دراسة تأثير المعاملات الحرارية على الخواص الكهربائية والمسامية لطبقات طلاء المؤلفات السيرمتية المحضرة بطريقة الرش الحراري

اسماعيل خليل جاسم* ابراهيم رمضان عاكول ** عادل نعمة عياش**

** وزارة العلوم والتكنولوجيا – دائرة علوم المواد*

*** الجامعة المستنصرية - كلية العلوم - قسم الفيزياء*

الخلاصة:

تم استخدام تقنية الرش الحراري باللهب (Flame Thermal Spray) في تحضير مادة مركبة سيرمتية ذات اساس من مساحيق أكاسيد سيراميكية ($ZrO_2 - 8Y_2O_3$) مقواة بمساحيق معدنية لمادة رابطة من (Ni-Cr-Al-Y) بنسب إضافات مختلفة (25, 35, 50) على قاعدة فولاذية مقاومة للصدأ (St.St.) نوع (304) بعد أن تم تهيئتها بطريقة العصف الحبيبي (Grit Blasting).

أجريت اختبارات مختلفة لدراسة تأثير المعاملة الحرارية، المسامية، سمك طبقة الطلاء، تغير نسب المادة الرابطة المضافة على قيم المقاومية الكهربائية لطبقة طلاء المادة المركبة السيرمتية المنتجة. أوضحت نتائج القياسات الكهربائية بأن قيم المقاومية الكهربائية تقل بزيادة نسبة إضافة المادة الرابطة، كما أن المقاومية الكهربائية لا تتأثر بصورة واضحة عند زيادة سمك طبقات الطلاء إلا أنها تتأثر عند زيادة درجات حرارة وزمن المعاملة الحرارية، حيث لوحظ نقصان واضح في قيم المسامية مع زيادة في قوة التلاصق مع زيادة ملحوظة في قيم المقاومية الكهربائية.

على ضوء النتائج المستحصلة من المقاومية الكهربائية يتضح بأن الصفات العزلية للمواد المؤلفة السيرمتية تكون اكبر قيمها عند استخدام مادة رابطة مضافة بنسبة 25%، إلا إنها تنخفض بصورة واضحة مع زيادة نسبة المادة الرابطة.

Study of the heat treatment effect on electrical and porosity of Cermet Coating layers ($Zro_2 – Y_2O_3$) prepared by Thermal Spraying.

ABSTRACT:

The technical of Flame Thermal Spray had been used in producing a cermet composite based on powders of stabilized zirconium oxide containing amount of Yatteria oxide (ZrO_2- $8Y_2O_3$) reiforced by minerals powders of bonding material (Ni-Cr- Al- Y) in different rates of additions (25, 35, 50) on stainless steel base type (304) after preparing it by the way of Grit Blasting.

Before heat treatment, the coated cermet layers were characterized for porosity and electric resistivity. All samples were heat treated in vacuum furnace at different temperature and times. The physical tests had been operated after heat treatment and gave best results especially porosity, which found to be reduced dramatically and producing high hardness. The best thickness of coating with bonding material (25%) was (1.5 mm). The resistivity was found to increase after heat treatment but it reduces with increasing the amount of self bonding additions.

المقدمة:

إن المواد المؤلفة (Composite Material) المتكونة من اكاسيد المواد السيراميكية ذات درجات الانصهار العالية التي تتألف من عناصر مثل المغنيسيوم، الياتريوم، الألمنيوم أو الزركونيوم مع إضافات من مواد حديدية تسمى بالسيرمت (Cermet) [1].

في السنوات الأخيرة بذل العلماء جهدا كبيرا لاستخدام هذه المواد المؤلفة على نطاق واسع في كثير من التطبيقات الكهربائية التي تتطلب خواص عزلية جيدة (Thermal Barrier) عند مديات درجات الحرارة العالة نظرا لامتيازها بمقاومة جيدة للصدمات الحرارية دون أي تشوه تحت الظروف الحرارية المستخدمة عندها [2].

إن أهمية طلاء العازل الحراري ((Thermal Barrier Coating (TBC) تكمن في توفير العزل الحراري الى الأجزاء التي تتعرض الى درجات حرارية عالية خاصة الريش التوربينية وذلك من خلال خفض درجات حرارة طبقتها المعدنية الأساس بفارق حراري يصل إلى (200- 300 ^{o}C) عن المحيط الخارجي [2,3].

