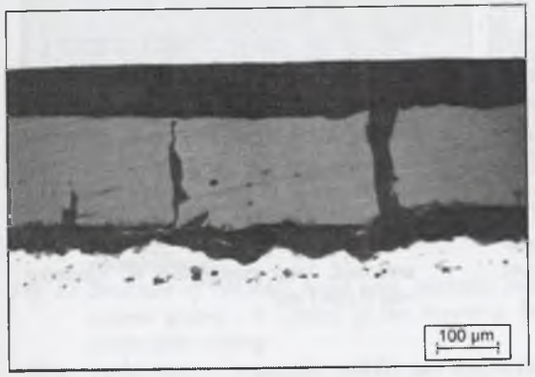
Ta rozbieżność jest spowodowana wykruszaniem się krawędzi ceramiki wokół dużych porów podczas polerowania próbek. Natomiast obliczona objętość względna porów na podstawie pomiarów gęstości powłok jest znacznie mniejsza od założonej oraz wyznaczonej metodą mikroskopową. W badaniach fizycznych powłok, zwłaszcza przewodnictwa cieplnego, posługiwano się porowatością określoną na podstawie zmian gęstości, jako najbardziej prawdopodobną.

4.2. Struktura powłok ceramicznych $ZrO_2 - Y_2O_3$ przetopionych laserowo

Przeprowadzone badania wykazały, że istotny wpływ na strukturę i trwałość powłok $ZrO_2 - Y_2O_3$ mają warunki przetapiania laserowego oraz porowatość i przyczepność do podłoża metalowego próbek po natrysku plazmowym. Przetapianie laserowe na całej grubości powłok wytworzonych metodą APS bezpośrednio na podłożu stopu EI868 powoduje tworzenie się rozwarstwień na granicy rozdziału obu materiałów oraz pękanie i odpryskiwanie powłok. Jest to spowodowane słabą kohezją obu materiałów, niekorzystną chropowatością powierzchni próbek po piaskowaniu oraz oddziaływaniem naprężeń cieplnych. Mniejszą skłonność do pękania i łuszczenia się mają powłoki o małej porowatości przetapiane laserowo na części swej grubości (rys. 27). W strefie powłoki przetopionej laserowo następuje zanik porów utworzonych w procesie natrysku plazmowego, lecz jednocześnie tworzą się mikropęknięcia normalne do powierzchni próbki osiągające niekiedy powierzchnię zewnętrzną powłoki.

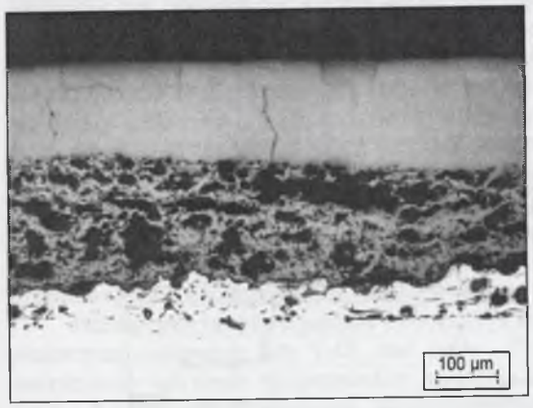
Rys. 27. Struktura powłoki ceramicznej ZrO_2 - Y_2O_3 o porowatości 7,46% przetopionej wiązką laserową na części grubości; moc lasera 600 W, prędkość skanowania 0,0084 m/s
Fig. 27. Structure of ceramic coating ZrO_2 - Y_2O_3 with porosity 7,46% melted on part of the thickness; power laser 600 W, scanning rate 0,0084 m/s

Większą przyczepność do podłoża po przetapianiu laserowym mają powłoki ceramiczne wytworzone metodą natrysku plazmowego na rozwiniętej powierzchni międzywarstwy NiCrAlY. Jednak podobnie jak w przypadku poprzednim, ich jakość zależy od porowatości w stanie po natrysku plazmowym oraz warunków przetapiania. Powłoki przetopione laserowo na całej grubości, zwłaszcza o dużej porowatości, wykazują na granicy rozdziału z międzywarstwą NiCrAlY rozwarstwienia związane z małą zwilżalnością międzywarstwy NiCrAlY przez ceramikę w stanie ciekłym oraz pęknięcia osiągające powierzchnię powłoki (rys. 28).



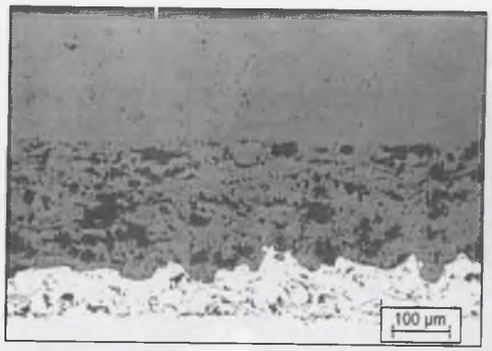
Rys. 28. Struktura powłoki ceramicznej ZrO_2 - Y_2O_3 o porowatości 15,23% przetopiona laserowo na całej grubości; moc lasera 700 W, prędkość skanowania 0,0125 m/s
Fig. 28. Structure of ceramic coating ZrO_2 - Y_2O_3 with porosity 15,23% fully laser remelted; laser power 700 W, scanning rate 0,0125 m/s

Dobrą więź z podłożem próbek zachowują tylko powłoki przetapiane na części swej grubości. Jednak i w tym przypadku pod przetopioną strefą powłoki o dużej porowatości występują wydłużone pory o nieregularnej postaci, a w strefie przetopionej wiązką laserową mikropęknięcia prostopadłe i równoległe do powierzchni próbki (rys. 29).



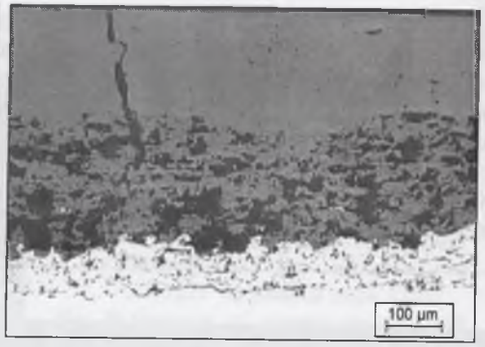
Rys. 29. Struktura powłoki ceramicznej ZrO_2 - Y_2O_3 o porowatości 15,23% przetopionej wiązką laserową na części grubości; moc lasera 600 W, prędkość skanowania 0,0083 m/s
Fig. 29. Structure of ceramic coating ZrO_2 - Y_2O_3 with porosity 15,23% laser remelted on part of the thickness; laser power 600 W, scanning rate 0,0083 m/s

Zwartą budowę bez pęknięć i dobrą przyczepność do podłoża mają powłoki o małej porowatości po natrysku plazmowym przetopione wiązką laserową na części grubości próbek nagrzanych do temperatury około 700°C (rys. 30). Podgrzewanie próbek do temperatury 700°C nie zapewnia dobrej jakości przetapianych laserowo powłok o dużej objętości względnej porów po natrysku plazmowym. Wprawdzie strefa przetopiona powłok, podobnie jak w poprzednim przypadku, ma budowę zwartą i gładką powierzchnię, to występują w niej lokalne pęknięcia prostopadłe i równoległe do powierzchni (rys. 31).



Rys. 30. Struktura powłoki ceramicznej ZrO_2 - Y_2O_3 o porowatości 7,46% przetopionej wiązką laserową na części grubości; moc lasera 600 W, prędkość skanowania 0,0083 m/s

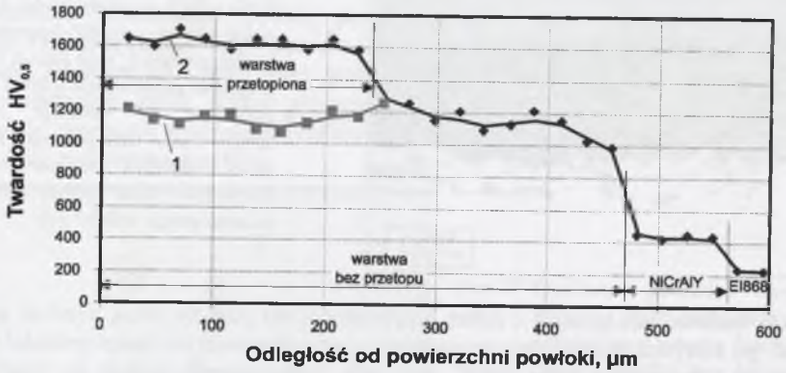
Fig. 30. Structure of ceramic coating ZrO_2 - Y_2O_3 with 7,46% porosity partially laser melted; power laser 600 W, scanning rate 0,0083 m/s



Rys. 31. Struktura powłoki ceramicznej ZrO_2 - Y_2O_3 o porowatości 15,23% przetopionej laserowo na części grubości; moc lasera 600 W, prędkość skanowania 0,0083 m/s

Fig. 31. Structure of ceramic coating ZrO_2 - Y_2O_3 with 15,25% porosity, partially laser remelted; laser power 600 W, scanning rate 0,0083 m/s

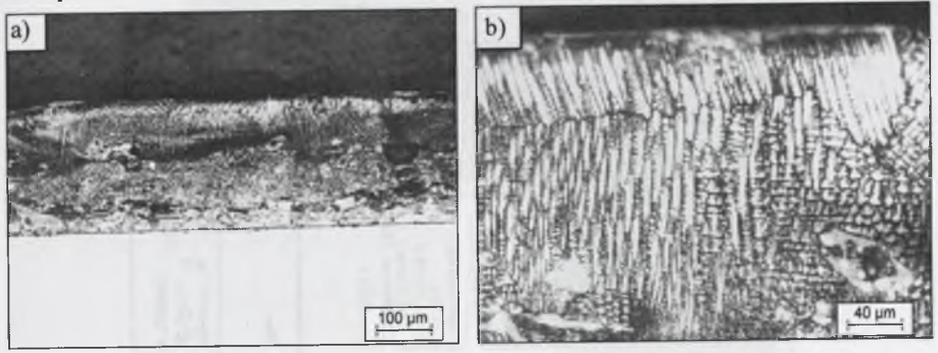
Przetapianie laserowe powłok wytworzonych natryskiem plazmowym powoduje zanik porów i innych defektów ich budowy. Dlatego twardość powłok przetopionych laserowo jest istotnie większa niż powłok nie poddanych tej obróbce. Na przykład twardość powłoki o porowatości 7,46% po natrysku plazmowym wynosi od 1000 do 1200 $HV_{0,5}$ i zwiększa się po przetopieniu laserowym do około 1600 $HV_{0,5}$ (rys. 32). Międzywarstwa NiCrAlY ma twardość około 420 $HV_{0,5}$, a podłoże ze stopu EI868 około 200 $HV_{0,5}$. Twardość powłok przetopionych laserowo praktycznie nie zależy od ich porowatości po natrysku plazmowym. Jednak zwiększenie porowatości powłok po natrysku plazmowym powoduje zmniejszenie ich twardości i wzrost rozrzutu wyników pomiarów, związany z wykruszaniem się ceramiki na krawędziach penetratora.



Rys. 32. Rozkład twardości na przekroju próbki obejmującym powłoką ceramiczną o porowatości 7,46%, międzywarstwę NiCrAlY i podłoże ze stopu EI868: 1 - powłoka po natrysku plazmowym, 2 - powłoka po przetopieniu laserowym na części grubości

Fig. 32. Microhardness distribution on cross section specimen including ceramic coating of porosity 7,46%, bond coat NiCrAlY and EI868 alloy substrate: 1 - plasma sprayed ceramic coating, 2 - laser melted on part of the ceramic top coat thickness

Nadtapianie wiązką laserową międzywarstwy NiCrAlY następuje po wcześniejszym odparowaniu lub złuszczeniu powłoki ceramicznej. Stopiona międzywarstwa uzyskuje po zakrzepnięciu w stosownych warunkach chłodzenia strukturę ziarn kolumnowych (rys. 33).



Rys. 33. Struktura międzywarstwy NiCrAlY nadtopionej wiązką laserową: a - ziarna kolumnowe, b - szczegół rysunku a; moc lasera 800 W, prędkość skanowania 0,083 m/s, trawienie elektrolityczne

Fig. 33. Structure of NiCrAlY bond coat, partially melted by laser beam:, a - zone remelted with column grains , b - detail of the Figure a; laser power 800 W, scanning rate 0,083 m/s, electrolytic etching

4.2.1. Skład fazowy powłok ceramicznych $ZrO_2 – Y_2O_3$ po natrysku plazmowym i przetapianiu laserowym

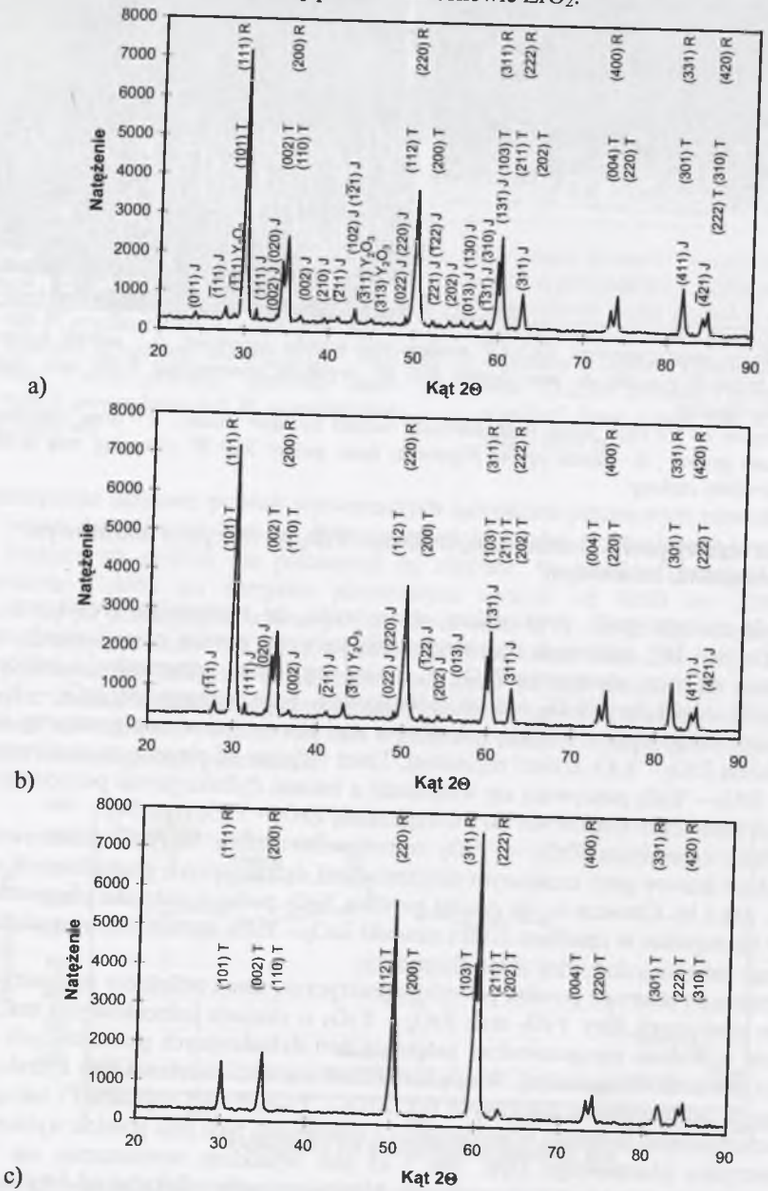
Metodą rentgenografii strukturalnej stwierdzono, że mieszanina proszkowa Metco 204B–NS (tablica 14), stosowana do natrysku plazmowego powłok ceramicznych, zawiera wszystkie trzy odmiany alotropowe ZrO_2, tj. o sieci regularnej, tetragonalnej i jednoskośnej oraz niewielki udział fazy Y_2O_3 o sieci jednoskośnej. Faza tetragonalna $ZrO_2 – Y_2O_3$ ma stosunek parametrów sieci *c/a* bliski jedności, a stąd prawie jednakowe parametry sieci tej fazy z odmianą $ZrO_2 – Y_2O_3$ o sieci regularnej. Toteż refleksy od płaszczyzn sieciowych fazy regularnej $ZrO_2 – Y_2O_3$ pokrywają się wzajemnie z liniami dyfrakcyjnymi pochodzącymi od określonych płaszczyzn sieciowych fazy tetragonalnej $ZrO_2 – Y_2O_3$ (rys. 34).

Powłoka ceramiczna $ZrO_2 – Y_2O_3$ wytworzona metodą natrysku plazmowego ma zbliżony skład fazowy przy mniejszym natężeniu linii dyfrakcyjnych pochodzących od fazy Y_2O_3 (rys. 34a i b). Oznacza to, że cząstki proszku Y_2O_3 podczas natrysku plazmowego nie rozpuściły się zupełnie w ceramice ZrO_2 i powłoki $ZrO_2 – Y_2O_3$ wytworzone metodą natrysku plazmowego mają niejednorodny skład chemiczny.

Przetapianie laserowe powłok powoduje praktycznie zanik refleksów pochodzących od płaszczyzn sieciowych fazy Y_2O_3 oraz $ZrO_2 – Y_2O_3$ o sieciach jednoskośnych oraz istotne zwiększenie w widmie rentgenowskim natężenia linii dyfrakcyjnych pochodzących od fazy $ZrO_2 – Y_2O_3$ o sieci tetragonalnej. Względna zmiana wartości natężenia linii dyfrakcyjnych, pochodzących od płaszczyzn sieciowych faz: $ZrO_2 – Y_2O_3$ o sieci regularnej i tetragonalnej powłok przetopionych laserowo w porównaniu z natężeniem tych linii powłok wytworzonych metodą natrysku plazmowego (rys. 34b i c) jest wynikiem wytworzenia się podczas przetapiania laserowego tekstury krystalizacji. Natomiast zanik refleksów od fazy Y_2O_3 oraz $ZrO_2 – Y_2O_3$ o sieci jednoskośnej wskazuje na ujednorodnienie składu chemicznego powłok ceramicznych w procesie przetapiania laserowego.

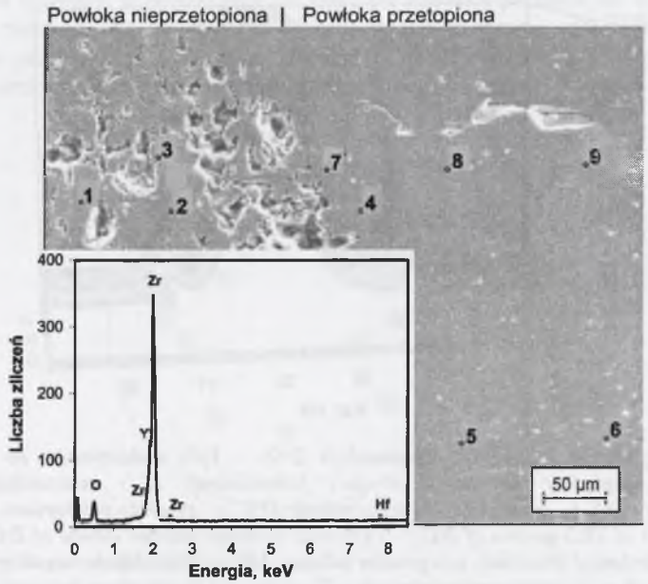
Bardziej jednorodny skład chemiczny powłoki przetopionej laserowo w porównaniu ze stanem po natrysku plazmowym potwierdzają wyniki mikroanalizy rentgenowskiej przy zastosowaniu spektrometru WDS (rys. 35 i tablica 19). Dane zestawione w tej tablicy

wskazują, że strefa powłoki przetopionej laserowo w porównaniu z nieprzetopioną zawiera wyraźnie większe stężenie itru. Analiza mikrosondowa ujawniła lokalnie w powłoce ceramicznej obecność niewielkiego stężenia hafnu oddziaływującego podobnie jak itr na polepszenie stabilności strukturalnej powłok na osnowie ZrO_2.



Rys. 34. Dyfraktogram rentgenowski : a – mieszaniny proszkowej Metco204B-NS, b - powłoki ZrO_2 - Y_2O_3 otrzymanej metodą natrysku plazmowego, c - powłoki ZrO_2 - Y_2O_3 przetopionej laserowo; JTR – fazy ZrO_2 - Y_2O_3 odpowiednio o sieci jednoskośnej, tetragonalnej i regularnej

Fig. 34. XRD spectrum: a – powder mixture Metco204B-NS, b - top coat ZrO_2 - Y_2O_3 obtained by plasma spraying method, c - top coat ZrO_2 - Y_2O_3 after laser treatment; JTR – ZrO_2 - Y_2O_3 phases properly with monoclinic, tetragonal and cubic lattices



Rys. 35. Obraz przekroju powłoki ZrO_2 - Y_2O_3: a- nieprzetopionej i przetopionej laserowo (z prawej), b - widmo rozproszonej energii promieniowania rentgenowskiego EDS w zaznaczonych punktach pomiarowych

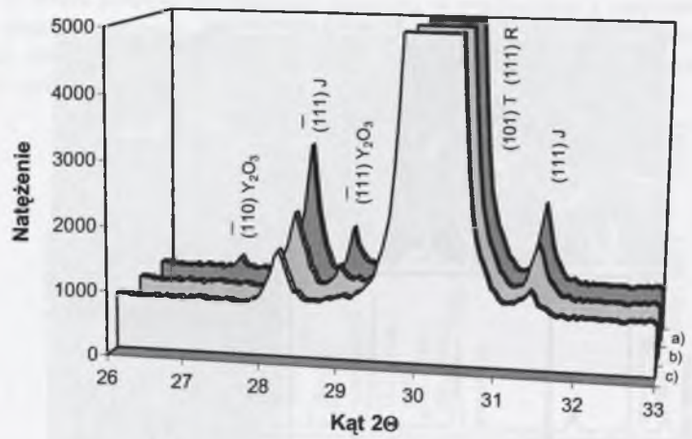
Fig. 35. View of cross- section ZrO_2 - Y_2O_3 top coat a-not laser remelted and remelted (right), b - spectrum of dispersed X-ray energy (EDS) in marked measuring points

Tablica 19

Wyniki mikroanalizy rentgenowskiej powłoki $ZrO_2 – Y_2O_3$ nieprzetopionej i przetopionej laserowo (rys. 35)

Pomiar	Zawartość składników, % mas.					Powłoka $ZrO_2 – Y_2O_3$
	O	Zr	Y	Hf	Suma	
1	23,90	69,74	6,35	–	99,99	Strefa nieprzetopiona
2	25,18	68,92	5,89	–	99,99	
3	26,62	67,11	5,27	1,1	100,10	
4	23,77	69,76	6,44	–	99,97	Strefa przetopiona
5	23,20	70,20	6,70	–	100,10	
7	24,14	69,18	6,67	–	99,99	
8	22,78	71,23	5,98	–	99,99	
9	22,55	70,05	7,07	–	99,67	

Zróżnicowany udział objętościowy ZrO_2 o sieci jednoskośnej w powłokach po natrysku plazmowym, a zwłaszcza po przetopieniu laserowym, w porównaniu do zawartości tej fazy w mieszaninie proszkowej Metco 204B-NS potwierdzono także metodą Toraya (rys. 36 i tablica 20).



Rys. 36. Fragmenty dyfraktogramów rentgenowskich ZrO_2 – Y_2O_3 wykorzystane do wyznaczenia objętości względnej fazy ZrO_2 o sieci jednoskośnej: a – mieszanina proszkowa Metco 204B–NS, b – powłoka naniesiona metodą APS, c – powłoka przetopiona laserowo

Fig. 36. Fragments of XRD spectra of ZrO_2 – Y_2O_3 used to define relative volume of ZrO_2 phase with monoclinic lattice fraction: a – powder mixture Metco 204B–NS, b – coating obtained by APS method, c – laser treated coating

Tablica 20

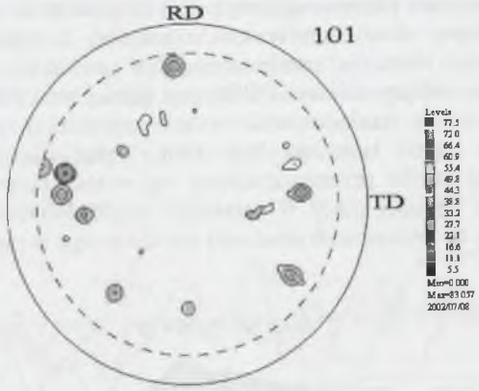
Objętość względna ZrO_2 fazy jednoskośnej i tetragonalnej w powłoce ZrO_2 + 8% mas. Y_2O_3 wytworzonej metodą APS i po przetopieniu laserowym

Materiał ZrO_2 + 8% mas. Y_2O_3	$I_{1j}\cdot10^4$	$I_t\cdot10^4$	$I_{2j}\cdot10^4$	X_j	V_j, %	V_t, %	R_{wp}, %
Proszek Metco 204B–NS	0,340	12,092	0,322	0,052	6,7	93,3	4,9
Powłoka plazmowa	0,307	14,511	0,293	0,040	5,2	94,2	4,7
Powłoka przetopiona laserowo	0,107	18,028	0,136	0,0133	1,7	98,3	5,2

Objaśnienia: I_{1j}, I_{2j} – natężenia linii dyfrakcyjnych od płaszczyzn sieciowych (111) i (111) fazy jednoskośnej, I_t – natężenie linii dyfrakcyjnej od płaszczyzny sieciowej (111) fazy regularnej i (101) fazy tetragonalnej, X_j – iloraz natężeń wg zależności (22), V_j, V_t – objętość względna odpowiednio fazy o sieci jednoskośnej oraz regularnej i tetragonalnej, R_{wp} – wskaźnik rzetelności dopasowania profili linii dyfrakcyjnych teoretycznych z eksperymentalnymi.

