



**POLITECHNIKA
RZESZOWSKA**
im. IGNACEGO ŁUKASIEWICZA



**WYDZIAŁ
BUDOWY MASZYN
I LOTNICTWA**
POLITECHNIKI RZESZOWSKIEJ

mgr inż. Grzegorz Maciaszek

ROZPRAWA DOKTORSKA

Analiza wpływu parametrów procesu
fizycznego osadzania z fazy gazowej z odparowaniem za pomocą
wiązki elektronów EB-PVD na właściwości użytkowe powłokowej
bariery cieplnej TBC osadzonej na podłożu z nadstopu niklu

Promotor: dr hab. inż. Andrzej Nowotnik, prof. PRz

Rzeszów 2025

SPIS TREŚCI

1.	WPROWADZENIE	5
2.	STUDIUM LITERATUROWE	10
2.1.	Powłokowe bariery cieplne	10
2.2.	Ogólna charakterystyka materiałów ceramicznych stosowanych w procesach wytwarzania powłokowych barier cieplnych TBC	23
2.3.	Proces fizycznego osadzania z fazy gazowej z odparowaniem za pomocą wiązki elektronów EB-PVD.....	29
2.3.1.	Czynniki technologiczne procesu EB-PVD	35
3.	PODSUMOWANIE STANU ZAGADNIENIA – CEL PRACY	42
4.	BADANIA WŁASNE.....	46
4.1.	Materiał do badań.....	46
4.2.	Metodyka badań	48
5.	WYNIKI BADAŃ I ICH ANALIZA	51
5.1.	Wpływ obróbki mechanicznej powierzchni międzywarstwy na właściwości użytkowe powłoki ceramicznej.....	51
5.1.1.	Wpływ stanu powierzchni międzywarstwy na chropowatość powłoki ceramicznej ..	52
5.1.2.	Wpływ stanu powierzchni międzywarstwy na mikrostrukturę powłoki TBC	56
5.2.	Wpływ prądu emisji na właściwości użytkowe powłoki ceramicznej	61
5.2.1.	Wpływ prądu emisji na mikrostrukturę powłoki TBC	62
5.3.	Wpływ ciśnienia w komorze roboczej na właściwości użytkowe powłoki ceramicznej	66
5.3.1.	Wpływ ciśnienia w komorze roboczej na mikrostrukturę powłoki TBC	67
5.4.	Badania przyczepności powłoki ceramicznej do międzywarstwy aluminidkowej	72
5.4.1.	Wpływ parametrów procesu EB-PVD na przyczepność powłoki ceramicznej	76
5.4.2.	Odporność powłoki na uszkodzenia mechaniczne w próbie zarysowania.....	83
5.5.	Badania odporności powłok TBC na cykliczne utlenianie	86
5.6.	Badania przyczepności powłok TBC po próbie cyklicznego utleniania	89
6.	PODSUMOWANIE.....	92
7.	LITERATURA.....	96

WYKAZ SKRÓTÓW

APS (ang. *Air Plasma Spraying*) - natryskiwanie plazmowe w warunkach ciśnienia atmosferycznego;

CVD (ang. *Chemical Vapour Deposition*) - chemiczne osadzanie z fazy gazowej;

EB-PVD (ang. *Electron Beam - Physical Vapour Deposition*) - fizyczne osadzanie z fazy gazowej z odparowaniem za pomocą wiązki elektronów;

HEA (ang. *High Entropy Alloys*) - stopy o wysokiej entropii;

HVOF (ang. *High Velocity Oxygene Fuel*) - naddźwiękowe natryskiwanie płomieniowe;

LPPS (ang. *Low Pressure Plasma Spraying*) - natryskiwanie plazmowe w warunkach obniżonego ciśnienia;

OEM (ang. *Original Equipment Manufacturer*) - producent oryginalnego wyposażenia;

PS-PVD (ang. *Plasma Spray - Physical Vapour Deposition*) - fizyczne osadzanie z fazy gazowej z odparowaniem za pomocą palnika plazmowego;

PVD (ang. *Physical Vapour Deposition*) - fizyczne osadzanie z fazy gazowej;

SPS (ang. *Suspension Plasma Spraying*) - natryskiwanie plazmowe z zawiesin;

TBC (ang. *Thermal Barrier Coating*) - powłokowa bariera cieplna;

TET (ang. *Turbine Entry Temperature*) - temperatura gazów wlotowych na wejściu do turbiny;

TGO (ang. *Thermally Grown Oxides*) - warstwa tlenków wzrastających cieplnie;