تعد تقنية الرش الحراري باللهب (Flame Thermal Spray) من التقنيات المهمة المستخدمة في هندسة السطوح من خلال ترسيب سبائك معدنية، غير معدنية، مواد سيراميكية أو مواد مؤلفة على قواعد (Substrate) معدنية أو زجاجية وبسمك يصل (2.5 mm) [4]. إن عمليات الطلاء بالرش الحراري قد دخلت كثير من البحوث والدراسات في مجال بناء السطوح المتضررة واعادة تأهيلها للعمل ثانية من خلال إضافة سمك معين من طبقات الطلاء وفق المواصفات الفيزيائية والميكانيكية المطلوبة كما إن عمليات الطلاء تستطيع أن تدخل في بناء سطوح ذات تطبيقات تكنولوجية صناعية مختلفة مثل مقاومة التأكسد (Oxidation Resistance)، مقاومة التآكل الكيميائي (Chemical Corrosion)، مواد ماصة للأمواج المايكروية، مواد فائقة التوصيل أو سطوح عازلة حرارياً [5, 6].

تعتمد تقنية الطلاء بالرش الحراري على معلمات مهمة تحدد كفاءة الطلاء، ففي مجال تهيئة القاعدة (Substrate) يراعى تهيئة القاعدة بالعصف الحبيبي (Grit Blasting) لزيادة معدل خشونة السطح قبل الطلاء [7]. أما في مجال تأثير المعاملات الحرارية (Heat treatment) على طبقة الطلاء ودراسة التغيرات الحادثة فيها فقد توجه العديد من الباحثين على استخدام المعاملات الحرارية المناسبة لخفض نسبة المسامية ولزيادة الترابط الكيميائي بين طبقات الطلاء والقاعدة، في حين ذهب الآخرون على استخدام قصف سطوح طبقات الطلاء بشعاع الليزر وبقدرات مختلفة لغرض إعادة صهر طبقات الطلاء (Remelting) وبالتالي اختزال قيم المسامية بصورة كاملة وتحسين الخواص الميكانيكية لطبقات الطلاء [8, 9].

نظرا لتعدد استخدامات المواد السيرمتية في الوقت الحاضر نتيجة امتلاكها خواص مفضلة في اغلب التطبيقات الهندسية، فقد برزت طرائق تصنيع مختلفة لهذه المواد أهمها تكنولوجيا السباكة (Casting) وتكنولوجيا المساحيق (Powder Technology) وعمليات الطلاء بواسطة تقنية الرش بالبلازما (Plasma Spray) [10].

لقد استنتج الباحثون أن استخدام طريقة الرش بالبلازما تؤدي الى تقليل المسامية وتحسين الربط مع القاعدة وذلك بسبب سرعة القطرات المنصهرة والتي تكون بحدود (500 m/sec)، كما أن هذه التقنية تستخدم القوس الكهربائي كمصدر حراري للتسخين يؤمن درجة حرارة تصل إلى (20000k) مما يشجع استخدام هذه التقنية للطلاءات السيراميكية ذات درجات الانصهار العالية كالمعادن الحرارية والمواد السيراميكية مثل الألومينا (Al_2O_3) او الزركونيا (ZrO_2) [4, 11].

لقد تطرقت اغلب بحوث الطلاء بالبلازما على ان حجم دقائق المساحيق السيراميكية لها تأثير كبير في مسامية طبقات الطلاء والصلادة الميكانيكية كما انه كلما زاد بعد مسدس الرش عن القاعدة زادت مسامية طبقة الطلاء [12, 13].

تمتاز البنية التركيبية إلى الزركونيا باحتوائها على

ثلاثة تراكيب بلوريه مستقرة عند مديات حرارية مختلفة يمكن تمثيلها كما يلي [15]:

$$\text{Monoclinic} \xrightarrow{1100\ ^{o}C} \text{Tetragonal} \xrightarrow{2280\ ^{o}C} \text{Cubic} \xrightarrow{2680\ ^{o}C} \text{Liquid}$$

تعاني الزركونيا أثناء تحولها الطوري إلى زيادة في الحجم للبناء البلوري مما بجعل أستخدامها بعمليات الطلاء غير مرغوبة بسبب تقشر وانخلاع طبقات الطلاء، لذلك يتم اضافة بعض الأكاسيد مثل CaO، MgO، Y_2O_3، للحصول على استقرار طوري الى الزركونيا (Stabilized Zirconia).