Z zestawionych w tej tablicy danych wynika, że udział objętościowy fazy ZrO_2 o sieci jednoskośnej w mieszaninie proszkowej wynosi 6,7% i maleje do 5,2% w powłokach wytworzonych metodą natrysku plazmowego. Wskazuje to, że podczas natrysku plazmowego następuje wyłącznie przejście ziarenek tlenków w stan ciastowaty lub nadtopienie tylko zewnętrznej ich strefy, bez możliwości ujednorodnienia składu chemicznego ceramiki ZrO_2 – Y_2O_3 ze względu na krótki czas i stosunkowo niską temperaturę procesu natrysku plazmowego. Natomiast wydatne zwiększenie szybkości dyfuzji w ciekłej ceramice podczas przetapiania laserowego powoduje ujednorodnienie składu chemicznego powłoki prowadzące do jednoczesnego zmniejszenia w niej udziału objętościowego fazy ZrO_2 – Y_2O_3 o sieci jednoskośnej do 1,7% (tablica 20).

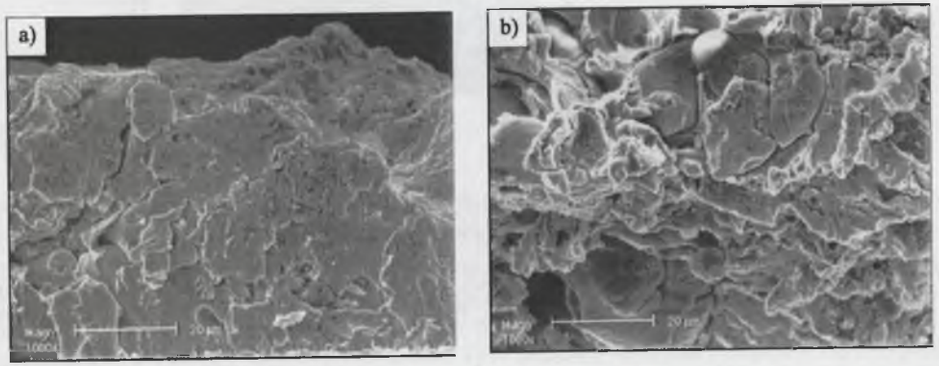
Pewien wpływ na zmianę natężenia linii dyfrakcyjnych ZrO_2 – Y_2O_3 powłok przetopionych laserowo w porównaniu do stanu po natrysku plazmowym wywiera tekstura krystalizacji tworząca się w ślad za ruchem wiązki laserowej. Obecność tej tekstury w powłokach przetopionych laserowo potwierdza wyraźne zagęszczenie uprzywilejowanej orientacji krystalograficznej ziarn w figurze biegunowej (rys. 37).



Rys. 37. Figura biegunowa płaszczyzn (101) powłoki ceramicznej ZrO_2– Y_2O_3 przetopionej laserowo, RD – kierunek ruchu wiązki laserowej, TD – kierunek poprzeczny

Fig. 37. Pole figures of planes (101) of ZrO_2 – Y_2O_3 ceramic coating laser remelted, RD – direction of laser beam movement, TD – transverse direction

Badania fraktograficzne powierzchni przełomów wskazują, że zarówno powłoka po natrysku plazmowym, jak i po przetopieniu laserowym ma strukturę ziarn o morfologii zbliżonej do równoosiowej. Pękanie tych powłok zachodzi według mechanizmu transkrystaliczno–międzykrystalicznego (rys. 38). Jednak bardziej drobnoziarnista struktura i rozwinięta powierzchnia przełomu powłoki przetopionej laserowo wskazuje, że ma ona większą odporność na pękanie w porównaniu do wytworzonej metodą natrysku plazmowego. W obu przypadkach nie stwierdzono rozwarstwień na granicy rozdziału powłoka ceramiczna – międzywarstwa NiCrAlY (rys. 30).

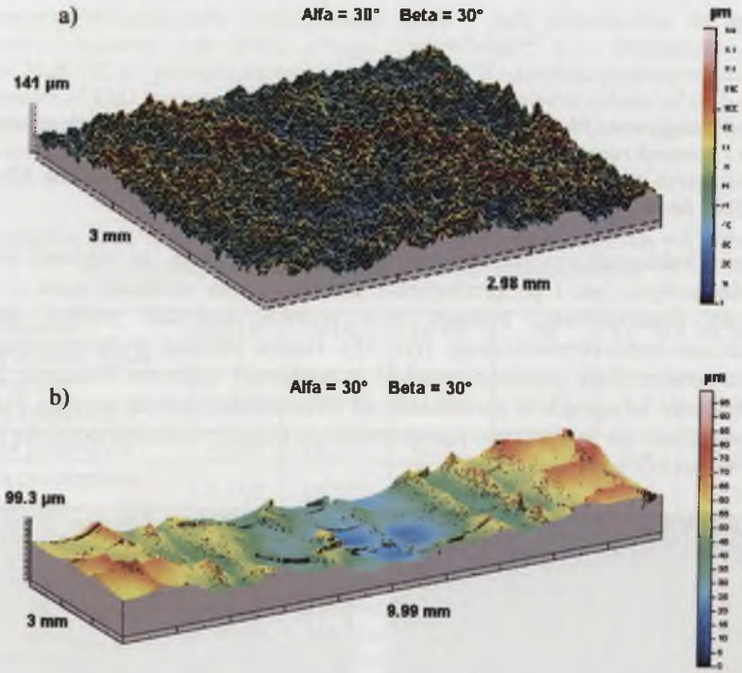


Rys. 38. Morfologia powierzchni przełomów powłoki ZrO_2 – Y_2O_3: a – naniesionej metodą APS, b – po przetopieniu laserowym

Fig. 38. Morphology of fracture surface in top coat ZrO_2 – Y_2O_3: a – deposited by APS method, b – after laser treatment

4.2.2. Chropowatość powierzchni i odporność na erozję powłok $ZrO_2 - Y_2O_3$

Chropowatość powierzchni stanowi istotny wyróżnik stanu powierzchni oddziałujący na przebieg podstawowych zjawisk trybologicznych elementów urządzeń eksploatowanych w warunkach przepływających gazów zanieczyszczonych pyłami. Powłoki wytworzone metodą natrysku plazmowego mają dużą chropowatość wynikającą z rozwiniętej powierzchni zawierającej duże zagęszczenie wzniesień i wgłębień rozmieszczonych stochastycznie (rys. 39a). Natomiast powierzchnia tych powłok po przetopieniu laserowym wiązką o przekroju prostokątnym lasera HPDL jest słabiej rozwinięta i charakteryzuje się małymi wgłębieniami i wzniesieniami rozmieszczonymi zgodnie z kierunkiem przemieszczającej się wiązki laserowej (rys. 39b). Wgłębienia odpowiadają centralnej, a wzniesienia bocznej strefie przemieszczającej się wiązki laserowej. Wskazuje to na niejednorodny rozkład gęstości mocy w przekroju wiązki laserowej, tzn. że wiązka ma mniejszą gęstość mocy na krawędziach przekroju prostokątnego w porównaniu z jego częścią centralną.



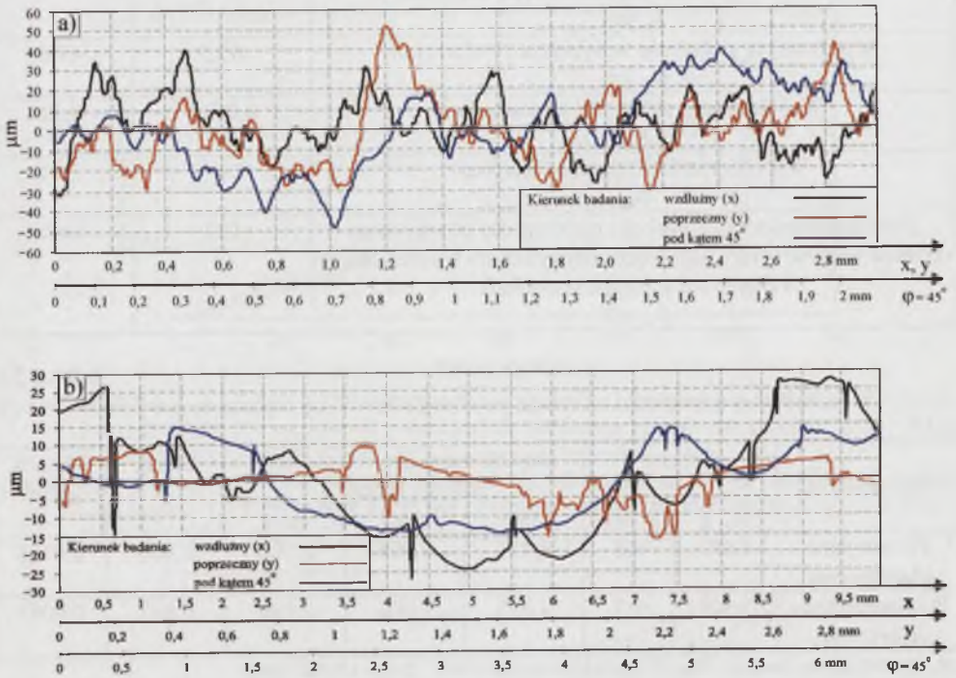
Rys. 39. Obraz izometryczny powierzchni powłoki $ZrO_2 - Y_2O_3$: a – rzut aksonometryczny powierzchni 3D powłoki otrzymanej metodą natrysku plazmowego, b – rzut aksonometryczny powierzchni 3D powłoki przetopionej laserowo

Fig. 39. Isometric picture of top coat $ZrO_2 - Y_2O_3$: a – axonometric view of 3D surface of coating obtained by plasma sprayed method, b – axonometric view of 3D surface of laser remelted coating

Stochastyczny rozkład wzniesień oraz wgłębień o znacznych wymiarach potwierdzają wyznaczone z powierzchni powłoki profile 2D w kierunkach osi x i y oraz rozmieszczonego względem nich pod kątem 45° (rys. 40a). Podobna analiza 2D powierzchni powłok

przetopionych laserowo potwierdza uprzywilejowany rozkład wgłębień i wzniesień wzdłuż kierunku x przemieszczania się wiązki laserowej (rys. 40b). Mniejszą chropowatość powierzchni powłok przetopionych laserowo w porównaniu z wytworzonymi metodą natrysku plazmowego potwierdzają także wyznaczone parametry 3D chropowatości powierzchni (tablica 21).

Odporność na erozję. Badania ubytku masy powłok ceramicznych pod działaniem strumienia powietrza z dozowanym ścierniwem w postaci proszku korundowego Al_2O_3 o wielkości cząstek 100 μm, przeprowadzone w warunkach podanych w punkcie 3.2.4, wykazały, że powłoki $ZrO_2 - Y_2O_3$ wytworzone metodą natrysku plazmowego na międzywarstwie NiCrAlY naniesionej uprzednio na podłoże próbek ze stopu EI868, poddane następnie przetopieniu laserowemu na części grubości, wykazują wyraźnie większą odporność na erozję w porównaniu z nieprzetopionymi.



Rys. 40. Profile 2D powierzchni powłoki ceramicznej: a – naniesionej metodą natrysku plazmowego, b – po przetopieniu laserowym

Fig. 40. 2D profiles of ceramic coating surface: a – deposited by plasma spraying, b – after laser treatment

Wyniki pomiarów ubytku masy powłok o tej samej porowatości w trzech etapach próby działania ścierniwa o masie 80 g w każdym z nich wykazały (tablica 22), że po przetopieniu laserowym na części grubości uzyskują one ponad 2-krotnie mniejszy ubytek masy na jednostkę powierzchni w porównaniu do stanu po natrysku plazmowym. Największy ubytek masy powłok w obu stanach zaznacza się w pierwszym etapie próby w wyniku niszczenia przez ścierniwo chropowatości powierzchni. Tym niemniej mniejsza chropowatość i większa twardość powłok przetopionych laserowo (rys. 32 i tablica 21) decydują, że w porównaniu z powłokami natryskiwanymi plazmowo wykazują one większą odporność na erozję.

Tablica 21

Parametry 3D powłoki otrzymanej metodą natrysku plazmowego oraz przetopionej laserowo

Parametry powierzchni 3D	Powłoka nieprzetopiona	Powłoka przetopiona
Średnie arytmetyczne odchylenie chropowatości powierzchni S_a, µm	13,7	11,4
Średnie kwadratowe odchylenie chropowatości powierzchni S_q, µm	17,2	13,5
Maksymalna wysokość wzniesienia powierzchni S_p, µm	75,6	51,7
Wysokość nierówności powierzchni (odległość między najwyższym a najniższym punktem powierzchni) S_t, µm	141	99,3
Maksymalna głębokość wgłębienia powierzchni S_v, µm	65,5	47,6
Współczynnik skośności powierzchni S_{sk}	0,0512	–0,114
Współczynnik skupienia – kurtoza S_{ku}	3	2,11
Dziesięciopunktowa wysokość nierówności powierzchni (średnia wartość wysokości pięciu najwyższych wierzchołków i pięciu najniższych wgłębień) S_z, µm	122	brak

Tablica 22

Wyniki badań odporności na erozję powłok $ZrO_2 – Y_2O_3$ o porowatości 7,46%

Stan powłoki	Próbka		Ubytek masy Δm w kolejnych etapach próby, g			$\Sigma\Delta m_i$, G	$\Sigma\Delta m_i/S$, g/cm^2
	m_o, g	S, cm^2	Δm_1	Δm_2	Δm_3		
Po natrysku plazmowym	4,653	4,8	0,051	0,008	0,006	0,065	0,0135
Po przetopieniu laserowym	5,509	5,7	0,025	0,006	0,006	0,037	0,0065

m_o - początkowa masa próbek, S - powierzchnia próbek, Δm_i, - ubytek masy.

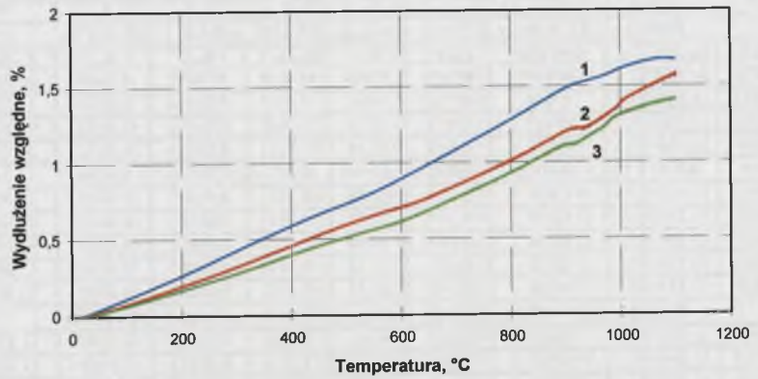
4.3. Wyniki badań stabilności strukturalnej i własności fizycznych powłok $ZrO_2 – Y_2O_3$ jako barier termicznych

Przeprowadzone badania wykazały, że powłoki ceramiczne ZrO_2 + 8% mas. Y_2O_3 naniesione na podłoże ze stopu EI868 metodą natrysku plazmowego oraz po przetopieniu laserowym mają zadowalającą stabilność strukturalną, lecz zróżnicowane przewodnictwo cieplne, charakteryzujące ich własności użytkowe jako barier cieplnych.

4.3.1. Stabilność strukturalna powłok

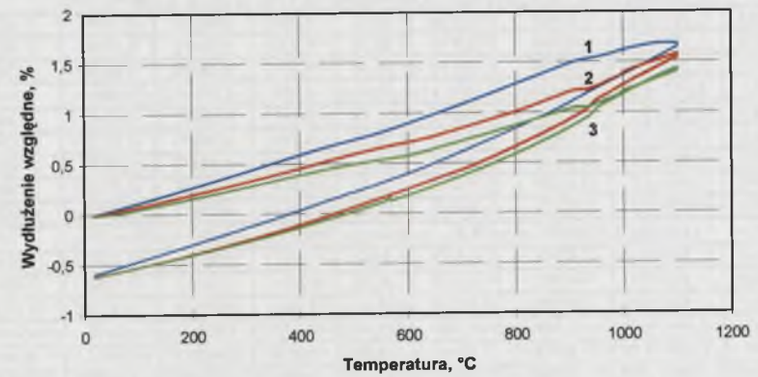
Badania dylatometryczne wykazały, że stop żarowytrzymały EI868 charakteryzuje się prawie liniową zależnością wydłużenia względnego do temperatury do około 900°C (rys. 41). Po przekroczeniu tej temperatury liniowa zależność wydłużenia względnego zamienia się

w paraboliczną. Jest to związane z rozpuszczaniem się w roztworze stałym γ węglików $M_{23}C_6$ i M_6C oraz fazy γ – $Ni_3(Al,Ti)$. Podobny przebieg krzywych dylatometrycznych mają próbki ze stopu EI868 z naniesionymi metodą natrysku plazmowego powłokami ZrO_2 + 8% mas. Y_2O_3 oraz po przetopieniu laserowym badane w pakietach w kierunku grubości. Naniesienie powłok ceramicznych powoduje mniejszy przyrost wydłużenia względnego próbek w funkcji temperatury. Zmienia się także efekt wydłużenia względnego w temperaturze około 900°C, spowodowany zmianami struktury stopu żarowytrzymałego oraz częściową przemianą odmiany jednoskośnej $ZrO_2 – Y_2O_3$ w odmianę o sieci tetragonalnej (rys. 3c). Niewielki wzrost wydłużenia związanego ze zwiększeniem objętości ceramiki, towarzyszącej przemianie odwrotnej odmiany tetragonalnej $ZrO_2 – Y_2O_3$ w odmianę o sieci jednoskośnej, potwierdzonej metodą ilościowej analizy rentgenowskiej, zaznacza się w temperaturze około 900°C, także podczas chłodzenia próbek z naniesionymi powłokami (rys. 42).



Rys. 41. Wydłużenie względne w kierunku grubości próbek w funkcji temperatury nagrzewania: 1 – stop EI868, 2 – stop EI868 z wytworzoną natryskiem plazmowym powłoką $ZrO_2 – Y_2O_3$, 3 – stop EI868 z powłoką $ZrO_2 – Y_2O_3$ przetopioną laserowo

Fig. 41. Unit elongation in the direction of thickness of specimens in the function of heating temperature: 1 – EI868 alloy, 2 – EI868 alloy with obtained plasma spraying top coat $ZrO_2 – Y_2O_3$, 3 – EI868 alloy with laser remelting $ZrO_2 – Y_2O_3$ top coat



Rys. 42. Wydłużenie względne w kierunku grubości próbek w funkcji temperatury nagrzewania i chłodzenia: 1 – stop EI868, 2 – stop EI868 z wytworzoną natryskiem plazmowym powłoką $ZrO_2 – Y_2O_3$, 3 – stop EI868 z powłoką $ZrO_2 – Y_2O_3$ przetopioną laserowo

Fig. 42. Unit elongation in the direction of thickness of specimens in the function of heating and cooling temperature: 1 – EI868 alloy, 2 – EI868 alloy with obtained plasma spraying top coat $ZrO_2 – Y_2O_3$, 3 – EI868 alloy with laser remelting $ZrO_2 – Y_2O_3$ top coat

4.3.2. Przewodnictwo cieplne powłok

Przeprowadzone pomiary temperatury przenikających przez próbki strumieni cieplnych umożliwiły obliczenie wartości oporu cieplnego próbek zgodnie z procedurą przedstawioną w punkcie 3.2.4, a po uwzględnieniu wyznaczonego doświadczalnie oporu kontaktowego między blokami urządzenia pomiarowego i powierzchniami próbek, także współczynnika przewodzenia ciepła powłok ceramicznych o zróżnicowanej grubości i porowatości. Wyniki obliczeń oporu cieplnego próbek w zakresie temperatury od 50 do 800°C, oporu kontaktowego oraz współczynnika przewodzenia ciepła dla podłoża ze stopu EI868 oraz powłok $ZrO_2 - Y_2O_3$ w zależności od temperatury badania zestawiono w tablicy 23.

Tablica 23

Temperaturowe zmiany własności cieplnych powłok ceramicznych o różnej porowatości i grubości naniesionych na podłoże stopu EI868 metodą natrysku plazmowego

Powłoka ZrO_2 + 8% mas. Y_2O_3, porowatość 7,46%, grubość 1,005 •10^{-3}m											
T, °C	R•10^{-4}, m^2K/W	SR•10^{-4}, m^2K/W	n	SEM •10^{-4}, m^2K/W	U•10^{-4}, M^2K/W	K_{EI} W/mK	R_{EI}•10^{-4}, m^2 K/W	R_{kEI}, m^2 K/W	R_{kp}, m^2 K/W	R_p•10^{-4}, m^2 K/W	K_p, W/mK
50	125,413	4,635	11	1,466	2,739	9,84	1,331	0,00116	0,0097	10,281	0,98
100	115,209	1,333	10	0,445	0,827	10,26	1,280	0,00152	0,0088	10,732	0,94
200	96,074	0,086	11	0,027	0,059	11,40	1,151	0,00128	0,0071	11,121	0.90
300	79,150	0,003	12	0,001	0,002	12,94	1,010	0,00108	0.0056	11,340	0,89
400	64,871	0,447	14	0,124	0,234	14,88	0,881	0,00092	0,0043	11,791	0,85
500	52,577	0,212	15	0,057	0,107	17,22	0,761	0,00080	0.0032	11,920	0,84
600	43,182	0,124	13	0,036	0,068	19,96	0,656	0,00072	0,0023	12,331	0.82
700	35,987	0,517	10	0,173	0,321	23,10	0,567	0,00068	0,0016	12,620	0,80
800	31,088	0.353	12	0,106	0,199	26,64	0,492	0.00067	0,0011	12,810	0.79
Powłoka ZrO_2 + 8% mas. Y_2O_3, porowatość 9,96%, grubość 0,492 •10^{-3}m											
50	120,268	2,602	10	0,867	2,281	9,84	1,249	0,00166	0,0097	5,221	0,94
100	109,753	2,269	11	0,717	1,681	10,26	1,210	0,00152	0,0088	5,535	0,92
200	90,439	0,157	10	0.052	0,097	11,40	1,078	0,00128	0,0071	5,556	0,89
300	73,485	0,394	11	0,124	0,315	12,94	0,941	0,00108	0,0056	5,573	0,86
400	58,998	0,536	12	0,162	0,397	14,88	0,827	0,00092	0,0043	5,972	0,82
500	46,819	0,155	12	0,048	0,115	17.22	0,715	0,00080	0,0032	6,100	0,81
600	37,036	0,211	11	0,068	0,146	19,96	0,616	0,00072	0,0023	6,221	0,79
700	29,756	0,0995	11	0,031	0,065	23,10	0,533	0,00068	0,0016	6,642	0,77
800	24,857	0,354	12	0,107	0,245	26,64	0,462	0,00067	0,0011	6,598	0,75
Powłoka ZrO_2 + 8% mas. Y_2O_3, porowatość 12,17%, grubość 0,488 •10^{-3}m											
50	120,464	2,914	14	0,808	1,526	9,84	1,299	0,00166	0,0097	5,360	0,91
100	109,858	1,952	19	0,460	0,878	10,26	1,250	0,00152	0,0088	5,409	0,91
200	98,651	0,287	14	0,079	0,151	11,40	1,119	0,00128	0,0071	5,731	0,85
300	73,662	1,087	12	0,328	0,614	12,94	0,991	0,00108	0,0056	5,869	0,83
400	59,123	0,595	16	0,153	0,292	14,88	0,861	0,00092	0,0043	6,060	0,81
500	47,002	0,517	13	0,149	0,281	17,22	0,744	0,00080	0,0032	6,259	0,78
600	37,253	0,152	13	0,044	0,082	19,96	0,641	0.00072	0,0023	6,410	0,76
700	29,896	0,043	22	0,009	0,018	23,10	0,554	0,00068	0,0016	6,541	0,75
800	24,956	0,089	15	0,024	0,045	26,64	0,481	0,00067	0,0011	6,680	0,73
Powłoka ZrO_2 + 8% mas. Y_2O_3, porowatość 15,23%, grubość 0,474 •10^{-3}m											
50	120,423	2,140	10	0,714	1,327	9,84	1,231	0,00166	0,0097	5,391	0,88
100	109,885	1,115	11	0,352	0,659	10,26	1,179	0,00152	0,0088	5,510	0,86
200	90,566	0,330	10	0,110	0,205	11,40	1,061	0,00128	0.0071	5,690	0,83
300	73,653	0,491	11	0,185	0,339	12,94	0,935	0,00108	0,0056	5,919	0,80
400	59,161	0,259	12	0,078	0,147	14,88	0,813	0,00092	0,0043	6,148	0,77
500	47,014	0,194	12	0,059	0,110	17,22	0,703	0,00080	0,0032	6,310	0,75
600	37,255	0,278	11	0,088	0,164	19,96	0,606	0,00072	0,0023	6,449	0,74
700	29,953	0,104	11	0,033	0,068	23,10	0,524	0,00068	0,0016	6,631	0,72
800	25,006	0,067	13	0,019	0,036	26,64	0,454	0,00067	0,0011	6,748	0,70

T – temperatura badania, *R* – średnia wartość oporu cieplnego próbki, *SR* – odchylenie standardowe, *n* – liczba pomiarów po dokonaniu analizy reszt, *SEM* – średni błąd kwadratowy wartości średniej, *U* – poziom ufności (95%), K_{EI} – współczynnik przewodzenia ciepła podłoża EI868, R_{EI} – opór cieplny materiału podłoża EI868, R_{kEI} – opór kontaktowy materiału podłoża EI868, R_{kp} – opór kontaktowy powłoki, R_p – opór powłoki, K_p – współczynnik przewodzenia ciepła materiału powłoki.