YSZ (ang. *Yttria Stabilized Zirconia Oxide*) - tlenek cyrkonu stabilizowany tlenkiem itru;

1. WPROWADZENIE

Postęp w lotnictwie i technice lotniczej jest nierozdzielnie związany z osiągnięciami w obszarze inżynierii materiałowej determinującymi rozwój nowych materiałów charakteryzujących się wyższymi właściwościami fizycznymi i mechanicznymi [1]. Obecnie prowadzone są prace badawcze zmierzające do wytworzenia materiałów wykazujących wysoką wytrzymałość w połączeniu z obniżoną gęstością gwarantującą możliwość pracy w warunkach podwyższonej temperatury oraz degradujących czynników środowiskowych. Dlatego ważne jest, poza rozwojem materiałów spełniających wysokie wymagania przemysłu lotniczego, opracowanie nowych technologii wytwarzania oraz ich przetwarzania zapewniających zastosowanie w podzespołach, od których wymaga się podwyższonych właściwości fizycznych i mechanicznych umożliwiających pracę w coraz bardziej wymagającym środowisku agresywnych gazów spalinowych, czynników korozyjnych, czy wysokiej temperatury, jednocześnie przyczyniając się do obniżenia ich finalnej masy oraz poprawy efektywności eksploatacyjnej kompletnej konstrukcji lotniczej [2]. W procesie projektowania nowych generacji lotniczych silników turbinowych stosuje się materiały mogące pracować w temperaturze dochodzącej nawet do 2000°C, przy zachowaniu zarówno maksymalnych właściwości wytrzymałościowych (do 250 MPa), jak również współczynnika rozszerzalności liniowej o wartości bliskiej zera i odporności na działanie agresywnego środowiska gazów spalinowych, w czasie co najmniej 1000 godzin. Wynika to z dążenia do podwyższania osiągnięć i sprawności silników lotniczych, zwiększania ich niezawodności, wydłużania czasu eksploatacji, zmniejszania masy jednostek napędowych, obniżania zużycia paliwa, a także redukcji emisji hałasu, czy szkodliwych gazów NO_x i CO_2 [3].

Sprawność i osiągi silników lotniczych można istotnie zwiększyć podwyższając wartość temperatury spalin przed turbiną wysokiego ciśnienia. Przyjęto, że podwyższenie temperatury gazu wlotowego o 50°C zwiększa sprawność turbiny o co najmniej 4%. Powoduje to również zmniejszenie zużycia paliwa i wydatku powietrza. Czynnikiem determinującym możliwość podwyższania temperatury gazów spalinowych na wlocie do turbiny są właściwości materiałów, z których wytwarzane są te elementy silnika lotniczego tj. odporność na pełzanie, zmęczenie cieplne, siarkową korozję wysokotemperaturową i erozję [4]. Duże obciążenia mechaniczne w wysokiej temperaturze oraz agresywne oddziaływanie produktów spalania sprawiają, że łopatki wirnikowe turbin stanowią najbardziej obciążone części lotniczych silników turbinowych [5]. Praca w skrajnie niekorzystnym środowisku gorących gazów,

charakteryzującym się wysoką temperaturą, agresywnymi związkami chemicznymi oraz intensywną erozją i utlenianiem, wymaga stosowania efektywnych systemów chłodzenia łopatek turbin, odlewania z żarowytrzymałych nadstopów na osnowie niklu lub kobaltu oraz wytwarzania na ich powierzchniach dyfuzyjnych warstw ochronnych i powłokowych barier cieplnych [6]. Powłokowa bariera cieplna TBC (z ang. *Thermal Barrier Coating*) zbudowana jest z metalicznej międzywarstwy osadzonej bezpośrednio na podłożu metalicznym (z ang. *bond coat*) oraz powłoki ceramicznej (z ang. *ceramic top coat*). Międzywarstwa, najczęściej z wieloskładnikowego stopu NiCoCrAlY lub dyfuzyjna warstwa aluminidkowa zwiększa ochronę materiału podłoża przed korozją i utlenianiem oraz pełni funkcję warstwy wiążącej, zapewniającej przyczepność powłoki ceramicznej do podłoża. Wykazano, że na odporność warstwy „bond coat” na utlenianie wysokotemperaturowe ma wpływ tworząca się pomiędzy międzywarstwą, a powłoką ceramiczną (w trakcie procesu osadzania lub podczas eksploatacji turbiny) warstwa tlenków wzrastających cieplnie, tzw. TGO (z ang. *Thermally Grown Oxides*). Najczęściej warstwę tę stanowi tlenek aluminium Al_2O_3 [7]. Natomiast powłoka ceramiczna charakteryzująca się niską wartością współczynnika przewodzenia ciepła stanowi ochronę przed oddziaływaniem wysokiej temperatury, obniżając temperaturę na przekroju bariery TBC.