تستخدم مساحيق الزركونيا المستقرة بالياتريوم نوع (ZrO_2 - Y_2O_3) خاصة كطلاء عازل للحرارة في كثير من التطبيقات العملية التي تتطلب حماية السطوح من التأثيرات الحرارية العالية.

تعد الدراسة الحالية من المحاولات الاولى في القطر لانتاج مواد مركبة سيرمتية ذات أساس من الزركونيا المستقرة بالياتريوم مقواة بمادة رابطة حديدية من سبيكة (Ni-Al-Cr-Y) باستخدام تقنية الرش الحراري باللهب (Flame Thermal Spray). لقد تم استخدام عدة متغيرات رش مختلفة متمثلة بمسافة الرش، زاوية الرش وخشونة سطح قاعدة الطلاء لغرض الحصول على طبقات طلاء مثالية بسمك (1.5 mm) ذات قوة تلاصق وصلادة جيدة. كما أن الدراسة الجديدة شملت ادخال عامل تأثير المعاملة الحرارية على الخواص الكهربائية لطبقات طلاء المادة المركبة السيرمتية لغرض خفض قيم المسامية وتحسين طبقات الطلاء.

الجانب العملي:

تم استخدام مساحيق المواد الأولية للطلاء مصنعه من شركه ميتكو (Metco) مع شركة امداري (Amdray) للطلاء وبحجم حبيبي يتراوح (45-35 um) . أما أرضية الطلاء (Substrate) فهي قطع فولاذية مقاومة للصدأ (Stainless Steel) نوع (304). الجدول (1) يوضح التحليل الكيميائي لعناصر المواد المستخدمة باستخدام جهاز المطياف الكتلي . ولأجل تحضير المركب السيرمتي تم اخذ نسب مختلفة من مسحوق المادة الرابطه % (25,35,50) وتم اضافتها الى مسحوق الزركونيا المستقرة بالياتريوم مع مراعاة الخلط الجيد في خلاط كهربائي لمدة (6 hr) .

اجريت عملية الطلاء باستخدام منظومة الرش الحراري باللهب (Flame Thermal Spray) الموضحة في شكل (1) على قواعد ارضية الطلاء وبدون تخشين لكي يسهل نزع طبقة طلاء المادة السيرمتية، لتعطي عينات ذات أقراص دائرية قطرها (4 cm) وسمك يتراوح من (0.5-2 mm). ان نسبة الخطأ في قياس سمك طبقة الطلاء بحدود (0.12 ±).

القياسات الكهربائية تم إجرائها باستخدام قياس المقاومية ذات الأربع مجسات والمسماة (Four Probe Voltmeter Ametre Circuit) والموضحة في شكل (2). ثبتت العينات المراد حساب مقاوميتها الكهربائية على قاعدة بلاستيكية عازلة، ثم سجلت قراءة الفولتميتر عند تسليط تيار مناسب لكي يتم حساب المقاومة النوعية المطلوبة للعينات اما قياسات المسامية فتم الاعتماد على طريقة الغمر لأرخميدس (Immersion Method) ومن المواصفة القياسية (ASTM-C830) [14]. كما اجريت المعاملة الحرارية (Heat Treatment) للعينات تحت ضغط منخفض (10^{-5} torr) وذلك باستخدام فرن مفرغ (Vacuum Furnace). تم الاعتماد على درجات الحرارة (^{o}C 950, 800, 650) لمدة (3 hr) لغرض المعاملة الحراريه لملاحظة تأثيرها على وجود المسامات وقيم المقاومة الكهربائية.

النتائج والمناقشة:

لقد لوحظ بان زيادة سمك طبقة ألاكساء السيرمتية

الى اكبر من (1.5 mm) أو الزيادة في نسبة المادة الرابطة المضافة (Ni-Cr-Al-Y) في خليط السيرمت يؤدي الى ضعف وهشاشية في ترابط طبقات الاكساء مع زيادة في قيم المسامية لتصل (15%). لذلك تم اختيار سمك (1.5 mm) لطبقة الاكساء مع نسبة خلط المادة الرابطة (25%) لدراسة المواصفات الكهربائية والفيزيائية وذلك كون طبقة الاكساء الناتجة ذات مواصفات جيدة من ناحية قوة التلاصق والمسامية القليلة.