Analogiczne dane dotyczące powłok o różnej porowatości przetopionych laserowo do około połowy ich grubości zestawiono w tablicy 24.

Tablica 24

Temperaturowe zmiany własności cieplnych powłok ceramicznych o różnej porowatości przetopionych laserowo do około połowy ich grubości

Powłoka ZrO_2 + 8% mas. Y_2O_3 o porowatości 7,46%, grubość 0,085 •10^{-3}m											
T, °C	R•10^{-4}, m^2K/W	SR•10^{-4}, m^2K/W	n	SEM •10^{-4}, m^2K/W	U•10^{-4}, m^2K/W	K_{EI} W/mK	R_{EI}•10^{-4}, m^2 K/W	R_{kEI}, m^2 K/W	R_{kp}, m^2 K/W	R_p•10^{-4}, m^2 K/W	K_p, W/mK
50	95,401	3,096	12	0,933	2,676	9,84	1,231	0,00166	0,0077	0,846	1,01
100	80,199	1,546	11	0,489	0,914	10,26	1,179	0,00152	0,0063	0,883	0,96
200	63,788	0,517	10	0,172	0,453	11,40	1,061	0,00128	0,0049	0,915	0,93
300	53,686	1,347	10	0,476	0,880	12,94	0,935	0,00108	0,0041	0,932	0,91
400	46,198	0,568	10	0,201	0,369	14,88	0,813	0,00092	0,0035	0,969	0.88
500	40,400	0,188	11	0,059	0,151	17,22	0,703	0,00080	0,0031	0,980	0,87
600	35,912	0,262	11	0,083	0,155	19,96	0,606	0.00072	0,0027	1,013	0,84
700	32,321	0,317	13	0,092	0,172	23,10	0,524	0,00068	0,0024	1,038	0.82
800	29,599	0,165	10	0,055	0,102	26,64	0,454	0,00067	0,0021	1,052	0,81
Powłoka ZrO_2 + 8% mas. Y_2O_3 o porowatości 9,96%, grubość 0,485 •10^{-3}m											
50	81,680	1,976	12	0,570	1,118	9,84	1,230	0,00166	0,0077	4,919	0,99
100	67,948	1,207	10	0,382	0,748	10,26	1,180	0,00152	0,0063	5,047	0,96
200	54,279	0,172	10	0,057	0,119	11,40	1,062	0,00128	0,0049	5,234	0,93
300	46,330	0,684	11	0,206	0,404	12,94	0,935	0,00108	0,0041	5,407	0,90
400	40,800	0,410	10	0,137	0,268	14,88	0,814	0,00092	0,0035	5,633	0,86
500	36,457	0,401	13	0,111	0,218	17,22	0,703	0,00080	0,0031	5,753	0,84
600	32,931	0,134	10	0,042	0,083	19,96	0,606	0,00072	0,0027	5,864	0,83
700	30,032	0,043	10	0,014	0,028	23,10	0,524	0,00068	0,0024	6,055	0,80
800	27,533	0,096	12	0,028	0,054	26,64	0,454	0,00067	0,0021	6,218	0,78
Powłoka ZrO_2 + 8% mas. Y_2O_3 o porowatości 12,17%, grubość 0,112 •10^{-3}m											
50	95,700	1,701	10	0,567	1,259	9,84	1,230	0,00166	0,0077	1,157	0,97
100	80,439	0,816	11	0,246	0,482	10,26	1,180	0,00152	0,0063	1,168	0,96
200	64,131	0,234	10	0,074	0,145	11,40	1,062	0,00128	0,0049	1,236	0,91
300	53,932	0,359	11	0,114	0,249	12,94	0,935	0,00108	0,0041	1.267	0,89
400	46,489	0,204	12	0,059	0,115	14,88	0,814	0,00092	0,0035	1,308	0,86
500	40,761	0,168	10	0,056	0,110	17,22	0,703	0,00080	0,0031	1,349	0,83
600	36,251	0,270	10	0,085	0,674	19,96	0,606	0,00072	0,0027	1,384	0,81
700	32,713	0,113	11	0,036	0,084	23,10	0,524	0,00068	0,0024	1,412	0,79
800	30,003	0,086	10	0,029	0,064	26,64	0,454	0,00067	0,0021	1,441	0,78
Powłoka ZrO_2 + 8% mas. Y_2O_3 o porowatości 15,23%, grubość 0,333 •10^{-3}m											
50	98,041	2,121	15	0,548	1,074	9,84	1,230	0,00166	0,0077	3,498	0,95
100	92,852	1,713	11	0,516	1,012	10,26	1,180	0,00152	0,0063	3,569	0,93
200	66,600	0,115	12	0,033	0,065	11,40	1,062	0,00128	0,0049	3,700	0,90
300	56,501	0,303	11	0,096	0,198	12,94	0,935	0,00108	0,0041	3,836	0,87
400	49,169	0,447	14	0,194	0,234	14,88	0,814	0,00092	0,0035	3,988	0,84
500	43,502	0,144	10	0,046	0,089	17,22	0,703	0,00080	0,0031	4,091	0,81
600	39,048	0,222	14	0,062	0,154	19,96	0,606	0,00072	0,0027	4,183	0,80
700	35,602	0,118	13	0,033	0,065	23,10	0,524	0,00068	0,0024	4,297	0,78
800	32,939	0,201	11	0,060	0,119	26,64	0,454	0,00067	0,0021	4,376	0,76

T– temperatura badania, R – średnia wartość oporu cieplnego próbki , SR – odchylenie standardowe, n – liczba pomiarów po dokonaniu analizy reszt, SEM–średni błąd kwadratowy wartości średniej, U – poziom ufności (95%), K_{EI}– współczynnik przewodzenia ciepła materiału podłoża EI 868, R_{EI} – opór cieplny materiału podłoża EI 868, R_{kEI} – opór kontaktowy materiału podłoża EI868, R_{kp}– opór kontaktowy powłoki, R_p – opór powłoki, K_p – współczynnik przewodzenia ciepła materiału powłoki.

Zależność współczynników przewodzenia ciepła powłok od temperatury przekraczającej 800°C obliczono z zależności:

$$K=AT^2-BT+C\,, \qquad (44)$$

gdzie: A, B i C – stałe, T – temperatura.

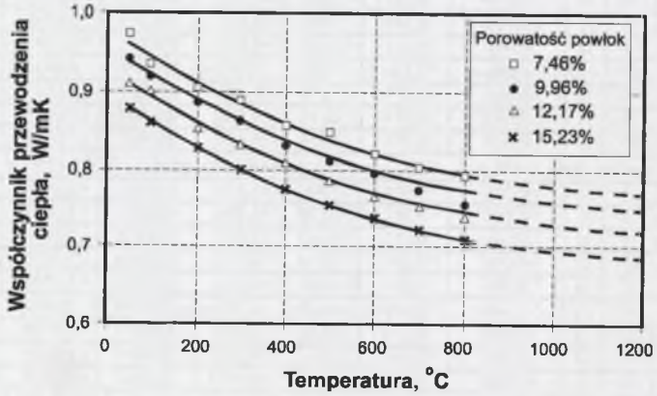
Wartości stałych A, B i C oraz współczynnika korelacji r* dla powłok ceramicznych o zróżnicowanej porowatości wytworzonych metodą natrysku plazmowego oraz po ich przetopieniu laserowym do około połowy ich grubości zestawiono w tablicy 25.

Tablica 25

Współczynniki równania regresji przewodzenia ciepła (44) i korelacji dla powłok ceramicznych wytworzonych metodą natrysku plazmowego oraz po ich przetopieniu laserowym do około połowy grubości

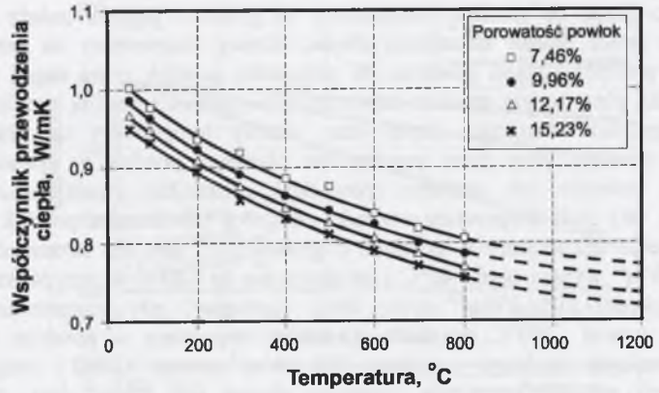
Porowatość, %	Bez przetopu laserowego				Po przetopieniu laserowym			
	A, W/mK^3	B, W/mK^2	C, W/mK	r*	A, W/mK^3	B, W/mK^2	C, W/mK	r*
7,46	$2\cdot10^{-7}$	$4\cdot10^{-4}$	0,98	0,991	$2\cdot10^{-7}$	$4\cdot10^{-4}$	1,01	0,992
9,96	– " –	– " –	0,96	0,997	– " –	– " –	1,00	0,997
12,17	– " –	– " –	0,93	0,997	– " –	– " –	0,99	0,997
15,23	– " –	– " –	0,90	0,999	– " –	– " –	0,97	0,999

Wartości współczynnika przewodzenia ciepła (tablica 23) były podstawą do określenia temperaturowej zależności przewodnictwa cieplnego powłok wytworzonych metodą natrysku plazmowego o różnej porowatości w zakresie do temperatury badania 800°C (rys. 43). Natomiast po przekroczeniu tej temperatury do 1200°C przewodnictwo cieplne powłok obliczono z zależności (44) – linie przerywane na rysunku 43. Podobnie, dane zestawione w tablicy 24 posłużyły do opracowania temperaturowej zależności przewodnictwa cieplnego powłok o różnej porowatości przetopionych laserowo do około połowy ich grubości (rys. 44).



Rys. 43. Temperaturowa zależność współczynnika przewodzenia ciepła powłok ceramicznych o różnej porowatości wytworzonych metodą natrysku plazmowego

Fig. 43. Temperature dependence of thermal conductivity coefficient in ceramic coatings featuring various porosity obtained by plasma spraying method



Rys. 44. Temperaturowa zależność współczynnika przewodzenia ciepła powłok ceramicznych o różnej porowatości przetopionych laserowo na części ich grubości

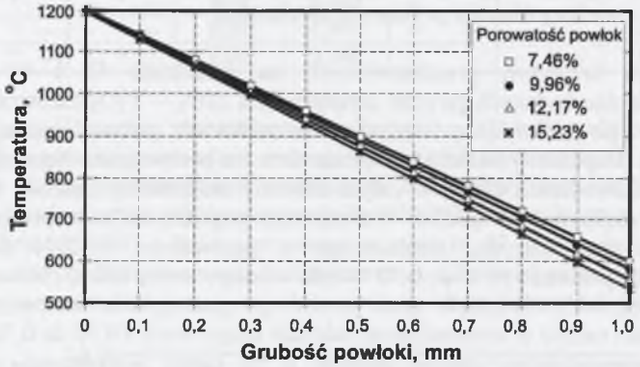
Fig. 44. Temperature dependence of thermal conductivity coefficient in ceramic coatings featuring various porosity laser remelted on part of their thickness

Z przebiegu krzywych przedstawionych na rysunkach 43 i 44 wynika, że przewodnictwo cieplne badanych powłok ceramicznych $ZrO_2 - Y_2O_3$ zarówno po natrysku plazmowym, jak i po przetopieniu laserowym na części ich grubości zmniejsza się wraz z podwyższeniem temperatury badania i zwiększeniem ich porowatości. Najmniejszą wartość współczynnika przewodzenia ciepła w całym zakresie temperatury badania mają powłoki ceramiczne o największej porowatości. Wartość tego współczynnika w przypadku powłok wytworzonych metodą natrysku plazmowego o porowatości 15,23% zmniejsza się z 0,88 W/mK w temperaturze 50°C do 0,70 W/mK w temperaturze 800°C. Natomiast wartość współczynnika przewodzenia ciepła tych powłok po przetopieniu laserowym do około połowy ich grubości maleje w wymienionym zakresie temperatury z 0,95 do 0,76 W/mK.

Większe przewodnictwo cieplne powłok o tej samej porowatości przetopionych laserowo na części grubości jest spowodowane zanikiem w tym procesie porów oraz mikropęknięć przebiegających zgodnie z granicą rozdziału faz i do niej normalnych, utworzonych podczas natrysku plazmowego. Pewien wpływ na zwiększenie przewodnictwa cieplnego powłok przetopionych laserowo wywiera także zmniejszenie objętości względnej fazy $ZrO_2 - Y_2O_3$ o sieci jednoskośnej i tworzenie tekstury krystalizacji (rys. 30 i 37 oraz tablica 20). Zróżnicowanie porowatości w powłokach wytworzonych metodą natrysku plazmowego oraz ich przetopienie laserowe powoduje stosunkowo małe zmiany przewodnictwa cieplnego powłok (rys. 43 i 44). Wzrost porowatości z 7,46 do 15,23%, odpowiadający zmniejszeniu gęstości powłok ceramicznych z 5591,94 do 5122,65 kg/m^3, powoduje zmniejszenie wartości współczynnika przewodzenia ciepła powłoki ceramicznej tylko o 10%.

Obliczenia przeprowadzone z zgodnie z postępowaniem podanym w punkcie 3.2.4 pozwoliły na określenie gradientu temperatury w powłokach wytworzonych metodą natrysku plazmowego o zróżnicowanej porowatości oraz po przetopieniu laserowym na głębokość równą w przybliżeniu połowie ich grubości przy założeniu przepływu przez próbkę strumienia ciepła o określonej gęstości. Wyniki tych obliczeń w przypadku powłok o różnej porowatości przy założeniu przepływającego przez próbkę strumienia cieplnego o gęstości 500 kWm^{-2} i temperatury 1200 oraz 20°C na przeciwległych powierzchniach powłoki wykazały (rys. 45), że gradient temperatury na grubości powłok zwiększa się wraz ze wzrostem porowatości powłok. W przypadku powłok o grubości 1 mm i porowatości 7,46% obniżenie temperatury wynosi 600°C, natomiast powłok o porowatości 15,23% około

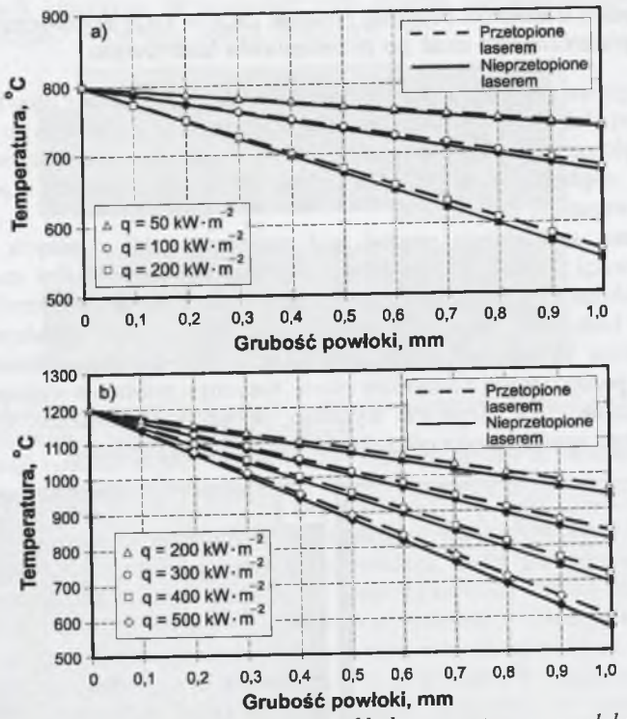
620°C. Ustalono także, że gradient temperatury na grubości powłok zależy od gęstości przepływającego przez próbkę strumienia ciepła, różnicy temperatury na przeciwległych powierzchniach powłoki i stanu powłoki. W przypadku powłok o tej samej porowatości 7,46% po natrysku plazmowym gradient temperatury na grubości powłok zwiększa się wraz ze wzrostem gęstości strumienia ciepła oraz różnicy temperatury na przeciwległych powierzchniach powłoki, przy czym przetapianie laserowe powłok na głębokość równą w przybliżeniu połowie ich grubości powoduje niewielkie zmniejszenie gradientu temperatury (rys. 46). Jeśli temperatura czynnika od strony powierzchni powłok ma wartość 800°C, to obniżenie temperatury w powłoce o grubości 0,5 mm dla strumienia cieplnego o gęstości 50 kWm^{-2} wynosi około 40°C i zwiększa się do 120°C w przypadku strumienia cieplnego o gęstości 200 kWm^{-2} (rys. 46a). Natomiast gdy temperatura czynnika nagrzewającego wynosi 1200°C, to efekt obniżenia temperatury w powłoce o tej samej grubości dla strumienia cieplnego o gęstości 200 kWm^{-2} wynosi 120°C i zwiększa się do około 300°C przy gęstości strumienia cieplnego równej 500 kWm^{-2} (rys. 46b). Wkład przetapiania laserowego na zmniejszenie obniżenia temperatury w porównaniu do powłok nieprzetopionych jest niewielki i nie przekracza 10%.



Rys. 45. Zależność temperatury od grubości powłok o różnej porowatości wytworzonych metodą natrysku plazmowego; wyznaczona dla gęstości strumienia cieplnego 500 kWm^{-2}

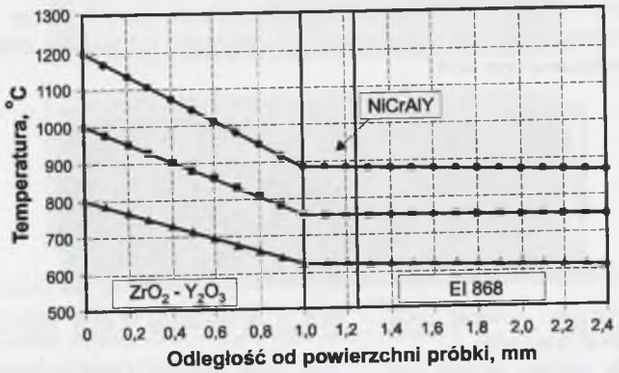
Fig. 45. Dependence of temperature upon coatings thickness of different porosity, developed by plasma spraying method; heat flux density equal 500 kWm^{-2}

Obliczenia przeprowadzone dla próbki modelowej przy założeniu ustalonego przepływu ciepła przez próbkę z naniesioną powłoką ceramiczną o grubości 1 mm i przetopionej laserowo na głębokość około 0,3 mm, międzywarstwy NiCrAlY o grubości 250 μm i podłoża ze stopu EI868 o grubości 1,27 mm oraz temperatury powierzchni powłoki wynoszącej 1200, 1000 i 800°C i temperatury 20°C po drugiej stronie próbki, pozwoliły na ustalenie efektu obniżenia temperatury w poszczególnych jej strefach (rys. 47). Jak wynika z tego rysunku, obniżenie temperatury w powłoce ceramicznej wyraźnie się zwiększa wraz z podwyższeniem temperatury na jej powierzchni. Zmiana temperatury powierzchni powłoki od 1200 do 1000 i 800°C powoduje spadek temperatury w powłoce ceramicznej o wymienionej grubości odpowiednio o 315, 244 i 188°C. Natomiast efekt obniżenia temperatury w metalicznych strefach próbki w tych warunkach jest niewielki i wynosi odpowiednio 7,5; 6,5 i 5,4°C w międzywarstwie NiCrAlY oraz 15,5; 14 i 13°C w podłożu próbki ze stopu EI868. Efekt obniżenia temperatury w powłoce o tej samej porowatości i grubości, nie poddanej przetopieniu laserowemu, jest nieco większy i wynosi 322, 250 i 185°C odpowiednio dla temperatury powierzchni powłoki równej 1200, 1000 i 800°C.



Rys. 46. Wpływ gęstości strumienia cieplnego na rozkład temperatury w powłokach ceramicznych wytworzonych metodą natrysku plazmowego i przetopionych laserowo w zależności od ich grubości; a) temperatura czynnika od strony powłoki ceramicznej równa 800°C, b) temperatura czynnika od strony powłoki ceramicznej równa 1200°C

Fig. 46. Influence of heat flux density upon temperature distribution in ceramic coatings developed by plasma spraying method and laser treatment in depending on their thickness; a) agent temperature from the side of ceramic coating equal 800°C, b) agent temperature from the side of ceramic coating equal 1200°C



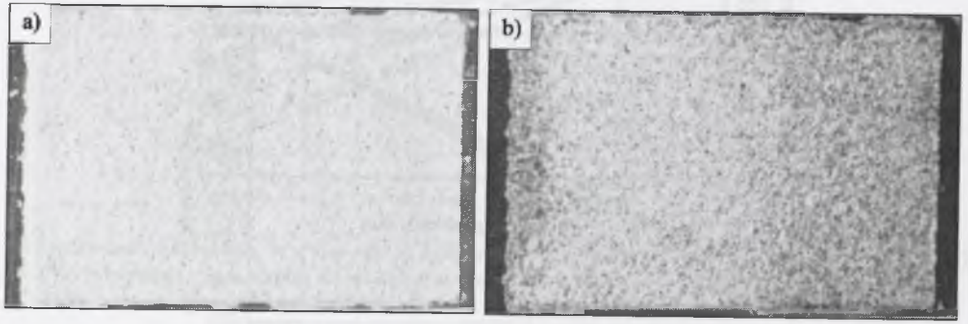
Rys. 47. Rozkład temperatury w powłoce ZrO_2 - Y_2O_3 o grubości 1 mm, w międzywarstwie NiCrAlY o grubości 250 μm oraz w podłożu metalowym próbki w warunkach ustalonego przepływu ciepła

Fig. 47. Temperature distribution in ZrO_2 – Y_2O_3 top coat – 1 mm thick, in NiCrAlY bond coat – 250 μm thick and in metal substrate of a specimen, under the steady heat flow conditions

4.4. Wyniki badań trwałości cieplnej powłok $ZrO_2 - Y_2O_3$ wytworzonych metodą natrysku plazmowego oraz po przetopieniu laserowym

Badania wpływu cykli cieplnych, polegających na nagrzewaniu i wygrzewaniu próbek z naniesionymi powłokami w temperaturze 1100°C przez $9 \cdot 10^2$ s i następnym ich chłodzeniu w powietrzu, wykazały, że trwałość powłok $ZrO_2 - Y_2O_3$ wytworzonych metodą natrysku plazmowego na międzywarstwie NiCrAlY zależy od ich porowatości, a po przetopieniu laserowym – od warunków przetapiania.

Ocena stanu uszkodzenia powłok pod wpływem cykli cieplnych, dokonana na podstawie obserwacji wizualnej, wykazała, że próbki z wytworzonymi metodą natrysku plazmowego powłokami o porowatości około 7,46% zachowują, po maksymalnej liczbie 425 stosowanych w badaniach cykli cieplnych, zwartą budowę bez wyraźnych uszkodzeń. Zmienia się jedynie barwa powierzchni powłok (rys. 48) wskutek osadzania się pyłów i zanieczyszczeń pochodzących z atmosfery pieca. Natomiast powłoki o większej porowatości po tej samej liczbie cykli cieplnych wykazują pęknięcia i niewielkie wykruszenia na krawędziach próbek, spowodowane oddziaływaniem naprężeń cieplnych.



Rys. 48. Obraz powierzchni powłoki o porowatości 7,46%: a – bezpośrednio po naniesieniu metodą natrysku plazmowego, b – po 425 cyklach cieplnych

Fig. 48. View of the coating surface with porosity 7,46%: a – directly after application of plasma spraying method, b – after 425 thermal cycles

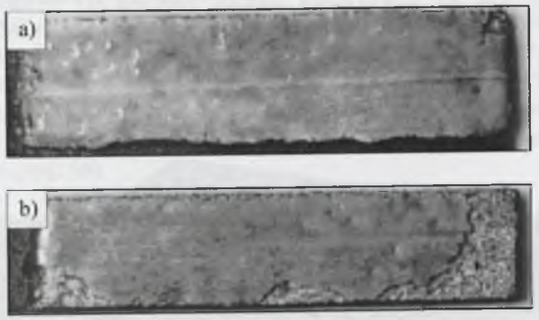
Powłoki przetopione laserowo mają błyszczącą powierzchnię o mniejszej chropowatości z ciemnym nalotem, łuszczącym się częściowo już podczas chłodzenia próbek z temperatury przetapiania (rys. 49).