Powłokowe bariery cieplne stanowią efektywny sposób obniżenia temperatury podłoża części gorącej strefy turbinowych silników lotniczych, odpowiadając za podwyższenie ich trwałości i sprawności. Bariery cieplne TBC umożliwiają podwyższenie temperatury gazów wlotowych do turbiny, przy jednoczesnym obniżeniu zapotrzebowania na ilość powietrza wymaganego do chłodzenia komponentów sekcji gorącej silnika. Zastosowanie ich w komorze spalania i na łopatkach turbiny wysokiego ciśnienia pozwala zredukować zużycie paliwa o około 1-2%, co przekłada się na oszczędności linii lotniczych eksploatujących jednostki cywilne na poziomie ok. 10 milionów dolarów rocznie [8].

W technice lotniczej powłokowe bariery cieplne wytwarza się poprzez zastosowanie procesu natryskiwania plazmowego w warunkach ciśnienia atmosferycznego APS (ang. *Air Plasma Spraying*) lub stosując proces osadzania z fazy gazowej z odparowaniem za pomocą wiązki elektronów EB-PVD (ang. *Electron Beam - Physical Vapour Deposition*) [9]. Natryskiwanie plazmowe pozwala osadzić ceramiczną powłokę ochroną na powierzchni komory spalania oraz na powierzchni stacjonarnych łopatek turbiny. Powłoka wytworzona w tym procesie charakteryzująca się budową lamelarną i porowatością od 7 do 15%, przy obecności licznych pęknięć o rozmiarach mikrometrycznych, o współczynniku przewodności

cieplnej na poziomie ok. 0,8 W/mK, gwarantuje odpowiednią izolację międzywarstwy i materiału podłoża od ciepła przepływającego z otoczenia. Z uwagi na swoją budowę wykazuje małą odporność na zmienne wartości naprężeń cieplnych oraz mechanicznych. Stąd, uzyskanie powłok wykazujących wyższą odporność na naprężenia zmiennie-cykliczne, zapewniając ich większą trwałość możliwe jest poprzez zastosowanie procesu EB-PVD. Z uwagi na wysoki koszt procesu, producenci jednostek lotniczych ograniczają jego stosowanie jedynie do tych elementów/części, które są narażone na oddziaływanie najbardziej wymagających czynników środowiskowych. Do tych krytycznych elementów silników należą wirujące łopatki 1-go i 2-go stopnia turbiny wysokiego ciśnienia. Powłoki ceramiczne wytworzone w procesie EB-PVD cechują się budową kolumnową, która odpowiada za odporność na obciążenia cieplne i mechaniczne, przy jednoczesnym zachowaniu odporności na oddziaływanie wysokiej temperatury. Wartość współczynnika przewodności cieplnej dla powłok kolumnowych to ok. 1,7 W/mK, przy wartości współczynnika w zakresie 0,8-1,1 W/mK dla powłok lamelarnych wytworzonych w procesie natryskiwania APS [10].

W ostatnich dekadach konstrukcje turbin gazowych i silników lotniczych ewoluują w kierunku ciągłego podwyższania temperatury gazów wlotowych na wejściu do turbiny TET (z ang. *Turbine Entry Temperature*). Wzrost tej temperatury bezpośrednio przekłada się na poprawę wydajności i sprawności turbin, zmniejszając zużycie paliwa oraz emisję szkodliwych substancji, w tym tlenków azotu (NO_x). Osiągnięcie wyższej temperatury TET wymaga zarówno zastosowania nowych materiałów, jak i technologii, w tym odnoszących się do procesów wytwarzania powłok ochronnych na krytycznych elementach turbin, takich jak łopatki turbiny wysokiego ciśnienia. Ze względu na możliwość dalszego podwyższania temperatury strumienia gazów, zapewnioną przez bariery TBC wytworzone w procesie osadzania z fazy gazowej za pomocą wiązki elektronów EB-PVD wciąż realizowane są badania zmierzające do modyfikowania parametrów procesu gwarantujących uzyskanie powłok charakteryzujących się wyższą, od dotychczasowej, trwałością w warunkach oddziaływania dynamicznego strumienia gorących gazów i sił odśrodkowych. W celu dalszego podwyższania właściwości użytkowych powłok wytwarzanych w procesie EB-PVD, kluczowe jest zrozumienie wpływu parametrów tego procesu na mikrostrukturę i przyczepność powłoki ceramicznej do podłoża. W szczególności istotny jest stan powierzchni międzywarstwy (jej obróbka mechaniczna), która determinuje właściwości adhezyjne ceramicznej powłoki do podłoża. Dodatkowo, inne parametry procesu EB-PVD, takie jak prąd emisji wiązki,

temperatura podłoża oraz ciśnienie w komorze roboczej, mają znaczący wpływ na mikrostrukturę powłoki ceramicznej, a tym samym na jej właściwości fizyczne i mechaniczne.