الشكل (3) يوضح العلاقة بين قيم المقاومية الكهربائية مع زيادة النسب المئوية للمادة الرابطة في خليط السيرمت لطبقة الاكساء التي سمكها (1.5 mm). لقد أكدت النتائج التجريبية بانخفاض قيم المقاومية الكهربائية بزيادة النسبة المئوية للمادة الرابطة من (25%) الى (50%)، حيث وجد انها تساوي بحدود ($2.15 – 2.40*10^8$ Ω.cm) حينما تكون نسبة الخلط (25%) الا انها تنخفض فتصبح بحدود (5.32 – $5.50*10^6$ Ω.cm) حينما تكون نسبة الخلط (50%). ان ذلك يعزى الى زيادة التوصيلية الكهربائية بسبب زيادة نسبة المادة الرابطة المعدنية المضافة والتي اساسها عناصر ذات توصيلية كهربائية جيدة من الالمنيوم والنيكل، علماً بأن القيمة القياسية للمقاومية الكهربائية لأوكسيد الزركونيوم (ZrO_2) هي اكبر من (10^{13} Ω.cm) [15].

لوحظ عدم تغير قيم المقاومية الكهربائية بصوره ملحوظة عند زيادة السمك الى طبقة الاكساء كما في الشكل (4). ان ذلك يعود الى كون التغير في السمك لطبقات الاكساء السيرمتية صغيراً (0.4-1.35 mm) أما لو كانت النماذج المدروسة على شكل حجم اكبر (Bulk) فأن التغير في السمك سيكون ذو تأثير واضح على قيم المقاومية الكهربائية.

أما الشكلان (5) و (6) فيوضحان تأثير المعاملة الحرارية على قيم المقاومية الكهربائية والمسامية على التوالي. لقد لوحظ بأن ارتفاع درجات الحرارة يؤثر على زيادة قيم المقاومية الكهربائية ويعزى ذلك بسبب قلة قيم المسامية التي تصل بحدود (5%) عند (^oC 950)، وذلك بسبب ازدياد معدل انتشار الذرات بارتفاع درجات الحرارة حيث يصبح كافيا لتكوين مناطق ترابط جيدة عن طريق انتقال الذرات ومحاولة غلق المسامات. كما لوحظ ايضاً بأن زمن المعاملة الحرارية الطويلة (3hr) تعطي وقت كافٍ لانتشار الذرات وغلق المسامات لأقل ما يمكن.

اما قياس الكثافة لطبقة الاكساء لسمك (1.5 mm) وحينما تكون نسبة الخلط الى المادة الرابطة (25%) فقد تم اتباع طريقة ارخميدس لقياس الكثافة بعد إجراء المعاملة الحرارية عند (^oC 650, 750, 950, 1050) لقد لوحظ أن قيم الكثافة ترتفع عند درجة حرارة (950 ^oC) أما عند الدرجات الحرارية الأخرى فتبدو منخفضة كما يلاحظ من الشكل (7). ان ذلك يعزى الى عدم تجانس طبقة الطلاء وانتشار المسامات كما تم ملاحظته من فحوصات البنية المجهرية. ان القيمة التي تم التوصل إليها تم التوصل اليها تساوي (5.30 gm/cm^3) وهي قيمة مقاربة عند مقارنتها بالنتائج التي توصل أليها (Thommpson and Wittemore) والتي وجد انها تساوي ($5.45\ gm/cm^3$) عند استخدام نفس المادة الرابطة لكنها مضافة الى اوكسيد الزركونيوم المستقر بالياتريوم بنسبة ($ZrO_2 – 12Y_2O_3$) بدلا من ($ZrO_2 – 8Y_2O_3$) [16].

الاستنتاجات:

على ضوء استقرار النتائج المستحصلة من البحث تم التوصل إلى:

1. تقل قيم المسامية وتزداد قيم المقاومة الكهربائية بزيادة درجات حرارة وزمن المعاملة الحرارية.
2. تزداد قيم المسامية وتزداد فيم التوصيلية الكهربائية بزيادة نسبة إضافة المادة الرابطة (Ni-Cr-Al-Y) الى الزركونيا المستقرة بالياتريوم (ZrO_2-$8Y_2O_3$).
3. ان تغير (زيادة) سمك طبقات الطلاء لا يؤثر بشكل واضح على قيم المقاومة الكهربائية في حالة كون هذا التغير صغيراً، لكن عندما يكون هذا التغير في السمك بالنسبة لنماذج اكبر (Bulk) فأنه يكون واضحاً.