Rys. 49. Obraz powierzchni powłoki $ZrO_2 - Y_2O_3$ o porowatości 7,46% częściowo z nalotem po przetopieniu laserowym

Fig. 49. View of the coating surface $ZrO_2 - Y_2O_3$ with porosity 7,46% partially with tarnish after laser treatment

Nalot ten zanika podczas cykli cieplnych, przez co powłoki uzyskują jasną i błyszczącą powierzchnię. Powłoki przetapiane laserowo na całej grubości zaczynają się wykruszać i odpryskiwać od podłoża metalowego próbek z naniesioną miedzywarstwą NiCrAlY już po

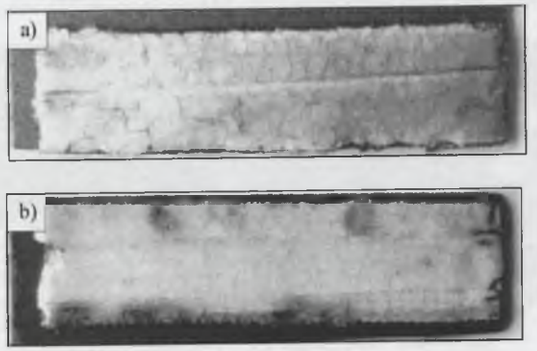
około 250 cyklach cieplnych. Wykruszanie tych powłok zapoczątkowane na narożach i krawędziach postępuje w kierunku środka próbek (rys. 50).



Rys. 50. Obraz uszkodzonej powłoki $ZrO_2 - Y_2O_3$ przetopionej laserowo na całej grubości: a – po 295 cyklach cieplnych, b – po 425 cyklach cieplnych

Fig. 50. View of laser remelted surface coating $ZrO_2 - Y_2O_3$ all through its thickness: a – after 295 thermal cycles, b – after 425 thermal cycles

Jest to spowodowane naruszeniem więzi między powłoką ceramiczną i międzywarstwą NiCrAlY już podczas przetapiania laserowego, wskutek małej zwilżalności powierzchni metalowej przez ceramikę w stanie ciekłym, ze względu na dużą różnicę wartości napięcia powierzchniowego obu materiałów. Osłabiona więź pomiędzy międzywarstwą NCrAlY i ceramiką ułatwia rozwój niszczenia powłok pod wpływem generowanych w trakcie cykli cieplnych naprężeń związanych z różną wartością współczynników rozszerzalności cieplnej tych materiałów. Natomiast powłoki przetapiane laserowo na głębokość równą w przybliżeniu połowie ich grubości, zwłaszcza na podłożu próbek nagrzanych do temperatury około 700°C, wykazują po dużej liczbie cykli cieplnych siatkę mikropęknięć spowodowanych oddziaływaniem naprężeń cieplnych oraz niekiedy ślady wykruszeń na narożach próbek (rys. 51).



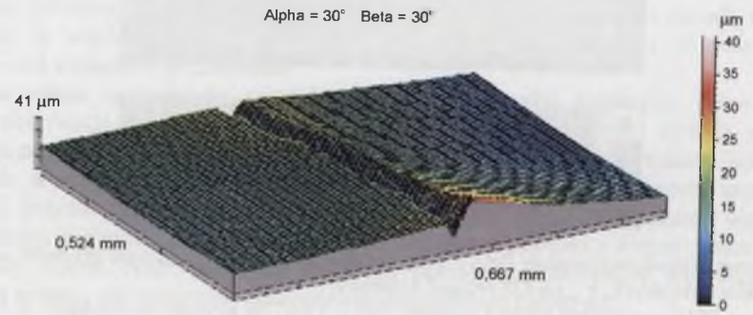
Rys. 51. Obraz powierzchni powłoki $ZrO_2 - Y_2O_3$ przetopionej laserowo: a – na chłodnym podłożu próbek, b – na podłożu podgrzanym do około 700°C

Fig. 51. View of coating surface $ZrO_2 - Y_2O_3$ after laser remelted: a – on cool specimen substrate, b – on heated substrate (to about 700°C)

Bardziej wyraźna siatka pęknięć na powierzchni powłok ceramicznych przetapianych laserowo na chłodnym podłożu próbek jest spowodowana sumarycznym oddziaływaniem naprężeń strukturalnych, wynikających z przyspieszonego chłodzenia przetopionej laserowo

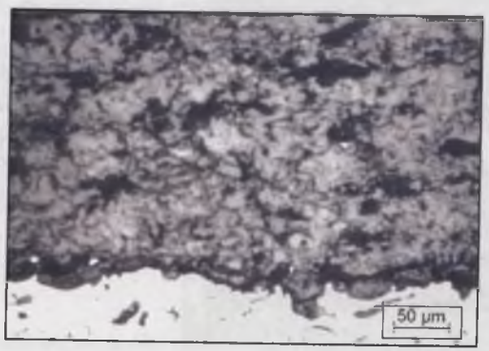
strefy powłoki oraz naprężeń cieplnych generowanych podczas cyklicznego nagrzewania i chłodzenia próbek.

Badania chropowatości powierzchni powłok metodą 3D wykazały, że wytworzone podczas cykli cieplnych mikropęknięcia mają charakter powierzchniowy i prawdopodobnie nie przenikają przez całą grubość powłoki (rys. 52).

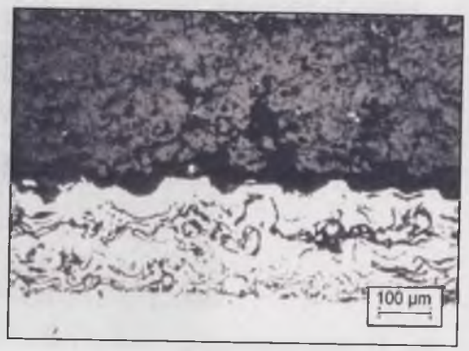


Rys. 52. Obraz pęknięcia na powierzchni 3D powłoki $ZrO_2 - Y_2O_3$ po obróbce laserowej
Fig. 52. View of the crack on 3D surface of $ZrO_2 - Y_2O_3$ coating after laser treatment

Badania mikroskopowe granic rozdziału między powłoką ceramiczną i międzywarstwą NiCrAlY potwierdziły wcześniejsze spostrzeżenia. Dobrą kohezję z międzywarstwą NiCrAlY w warunkach cykli cieplnych zachowują tylko powłoki o małej porowatości wytworzone metodą natrysku plazmowego (rys. 53). Jednak i w tym przypadku w pobliżu granicy rozdziału w powłoce ceramicznej można zaobserwować drobne mikropęknięcia równoległe do powierzchni próbek. Są one prawdopodobnie skutkiem działania naprężeń związanych z tworzeniem się tlenków Al_2O_3 na powierzchni międzywarstwy NiCrAlY, chociaż obecności tych tlenków nie udało się jednoznacznie ustalić. W przypadku próbek z powłokami o większej porowatości pod wpływem cykli cieplnych na granicy rozdziału z międzywarstwą NiCrAlY powstają wyraźne rozwarstwienia (rys. 54).

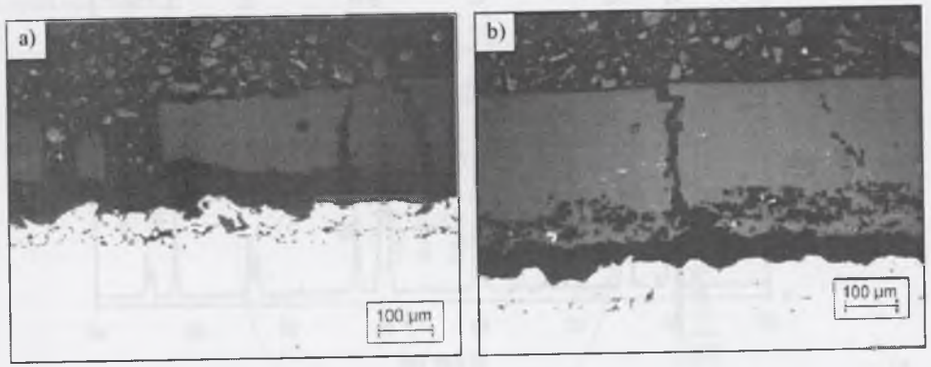


Rys. 53. Mikropęknięcia na granicy rozdziału powłoki ZrO_2 - Y_2O_3 o porowatości 7,46%, z międzywarstwą NiCrAlY po 425 cyklach cieplnych
Fig. 53. Mickrocracks on the boundary of top coat ZrO_2 - Y_2O_3 with porosity 7,4% and NiCrAlY bond coat after 425 thermal cycles

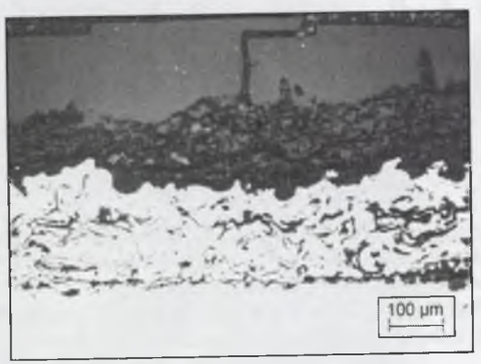


Rys. 54. Rozwarstwienia na granicy rozdziału powłoki ZrO_2 - Y_2O_3 o porowatości 12,17% z międzywarstwą NiCrAlY po 425 cyklach cieplnych
Fig. 54. Delaminations on the boundary of ZrO_2 - Y_2O_3 top coat with porosity 12,17% and bond coat NiCrAlY after 425 thermal cycles

Rozwarstwienia na granicy rozdziału oraz szerokie pęknięcia pod wpływem cykli cieplnych tworzą się również w powłokach przetopionych laserowo na całej lub prawie całej grubości (rys. 55). Brak rozwarstwień i mikropęknięć na granicy rozdziału z międzywarstwą NiCrAlY stwierdzono tylko w przypadku przetapiania laserowego powłok na części grubości, prowadzonego zwłaszcza na próbkach podgrzanych do około 700°C. Powłoki te po dużej liczbie cykli cieplnych wykazują wyłącznie mikropęknięcia podpowierzchniowe równoległe i normalne do powierzchni, z których nieliczne rozprzestrzeniają się przez całą strefę powłoki przetopionej laserowo (rys. 56).

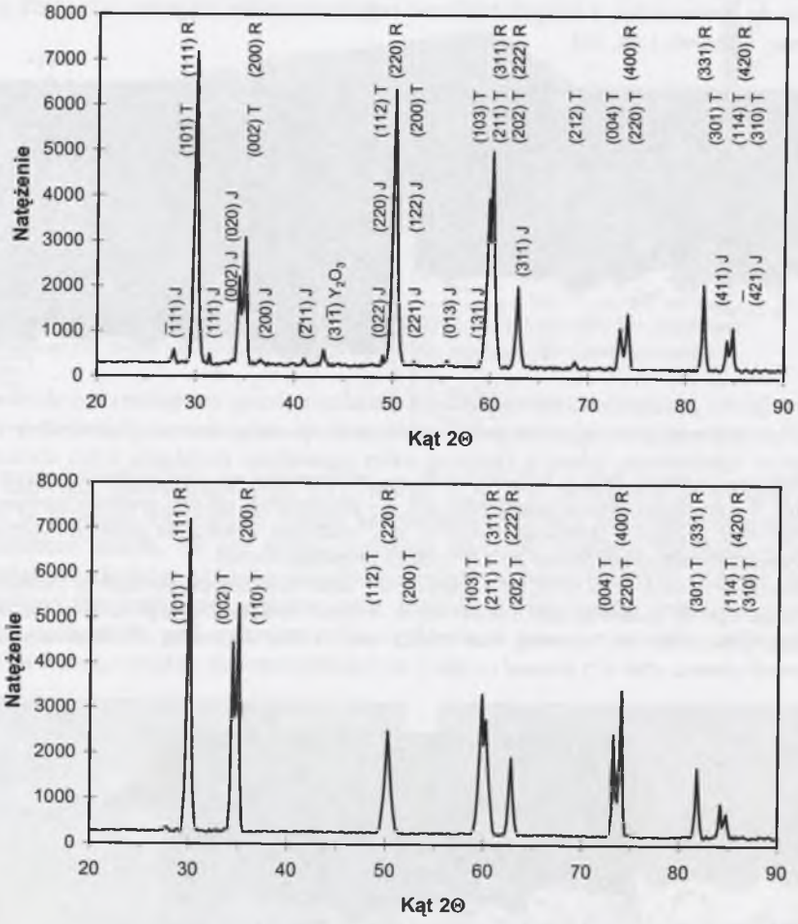


Rys. 55. Struktura powłoki $ZrO_2 - Y_2O_3/NiCrAlY$: a – przetopionej na całej grubości laserem o mocy 500 W i prędkości skanowania 0,0066 m/s, b – przetopionej na 80% grubości laserem o mocy 500 W i prędkości skanowania 0,0075 m/s; widoczne defekty na granicy rozdziału oraz szerokie pęknięcia utworzone po 425 cyklach temperaturowych
Fig. 55. Structure of $ZrO_2 - Y_2O_3/NiCrAlY$ coating: a – laser remelted all through its thickness, laser power 500 W, scanning rate 0,0066 m/s, b – laser remelted through 80% of the thickness, laser power 500 W, scanning rate 0,0075 m/s; visible defects on the boundary and wide cracks formed after 425 thermal cycles



Rys. 56. Struktura powłoki $ZrO_2 - Y_2O_3/NiCrAlY$ przetopionej na około 60% grubości laserem o mocy 600 W i prędkości skanowania 0,0083 m/s, po 425 cyklach cieplnych
Fig. 56. $ZrO_2 - Y_2O_3/NiCrAlY$ coating laser remelted through 60% of the thickness with laser power 600 W and scanning rate 0,0083 m/s, after 425 thermal cycles

Wpływ cykli cieplnych na skład fazowy powłok ceramicznych badano metodą rentgenowskiej analizy strukturalnej. Badania próbek poddanych dużej liczbie cykli temperaturowych nie ujawniły istotnych różnic składu fazowego powłok ceramicznych w porównaniu do składu powłok wytworzonych metodą natrysku plazmowym oraz po przetopieniu laserowym (rys. 57). Zachowana zostaje także struktura kolumnowa ziarn $ZrO_2 - Y_2O_3$ przetopionych laserowo (rys. 58).

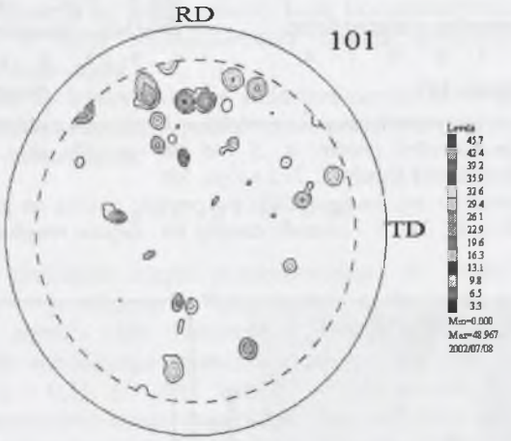


Rys. 57. Dyfraktogram rentgenowski powłoki $ZrO_2 - Y_2O_3$/NiCrAlY uzyskany przy zastosowaniu filtrowanego promieniowania CuKα: a – po natrysku plazmowym i 425 cyklach cieplnych, b – po przetopieniu laserowym i 425 cyklach cieplnych

Fig. 57. XRD spectrum of $ZrO_2 - Y_2O_3$/NiCrAlY coating obtained by use of filtrated CuKα radiation: a – after plasma spraying and 425 thermal cycles, b – after laser treatment and 425 thermal cycles

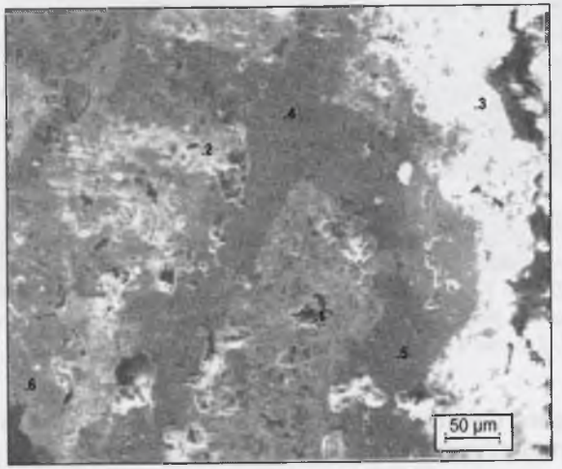
Podobnie po dużej liczbie cykli cieplnych nie stwierdzono wyraźnych zmian składu chemicznego i fazowego międzywarstwy NiCrAlY względem podanego w tablicy 17. Gładkie fragmenty powierzchni zgładów poprzecznych powłok ceramicznych wytworzonych metodą natrysku plazmowego (rys. 59) zachowują skład chemiczny podany w tablicy 19, natomiast w porach oprócz Zr, O i Y stwierdzono obecność C, Na, S, Cl i Ca o różnym stężeniu. Przykładowo widmo EDS z gładkich fragmentów powłoki (punkty pomiarowe 4, 5

i 6 na rys. 59) przedstawia rys. 60a, natomiast z miejsc porowatych (punkty pomiarowe 1, 2 i 3 na rys. 59) – rysunek 60b. Występujące w porach C, Na, S i inne pochodzą częściowo z atmosfery pieca, a częściowo zostały wprowadzone podczas przygotowania zgładów. W przypadku powłok ceramicznych przetopionych laserowo na całej grubości na granicy rozdziału z międzywarstwą NiCrAlY stwierdzono obecność tlenków Cr_2O_3, TiO_2 oraz NiO (rys. 61), jako wynik oddziaływania tlenu migrującego wzdłuż tworzącego się rozwarstwienia. Natomiast w powłokach ceramicznych poddanych przetopieniu laserowemu na części ich grubości nie stwierdzono zmiany składu chemicznego po badaniach wpływu cykli cieplnych.



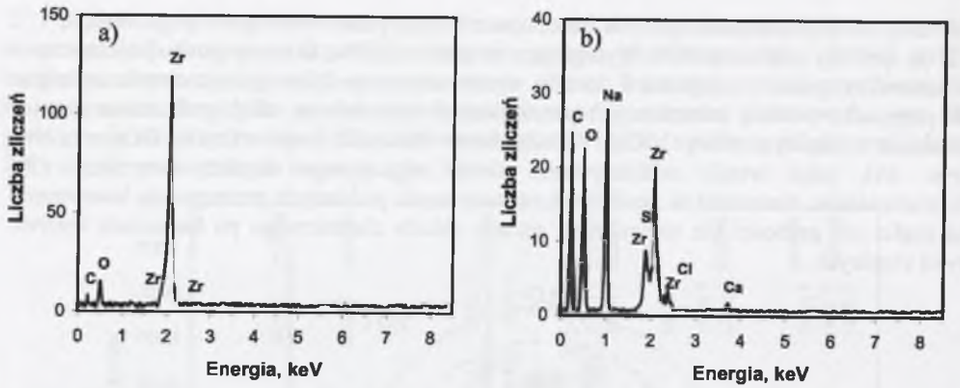
Rys. 58. Figura biegunowa płaszczyzn (101) powłoki ceramicznej $ZrO_2 - Y_2O_3$/NiCrAlY przetopionej laserowo i poddanej działaniu 425 cykli cieplnych, RD – kierunek ruchu wiązki laserowej, TD – kierunek poprzeczny

Fig. 58. Pole figures of (101) planes of ceramic coating $ZrO_2 - Y_2O_3$/NiCrAlY after laser remelting and 425 thermal cycles, RD – direction of laser beam movement, TD – transverse direction



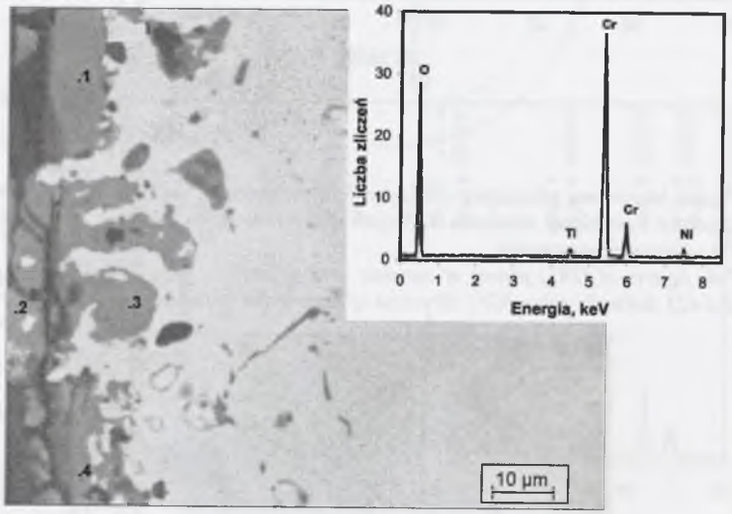
Rys. 59. Fragment powłoki ceramicznej $ZrO_2 - Y_2O_3$/NiCrAlY poddanej działaniu cykli cieplnych z zaznaczonymi punktami mikroanalizy rentgenowskiej

Fig. 59. Fragment of ceramic coating $ZrO_2 - Y_2O_3$/NiCrAlY after thermal cycles with marked points of X – ray microanalysis



Rys.60. Widma rozproszonego promieniowania rentgenowskiego: a – powłoka ceramiczna o małej chropowatości powierzchni (punkty 4, 5 i 6 na rys. 59), b – powłoka ceramiczna o powierzchni chropowatej (punkty 1, 2 i 3 na rys. 59)

Fig. 60. Spectra of dispersed X – ray energy (EDS): a – ceramic coating on small surface roughness (points 4, 5 and 6 Fig. 59), b – ceramic coating on surface roughness (points 1, 2 and 3 Fig. 59)



Rys. 61. Fragment powłoki $ZrO_2 – Y_2O_3$/NiCrAlY przetopionej laserowo na całej grubości poddanej działaniu cykli cieplnych z zaznaczonymi punktami mikroanalizy rentgenowskiej oraz widmo rozproszonego promieniowania rentgenowskiego (punktów 1, 2, 3 i 4 powłoki ceramicznej)

Fig. 61. Fragment of $ZrO_2 – Y_2O_3$/NiCrAlY coating laser remelted through its thickness after thermal cycles with marked points of X - ray microanalysis and spectrum of dispersed X – ray energy (from points 1, 2, 3 and 4 of ceramic coating)

4.5. Analiza naprężeń cieplnych w powłoce ceramicznej $ZrO_2 – Y_2O_3$ podczas cyklicznego nagrzewania i chłodzenia próbek trójwarstwowych

Przedmiotem analizy są naprężenia cieplne generowane w poszczególnych strefach próbki trójwarstwowej podczas nagrzewania i chłodzenia, zbudowanej z podłoża metalowego ze stopu EI868 o grubości 1,2 mm z wytworzoną metodą natrysku plazmowego

międzywarstwą NiCrAlY o grubości 0,2 mm oraz powłoką $ZrO_2 – Y_2O_3$ o grubości 0,35 mm. Próbki w postaci płytek o wymiarach 30x40x1,75 mm poddano nagrzewaniu i wygrzewaniu w temperaturze 1200°C przez $9 \cdot 10^2$ s i chłodzeniu w powietrzu do temperatury 200°C, odpowiadającej średniej temperaturze próbki podczas natrysku plazmowego. Warstwy próbki są wzajemnie sprzężone na granicach rozdziału, a materiały każdej warstwy mają różne współczynniki liniowej rozszerzalności cieplnej oraz własności sprężyste. Podczas nagrzewania i chłodzenia w poszczególnych jej warstwach generowane są naprężenia cieplne, decydujące o trwałości układu w warunkach cyklicznych zmian temperatury.

W celu rozwiązania zadania przyjęto następujące założenia:

- płytka nie jest obciążona siłami zewnętrznymi i podczas zmian temperatury nie następuje swobodne przemieszczanie się warstw miedzy sobą, lecz generowane są w nich naprężenia cieplne, związane z różną rozszerzalnością cieplną poszczególnych warstw, bez ograniczenia odkształceń płytki,
- płytka wprowadzona do komory pieca z atmosferą powietrza znajduje się w pionowym zawieszeniu i nagrzewa się ze wszystkich stron przez promieniowanie cieplne zgodnie z prawem Stefana – Boltzmanna:

$$q = \varepsilon \cdot k\left(T^4 - T_0^4\right)\cdot 100^{-1}, \tag{45}$$

gdzie: q – gęstość strumienia ciepła przekazywanego do próbki z otoczenia przez promieniowanie, ε – współczynnik emisyjności (traktując powierzchnię pokrycia ceramicznego jak w modelu ciała doskonale czarnego, a powierzchnię metaliczną jak w modelu ciała silnie odbijającego promieniowanie, przyjęto dla przypadku pierwszego ε = 0,7, a drugiego ε = 0,1), k = 5,67 W/m^{2}K^4 – stała promieniowania ciała doskonale czarnego, T i T_0 – odpowiednio temperatura próbki oraz otoczenia; wnikanie ciepła do płytki następuje w wyniku przewodzenia ciepła, opisanego zależnością (17),

- płytka podczas chłodzenia przekazuje ciepło do otoczenia, początkowo przez promieniowanie (45), a następnie przez przewodzenie (17) i konwekcję, zgodnie z zależnością:

$$q=\alpha_w \cdot (T–T_0)\,, \tag{46}$$

gdzie: α_w – współczynnik wnikania ciepła,

- odkształcenie poszczególnych warstw płytki, spowodowane rozszerzalnością cieplną w zakresie temperatury $T–T_0$, dane jest zależnością:

$$\varepsilon_{ij} = \alpha(T–T_0), \quad (i,j=1,2,3). \tag{47}$$

Naprężenia cieplne podczas cykli cieplnych związane ze skrępowaniem odkształceń sprężystych poszczególnych warstw o różnej rozszerzalności cieplnej opisuje równanie Duhamela – Neumanna: [142]:

$$\sigma_{ii} = 2G\left\{\frac{1}{2\nu}\left[\nu e - (1+\nu)\alpha\left(T - T_0\right)\right]\right\}, \tag{48}$$

$$\sigma_{ij} = \left(\frac{1}{G}\right)\varepsilon_{ij}, \quad i,j = 1,2,3$$

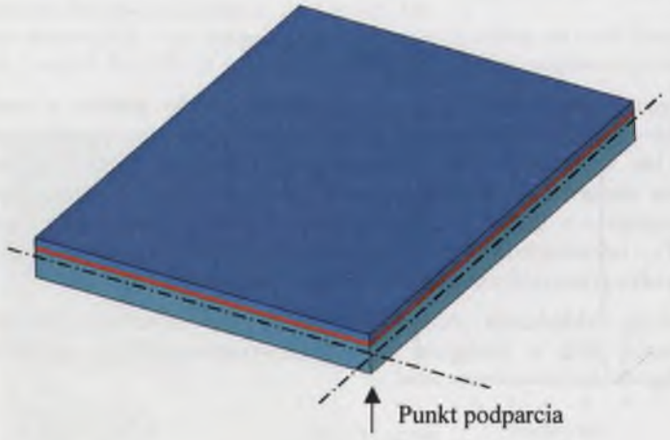
gdzie: α – współczynnik rozszerzalności cieplnej, G i ν – odpowiednio moduł sprężystości postaciowej i współczynnik Poissona materiałów poszczególnych warstw płytki,

$$e = \left(\frac{s}{3K_s}\right) + 3\alpha(T - T_0), \qquad (49)$$

gdzie: $K_s = E/3(1-2\nu)$ – moduł sprężystości objętościowej materiału, $s = \Sigma\sigma_{ii}$, i=1,2,3.