Analiza dostępnych danych literaturowych wskazuje na istotny brak wyników badań, które w sposób kompleksowy opisują i charakteryzują wpływ kluczowych parametrów procesu EB-PVD na właściwości powłokowych barier cieplnych. Większość dotychczasowych prac badawczych koncentrowała się na wybranych aspektach procesu, nie uwzględniając w pełni interakcji pomiędzy parametrami takimi jak prąd emisji, właściwości jakościowe powierzchni podłoża, z oceną wpływu jej temperatury w trakcie wzrostu powłoki ceramicznej czy ciśnienia (jakość próżni) w komorze roboczej. Istotnym problemem w analizie wpływu parametrów procesowych jest brak dostępu do zaawansowanych, tj. produkcyjnych urządzeń, których wysoki koszt zakupu (od ok. 40 mln zł) uniemożliwia prowadzenie w laboratoriach badawczych, procesów EB-PVD w skali zbliżonej do przemysłowej. Obecnie, na całym świecie, kluczowe dla tego obszaru prace B+R, realizowane są w laboratoriach na urządzeniach prototypowych, w małych komorach, które nie odzwierciedlają warunków przemysłowych. Moc wiązki elektronowej w takich systemach jest znacznie niższa niż w urządzeniach przemysłowych (gdzie przekracza 80 kW), co często uniemożliwia osiągnięcie temperatury (tylko poprzez odparowanie materiału ceramicznego) podłoża na poziomie 1100°C. W przypadku elementów o dużej objętości i skomplikowanej geometrii (np. łopatek, elementów wieńców czy segmentów), odpowiedni i równomierny rozkład temperatury w każdym obszarze osadzanych powłok jest kluczowy, ale trudny do uzyskania w warunkach laboratoryjnych. Te ograniczenia znacząco utrudniają pełne zrozumienie i precyzyjną analizę wpływu kluczowych parametrów procesowych na jakość powłok. W konsekwencji braku takich badań dostępne dane są niewystarczające do bezpośredniego wdrożenia na skalę przemysłową optymalnych warunków procesu, prowadzących do wytworzenia powłoki ceramicznej o prognozowanych właściwościach zgodnych z wymaganiami techniki lotniczej. W literaturze brakuje również danych jednoznacznie określających wpływ warunków procesów obróbki mechanicznej powierzchni podłoża metalicznego na przyczepność powłok ceramicznych wytwarzanych metodą EB-PVD. Konieczne jest zatem przeprowadzenie badań umożliwiających szczegółowy opis zjawisk determinujących wpływ stanu warstwy wierzchniej elementów przeznaczonych do pokrycia materiałem ceramicznym oraz parametry procesu osadzania na mikrostrukturę i właściwości mechaniczne kierunkowo wzrastających ziarn zewnętrznej powłoki w systemie TBC. Brak danych w literaturze, opartych na pracach prowadzonych w warunkach zbliżonych do procesów produkcyjnych znacząco ogranicza