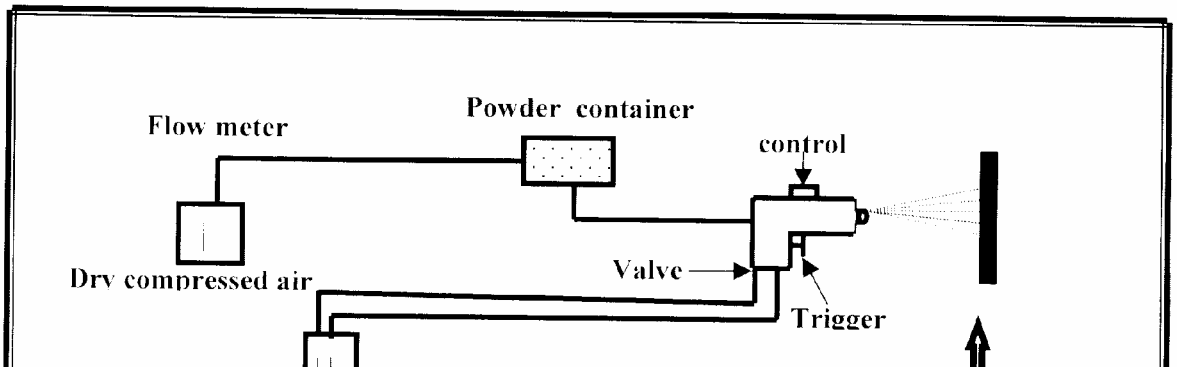
4. ان أعلى قيمة لكثافة طبقة الطلاء كانت عند المعاملة الحرارية بدرجة حرارة (950 ^{o}C).

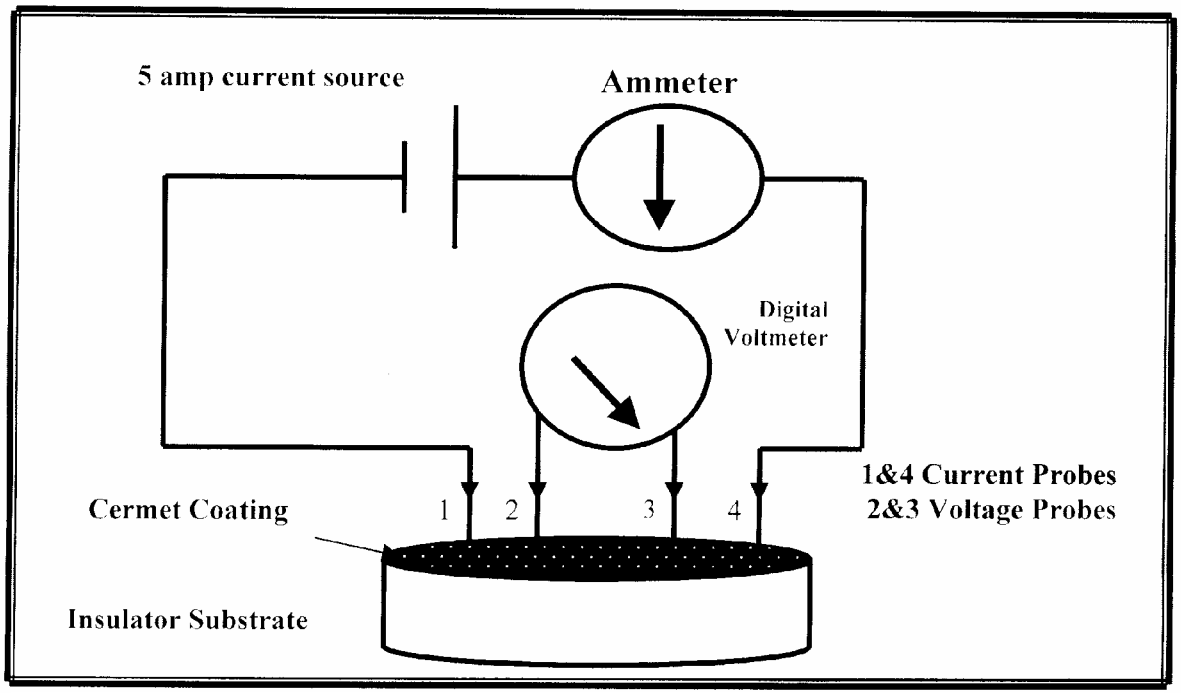
REFERENCES:

1- W.J. Brindly, R. A. Miller, Advanced Material and Processes, 13(1989) 20.
2- A. Bennett, Properties of Thermal Barrier Coating, Materials Science and Technology, Vol. 2 (1986) 257.
3- R. A. Miller and C. C. Berndt, Thin Solid Films 119 (1984) 195.
4- D. Marantz, R. Berns, Thermal Spray, Advances in Coating Technolog U.S.A., (1988) 223.
5- E. Tani, M. Yoshimura and S. Somia, Journal of the American Ceramic Sosiety, 66, No. 7 (1983) 506.
6- I. K .Jassim, College of Engineering Journal, Vol. 12, No. 1 (2001) 126.
7- M. G. Nicholas, Surfacing Journal, Vol. 12, No. 1 (1981), 5.
8- W. B. Kim, Y. S. Yang and S. J. Na, Surface and Coating Technology Vol.37, (1989) 409.
9- I. K. Jassim, The 5th Scientific Conference Collegr of Science Al-Mustansiriyah University, (2001) 32.
10- R. F. Bunshah, Thermal Spray HandBook (ASTM), Vol. 2 (1990).
11- R. W. Smith, Welding Journal, Vol. 73, No 4 (1994) 43.
12- Fatin Naaman , M. Sc. Degree, Production of Cermet Composites by Plasma Spray, Supervised by I. K. Jassim and N. Izzat, University of Technology (2002).
13- C. B runet, Surface and Coating Technology, 31 (1987) 11.
14- C830, Annual Book of ASTM Standars, U. S. A., (1987) 11.
15- A. R. Vonhippel, Dielectric Materials, John Wiley, New York, (1979).
16- V. S. Thompson, O. J. Wittemore, Ceramic Bulletin, Vol. 47, No.1, (1988) 637.
17- R. B. Ross, Metallic, Specification Handbook, 3rd Ed, (1980).

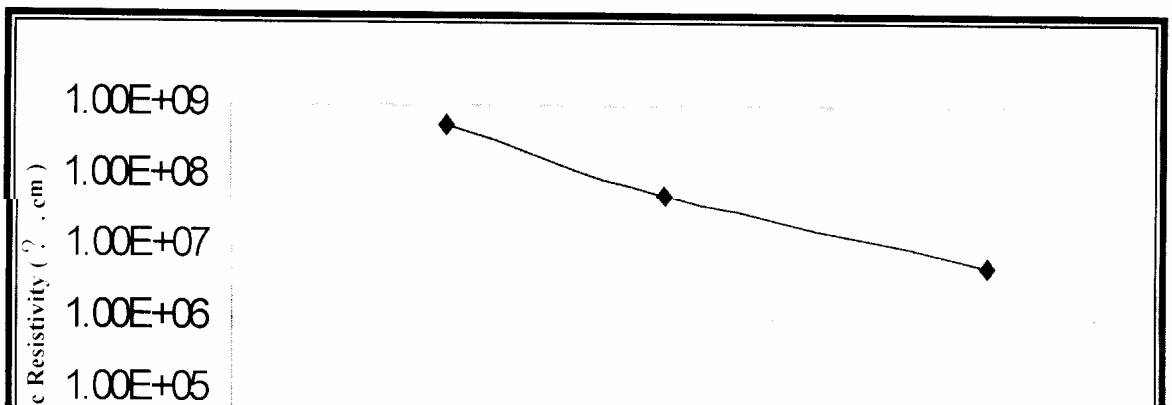
جدول (1) التحليل الكيميائي لعناصر المواد المستخدمة