Własności cieplne i sprężyste materiałów poszczególnych warstw płytki podano w tablicy 26.

Naprężenia cieplne określono metodą analizy numerycznej, dla opracowanych modeli obliczeniowych przepływu ciepła w stanach nieustalonych na podstawie wyznaczonego pola temperatury [143-145]. Wykorzystano profesjonalny system I–DEAS z modułami obliczeniowymi stosowanymi w metodzie elementów skończonych [146-148]. Ze względu na istniejące w płytce dwie płaszczyzny symetrii, także w warunkach obciążeń, do analizy wybrano ¼ modelu płytki podpartej w środku geometrycznym na jej dolnej powierzchni (rys. 62).



Rys. 62. Model numeryczny ¼ części płytki trójwarstwowej z zaznaczonymi osiami symetrii
Fig. 62. Numerical model of ¼ of three – layer plate with marked symmetry axis

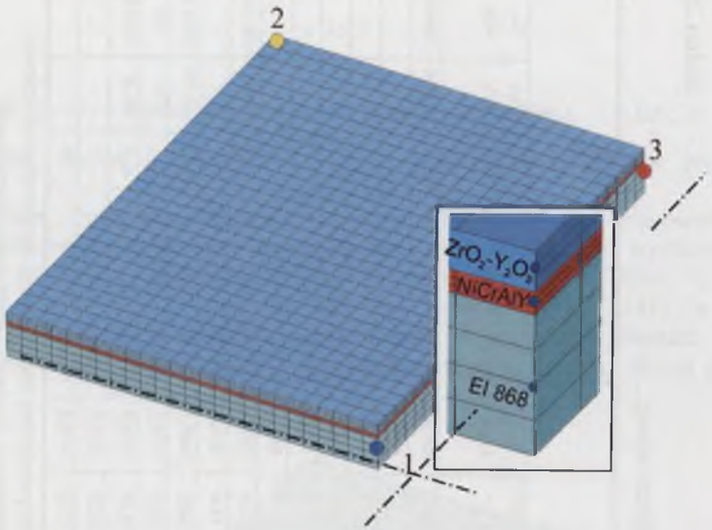
Analiza numeryczna składa się z dwóch etapów. Pierwszy z nich obejmuje wyznaczenie zmiennego z upływem czasu pola temperatury w trakcie nagrzewania płytki do temperatury 1200°C oraz jej chłodzenia w powietrzu, drugi natomiast – analizę statyczną naprężeń generowanych w poszczególnych warstwach płytki w warunkach brzegowych temperatury dla wybranego czasu obliczeniowego. Na podstawie modelu geometrycznego płytki (rys. 62) zdefiniowano dwa odrębne modele dyskretne (rys. 63 i 64), odpowiednio do analiz cieplnych i statycznych. Modele zbudowano z elementów wyższego rzędu, tj. czworokątnego elementu powłokowego cienkościennego SHELL 8 z 8 węzłami i 40 stopniami swobody, do którego jako funkcje kształtu do interpolacji powierzchni powłok wykorzystywano wielomiany Lagrange`a, oraz elementu bryłowego trójwymiarowego SOLID 20 typu HEXA z 20 węzłami i 60 stopniami swobody, którego funkcje przemieszczeń (funkcje kształtu) są funkcjami trzeciego stopnia, a naprężenia są wyrażane funkcjami kwadratowymi [149]. W obliczeniach przepływu ciepła uwzględniono wymianę ciepła przez promieniowanie, przewodzenie i konwekcję zachodzącą w poszczególnych warstwach płytki w jej środku geometrycznym 1, w wierzchołku 2 oraz w środku krawędzi 3 (rys. 63).

Tablica 26

Własności cieplne i sprężyste materiałów próbki trójwarstwowej

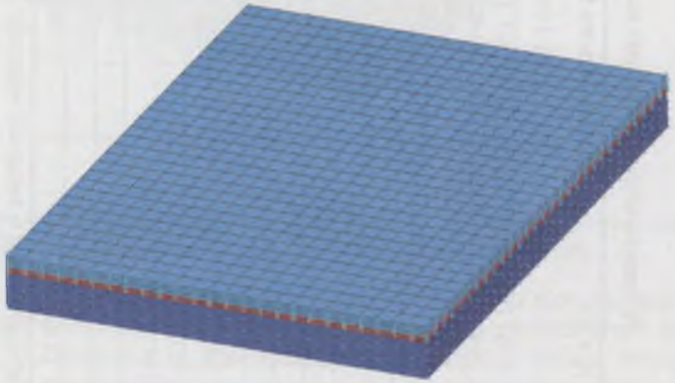
Powłoka ceramiczna ZrO_2 + 8 % Y_2O_3 [109,111,150,151]								Międzywarstwa NiCrAlY [152-154]							Podłoże ze stopu EI868 [125]							
T, °C	$\alpha \cdot 10^6$ K^{-1} *	c_w, * J/kgK	ρ, * kg/m³	K, * W/mK	E, GPa	G, GPa	$R_{0,2}$, MPa	$\alpha \cdot 10^6$ K^{-1} *	c_w, * J/kgK	ρ, * kg/m³	K, * W/mK	E, GPa	$R_{0,2}$, MPa	$\Delta l/l$, %	$\alpha \cdot 10^6$ K^{-1} *	c_w, * J/kgK	ρ, * kg/m³	K, * W/mK	E, GPa	G, GPa	$R_{0,2}$, MPa	R_m, MPa
20	8,94	469	5591,94		40	15,4	138,0	9,0	400,1	7008,5	8,51	172	420	0,6-1,4	12,40	444,30	8912,0	9,64	200	83,8	300-350	750-900
100	9,00	499	5579,64	0,936				10,56			10,90			0,8-1,5	12,71	480,6	8884,9	10,3				
200	9,09	542	5564,04	0,903				11,64			13,92		500	1-3	13,19	517,2	8847,9	11,57				
300	9,18	569	5548,24	0,886				12,20			15,44			2,2	14,09	558,7	8810,7	13,33		79,6		
400	9,27	593	5532,12	0,852				12,78			16,54		500	3	14,46	613,1	8771,3	15,58				
500	9,36	608	5515,84	0,843				13,32			18,01				14,56	695,2	8734,3	18,32				
600	9,44	618	5499,24	0,815				13,89			19,46		500		15,10	795,0	8681,9	21,35	146	73,8	260	600-650
700	9,53	625	5482,54	0,796				14,45			70,38				15,6	899,8	8634,3	25,55	112			
800	9,62	630	5465,54	0,785				15,01			20,78		520		16,02	1004,7	8581,4	29,46	50	67,6	190-230	380-430
900	9,71	637	5448,24					15,57			21,13		420		16,44	1119,7	8528,0	33,17			120	200
1000	9,80	642	5430,84					16,13			21,42				16,87	1229,7	8476,3	37,1		61,5	60-70	130-160
1100	9,89	647	5413,14					16,69			21,71				17,25	1343,7	8424,3	41,07				
1200	9,98	649	5395,24		2,5	1,63	30,0	17,25			21,98				17,60	1416,0	8379,0	45,00		54,6		

* wielkości oznaczone gwiazdką zostały wyznaczone w badaniach własnych; T - temperatura, α - temperaturowy współczynnik rozszerzalności liniowej, c_w - ciepło właściwe, ρ - gęstość, K - współczynnik przewodzenia ciepła, E - moduł sprężystości wzdłużnej, G - moduł sprężystości postaciowej, $R_{0,2}$ - umowna granica plastyczności, Δl/l - wydłużenie względne, R_m - wytrzymałość na rozciąganie.



Rys. 63. Model dyskretny płytki trójwarstwowej do analizy przepływu ciepła w stanach nieustalonych z zaznaczonymi miejscami geometrycznymi obliczeń zmienności temperatury względem czasu w poszczególnych jej warstwach: 1 – środek geometryczny, 2 – naroże, 3 – środek krawędzi

Fig. 63. Discrete model of three – layer plate for the analysis of heat flow in non-steady state with marked geometric places of computation of temperature changes in relation to time in particular layers: 1 – geometrical centre, 2 – corner, 3 – edge centre



Rys. 64. Model dyskretny do obliczeń naprężeń cieplnych w płytce trójwarstwowej z uwzględnieniem jej symetrii

Fig. 64. Discrete model used for calculation of thermal stress in three layer plate, taking into consideration its symmetry

Analizę cieplną w stanie nieustalonym przeprowadzono w dwóch stanach obciążeń cieplnych:

- nagrzewania płytki od temperatury 200°C, odpowiadającej warunkom natrysku plazmowego powłoki ceramicznej, do 1200°C i jej wytrzymania w piecu o tej temperaturze przez $9 \cdot 10^2$ s,
- chłodzenia płytki w powietrzu z temperatury od 1200 do 20°C.

Definiując warunki brzegowe i początkowe analizy cieplnej uwzględniono zmianę wszystkich parametrów materiałów płytki trójwarstwowej wraz ze zmianą temperatury. Istotnym elementem podczas określenia warunków wymiany ciepła jest współczynnik przejmowania ciepła między powierzchnią płytki i otoczeniem, zależny od wielu czynników, w tym także od rodzaju materiału, którego obliczenia wykonano na podstawie prac [129,139,156]. Analizę przeprowadzono z uwzględnieniem temperaturowych zmian współczynnika przejmowania ciepła poszczególnych materiałów płytki trójwarstwowej (tablica 27), przy założeniu niezmienności innych czynników.

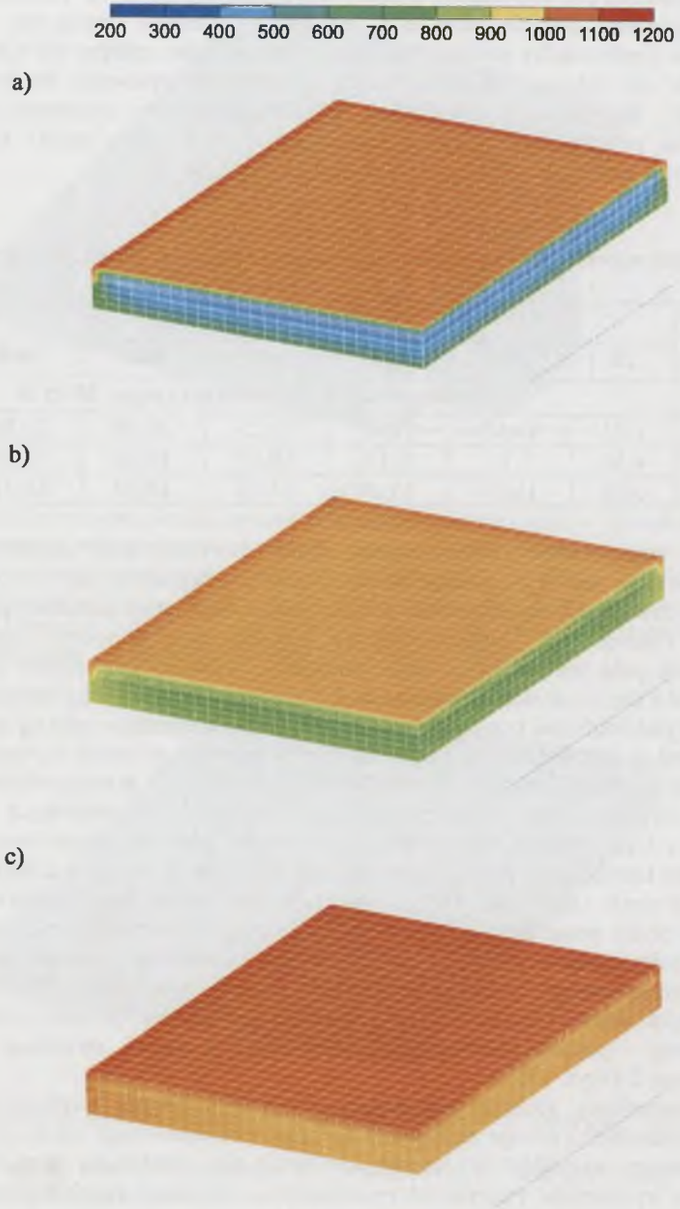
Tablica 27

Wartości współczynnika przejmowania ciepła materiałów płytki trójwarstwowej

Materiał	Temperatura ścianki, °C						
	20	200	400	600	800	1000	1200
	Współczynnik przejmowania ciepła, W/m^{2}K						
EI868	8,23	14,63	17,40	19,25	20,69	21,88	22,90
NiCrAlY	4,34	7,71	9,17	10,15	10,90	11,53	12,07
ZrO_2-Y_2O_3	6,28	11,17	13,28	14,71	15,80	16,71	17,48

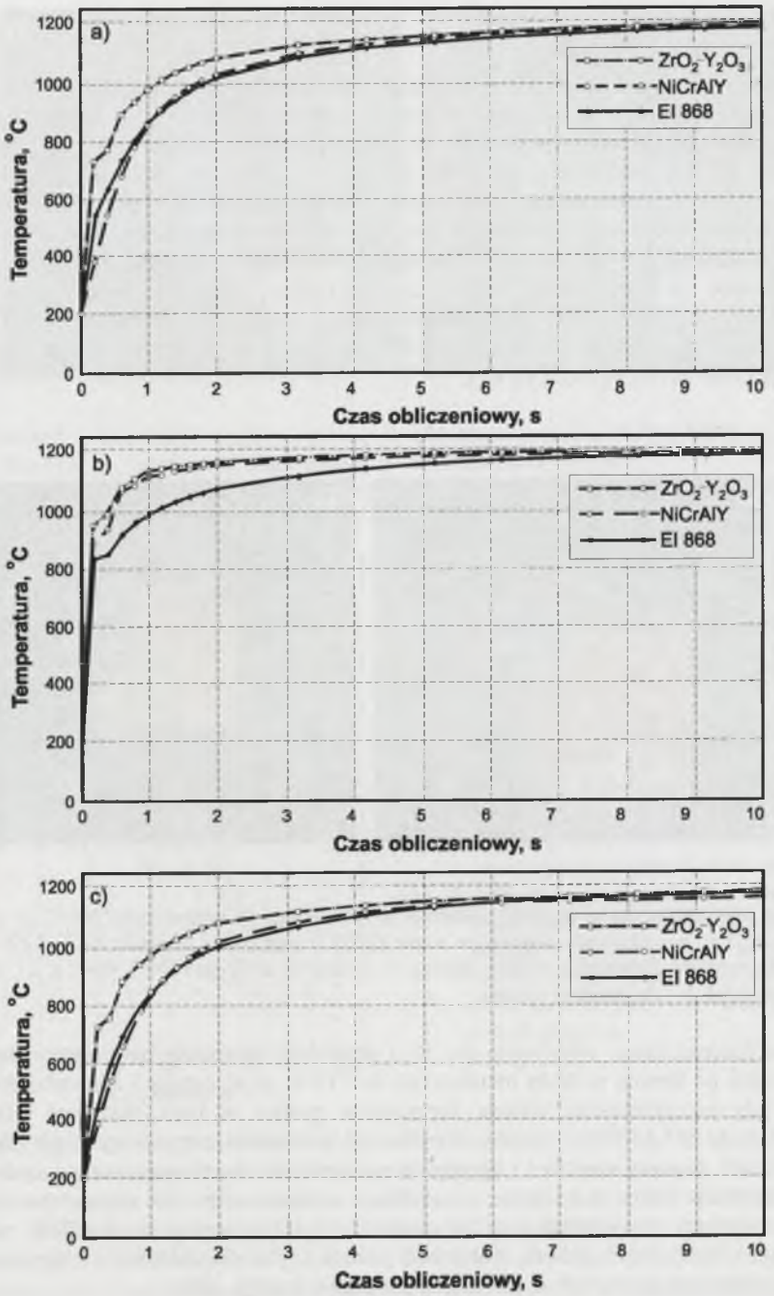
Proces nagrzewania i wygrzewania płytki rozważano przy założeniu, że płytka wprowadzona do pieca o temperaturze 1200°C nagrzewa się z każdej strony z szybkością zależną od współczynnika przejmowania ciepła przez materiały poszczególnych jej warstw (tablica 27). Analiza dotyczy nieustalonego przepływu ciepła. W celu przedstawienia pola temperatury i jego gradientów wybrano początkowe czasy obliczeń w zakresie od 0 do 2 s ze stopniowaniem co 0,2 s, którym odpowiadają znaczne zmiany tych wielkości. Wyniki obliczeń przedstawiono w postaci pól temperatury oraz jej zmian w funkcji czasu obliczeń w odniesieniu do materiału każdej warstwy w trzech wybranych punktach geometrycznych płytki (rys. 63). Przykładowo na rysunku 65 przedstawiono rozkład pola temperatury na powierzchni i w przekroju płytki dla czasów obliczeniowych 0,2; 0,6; i 2 s. Jak wynika z tego rysunku, najszybciej nagrzewa się powłoka ceramiczna, zwłaszcza w narożach i na krawędziach płytki, nieco wolniej jej podłoże ze stopu EI868, a najwolniej środkowa jej strefa (rys. 65a). Jest to spowodowane intensywnym dopływem ciepła do powierzchni płytki przez promieniowanie np. w narożach z trzech kierunków oraz różnej wartości współczynników przejmowania ciepła przez ceramikę i podłoże ze stopu EI868, a także zróżnicowanego przewodnictwa cieplnego i pojemności cieplnej materiałów poszczególnych warstw płytki. Wyraźna różnica temperatury powłoki ceramicznej oraz międzywarstwy i podłoża, zwłaszcza w środkowej jej części, utrzymuje się do czasu obliczeniowego 2 s (rys. 65c).

Nierównomierny rozkład temperatury w poszczególnych warstwach i miejscach geometrycznych płytki zostaje zachowany do czasu obliczeniowego około 7 s (rys. 66), po czym temperatura wszystkich jej warstw wyrównuje się. Zestawione na tym rysunku dane potwierdzają wymienione poprzednio spostrzeżenia, dotyczące szybkości nagrzewania się poszczególnych warstw płytki w analizowanych jej punktach geometrycznych. Największe różnice temperatury między powłoką ceramiczną oraz metalicznymi warstwami płytki występują w zakresie czasów obliczeniowych od 0 do 2 s, po czym łagodnie maleją.



Rys. 65. Pola temperatury w nagrzewanej płytce trójwarstwowej dla czasu obliczeniowego: a – 0,2 s, b – 0,8 s, c – 2 s

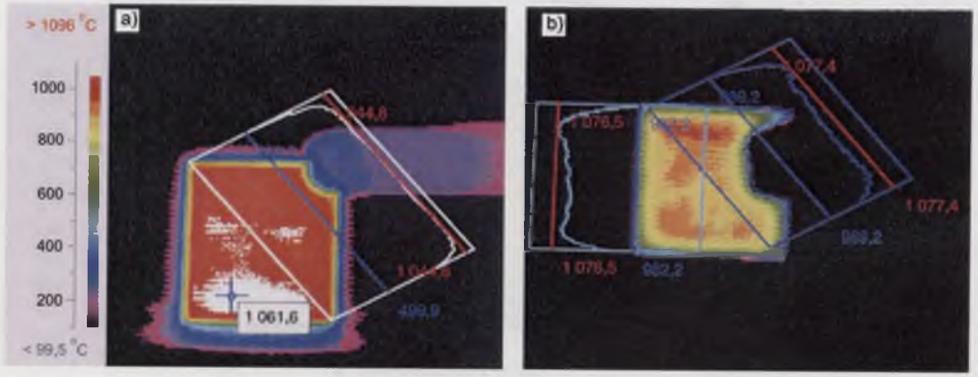
Fig. 65. Thermal fields in three - layer heated plate for computational time: a – 0,2 s, b – 0,8 s, c – 2 s



Rys. 66. Zależność temperatury poszczególnych warstw płytki podczas nagrzewania do temperatury 1200°C w funkcji czasu obliczeniowego: a – środek geometryczny, b – w naroże, c – środek krawędzi, odpowiednio w punktach geometrycznych 1, 2 i 3 (rys. 63)

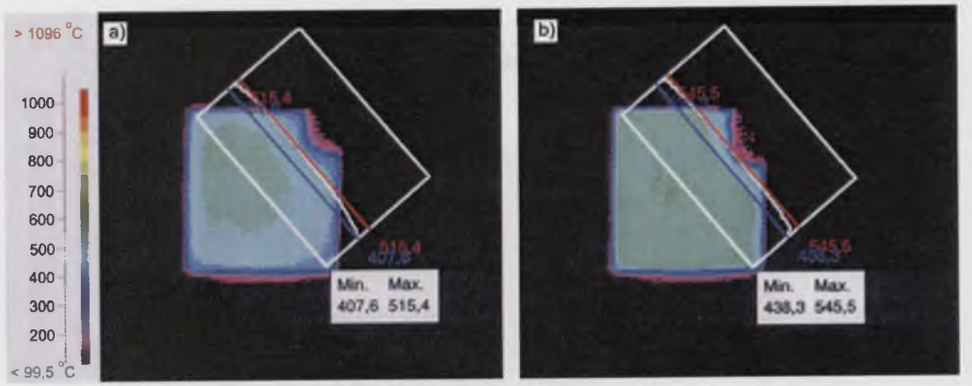
Fig. 66. Dependence of temperature of particular plate layers during its heating to 1200°C in the function of computational time: a – geometric centre, b – the corner, c – the edge centre, respectively in geometrical points 1, 2 and 3 (Fig. 63)

Chłodzenie płytek z wysokiej temperatury w powietrzu zachodzi ze znacznie mniejszą szybkością niż podczas nagrzewania. Stosując kamerę termowizyjną Iframerticx 760 B o maksymalnej temperaturze pracy 1100°C dokonano rejestracji obrazów pól temperatury próbek od strony powierzchni podłoża ze stopu EI868 oraz powłoki ZrO_2 – Y_2O_3, chłodzonych z tej temperatury w powietrzu przez 5 i 30 s. Próbki chłodzone w tych warunkach wykazują obustronnie niejednorodne pola temperatury. Naroża i krawędzie próbek po wymienionych czasach chłodzenia wykazują wyraźnie niższą temperaturę w porównaniu z częścią środkową. Po chłodzeniu próbek z temperatury 1100°C przez 5 s środkowa część próbek po stronie podłoża metalowego obniżyła się do 1045°C, a jej naroża i krawędzie do około 500°C, natomiast po stronie powłoki ceramicznej odpowiednio do 1077 i 989°C (rys. 67).

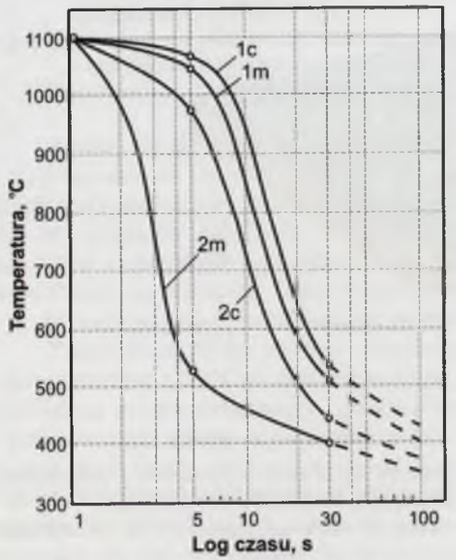


Rys. 67. Rozkład temperatury w płytce podczas jej chłodzenia z temperatury1100°C w powietrzu przez 5 s: a – od strony podłoża ze stopu EI868, b – od strony ceramiki ZrO_2–Y_2O_3
Fig. 67. Temperature distribution in plate during its cooling in air from 1100°C for 5 s: a – for EI868 substrate, b – for ceramic coating

Przedłużenie czasu chłodzenia do 30 s powoduje obniżenie temperatury środkowej części próbek po stronie podłoża metalowego do 515°C, a jej naroży i krawędzi do 407°C, podczas gdy po przeciwnej stronie temperatura próbki w tych obszarach obniża się odpowiednio do 545 i 438°C (rys. 68). Wynika stąd, że różnica temperatury między środkową częścią próbek oraz jej narożami i krawędziami zmniejsza się istotnie wraz z wydłużeniem czasu chłodzenia. Oznacza to także, że szybkość chłodzenia próbek trójwarstwowych jest mniejsza od strony powierzchni powłoki ceramicznej niż od strony stopu EI868, zwłaszcza w narożach i krawędziach próbek. Natomiast różnica szybkości chłodzenia i temperatury po obu stronach próbek w środkowej ich części jest niewielka (rys. 69).