dalszą optymalizację procesu EB-PVD oraz wdrażanie powłokowych barier cieplnych o ulepszonych właściwościach eksploatacyjnych. Ponadto, możliwość korzystania z nowoczesnych urządzeń badawczych (przemysłowych), zapewniających pełną kontrolę nad parametrami procesu osadzania powłok oraz powtarzalność, odgrywa kluczową rolę w realizacji takich badań. Jednym z kluczowych wyzwań badawczych z obszaru prac B+R dotyczących procesu EB-PVD jest opracowanie warunków osadzania powłok ceramicznych z odparowaniem materiału ceramicznego za pomocą wiązki elektronowej, które zapewnią uzyskanie wyników o wysokiej wiarygodności oraz ich praktycznego zastosowania w warunkach przemysłowych. W związku z tym w pracy podjęto próbę oceny wpływu wybranych parametrów procesu EB-PVD na właściwości użytkowe powłokowych barier cieplnych, koncentrując się na analizie wpływu stanu powierzchni podłoża, jak i również międzywarstwy oraz parametrów procesu osadzania na morfologię, mikrostrukturę i przyczepność wytworzonych powłok ceramicznych. Istotna luka w dostępnych danych literaturowych stanowiła podstawę przeprowadzenia badań z wykorzystaniem urządzenia przemysłowego SMART COATER firmy ALD Vacuum Technologies GmbH (jedynego dostawcy na świecie urządzeń produkcyjnych), umożliwiającego realizację procesów w skali zbliżonej do przemysłowej, dzięki geometrii komory roboczej odpowiadającej parametrom komercyjnych urządzeń EB-PVD. Motywacją do wykonania badań było zapotrzebowanie na dane dotyczące optymalizacji zarówno warunków osadzania i wytwarzania powłok ceramicznych w procesie EB-PVD, jak i modyfikacji parametrów procesu przygotowania powierzchni podłoża elementów metalicznych. Zainteresowanie tym obszarem badań wyraziły wiodące firmy zajmujące się produkcją silników lotniczych oraz wytwarzaniem powłok TBC, tzw. OEM'y (z ang. *Original Equipment Manufacturer*), tj. Ceramic Coating Center Joint Venture firm SAFRAN i MTU, Honeywell, Pratt&Whitney USA i Kanada, IHI Japonia, Oerlikon USA, Turbine Surface Technologies TSTL USA oraz Praxair. Wyniki badań prowadzonych na produkcyjnym urządzeniu SMART COATER mogą stanowić istotny wkład w rozwój technologii EB-PVD oraz ułatwić implementację uzyskanych rozwiązań w warunkach przemysłowych. Praca ma charakter interdyscyplinarny, obejmując zarówno badania podstawowe, jak i przemysłowe oraz rozwojowe, z wyraźnym utylitarnym aspektem. Łączy analizę fundamentalnych mechanizmów determinujących proces EB-PVD z poszukiwaniem rozwiązań o potencjale aplikacyjnym, co czyni ją istotnym wkładem w rozwój tej technologii.

2. STUDIUM LITERATUROWE

2.1. Powłokowe bariery cieplne

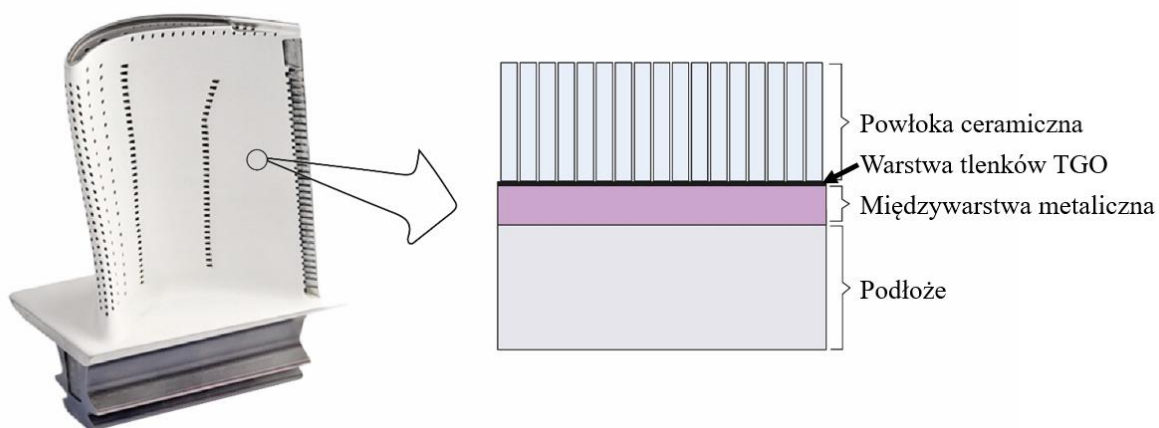
Powłokowe bariery cieplne stanowią kluczowy element ochrony komponentów pracujących w wysokiej temperaturze w silnikach lotniczych, zwłaszcza w turbinach wysokociśnieniowych. Ich główną funkcją jest ochrona powierzchni elementów części gorącej przed oddziaływaniem gazów spalinowych, co zapewnia warunki do modyfikacji konstrukcji silnika turbinowego, determinujące możliwość podwyższenia temperatury pracy silnika, w tym temperatury gazów na wlocie do turbiny [11]. Pierwsze zastosowania powłok ceramicznych w technice lotniczej wynikały z opracowania procesów natryskiwania płomieniowego, przy czym dobór technologii ich wytwarzania zależał od wymaganych właściwości cieplnych i eksploatacyjnych powłok. W latach 50. XX wieku wprowadzono technologię natryskiwania plazmowego w warunkach ciśnienia atmosferycznego APS, a w latach 80. osadzania powłok poprzez odparowanie materiału ceramicznego za pomocą wiązki elektronów w procesie EB-PVD [12]. Proces natryskiwania plazmowego APS stosuje się głównie do wytwarzania powłok na powierzchni elementów stacjonarnych, takich jak łopatki i komora spalania, natomiast metodę EB-PVD wykorzystuje się do osadzania powłok ceramicznych na powierzchni wirujących części krytycznych, takich jak łopatki turbiny wysokiego ciśnienia.