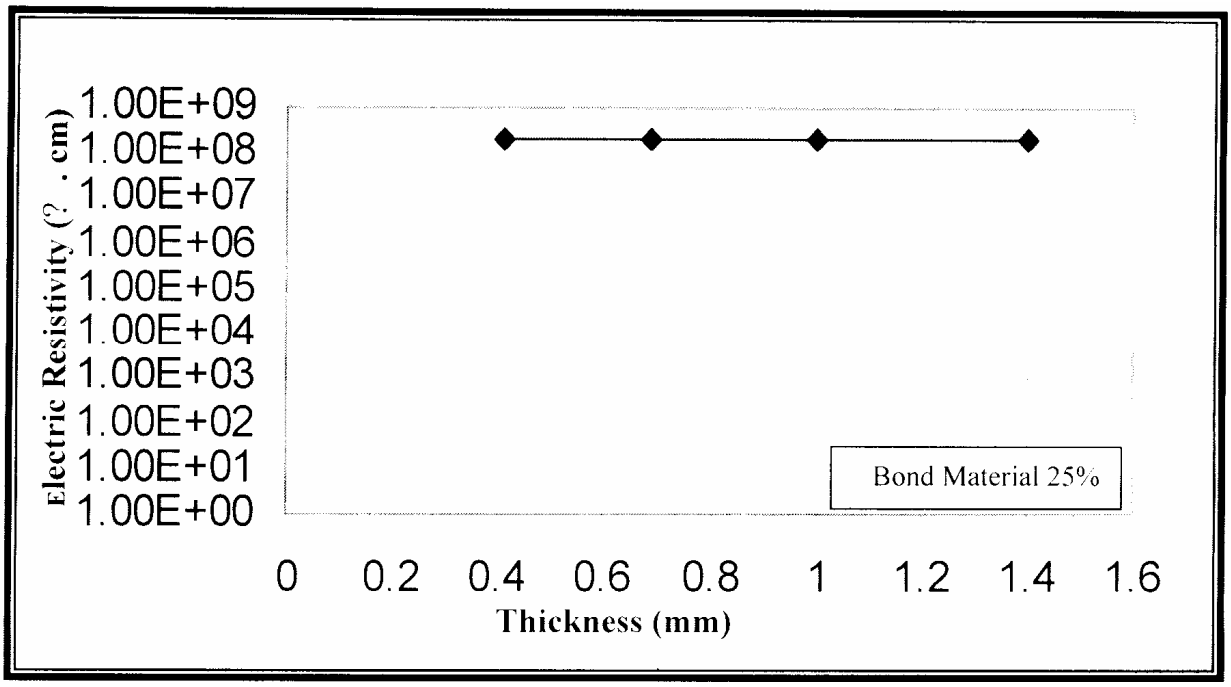
Materials	Element Analysis wt%	Standard Analysis wt% [17]	Power Particle Size (µm)	Company type
Substarte (st.st.304)	C: 0.073 Cr: 18.602 Ni: 8.754 P: 0.031 Fe: Rem	0.08 Max 19 9 --- Rem	----	----
Thermal Barrier Coating (TBC)	ZrO_2 : 91.632 Y_2O_3 : 7.917 SiO_2 : 0.451	91.800 8.000 0.200	30-40	Amdray (1082)
Bond Coating	Ni : 75.781 Cr : 16.89 Al: 5.932 Y : لم يتحسس الجهاز به	76.3 17.1 6.1 0.5	35-45	Metco (443)