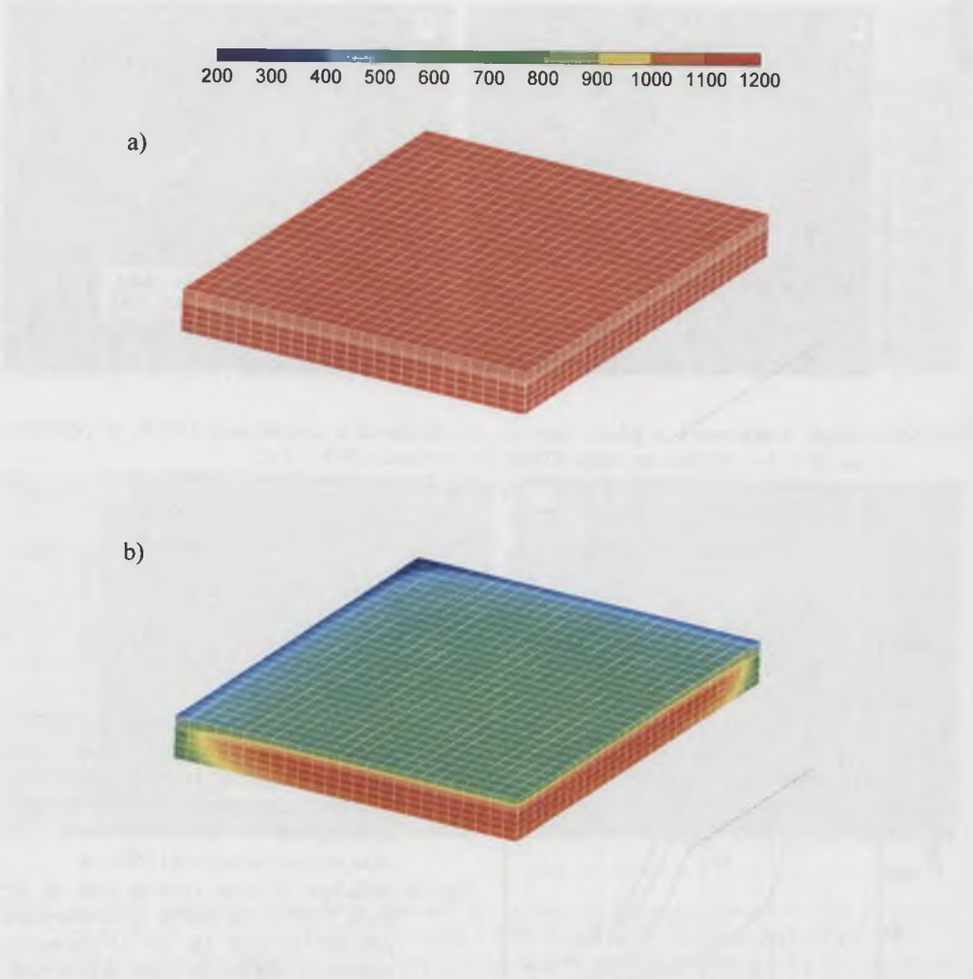


Rys. 68. Rozkład temperatury w płytce podczas jej chłodzenia z temperatury 1100°C w powietrzu przez 30 s: a – podłoże ze stopu EI868, b – ceramika ZrO_2 – Y_2O_3
Fig. 68. Temperature distribution in plate during its cooling in air from 1100°C for 30 s a – for EI868 substrate, b – for ceramic coating



Rys.69. Wpływ czasu chłodzenia z 1100°C w powietrzu na przebieg zmian temperatury płytki: 1c i 1m w środkowej jej części; 2c i 2m na jej krawędziach, odpowiednio po stronie ceramiki – c oraz podłoża ze stopu EI 868 – m
Fig. 69. Influence of plate cooling time in air from 1100°C on course of temperature change: 1c and 1m for in geometric center; 2c and 2m for edges appropriate, from ceramic side – c and base side EI868 alloy – m

Dane uzyskane na podstawie badań doświadczalnych posłużyły do numerycznego wyznaczenia pól temperatury modelowych płytek trójwarstwowych zależnie od obliczeniowego czasu ich chłodzenia w powietrzu z temperatury 1200°C. Stosując taką metodykę obliczeń numerycznych, jak w przypadku nagrzewania, wyznaczono pola temperatury płytek chłodzonych w wymienionych warunkach przez różny czas obliczeniowy. Wyznaczone pola temperatury płytek trójwarstwowych (rys. 70) wykazują dobrą zgodność z zarejestrowanymi za pomocą kamery termowizyjnej (rys. 67 i 68), zarówno pod względem rozkładu temperatury w środkowej ich części, jak i w narożach oraz krawędziach. Uwzględniając, że różnica temperatury między różnymi obszarami płytek maleje wraz z wydłużeniem czasu obliczeniowego, ograniczono się do przedstawienia zmian temperatury poszczególnych warstw materiałów płytki wyłącznie w środku geometrycznym modeli.

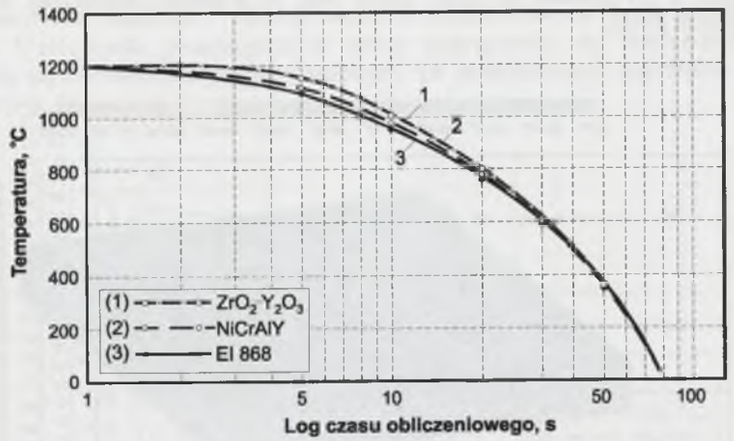


Rys. 70. Pola temperatury w płytce trójwarstwowej podczas chłodzenia w powietrzu z temperatury 1200°C dla różnych czasów obliczeniowych: a – 0 s, b – 30 s

Fig. 70. Temperature fields in three - layer plate cooled in static air from 1200°C for different computational times: a – 0 s, b – 30 s

Jak wynika z rysunku 71, przy krótkich czasach obliczeniowych rzędu 2 do 10 s poszczególne warstwy materiałów płytki wykazują znaczne różnice temperatury, wynikające z dużego udziału ciepła odprowadzanego do otoczenia przez promieniowanie. Większa różnica temperatury występuje między powłoką $ZrO_2 - Y_2O_3$ a międzywarstwą NiCrAlY ze względu na mniejsze przewodnictwo cieplne ceramiki. Natomiast zbliżone przewodnictwo cieplne międzywarstwy NiCrAlY i podłoża próbek ze stopu EI868 decyduje, że różnica temperatury między tymi warstwami płytki w środkowej jej części jest niewielka.

W miarę wydłużenia czasu obliczeniowego różnica temperatury między warstwami materiału płytki maleje i praktycznie zanika po upływie 50 s. W tych warunkach o szybkości chłodzenia płytki decyduje przewodnictwo cieplne materiałów poszczególnych jej warstw i odprowadzenie ciepła przez konwekcję. Po czasie obliczeniowym około 80 s wszystkie warstwy płytki osiągają temperaturę około 20°C



Rys. 71. Zmiany temperatury materiałów poszczególnych warstw w środku geometrycznym płytki w funkcji logarytmicznej czasu obliczeniowego, podczas chłodzenia w powietrzu z temperatury 1100°C

Fig. 71. Temperature changes of materials in respective plate layers in geometrical plate centre in the logarithmic function of computational time, during its cooling in air from 1100°C temperature

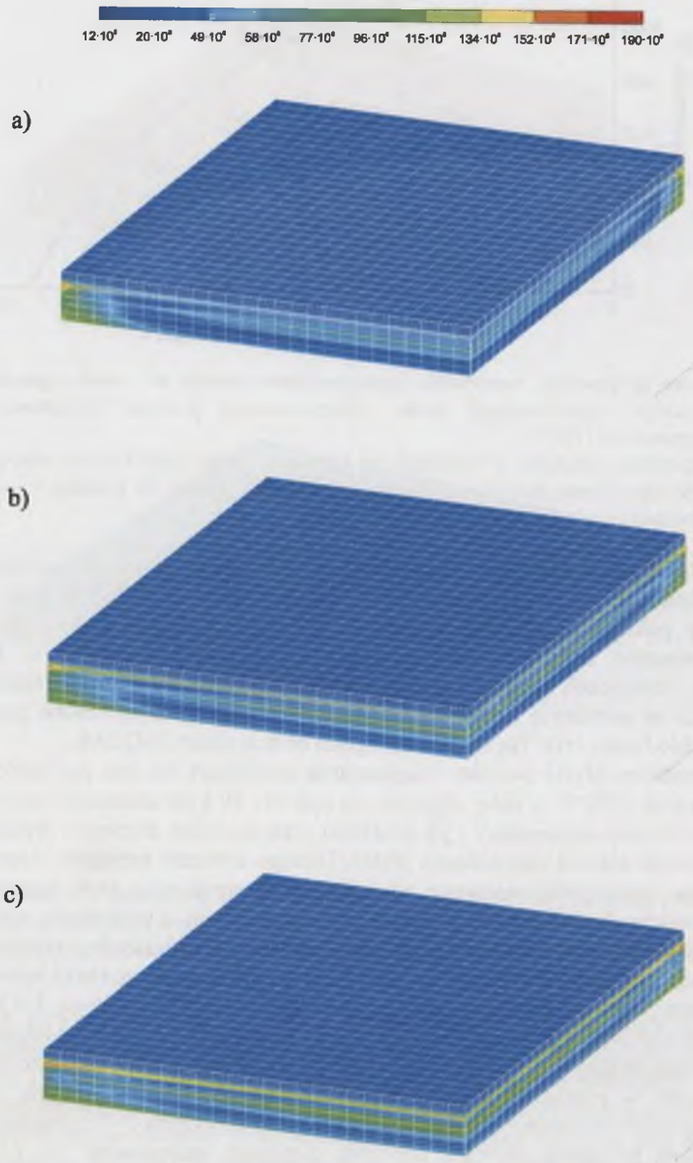
Analizę stanu naprężeń i odkształceń w płytce trójwarstwowej podczas nagrzewania i wygrzewania w temperaturze 1200°C oraz podczas jej chłodzenia w powietrzu do temperatury pokojowej przeprowadzono na podstawie modelu dyskretnego (rys. 64) do obliczeń naprężeń cieplnych. Odkształcenia i naprężenia sprężyste w poszczególnych warstwach i miejscach geometrycznych płytki (rys. 63) wyznaczono metodą elementów skończonych na podstawie zmian temperatury poszczególnych jej warstw przy nagrzewaniu (rys. 66) i chłodzeniu (rys. 70) stosując program obliczeniowy I–DEAS.

Temperatura płytki podczas nagrzewania stabilizuje się już po około 6 s (rys. 66) i osiąga wartość 1200°C w całej objętości po upływie 20 s od momentu rozpoczęcia procesu. Największe zmiany temperatury i jej gradientu oraz naprężeń cieplnych występują w okresie 3 początkowych sekund nagrzewania płytki. Dlatego obliczeń naprężeń cieplnych dokonano w przedziale czasu obliczeniowego od 0 do 10 s, przyjmując krok czasowy równy 2 s. Ponieważ podczas badań trwałości próbek trójwarstwowych w warunkach cyklicznych zmian temperatury stwierdzono, że proces niszczenia powłok ceramicznych przetopionych laserowo na części ich grubości zaczyna się od tworzenia powierzchniowej siatki mikropęknięć przed wystąpieniem rozwarstwień na granicy rozdziału z międzywarstwą NiCrAlY, obliczeń naprężeń sprężystych dokonano według hipotezy energetycznej Missesa–Hubera–Hencky´ego [156]. Wyniki obliczeń, podobnie jak wyznaczonych poprzednio pól i zmian temperatury, przedstawiono w postaci wykresów warstwic naprężeń zredukowanych oraz ich zmian w poszczególnych warstwach i miejscach płytki w funkcji czasu obliczeniowego.

Podobną procedurę obliczeń naprężeń cieplnych zastosowano dla płytki chłodzonej w powietrzu z temperatury 1200°C. Stabilizacja temperatury całej objętości płytki w tym przypadku następuje po upływie około 80 s (rys. 71). Dlatego początkowy krok czasu obliczeń równy 5 s wydłużono do 10 s, a następnie do 20 i 40 s.

Naprężenia cieplne w płytce nagrzewanej. Przeprowadzone obliczenia wykazały, że naprężenia zredukowane w płytce nagrzewanej są zróżnicowane (rys. 72). Największe naprężenia cieplne w płytce nagrzewanej generowane są w międzywarstwie NiCrAlY,

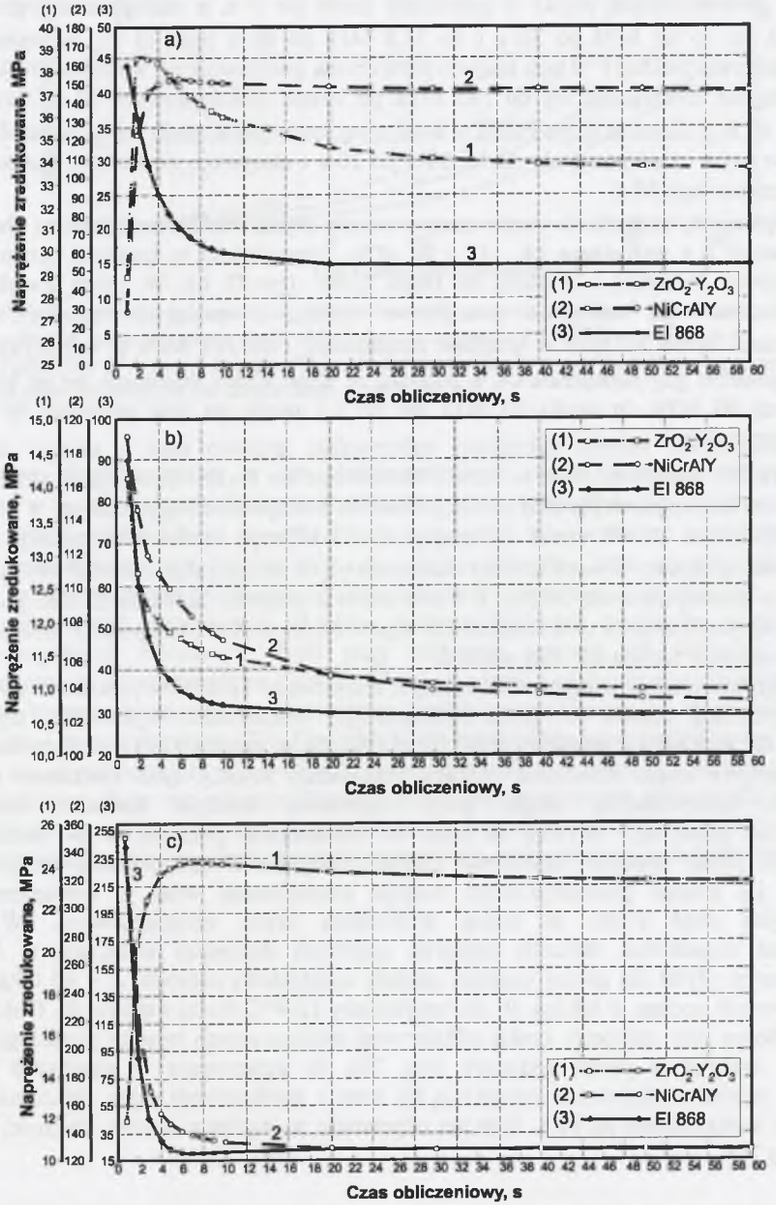
a najmniejsze w jej podłożu ze stopu EI868 oraz w powłoce ceramicznej w narożach i na krawędziach płytki.



Rys. 72. Warstwice naprężeń zredukowanych w płytce nagrzewanej do temperatury 1200°C dla wybranych czasów obliczeniowych: a – 2 s, b – 6 s, c – 10 s

Fig. 72. Contours reduced stress in plate heated to 1200°C for selected computational times: a – 2 s, b – 6 s, c – 10 s

Zróżnicowaną wielkość i rozkład naprężeń zredukowanych σ_R w poszczególnych warstwach i miejscach geometrycznych płytki nagrzewanej do temperatury 1200°C potwierdzają wyniki obliczeń przeprowadzonych dla wymienionych poprzednio zakresów czasowych (rys. 73).



Rys. 73. Wykresy zmienności naprężeń zredukowanych w poszczególnych warstwach i miejscach geometrycznych płytki nagrzewanej do temperatury 1200°C: a – w środku geometrycznym, b – w narożu, c – w środku krawędzi

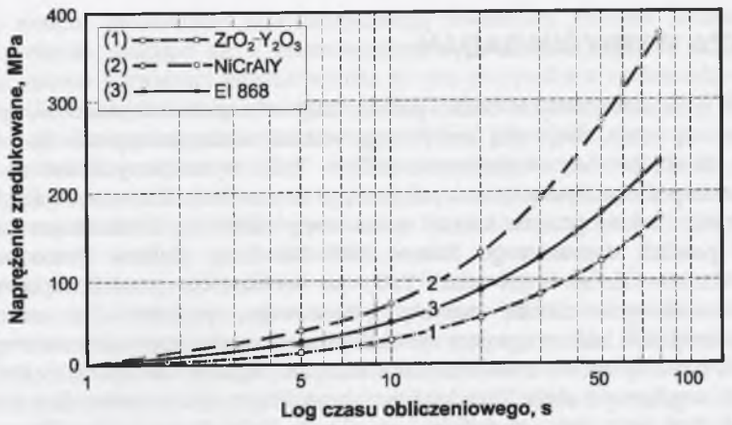
Fig. 73. Variability of reduced stresses diagrams in particular layers and geometric loci of plate heated to 1200°C: a – in geometric center, b – for corner, c – for edge middle

Naprężenia σ_R osiągają maksymalną wielkość we wszystkich warstwach i miejscach geometrycznych płytki w czasie obliczeniowym od 1 do 2 s. Jednak ich wartość jest zróżnicowana w poszczególnych warstwach materiałów i miejscach płytki. W przypadku powłoki ceramicznej największa wartość σ_R około 38,5 MPa występuje w środku geometrycznym płytki w przedziale czasu do 3 s, a następnie naprężenia te zmniejszają się do 34 MPa po 30 s i do 33,5 MPa po 60 s (rys. 73 a). Naprężenia σ_R w międzywarstwie NiCrAlY w tym miejscu płytki rosną gwałtownie do wartości 150 MPa po 6 s, a następnie zmniejszają się do 145 MPa po czasie obliczeniowym 60 s. Natomiast naprężenia σ_R w podłożu ze stopu EI868 w środkowej części płytki mają po 1 s wartość bliską 45 MPa, po czym zmniejszają się do 15 MPa po 20 s i utrzymują się na tym poziomie do czasu obliczeniowego 60 s.

Naprężenia σ_R wszystkich warstw mają w narożu płytki wartość maksymalną dla czasu obliczeniowego 2 s wynoszącą 14, 119 i 90 MPa, odpowiednio w powłoce ceramicznej, międzywarstwie NiCrAlY i podłożu ze stopu EI868 (rys.73 b). W miarę zwiększenia czasu obliczeniowego następuje początkowo szybki, a następnie łagodny spadek σ_R do wartości około 11 MPa w powłoce ceramicznej i do 104 MPa w międzywarstwie NiCrAlY, podczas gdy naprężenie σ_R w podłożu ze stopu EI868 zmniejsza się od wartości maksymalnej 90 MPa do około 30 MPa po 20 s i ustala na tym poziomie do czasu obliczeniowego 60 s.

Odmienny charakter zmian mają naprężenia σ_R w poszczególnych warstwach materiałów na krawędziach płytki (rys. 73c). Wartość maksymalna naprężenie σ_R w powłoce ceramicznej wynosi 25 MPa po 8 s, i maleje do 23 MPa po czasie obliczeniowym 60 s. Natomiast naprężenie σ_R w metalicznych warstwach płytki osiąga po 2 s wartość maksymalną 350 MPa w międzywarstwie NiCrAlY i 240 MPa w podłożu ze stopu EI868, po czym zmniejsza się gwałtownie w tych materiałach odpowiednio do 130 MPa po 20 s oraz 20 MPa po 60 s, a następnie zachowuje stałą wartość.

Naprężenia cieplne w płytce chłodzonej z temperatury 1200°C w powietrzu wykazują zbliżony przebieg zmian w poszczególnych jej warstwach. Wprawdzie szybkość chłodzenia różnych miejsc geometrycznych płytki po obu jej stronach jest zróżnicowana, lecz w miarę upływu czasu chłodzenia różnica temperatury między tymi obszarami maleje w wyniku przewodzenia ciepła przy częściowej zmianie kierunku naprężeń cieplnych na przeciwny. Wynika to stąd, że wytworzone początkowo w narożach i krawędziach płytki znaczne naprężenia cieplne związane z dużą różnicą temperatury względem jej środka geometrycznego ulegają zmniejszeniu wraz z kurczeniem się wewnętrznych stref płytki w miarę wydłużenia czasu obliczeniowego. W celu uproszczenia zagadnienia obliczeń naprężeń cieplnych dokonano wyłącznie w środku geometrycznym płytki dla górnej wartości modułu sprężystości ceramiki E = 40 GPa, gdyż dolna jej wartość podana w tablicy 26 dla temperatury 1200°C budzi wątpliwość. Obliczenia przeprowadzone przy założeniu braku oddziaływań relaksacyjnych między poszczególnymi warstwami materiałów płytki wykazały (rys. 74), że generowane w warstwach płytki naprężenia cieplne zredukowane zwiększają się wraz z wydłużeniem czasu obliczeniowego do wartości maksymalnej po 80 s. Stan ten odpowiada wystąpieniu w całej objętości płytki temperatury 20°C.



Rys. 74. Wykresy zmienności naprężeń zredukowanych w poszczególnych warstwach materiałów w środku geometrycznym płytki chłodzonej z temperatury 1200°C w powietrzu

Fig. 74. Variability of reduced stresses diagrams for particular layers of materials in geometric center of plate cooled from the temperature 1200°C in air

Jak wynika z tego rysunku, maksymalne naprężenia cieplne zredukowane w tej temperaturze osiągają największą wartość około 380 MPa w międzywarstwie NiCrAlY, około 240 MPa w podłożu płytki ze stopu EI868 oraz około 180 MPa w powłoce ceramicznej ZrO_2 – Y_2O_3. Wartości te nie przekraczają granicy plastyczności materiałów płytki w temperaturze pokojowej (tablica 26), z wyjątkiem ceramiki, która ma stosunkowo małą wartość granicy plastyczności na rozciąganie, lecz dużą wytrzymałość na ściskanie.

Przedstawione na rysunku 74 dane dotyczą naprężeń cieplnych zredukowanych w poszczególnych warstwach płytki przy założeniu zerowej ich wartości w stanie początkowym, tj. w temperaturze 1200°C. W rzeczywistości w stanie początkowym istnieją w płytce naprężenia cieplne o przeciwnym znaku spowodowane jej nagrzewaniem do wymienionej temperatury (rys. 71). Oznacza to, że rzeczywiste naprężenia cieplne sprężyste generowane w poszczególnych warstwach materiałów podczas chłodzenia płytki są mniejsze od przedstawionych na tym rysunku. Ponadto wyniki prezentowanych obliczeń dla przyjętych warunków brzegowych, zwłaszcza w odniesieniu do analizy termicznej, mogą być obarczone pewną niedokładnością, wynikającą z samej istoty elementów skończonych [157-158].

5. ANALIZA WYNIKÓW BADAŃ

Wyniki przeprowadzonych badań potwierdziły w zupełności zasadność przyjętych założeń oraz tezę pracy, dotyczącą korzystnego oddziaływania przetapiania laserowego na polepszenie jakości powłok ceramicznych $ZrO_2 - Y_2O_3$ wytworzonych metodą natrysku plazmowego na podłożu ze stopu żarowytrzymałego na osnowie niklu, spełniających funkcję barier cieplnych i osłony przeciw korozji wysokotemperaturowej. Stwierdzono także pełną przydatność proszku ceramicznego Metco 204B–NS firmy Sultzer Metco w postaci mieszaniny tlenków ZrO_2 + 8% mas. Y_2O_3 do wytwarzania powłok na powierzchni elementów metalowych metodą natrysku plazmowego, podatnych na uszczelnienie w procesie przetapiania laserowego przy niewielkim zwiększeniu przewodnictwa cieplnego.