We wczesnych etapach rozwoju technologii powłok TBC, jako materiał ceramiczny stosowano tlenek aluminium (Al_2O_3) oraz tlenek cyrkonu (ZrO_2). Mimo, że tlenek aluminium charakteryzuje się doskonałą stabilnością chemiczną, jego wysoka przewodność cieplna ograniczała możliwość szerokiego zastosowania jako materiał na bariery cieplne. Natomiast tlenek cyrkonu, charakteryzujący się znacznie wyższym oporem cieplnym i skuteczniejszym ograniczeniem transferu energii cieplnej, podczas nagrzewania ulega przemianom fazowym, co prowadzi do pękania i degradacji powłok. W latach 70. XX wieku opracowano innowacyjne rozwiązania materiałowe, które umożliwiły powszechne stosowanie powłok TBC w technice lotniczej. Jednym z kluczowych osiągnięć było opracowanie warstw pośrednich na osnowie stopu NiCrAlY (stopu niklu z dodatkiem chromu, aluminium i itru), pełniących funkcję barier antydyfuzyjnych [13]. Warstwy te zabezpieczały podłoże metaliczne przed utlenianiem i korozją, a także determinowały lepszą adhezję powłok ceramicznych do elementów metalicznych. Równocześnie zaczęto stosować jako podstawowy materiał na powłokę ceramiczną systemu TBC, tlenek cyrkonu stabilizowany tlenkiem itru YSZ (z ang. *Yttria-Stabilized Zirconia*) charakteryzujący się niską przewodnością cieplną oraz podwyższoną

stabilnością fazową, co zwiększyło niezawodność eksploatacyjną elementów pokrytych tym materiałem w warunkach oddziaływania wysokiej temperatury.

Od początku lat 80. XX wieku technologia EB-PVD podlegała systematycznym modyfikacjom, a od 1989 roku stała się standardem w produkcji powłokowych barier cieplnych na łopatkach turbin w przemyśle lotniczym [14]. Jej kluczową zaletą jest nie tylko możliwość wytworzenia ziarn o strukturze kolumnowej, skutecznie redukującej naprężenia cieplne, ale także wysoka precyzja w kontrolowaniu grubości i składu chemicznego powłoki ceramicznej, co umożliwia dostosowanie właściwości powłok do specyficznych warunków eksploatacyjnych. W kolejnych latach rozwój technologii powłokowych barier cieplnych koncentrował się na dalszym zwiększaniu ich trwałości oraz odporności na oddziaływanie ekstremalnych warunków pracy [15].

Powłokowe bariery cieplne stosowane w przemyśle lotniczym charakteryzują się wielowarstwową budową (rys. 2.1) [16]. Typowa struktura TBC obejmuje międzywarstwę metaliczną (z ang. *bond coat*), która może być wieloskładnikowym stopem NiCoCrAlY lub warstwą aluminidkową, osadzoną bezpośrednio na podłożu części lotniczej. Na jej powierzchni osadzana jest powłoka ceramiczna (z ang. *ceramic top coat*) pełniącą funkcję izolacyjną, chroniąc komponenty przed oddziaływaniem strumienia gorących gazów spalinowych, natomiast międzywarstwa odpowiada za adhezję powłoki ceramicznej oraz zabezpiecza metaliczne podłoże przed utlenianiem i korozją [17]. Ze względu na kolumnową budowę ziarnową powłoki ceramicznej, tlen obecny w gazach spalinowych penetruje jej strukturę poprzez szczeliny między kolumnami i reaguje z aluminium zawartym w metalicznej międzywarstwie bond coat, prowadząc do powstania cienkiej warstwy tlenków wzrastających cieplnie TGO (ang. *Thermally Grown Oxides*). Warstwa tlenków TGO skutecznie ogranicza degradację warstwy bond coat, zabezpieczając ją przed wysokotemperaturowym utlenianiem i korozją, jednak stopniowe zwiększanie jej grubości (wraz z czasem eksploatacji TBC), generuje naprężenia, które mogą inicjować pękanie i prowadzić do delaminacji powłoki ceramicznej [18].