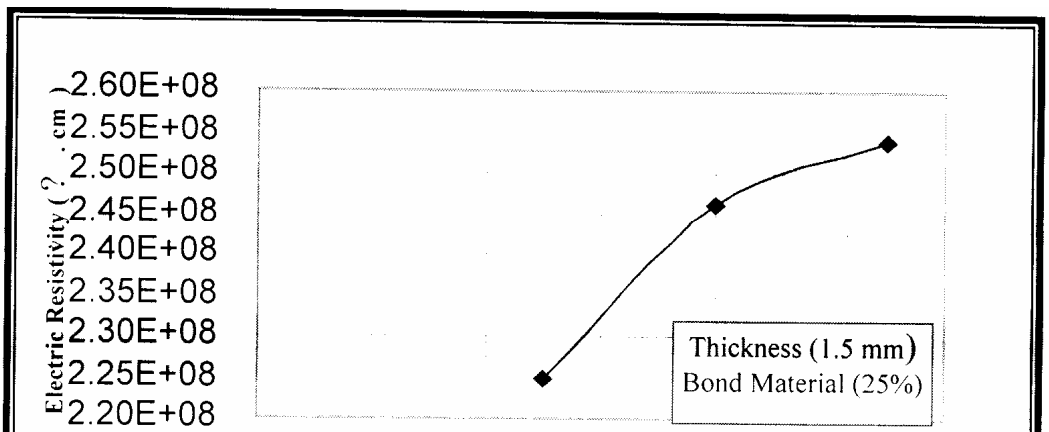


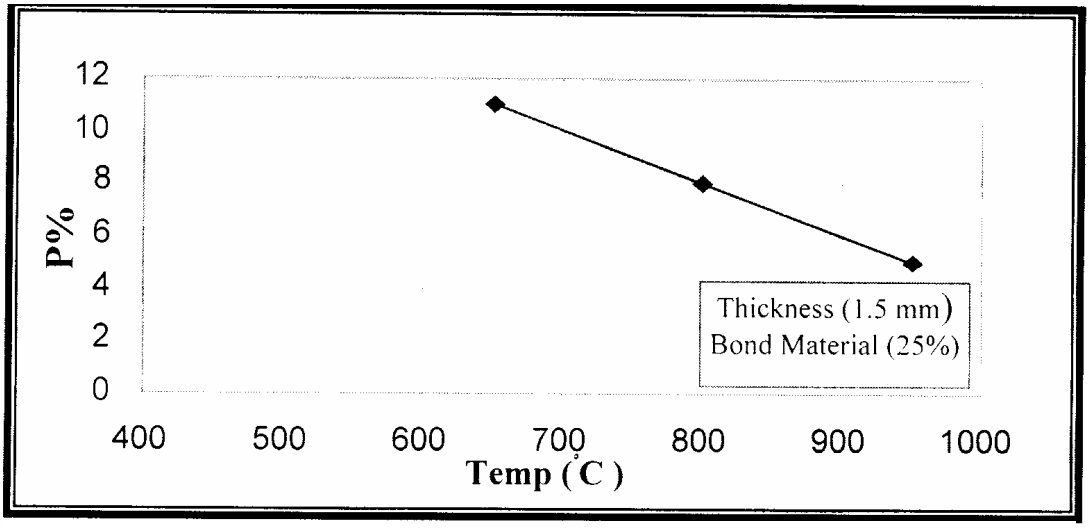
الشكل (2) مخطط يوضح منظومة المقاومة النوعية الكهربائية



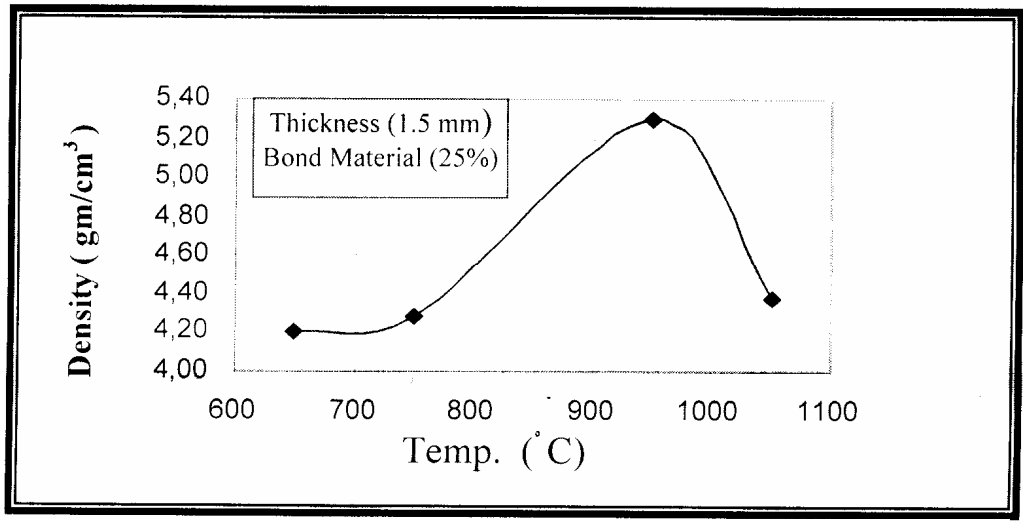


الشكل (4) يمثل العلاقة بين المقاومة الكهربائية وسمك طبقات الاكساء





الشكل (6) يمثل العلاقة بين نسب المسامية ودرجات حرارة المعاملة الحرارية



الشكل (7) يمثل العلاقة بين الكثافة ودرجات حرارة المعاملة الحرارية