Proszek firmowy Metco 204B–NS jest mieszaniną odmian alotropowych ZrO_2 o sieci tetragonalnej i regularnej z około 7% udziałem objętościowym niekorzystnej fazy ZrO_2 o sieci jednoskośnej. Podobnie sieć jednoskośną ma tlenek Y_2O_3 będący składnikiem proszku (rys. 34a).

Zbliżony skład fazowy mają powłoki ceramiczne $ZrO_2 - Y_2O_3$ wytworzone metodą natrysku plazmowego na podłożu ze stopu EI868 (rys. 34b). Głównymi fazami tych powłok są $ZrO_2 - Y_2O_3$ o sieci tetragonalnej i regularnej, przy czym ze względu na stosunek parametrów sieci tetragonalnej *c/a* bliski jedności fazy te są trudno rozróżnialne. Ponadto w strukturze tych powłok występuje około 5% udział objętościowy fazy $ZrO_2 - Y_2O_3$ o sieci jednoskośnej oraz niewielka ilość nierozpuszczonego w roztworze stałym tlenku Y_2O_3 (rys. 36 i tablica 20). Obecność obu tych faz w strukturze powłok wskazuje, że w procesie natrysku plazmowego następuje wyłącznie przejście ziarenek tlenków w stan ciastowaty lub nadtopienie tylko powierzchniowej ich strefy, umożliwiające emitowanym w strumieniu plazmy cząstkom w zderzeniu z powierzchnią podłoża metalowego oraz między sobą tworzenie powłok porowatych w wyniku zgrzewania. Porowatość powłok w tym przypadku można regulować przez zmianę odległości dyszy palnika plazmowego od natryskiwanej powierzchni podłoża metalowego. Krótkotrwałe oddziaływanie wysokiej temperatury plazmy nie pozwala na dyfuzyjne ujednorodnianie składu chemicznego powłok, niezbędne do ograniczenia udziału fazy $ZrO_2 - Y_2O_3$ o sieci jednoskośnej. Świadczy o tym brak całkowitego rozpuszczenia tlenku Y_2O_3 w roztworze stałym $ZrO_2 - Y_2O_3$, wyrażający się obecnością słabej linii dyfrakcyjnej od płaszczyzny $(111)_{Y_2O_3}$ w dyfraktogramie (rys. 36b) oraz zróżnicowany skład chemiczny powłok w stanie po natrysku plazmowym, wyznaczony metodą mikroanalizy rentgenowskiej (rys. 35 i tablica 19).

Przejście ceramiki w stan ciekły podczas przetapiania laserowego powoduje nie tylko zanik porów i innych defektów struktury powłok wytworzonych metodą natrysku plazmowego, lecz także ujednorodnianie ich składu chemicznego wskutek wydatnego zwiększenia szybkości dyfuzji. Następstwem przetapiania laserowego jest zanik linii dyfrakcyjnej od płaszczyzny sieciowej $(111)_{Y_2O_3}$ i zmniejszenie udziału objętościowego fazy $ZrO_2 - Y_2O_3$ o sieci jednoskośnej do poniżej 2% (rys. 36 i tablica 20) oraz bardziej jednorodny skład chemiczny powłok po tej operacji technologicznej (rys. 35 i tablica 19). Przetapienie laserowe powoduje uprzywilejowany wzrost ziarn słupkowych w kierunku odprowadzenia ciepła, prowadzący do wytworzenia tekstury krystalizacji (rys. 37), wyrażający się także zmianą natężenia linii dyfrakcyjnych od poszczególnych płaszczyzn sieciowych w widmie rentgenowskim w porównaniu z właściwym dla stochastycznej orientacji ziarn w powłokach wytworzonych metodą natrysku plazmowego (rys. 34).

Udział objętościowy fazy $ZrO_2 - Y_2O_3$ o sieci jednoskośnej ma istotny wpływ na stabilność strukturalną i trwałość powłok. Przemianie tej fazy podczas nagrzewania w odmianę $ZrO_2 - Y_2O_3$ o sieci tetragonalnej oraz w kierunku przeciwnym podczas

chłodzenia według mechanizmu martenzytycznego towarzyszy znaczna zmiana objętości właściwej ceramiki, wiążąca się z generowaniem w powłokach naprężeń strukturalnych. Polepszenie jakości i trwałości powłok wynika w tym przypadku z ujednorodnienia składu chemicznego i zmniejszenia w strukturze powłok udziału fazy $ZrO_2 - Y_2O_3$ o sieci jednoskośnej podczas przetapiania laserowego (tablica 20). Oddziaływanie tego procesu potwierdzają także mniejsze zmiany wydłużenia względnego próbek z powłokami przetopionymi laserowo w porównaniu z powłokami nieprzetopionymi, zaznaczające się wyraźnie w temperaturze około 900°C – przemiany fazy o sieci jednoskośnej (rys. 41 i 42).

Zastosowany w pracy do nanoszenia powłok ceramicznych $ZrO_2 - Y_2O_3$ stop żarowytrzymały na osnowie niklu EI868 w postaci blachy o grubości 1,2 mm w zasadzie nie ulega przemianom fazowym i w zakresie do temperatury 900°C zachowuje prawie liniowy przyrost wydłużenia spowodowany rozszerzalnością cieplną (rys. 41 i 42). Po przekroczeniu tej temperatury rozszerzalność cieplna stopuEI 868 zmniejsza się w wyniku rozpuszczania się w roztworze stałym fazy γ' – $Ni_3(Al,Ti)$ oraz węglików stopowych. Nie wpływa to istotnie na trwałość powłok wytworzonych na powierzchni próbek z tego stopu metodą natrysku plazmowego oraz po przetopieniu laserowym.

Trwałość powłok ceramicznych $ZrO_2 - Y_2O_3$ wytworzonych na podłożu stopu EI868 metodą natrysku plazmowego oraz po przetopieniu laserowym zależy istotnie od stanu powierzchni podłoża metalowego oraz warunków ich nanoszenia i przetapiania. Wytwarzanie powłok bezpośrednio na piaskowanej powierzchni stopu nie zapewnia pożądanej ich trwałości ze względu na stosunkowo duże odległości i łagodne przejście między sąsiednimi występami i wgłębieniami oraz słabą więź kohezyjną między ceramiką a podłożem metalowym o różnych wiązaniach międzyatomowych obu materiałów. Zwiększenie trwałości powłok uzyskuje się przez wstępne wytworzenie metodą natrysku plazmowego na powierzchni stopu międzywarstwy NiCrAlY, a na niej powłoki ceramicznej. Międzywarstwa NiCrAlY ma duże zagęszczenie drobnych wzniesień i zagłębień, co sprzyja polepszeniu więzi pomiędzy międzywarstwą i ceramiką w wyniku oddziaływania mechanicznego. Pewien wpływ na polepszenie więzi ma także częściowe utlenienie Al w międzywarstwie NiCrAlY podczas natrysku plazmowego i wytworzenie w niej znacznej ilości cząstek Al_2O_3 (rys. 20 i 21) o ograniczonej rozpuszczalności w ceramice $ZrO_2 - Y_2O_3$ [117].

Małą trwałość mają powłoki ceramiczne $ZrO_2 - Y_2O_3$ o znacznej porowatości, skłonne do tworzenia rozwarstwień na granicy rozdziału z międzywarstwą NiCrAlY już podczas natrysku plazmowego, a zwłaszcza przetapiania laserowego, także na części ich grubości. Jest to spowodowane tworzeniem się naprężeń strukturalnych między nieprzetopioną i stopioną strefą powłoki ceramicznej, zmniejszającą znacznie objętość podczas krystalizacji.

Dużą skłonność do tworzenia się rozwarstwień oraz pęknięć normalnych do powierzchni wykazują także powłoki ceramiczne przetapiane laserowo na wskroś, niezależnie od ich porowatości (rys. 28). Oprócz zmian wymiarowych związanych ze zmianą ich objętości w procesie krystalizacji duże znaczenia w tym przypadku ma również mała zwilżalność podłoża metalowego przez ceramikę. Wynika to z dużej różnicy wartości napięcia powierzchniowego międzywarstwy NiCrAlY i ceramiki. Ponadto powłoka ceramiczna przetopiona laserowo na wskroś ma nierównomierną grubość i dużą chropowatość powierzchni, spowodowaną liniowym układaniem się krystalizujących kropli ceramiki w ślad za przemieszczającą się wiązką laserową. Wskazuje to także na ograniczoną przydatność technik laserowych do bezpośredniego nakładania powłok ceramicznych na podłoże metalowe ze względu na słabą ich przyczepność i dużą chropowatość powierzchni. Spostrzeżenie to potwierdza wyniki prac [73,74].

Najlepsza jakość i trwałość uzyskuje się w przypadku powłok o małej porowatości po natrysku plazmowym poddanych następnie przetapianiu laserowemu na części grubości po uprzednim nagrzaniu próbek do temperatury 700°C. Przetapianie laserowe z zastosowaniem

podgrzewania próbek umożliwia zmniejszenie naprężeń strukturalnych związanych ze zmianą objętości podczas krystalizacji ciekłej strefy powłoki względem pozostałej jej części, znajdującej się w stanie stałym. Powłoki przetopione laserowo w tych warunkach mają małą chropowatość powierzchni oraz dużą twardość i odporność na erozję (rys. 30 i 40 oraz tablica 21 i 22), a także szczelność i dobrą przyczepność z międzywarstwą NiCrAlY wskutek dyfuzyjnego oddziaływania utworzonych w niej podczas natrysku plazmowego tlenków Al_2O_3 z ceramiką $ZrO_2 - Y_2O_3$. Oddziaływanie to dotyczy także polepszenia przyczepności powłok wytworzonych metodą natrysku plazmowego, w których obecność porów i mikropęknięć ułatwia migrację tlenu z ośrodka gazowego do międzywarstwy NiCrAlY, tworzącego z jej składnikami tlenki Al_2O_3 i CrO_2, uważane za główną przyczynę zarodkowania rozwarstwień na granicy rozdziału (rys. 12) oraz wykruszania się i łuszczenia powłok [111,119].

Niszczenie powłok ceramicznych pod wpływem cykli cieplnych w badanym zakresie temperatury następuje w wyniku generowania w nich podczas nagrzewania i chłodzenia naprężeń cieplnych, wynikających z różnej rozszerzalności cieplnej związanych sztywno materiałów próbki, tj. ceramiki, międzywarstwy NiCrAlY i podłoża metalowego. Proces ten zaczyna się w narożach i na krawędziach próbek, gdyż te obszary próbek są nagrzewane i chłodzone z największą szybkością. Dotyczy to zarówno powłok wytworzonych metodą natrysku plazmowego o znacznej porowatości, jak i przetopionych laserowo na wskroś (rys. 50). Liczba cykli cieplnych niezbędnych do wystąpienia uszkodzeń zmniejsza się wraz ze zwiększeniem porowatości powłok po natrysku plazmowym oraz po ich przetopieniu laserowym na całej grubości. W przypadku powłok wytworzonych metodą natrysku plazmowego tworzą się pęknięcia normalne do ich powierzchni oraz rozwarstwienia na granicy rozdziału z międzywarstwą NiCrAlY (rys. 53 i 54). Pęknięcia te prowadzą do wykruszania i łuszczenia się powłok Natomiast powłoki przetopione laserowo na części grubości, poddane działaniu maksymalnej liczby cykli cieplnych, tj. 425, wykazują tylko powierzchniową siatkę pęknięć, z których nieliczne sięgają międzywarstwy NiCrAlY (rys. 56).

Wyniki obliczeń numerycznych rozkładu temperatury i naprężeń cieplnych indukowanych w poszczególnych warstwach i strefach próbek nagrzewanych w zakresie do temperatury od 200 do 1200°C, wygrzewanych izotermicznie i chłodzonych w powietrzu pozwoliły na pogłębienie analizy niszczenia powłok ceramicznych. Obliczenia te z uwzględnieniem własności cieplnych i sprężystych materiałów poszczególnych warstw próbki (tablica 25) wykazały, że naprężenia cieplne zredukowane, generowane w jej warstwach podczas nagrzewania do temperatury 1200°C i chłodzenia w powietrzu są mniejsze od granicy plastyczności tych materiałów, po przybliżonej ekstrapolacji liniowej do 1200°C. Największe naprężenia zredukowane o wartości około 150 MPa są indukowane podczas nagrzewania próbki w międzywarstwie NiCrAlY po 6 s, a następnie zmniejszają się do 145 MPa (rys. 73a). Podobnie, podczas nagrzewania następuje wzrost naprężeń zredukowanych w powłoce ceramicznej do 45 MPa po 3 s w środku geometrycznym próbki oraz do 45 MPa po 1 s w tym samym miejscu podłoża próbek ze stopu EI868. Mniejsze wartości maksymalnego naprężenia cieplnego określono w narożu i na krawędziach próbek (rys.73b i c). Podobne obliczenia przeprowadzone dla środka geometrycznego próbek chłodzonych w powietrzu z temperatury 1200°C wykazały, że naprężenia cieplne zredukowane zwiększają się w poszczególnych warstwach próbki wraz z obniżeniem temperatury od wartości zerowej w 1200°C do maksymalnej w 20°C (rys. 74). Największa wartość tych naprężeń około 380 MPa występuje w międzywarstwie NiCrAlY, około 240 MPa w podłożu metalowym ze stopu EI868 oraz około 180 MPa w powłoce ceramicznej $ZrO_2 - Y_2O_3$. Wartości tych naprężeń nie przekraczają granicy plastyczności materiałów metalowych próbki w temperaturze pokojowej (tablica 26) z wyjątkiem ceramiki, która ma

stosunkowo małą wytrzymałość na rozciąganie, lecz dużą na ściskanie. Zastosowana ceramika ma mniejszą rozszerzalność cieplną w porównaniu z międzywarstwą NiCrAlY i stopem EI868, przez co podczas chłodzenia próbek w powłokach $ZrO_2 - Y_2O_3$ generowane są naprężenia cieplne powodujące ściskanie.

Wyniki przeprowadzonych obliczeń wskazują, że naprężenia cieplne generowane podczas nagrzewania i chłodzenia próbek trójwarstwowych nie powinny powodować niszczenia powłok ceramicznych. Stąd przedwczesne pękanie i łuszczenie się powłok, zwłaszcza o znacznej porowatości po natrysku plazmowym, poza oddziaływaniem naprężeń cieplnych i strukturalnych związanych z przemianą fazy $ZrO_2 - Y_2O_3$ o sieci jednoskośnej jest spowodowane także obecnością mikropęknięć równoległych do granicy rozdziału i normalnych do ich powierzchni o małym promieniu zaokrąglenia wierzchołków. Spełniają one funkcję koncentratorów naprężeń cieplnych i strukturalnych oraz pochodzących ze wzrastającego ciśnienia gazu pod wpływem temperatury w porach zamkniętych. Podwyższenie temperatury z 200 do 1200°C powoduje ponad 5–krotne zwiększenie ciśnienia gazu, co ma pewien wpływ na pękanie ścianek między porami zamkniętymi i otwartymi oraz na rozwój rozwarstwień na granicy rozdziału powłoka ceramiczna – międzywarstwa NiCrAlY.

Pomiary zmian temperatury w powłokach ceramicznych wytworzonych metodą natrysku plazmowego, międzywarstwy NiCrAlY i podłoża metalowego próbek ze stopu EI868 oraz obliczenia uwzględniające opory cieplne przepływających przez próbki trójwarstwowe strumieni cieplnych i opory kontaktowe między blokami urządzenia pomiarowego (tablica 23) wykazały, zgodnie z oczekiwaniem, że przewodnictwo cieplne tych powłok zmniejsza się wraz ze zwiększeniem ich porowatości i podwyższeniem temperatury (rys. 43). Zanik porów i innych defektów powłok w procesie przetapiania laserowego oraz zastosowanie tej samej procedury pomiarów temperatury i obliczeń wykazały (tablica 24), że powłoki o zróżnicowanej porowatości przetopione na części grubości w porównaniu z nieprzetopionymi mają większe przewodnictwo cieplne, zachowujące zbliżony przebieg zmian wraz z podwyższeniem temperatury (rys. 44). Obliczony gradient temperatury na grubości powłoki zwiększa się istotnie wraz z podwyższeniem temperatury czynnika na ich powierzchni oraz ze wzrostem gęstości przepływającego strumienia ciepła i zależy słabo od ich porowatości i przetapiania laserowego (rys. 45 i 46). Natomiast obniżenie temperatury w powłoce o grubości 1 mm przetopionej laserowo na głębokość 0,3 mm i zachowaniu stałej temperatury od strony podłoża metalowego równej 20°C, zwiększa się w warunkach ustalonego przepływu ciepła przez próbkę trójwarstwową od 188 do 315°C wraz z podwyższeniem temperatury zewnętrznej powłoki z 800 do 1200°C (rys. 48). Obniżenie temperatury w międzywarstwie NiCrAlY oraz podłożu ze stopu EI868 w wymienionych warunkach jest małe i słabo czułe na temperaturę powierzchni zewnętrznej powłoki.

Przeprowadzona analiza wyników badań wskazuje na duże znaczenie powłok ceramicznych $ZrO_2 - Y_2O_3$, zwłaszcza przetopionych laserowo na części grubości, jako barier cieplnych TBC nanoszonych na elementy ze stopów żarowytrzymałych, przeznaczonych do eksploatacji w wysokiej temperaturze.

WNIOSKI

Analiza wyników przeprowadzonych badań umożliwiła sformułowanie następujących wniosków.

Powłoki ceramiczne o zróżnicowanej porowatości, wytworzone metodą natrysku plazmowego bezpośrednio na powierzchni piaskowanej stopu żarowytrzymałego EI868 lub na naniesionej na nią wstępnie tą samą metodą międzywarstwie NiCrAlY, mają strukturę wielofazową roztworu stałego $ZrO_2 - Y_2O_3$ o sieci tetragonalnej, regularnej i jednoskośnej (około 5%) oraz niezupełnie rozpuszczone w roztworze stałym cząstki tlenku Y_2O_3 jako wynik krótkotrwałego oddziaływania wysokiej temperatury tego procesu, uniemożliwiającego całkowite stopienie cząstek proszku i ujednorodnienie składu chemicznego powłok.

Powłoki $ZrO_2 - Y_2O_3$ mają słabą przyczepność do stopu EI868 wynikającą tylko z oddziaływania sił kohezji między tymi materiałami o różnych wiązaniach międzyatomowych, która zwiększa się przez wstępne naniesienie na podłoże ze stopu EI868 międzywarstwy NiCrAlY o rozwiniętej powierzchni i pewnym udziale tlenków, zwłaszcza Al_2O_3, tworzących się w procesie natrysku plazmowego; międzywarstwa NiCrAlY, stosowana także jako osłona stopu przed korozją wysokotemperaturową, ma pośrednią wartość współczynnika liniowej rozszerzalności cieplnej między właściwą dla ceramiki $ZrO_2 - Y_2O_3$ oraz stopów żarowytrzymałych na osnowie Ni i Co, przez co powoduje zmniejszenie naprężeń cieplnych indukowanych w powłokach podczas nagrzewania i chłodzenia oraz zwiększenie ich trwałości w warunkach oddziaływania cykli cieplnych.

Zwiększenie porowatości powoduje zmniejszenie przewodnictwa cieplnego powłok $ZrO_2 - Y_2O_3$ wytworzonych metodą natrysku plazmowego, korzystne w przypadku barier cieplnych typu TBC, lecz wierzchołki obecnych w nich mikropęknięć są miejscami spiętrzeń naprężeń cieplnych, związanych z różną rozszerzalnością cieplną ceramiki, międzywarstwy NiCrAlY i podłoża ze stopu EI868 sprzężonych sztywno na granicach rozdziału oraz strukturalnych – wynikających ze zmian objętości ceramiki w trakcie przemiany fazy $ZrO_2 - Y_2O_3$ o sieci jednoskośnej podczas nagrzewania i chłodzenia, ułatwiających zarodkowanie i rozwój rozwarstwień i pęknięć przy wspomagającym oddziaływaniu ciśnienia gazów w porach zamkniętych w wysokiej temperaturze, prowadzących do przyspieszonego wykruszania się i łuszczenia powłok.

Przejście ceramiki w stan ciekły podczas przetapiania laserowego powoduje zanik porów i mikropęknięć w powłokach wytworzonych w procesie natrysku plazmowego, zmniejszenie udziału objętościowego fazy $ZrO_2 - Y_2O_3$ o sieci jednoskośnej (< 2%) i naprężeń strukturalnych – związane z ujednorodnieniem składu chemicznego, a także zmniejszenie chropowatości powierzchni oraz zwiększenie szczelności, twardości i odporności powłok na erozję.

Największą trwałość w warunkach cyklicznych zmian temperatury od 20 do 1200°C mają powłoki o małej porowatości wytworzone metodą natrysku plazmowego na międzywarstwie NiCrAlY, poddane przetapianiu laserowemu na części grubości po uprzednim nagrzaniu elementu metalowego do temperatury około 700°C; przetapianie laserowe na podgrzanym podłożu powoduje zmniejszenie naprężeń strukturalnych związanych ze zmianą objętości ceramiki w procesie krystalizacji oraz naprężeń cieplnych; mała zwilżalność metalu przez ceramikę prowadzi podczas przetapiania laserowego powłok na całej grubości do zmniejszenia ich przyczepności do podłoża oraz tworzenia się rozwarstwień na granicy rozdziału i pęknięć.

Powłoki przetopione laserowo na części grubości w porównaniu z wytworzonymi metodą natrysku plazmowego o danej porowatości wykazują niewielkie zwiększenie przewodnictwa cieplnego i zmniejszenie gradientu temperatury na ich grubości, zależnego od

temperatury czynnika na powierzchni powłoki oraz gęstości przepływającego strumienia ciepła; powłoki te zachowują wymienione własności fizyczne także w warunkach ustalonego przepływu ciepła i pod względem trwałości w warunkach cyklicznych zmian temperatury spełniają wymagania barier cieplnych.

LITERATURA

1. Rigney D.V., Vigui R., Wortman D.J., Skely D.W.: Journal of Thermal Spray Technology,6, 1997,s.167-176.
2. Crostack H.A., Beller U.: Proceedings of the 8th National Thermal Spray Conference 1995, Houston, Texas, s. 433–438.
3. Ward–Close C.M., Partridge P.G.: J. Material Science, 25, 1990, s. 4315–4323.
4. Lizer G.: Nowoczesne technologie natrysku cieplnego powłok firmy METCO, Materiały firmy PERKIN–ELMER–METCO, 1988.
5. Niemi K., Vuoristo P. i inni: Proceedings of the 8th National Thermal Spray Conference 1995, Houston, Texas, s. 645–650.
6. Zwelsloot M.P., Sampson E.R., Thorpe M.: Proceedings of the Thermal Spray Conference TS 93, DVS Berichte Band 152, 1993, s. 175–180.
7. Haferbank H., Engel T.: Proceedings of the Thermal Spraying Conference TS 93, DVS Bertichte Band 152, 1993, s. 65–69.
8. Chen Z.D., Li J.J.: Processing and Properties of Materials, vol.4, 1986, s. 521–524.
9. Travis R., Gitner C., Herbstritt M., Herrbstritt J.: Proceedings of the 8th National Thermal Spray Conference 1995, Houston, Texas, s. 89–92.
10. Craford L.: National Shipbuilding, Research Program 0313, July, 1990.
11. Program Plan for Application & Evaluation of Thermal Sprayed Coatings for Ships Machinery: 1985 Puget Sound Naval Shipyard, Bremerton, Washington.
12. Chan S.H., Khor K.A.: Journal of Materials Engineering and Performance, vol.9, no 1, 2000, s. 103–109.
13. Vittal M., Borek J.A., Marks D.A. i inni: Journal of Engineering for Gas Turbines and Power, Translations of the ASME, vol.121, no.2, 1999, s. 218–225.
14. Geodjan J.G., Wagner G.P.: Proceedings of the 1996 International Gas Turbine and Aeroengine Congress, 1996, s. 28–36.
15. Beele W., Czech N. i inni.: Modern Power Systems, vol.17, 1997, s. 19–21.
16. Gougeon P., Moreau C., Richard F.: Proceedings of the 8th National Thermal Spray Conference 1995, Houston, Texas, s. 149–155.
17. Goward G.W.: Materials Science and Technology, vol.2, March 1986, s. 194–199.
18. Fischer K.P., Thomson W.H., Rosbrock T.: Materials Performance, April 1995, s. 27–36.
19. Ebisawa Y.T., Kokubo K., Ohura T., Yamamuro Y.: J. Mater. Sci. Med., 1.1980, s. 239–244.
20. Chac I.C., Collier M.B. i inni: J.Biomed. Mater.Res., 26, 1992, s. 93–102.
21. Thomas M., Carralho G.S., Fernandes A.P. i inni: J. Mater. Sci. Med., 7, 1996, s. 291–296.
22. Ferrarias M., Verne E., Appendino P. i inni: Biomaterials, vol. 21, no.8, 2000, s. 765–773.
23. Taylor R., Brandon J.P., Morrell P.: Surface and Coatings Technology, 50, 1992, s. 141–149.
24. Advanced in High Temperature Structural Materials and Protective Coatings, Koul A.K. and al. Eds., National Research Council of Canada, 1994.
25. Adamczyk J.: Inżynieria wyrobów stalowych, Wyd. Politechniki Śląskiej, Gliwice, 2000, s. 219–291.
26. Hernas A.: Żarowytrzymałość stali i stopów, Wyd. Politechniki Śląskiej, Gliwice, 2000, s. 250–310.
27. Kobayashi T., Sato M., Koizumi Y., i inni: Proceedings of the 9th International Symposium – Superalloy 2000, 2000, s. 323–326.