Rys. 2.1. Łopatką turbiny z powłokową barierą cieplną TBC

Rozwój technologii wytwarzania powłokowych barier cieplnych oraz optymalizacja ich budowy, składu i struktury znacząco przyczyniły się do zwiększenia trwałości i wydajności łopatek turbin pracujących w wysokiej temperaturze, co przełożyło się na poprawę bezpieczeństwa pracy oraz efektywność eksploatacyjną silników lotniczych [19]. Powłoki TBC umożliwiają zredukować temperaturę materiału podłoża komponentów silników lotniczych narażonych na ciągłe oddziaływanie strumienia gorących gazów utleniających oraz zwiększają ich odporność na utlenianie, erozję i pełzanie [20]. Jednocześnie, aby zapewnić stabilność powłoki TBC w warunkach eksploatacyjnych, konieczna była optymalizacja struktury wielowarstwowej systemu TBC, uwzględniająca różnice we współczynnikach rozszerzalności cieplnej pomiędzy metalicznym materiałem podłoża a powłoką ceramiczną (tabela 2.1) [21].

Tabela 2.1. Właściwości fizyczne materiałów stosowanych w procesie wytwarzania powłokowych barier cieplnych TBC [22]

Właściwość fizyczna	ZrO ₂	Al ₂ O ₃	NiAl	NiCrAlY	NiCoCrAlY
Temperatura topnienia T_{top} , °C	2700	2050	1638	1350	1400
Moduł Younga E, GPa	139	340	103	208	271
Współczynnik Poissona ν	0,26	0,23	0,27	0,27	0,27
Współczynnik rozszerzalności cieplnej α , $\frac{1}{K}$	$10,8 \cdot 10^{-6}$	$8,1 \cdot 10^{-6}$	$14,6 \cdot 10^{-6}$	$12,7 \cdot 10^{-6}$	$21,5 \cdot 10^{-6}$
Gęstość ρ , $\frac{kg}{m^3}$	5900	3780	5800	8210	10480
Współczynnik przewodnictwa cieplnego λ , $\frac{W}{m \cdot K}$	2,2	24	5,3	95	106
Ciepło właściwe c_p , $\frac{J}{kg \cdot K}$	460,6	1080	593	468	665

Międzywarstwa metaliczna „bond coat”

Przed zastosowaniem kompletnych systemów powłokowych barier cieplnych TBC w technice lotniczej powierzchnię łopatek turbin zabezpieczano przed oddziaływaniem degradującego środowiska utleniającego i korozyjnego poprzez stosowanie warstw dyfuzyjnych, takich jak jednofazowe β -NiAl, modyfikowane platyną β -NiAl lub dwufazowe typu γ + β MCrAlX (gdzie M oznacza Ni lub Co, a X oznacza Y, Hf, Si lub inne dodatki, takie jak Re). Wybór odpowiedniego rodzaju warstwy dla danej aplikacji lotniczej zależy od konstrukcja silnika, charakterystyki elementu poddawanego modyfikacji oraz przede wszystkim efektywności i kosztu procesu jej wytwarzania [23].

Międzywarstwę typu MCrAlX (o grubości ok. 100–150 μm) zawierającą (w % mas.) 15–25% Cr, 10–15% Al oraz 0,2–0,5% Y składającą się głównie z fazy γ -Ni oraz β -NiAl [24] wytwarza się w procesie natryskiwania plazmowego w warunkach ciśnienia atmosferycznego APS, natryskiwania plazmowego w warunkach obniżonego ciśnienia LPPS (ang. *Low Pressure Plasma Spraying*) czy natryskiwania naddźwiękowego płomieniowego HVOF (ang. *High Velocity Oxygene Fuel*) [25]. Metody natryskiwania cieplnego, mimo że są około 2–4 razy droższe od dyfuzyjnych technik wytwarzania warstw, zapewniają znacznie lepszą kontrolę składu powłoki. Dzięki precyzyjnemu doborowi proszku możliwe jest nanoszenie międzywarstw o różnym składzie chemicznym, co gwarantuje większą elastyczność w ich projektowaniu oraz optymalizowaniu pod kątem wymagań aplikacyjnych.