28. Ricerby D.S., Low H.C.: Towards Designer Surfaces in the Aero Gas Turbine, 4th European Propulsion Forum, 16-18 June, Bath 1993, Eds. Royal Aeronautical Society, s. 35-46.
29. Stiger M.J., Yanar N.M., i inni: Z. Metallkunde, 90, 12, 1999, s. 1069–1078.
30. Wigren J., Pejryd L.: Proceedings. of the 15th International Thermal Spray Conference, Nice, France, vol.2, 1998, s. 1531–1542.
31. Ashby M.E., Jones D.R.H.: Materiały inżynierskie, t.1 i II, PWN, Warszawa 1996.
32. Pampuch R.: Budowa i właściwości materiałów ceramicznych,Wyd. AGH, Kraków 1995.
33. Ryshkewitch E.: Oxide Ceramics: Physical Chemistry and Technology, Academic Press. New York 1960.
34. Thomas A., Taylor R.: Surface and Coatings Technology, 54/55, 1992, s. 53–67.
35. Sakuma T.: Transactions of the Japan Institute of Metals, vol.29, no.11, 1988, s. 879–893.
36. Bailey J.E.: Proc. Roy. Soc., 279A, 1964, s. 395.
37. Hayakawa M., Kuntani N., Oka M.: A paper presented at MRS meeting, Tokyo 1988, s. 1–6.
38. Sakuma T., Yoshizawa N., Suto H.: J. Mat. Sci., 20, 1985, 1085 & 2399, J. Mat. Sci. Letter, 4, 1985, s. 25-30.
39. Chaim R., Brandon D.G.: Adv. in Cer. 8, 1984, s. 86-92.
40. Suto H., Sakuma T., Yoshikawa N.: Transactions of the Japan Institute of Metals, vol. 28, no. 8, 1987, s. 623–630.
41. Scott H.G.: Journal of Materials Science, 10, 1975, s. 1527–1535.
42. Yoshikawa N., Suto H.: Journal Japan Institute of Metals, 50, 1985, s. 1101-1109.
43. Klemens P.G.: Theory of the Thermal Conductivity of Solids, in Thermal Conductivity, vol.1, Acad. Press, 1969, s. 1–68.
44. Slack G.A.: Solid State Physics, 34, 1979, s. 1–68.
45. Ibach H., Luth H.: Fizyka ciała stałego, PWN, Warszawa 1996.
46. Kittel C.: Wstęp do fizyki ciała stałego, PWN, Warszawa 1976.
47. Alperine S., Derrien M., Jaslier Y.: Thermal Barrier Coatings: The Thermal Conductivity Challenge in TBC, Workshop Aalborg DK 1997, Agard – SMP Meeting Paper, s. 1–10.
48. Rice R.W.: Treatise on Materials Science and Technology, Eds., MacCrone, vol.11, Academic Press New York, 1977, s. 199-381.
49. Zhu D., Miller R.A., Brucer R.W. i inni: Surface and Coatings Technology, vol. 138, 2001, s. 1–8.
50. Li C., He Y., Ohmori A.: Proceedings of the 15th International Thermal Spray Conference, Nice, France, vol.1, 1998, s. 717–722.
51. McPherson R. A.: Thin Solid Films, 112, 1984, s. 95–98.
52. Dorvoux J.M., Lavigne D., Poulain M. i inni.: Modeling the Thermal Conductivity of TBCs, Thermal Barrier Coatings Workshop, Aalborg DK.1997, Meeting paper, s. 1–13.
53. Shaw–Klein L.J.: Microstructural Effect on Thermal Conductivity of Thin Films. Ph. D. thesis, University of Rochester, USA, 1992.
54. Hasselman D.P.H., Singh J.P.: Am. Ceram. Soc. Bull., 9, 58, 1979, s. 856–860.
55. Moreau C., Boire–Lavigne S., Saint–Jackques R.G.: Proceedings of the 7th National Thermal Spray Conference, Boston ASM, 1994, s. 621–626.
56. Aita C.R.: Surface Engineering, vol.15, no. 3, 1999, s. 195–204.
57. Mullen R., Allen W.P., Gell M. i inni: Multiple Nanolayer Coating System PCT WO 96/11288, 1996.
58. Chen H., Ding C.X.: Surface and Coatings Technology, vol.150, 1st February 2002, s. 31–36.

59. Hasselman D.P.H., Lloyd F., Johnson W., Benstsen L.D., i inni: Am. Ceram. Soc. Bull., 66, 5, 1987, s. 799–806.
60. Nicholls J.R., Lawson K.J., Ricerby D.S., Morrell P.: Advanced Processing of TBCs for Reduced Thermal Conductivity. Workshop, Aalborg DK. 1997, Meeting paper, s. 1–9.
61. Morell P., Taylor R.: High Temp. High Press., 17, 1985, s. 79–88.
62. Maloney M.J., Achter H.S., Barkalow B.K.: Communication presented in Thermal Barrier Coating, Workshop, Cincinnati May 1997.
63. Pawłowski L: The Science and Engineering of Thermal Spray Coatings: Eds. J.Wiley&Sons, Ltd., Chichester, Egland, 1995.
64. Rhys – Jones T.N.: Surface and Coating Technology, 42, 1990, s. 1–11.
65. Kępa Z., Pyrek J.: Inżynieria Materiałowa 5, 1988, s. 14–19.
66. Kisuki H., Sugano M. i inni: Proceedings of the 15th International Thermal Spray Conference, Nice, France, vol.2, 1998, s. 1115–1120.
67. Kobylańska–Szkaradek K., Swadźba L.: Proceedings of the 15th International Thermal Spray Conference, Nice, France, vol.2, 1998, s. 1327–1331.
68. Kobylańska–Szkaradek K.: Lasers in Engineering, vol.9, 1999, s. 127-138.
69. Kobylańska-Szkaradek K.: Proceedings of the International Society for Optical Engineering, Laser Technology VI, vol.4238, 2000, s. 131-136.
70. Kobylańska-Szkaradek K.: Inżynieria Materiałowa 4, 123, 2001, s. 454-457
71. Gerken J., Hafercamp K.: Proceedings. of the Thermal Spraying Conference DVS Berichte, Band 152, 1993, s. 163– 166.
72. Wolf S., Volz R.: Proceedings of the Thermal Spraying Conference DVS Berichte, Band 175, 1996, s. 160–163.
73. Nowotny S., Muller A.: Lasertechnologien fur Keramische Beschichtungen; Status–Seminar Keramische Schichten, Fortschrittsberichte der Deutchen Keramischen Gesellschaft, Band 10, Heft 2, 1995, s. 47–57.
74. Pei Y.T., Ouyang J.H., Lei T.C.: Surface and Coating Technology, vol.81, 1996, s. 131–135.
75. Stefens H.D., Busse K.H., Schneider M.: Proceedings. of the 2nd National Spray Conference Montreal, 1989, ASM International, 1989, s. 167-173.
76. Ohmori A., Zhou Z., Li C.J.: Proceedings of the 15th International Thermal Spray Conference, Nice, France, vol.1, 1998, s. 605–610.
77. Hancock P., Malik M.: Materials for Advanced Power Engineering, Part I, 1994, Kluwer Academic Publishers, Netherland, s. 685–704.
78. Rhys–Jones N.: Corrosion Science, vol.29, 6, 1989, s. 623–646.
79. Wortman D.J., Nagraj B.A., Duderstadt E.C.: Materials Science and Engineering, A 121, 1989, s. 433–440.
80. Bass M.: Laser Heating of Solids, Physical Processes in Laser–Materials Interactions, Bertolotti M., Eds. Plenum Press, 1983, s. 77–115.
81. Kusiński J.: Lasery i ich zastosowanie w inżynierii materiałowej. Wydawnictwo Naukowe „Akapit", Kraków 2000.
82. Liang G.Y., Wong T.T.: Surface and Coating Technology, vol.89, 1997, s. 121–126.
83. Joel De Kock: The International Journal of Thermal Technology – Industrial Heating, October 2001, s. 75–78.
84. Kobylańska-Szkaradek K.: Surface Modification Technologies, vol.15, 2002, s. 307-318
85. Steen M.W.: Laser Material Processing, Springer – Verlag, Berlin, Germany, 1991.
86. Klimpel A.: Technologie napawania i natryskiwania cieplnego, Wyd. Politechniki Śląskiej, Gliwice 1999.
87. Nowak M.: Wybrane zagadnienia z fizyki technicznej, Wyd. Politechniki Śląskiej, Gliwice 1996.

88. Burakowski T., Wierzchoń T.: Inżynieria powierzchni metali, Wyd. Naukowo–Techniczne, Warszawa 1995.
89. Migliore L.R.: Adv. Mater. Process, vol.154, no.2, 1998, s. H25–H29.
90. Li L., Lawrence J., Spencer J.T.: Proceedings of the ICALEO 1996, section E, s. 38–47.
91. Klimpel A.: Przegląd Spawalnictwa, LXXI, nr 8, 1999, s.1–10.
92. Pawłowski L.: Journal of Thermal Spray Technology, vol.8, no.2, 1999, s. 279–296.
93. Lawrence J., Li L.: Applied Surface Science, vol.168, December 2000, s. 71–74.
94. Wike T., Lenk A.: 6th Europan Conference on Laser Treatment of Materials SLCAT 96, vol.1 Dausinger F, Bergman H.W. Sigel J. Eds., AWT, Stuttgart, Germany, 1996, s. 567–674.
95. Bachman F.: Applications of High Power Diode Lasers, ICALEO EUROPE 98, Laser Applications Overwiew, 1998, s. 1–5.
96. Rettig U., Bast U. i inni: Journal of Engineering for Gas Turbines and Power, vol. 121, 1999, s. 259–264.
97. Kobylańska–Szkaradek K.: Proceedings of the 14th International Scientific Conference Advanced Materials &Technologies, 1995, s. 67–75.
98. Kobylańska-Szkaradek K.: Proceedings of the International Society for Optical Engineering, Laser Technology VII: Applications of lasers,vol.5229, 2003, s. 190-196.
99. Kusinski J.: Zeszyty Naukowe AGH – Metalurgia Odlewnictwo, nr 132, Kraków, 1984.
100. Kobylańska–Szkaradek K.: Lasers in Engineering vol.7, 1998, s. 1–12.
101. Jasim K.M., West D.R.F. i inni: Laser Materials Processing, ICALEO 88, Buck G. Eds. Springer Verlag 1989, s. 17–30.
102. Kobylańska-Szkaradek K.: Lasers in Engineering, vol.12, 2002, s. 311-327.
103. Troczyński T., Pawłowski L. i inni: Proceedings of the 15th International Thermal Spray Conference, Nice, France, vol.2, 1998, s.1337–1342.
104. Berezin I., Troczyński T.: Journal of Materials Science Letters, 15, 1996, s. 214–218.
105. Iwaszko J., Nitkiewicz Z., Jeziorski L.: Materiały I Krajowej Konferencji Naukowej Materiałoznawstwo– Odlewnictwo– Jakość, Kraków, 1997, s. 173–182.
106. Brandon J.R., Taylor R.: Part II. Zirconia–Ceria Alloys. Surface and Coatings Technology, 46, 1991, s. 91–101.
107. Kobylańska–Szkaradek K., Kusiński J., Swadźba L.: Proceedings of the XV Physical Metallurgy and Materials Science, Conference on Advanced Materials and Technologies AMT 98, Inżynieria Materiałowa, nr 3/4, 1998, s. 1073–1076.
108. Kobylańska–Szkaradek K., Jabłońska M.: Materiały Konferencyjne VIII Seminarium Naukowego pt. Nowe Technologie i Materiały w Metalurgii i Inżynierii Materiałowej, 2000, s. 329–333.
109. Arias A.: J.Am. Cer. Soc., vol.49, 1996, s. 334–339.
110. Brandon J.R., Taylor R.: Surface and Coatings Technology, 39/40, 1989, s. 143–151.
111. Teixeira V. and all.: Proceedings of the 8th National Spray Conference, Houston, 1995, s. 515–520.
112. Kuroda S.: Proceedings of the 15th International Thermal Spray Conference, Nice, France, vol.1, 1998, s. 539–550.
113. Evans J.L.: Nuclear Engineering, 6, 1961, s. 39–343.
114. Sampson E.R.: Proceedings of the 15th International Thermal Spray Conference Nice, France, vol.1, 1998, s. 133–135.
115. Stiger M.J., Yanar N.M. i inni: Z. Metallkd., 90, 12, 1999, s. 1069–1078.
116. Gurrappa I.: Journal of Materials Science Letters, 17, 1998, s. 1267–1269.
117. Haynes J.A. i inni: Oxidation of Metals, 52, 1/2, 1999, s. 31–76.
118. Teixeira V. i inni: Proceedings of the International Conference Residual Stresses – ICRS'5, Linköping, vol.I, 1997, s. 436–441.

119. Teixeira V. i inni: Advanced Multilayered and Fibre – Reinforced Composites – Problem and Prospect, vol. 3/43, 1998, s. 415–430.
120. Teixeira V. i inni: Surface and Coatings Technology, 120–121, 1999, s. 103–111.
121. Khor K.A., Gu Y.W.: Thin Solid Films, 372, 2000, s. 104–113.
122. Khor K.A., Dong Z.L., Gu Y.W.: Thin Solid Films, 368, 2000, s. 86–92.
123. Shinohara Y., Imai Y., Ikeno S i inni: ISIJ International, vol. 32, 1992, no. 8, s. 893–901.
124. Rossi R.C.: J. Am. Ceram. Soc., 52, 5, 1969, s. 290–291.
125. Nośność łopatek turbin gazowych pod wpływem niestacjonarnych pól cieplnych i siłowych, Ukraińska Akademia Nauk SSR, Instytut Problemów Wytrzymałości Wyd. „Naukowa Dumka", Kijów 1975, s. 146–153.
126. Sulzer Metco the Coatings Company, Materials Guide, Revised December 1999.
127. Wiśniewski S., Wiśniewski T.S.: Wymiana ciepła, WNT, Warszawa 1997.
128. El–Adawi M.K., Abdel–Naby M.A., Shalaby S.A.: J. Heat Mass Transfer, vol.38, no.5, 1994, s. 947–952.
129. Taler J.: Teoria i praktyka identyfikacji przepływu ciepła, Wyd. Zakład Narodowy im. Ossolińskich, Wrocław 1995.
130. Tao Pang: Metody obliczeniowe w fizyce, PWN, Warszawa 2001, s. 200.
131. Kobylańska-Szkaradek K.: Lasers in Engineering, vol. 14, 2004, s. 153–161.
132. Ingel R.P., Lewis III D.: J. Am. Ceram. Soc., 69, 4, 1968, s. 325–332.
133. Toraya H.: J. Appl. Cryst., 19, 1986, s. 440–447.
134. Toraya H., Yoshimura M., Somiya S.: Communications of the American Ceramic Society June 1984, s. C–119 ÷ C–121.
135. Miller R.A., Smiałek J.L., Garlick G.G.: Science and Technology of Zirconia, Advances in Ceramics,vol.3,American Ceramics Society, Eds. Heuer A.L., Hobbs L.W., Westervillem, OH,1981, s. 241–253.
136. ASTM American Nat. Stand. Inst. 1985, Designation C 177-85, s. 17–28. Standard Test Method for Steady State Heat Flux Measurements and Thermal Transmission Properties by Means of the Guarded Hot Plate Apparatus.
137. Kobylańska-Szkaradek K.: Inżynieria Materiałowa, nr 3, (140), 2004, s. 604-606.
138. Kobylańska-Szkaradek K.: Materiały Konferencyjne z VII Seminarium Naukowego pt. Nowe Technologie i Materiały w Metalurgii i Inżynierii Materiałowej, 1999, s. 43–51.
139. Szargut J.: Termodynamika techniczna, Wyd. Politechniki Śląskiej, Gliwice, 1998.
140. Decker R.: Strengthening Mechanisms in Nickel Base Superalloys, Climax Molibdenum Comp. Symp., Zurich ,1969, s. 17-20.
141. Stanisz A.: Przystępny kurs statystyki, t. II. Wyd. StatSoft Polska, Kraków 2000.
142. Bartosiewicz S.: Ekonometria z elementami programowania matematycznego i analizy porównawczej, Wyd. Akademii Ekonomicznej, Wrocław 1986.
143. Orłoś Z. i inni: Naprężenia cieplne, PWN, Warszawa 1991.
144. Dyląg Z., Jakubowicz A., Orłoś Z.: Wytrzymałość materiałów, t.2, WNT, Warszawa, 1997.
145. Banaszek J.: Analiza fizykalnej poprawności modeli elementów skończonych dla zagadnień wymiany ciepła, Wyd. Politechniki Warszawskiej, Warszawa 1991.
146. Kleiber M.: Komputerowe metody mechaniki ciał stałych, PWN, Warszawa 1995.
147. Zienkiewicz O.C.: Metoda elementów skończonych, Wyd. Arkady, Warszawa 1972.
148. I–DEAS Master Series, Exploring I–DEAS Design, vol. I i II, Structural Dynamics Research Corporation, 1994.
149. Rusiński E.: Zasady projektowania konstrukcji nośnych pojazdów samochodowych, Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 2002, s. 88-103.
150. Rybicki E.F., Shadley J.R. i inni: Proceedings of the National Thermal Spray Conference, Houston, 1995, s. 412–413.

151. Nicholls J.R., Lawson K.J. i inni: Proceedings of the International Conference, Forum of Technology –„Advanced coatings for high temperatures", 2002, s. 1-18.
152. Matejicek J., Sampth S., i inni: Acta Mater., vol. 47, no.2, 1999, s. 607-611.
153. Berdsmore R.G., Davies, Jonston.: Transaction Met. Soc., IMME, 245, 1969, s. 1537-1542.
154. Tsui Y.C., Thompson J.A., Clyne T.W.: Proceedings of the 15th International Thermal Spray Conference, Nice, France, vol 1,1998, s. 1565-1575.
155. Ochęduszko St.: Termodynamika stosowana, WNT, Warszawa 1970.
156. Timoshenko S.P., Goodier J.N.: Teoria sprężystości, Wyd. Arkady, Warszawa 1962.
157. Björck A., Dahlquist G.: Metody numeryczne, PWN, Warszawa 1987.
158. Godunow S.K.: Równania fizyki matematycznej, WNT, Warszawa 1975.

WPŁYW PRZETAPIANIA LASEROWEGO NA STRUKTRURĘ I WŁASNOŚCI POWŁOK CERAMICZNYCH $ZrO_2 - Y_2O_3$ JAKO BARIER CIEPLNYCH

Streszczenie

W pracy dokonano oceny wpływu przetapiania laserowego powłok ceramicznych ZrO_2 + 8% mas. Y_2O_3 o zróżnicowanej porowatości, wytworzonych metodą natrysku plazmowego APS (Air Plasma Spraying) bezpośrednio na powierzchni piaskowanej stopu żarowytrzymałego EI868 na osnowie niklu i na naniesionej wstępnie na tej powierzchni tą samą metodą międzywarstwie NiCrAlY, na polepszenie ich przyczepności do podłoża metalowego. Powłoki wytworzone metodą natrysku plazmowego mają niejednorodny skład chemiczny, wynikający z krótkotrwałego oddziaływania wysokiej temperatury plazmy w procesie APS, nie pozwalający na całkowite rozpuszczenie w roztworze cząstek tlenku Y_2O_3, a stąd znaczny udział objętościowy fazy $ZrO_2 - Y_2O_3$ o sieci jednoskośnej. Przemianie tej fazy podczas nagrzewania do wysokiej temperatury i chłodzenia towarzyszy znaczna zmiana objętości właściwej ceramiki i generowanie w powłokach naprężeń strukturalnych, współdziałających z naprężeniami cieplnymi wynikającymi z różnej wartości współczynnika rozszerzalności cieplnej ceramiki i podłoża metalowego. Prowadzi to wraz ze wzrostem porowatości do zmniejszenia przyczepności i trwałości powłok wytworzonych metodą natrysku plazmowego wskutek ułatwionego zarodkowania i rozwoju rozwarstwień na granicy rozdziału ceramika – podłoże metalowe i pęknięć pod wpływem cykli cieplnych.

Przetapianie laserowe powoduje przejście ceramiki w stan ciekły, zanik porów i innych defektów wytworzonych w procesie natrysku plazmowego, ujednorodnienie składu chemicznego oraz zmniejszenie udziału objętościowego fazy $ZrO_2 - Y_2O_3$ o sieci jednoskośnej i naprężeń strukturalnych. Dobrą przyczepność do podłoża i dużą trwałość pod wpływem cykli cieplnych zachowują tylko powłoki o małej porowatości w stanie po natrysku plazmowym i przetopione laserowo na części grubości w temperaturze 700°C. Przetapianie laserowe na podgrzanym podłożu metalowym powoduje zmniejszenie szybkości chłodzenia powłok i naprężeń strukturalnych związanych ze zmianą objętości między krystalizującą strefą ciekłą i pozostałą częścią powłoki w stanie stałym. Powłoki przetopione w tych warunkach, zwłaszcza z zastosowaniem lasera diodowego HPDL o prostokątnym przekroju wiązki, w porównaniu z wytworzonymi metodą natrysku plazmowego wykazują nieco większe przewodnictwo cieplne, lecz są szczelne, mają małą chropowatość powierzchni oraz dużą twardość i odporność na erozję. Wymienione cechy oraz dobra przyczepność do podłoża metalowego z międzywarstwą NiCrAlY i trwałość w warunkach działania cykli cieplnych stanowią, że powłoki ceramiczne $ZrO_2 - Y_2O_3$ przetopione laserowo na części grubości, względem wytworzonych metodą natrysku plazmowego, mają korzystniejsze własności jako bariery cieplne TBC (Thermal Barrier Coatings) oraz osłony przeciwkorozyjne.

THE INFLUENCE OF LASER TREATMENT UPON STRUCTURE AND PROPERTIES OF Zr_2-Y_2O_3 CERAMIC COATINGS AS THERMAL BARRIERS

Abstract

The paper presents the evaluation of laser treatment influence of ceramic coatings ZrO_2 + 8% wt. Y_2O_3 featuring different porosity, deposited by Air Plasma Spraying on sanded surface of EI 868 superalloy on nickel base and deposited initially NiCrAlY interlayer on that surface by APS method, improving its adhesion to metal base. Coatings deposited by plasma spraying method feature non homogeneous chemical composition, resulting from short time influence of high temperature of APS process, not allowing complete solution of Y_2O_3 oxide particles and thus significant ZrO_2 phase volume friction with monoclinic lattice. Transformation of this phase during heating to high temperature and cooling is accompanied by the change of ceramic specific volume and generating in the coating the structural stresses, co–operating with thermal stresses resulting from different value of ceramic and metal base expansion coefficient. It leads to, together with porosity growth, decrease of adhesion and life of coating obtained by plasma spraying method, due to easier nucleation and development of stratification on ceramic – metal base boundary and crack influenced by thermal cycles.

Laser remelting causes transfer of ceramics into liquid state, disappearance of pores and other defects generated in plasma spraying homogeneity of chemical composition and diminishing volume fraction of $ZrO_2 - Y_2O_3$ phase with monoclinic lattice and structural stresses. Good adhesion to the base and high durability after thermal cycles have the coatings with small porosity after plasma spraying and laser remelted on part of the thickness in temperature 700°C. Laser remelting on heated metal base causes decrease of coatings cooling rate and structural stresses connected with the change in volume between crystallizing liquid zone and the remaining part of coating in a solid state. Remelted coatings in these conditions, especially when HPDL diode laser with rectangular section of a beam in used, in comparison with the ones obtained by plasma spraying method, show higher thermal conductivity, but are tight, have small surface roughness, are hard and erosion resistant. Listed features and food adhesion to the metal base with NiCrAlY interlayer and durability in high temperature conditions make laser remelted ceramics coatings $ZrO_2 - Y_2O_3$ (in part of their thickness, in comparison to the ones obtained by plasma spraying method) more effective as thermal barrier coatings and corrosion protection.

Wydano za zgodą
Rektora Politechniki Śląskiej

WYDAWNICTWO POLITECHNIKI ŚLĄSKIEJ
ul. Akademicka 5, 44-100 Gliwice; tel. (0-32) 237-13-81
http://wydawnictwo.polsl.pl

Sprzedaż i Marketing
tel. (0-32) 237-18-48
wydawnictwo_mark@polsl.pl

Nakł. 100+50	Ark. wyd. 11	Ark. druk. 7,125	Papier offset. 70x100,80g
Oddano do druku 20.05.2005 r.		Podpisano do druku 20.05.2005 r.	Druk ukończ. w maju 2005 r.

Wydrukowano w Zakładzie Graficznym Politechniki Śląskiej w Gliwicach, ul. Kujawska 1
zam. 237/05

BIBLIOTEKA GŁÓWNA
Politechniki Śląskiej
P. 3361/05/154

Druk: Drukarnia Gliwice, ul. Zwycięstwa 27, tel. 230 49 50

Wydawnictwo Politechniki Śląskiej
44-100 Gliwice, ul. Akademicka 5
tel./fax (0-32) 237-13-81
www.wydawnictwo.polsl.pl
Dział sprzedaży i reklamy
tel. (0-32) 237-18-48
e-mail: wydawnictwo_mark@polsl.pl