Dyfuzyjne warstwy aluminidkowe β -NiAl zawierające ok. 20–30% Al % mas. są wytwarzane w procesie aluminowania, polegającym na osadzaniu aluminium na podłożu z nadstopu niklu i jego dalszej dyfuzji. W czasie procesu, realizowanego w temperaturze 900–1100°C dochodzi do lokalnego podwyższenia stężenia aluminium, co prowadzi do przemiany fazowej i powstania fazy międzymetalicznej NiAl o uporządkowanej strukturze B2 [26]. Do najczęściej stosowanych metod wytwarzania dyfuzyjnych warstw aluminidkowych należą: metoda kontaktowo-gazowa (ang. *Pack Cementation*), metoda bezkontaktowo-gazowa (ang. *Above The Pack*) oraz proces chemicznego osadzania z fazy gazowej CVD (ang. *Chemical Vapour Deposition*) [27]. W procesach tych modyfikacji ulega warstwa wierzchnia nadstopu na głębokości około 40–60 μm . W przypadku warstw typu β -NiAl modyfikowanych platyną cykl dyfuzyjny poprzedza galwaniczne osadzenie cienkiej warstwy platyny na powierzchni stopu [28].

W ostatnich latach prowadzono intensywne badania mające na celu ocenę wpływu różnych pierwiastków, takich jak Pt, Pd, Zr, Hf, Y czy Si na właściwości międzywarstw aluminiokowych, dążąc do poprawy ich odporności na wysokotemperaturowe utlenianie, korozję gazową oraz zwiększenia stabilności termodynamicznej [29]. Stwierdzono, że dodatek Zr, Hf lub Y korzystnie wpływa na trwałość warstw na osnowie fazy β -NiAl [30]. Cyrkon, hafn i itr, należące do grupy pierwiastków reaktywnych, charakteryzują się wysokim powinowactwem do tlenu i podczas utleniania wysokotemperaturowego tworzą tlenki o wyższej stabilności termodynamicznej niż tlenki powstające na niezmodyfikowanym podłożu. Ich obecność zwiększa przyczepność tlenków Al_2O_3 i Cr_2O_3 do powierzchni utlenianego stopu oraz poprawia stabilność cieplną fazy β -NiAl. Na powierzchni modyfikowanej warstwy aluminiokowej tworzą się tlenki HfO_2 i ZrO_2 , które poprawiają adhezję warstwy tlenku α - Al_2O_3 do podłoża ziaren fazy β -NiAl [31]. Ponadto Hf, Zr i Y wykazują zdolność do segregacji na granicach ziaren polikrystalicznego tlenku α - Al_2O_3 , co spowalnia dyfuzję atomów tlenu wzdłuż granic, ograniczając kinetykę wzrostu warstwy tlenków TGO [32]. Dodatek cyrkonu dodatkowo zmniejsza podatność na pękanie tlenku α - Al_2O_3 , ponieważ segregując na granicach ziaren, umacnia je, zwiększając odporność na pełzanie oraz granicę plastyczności kryształów fazy β -NiAl [33]. Wykazano również, że obecność Hf oraz Zr redukuje skłonność do przemiany martenzytycznej, prowadzącej do odkształcania warstwy aluminiokowej, skutkującego nieregularnymi zmianami jej kształtu i topografii powierzchni (z ang. *rumpling*).

Zastosowanie międzywarstwy aluminiokowej typu β -NiAl modyfikowanej platyną zwiększa trwałość powłokowej bariery cieplnej TBC [34], poprawiającej jej odporność na delaminację [35]. Stwierdzono, że Pt działa jak inhibitor odrdzeniowej dyfuzji atomów siarki do powierzchni oraz ich segregacji, a także ogranicza wzrost kruchych faz typu spinelowego [36]. Jednak obecność Pt nie wpływa bezpośrednio na wzrost właściwości adhezyjnych tlenków TGO do międzywarstwy aluminiokowej. Obecność Zr oraz Ti powoduje dwukrotne zwiększenie przyczepności warstwy Al_2O_3 do czystego Ni, natomiast dodatek Hf trzykrotnie zwiększa adhezję tlenku do międzywarstwy.

Kluczowym czynnikiem wpływającym na trwałość systemu TBC jest również obróbka mechaniczna powierzchni międzywarstwy (jej stan) przed osadzeniem powłoki ceramicznej. Odpowiednio dobrane parametry obróbki powierzchniowej mogą znacząco poprawić trwałość powłoki ceramicznej, podczas gdy niewłaściwe przygotowanie powierzchni przed procesem może prowadzić do jej przedwczesnej degradacji. Najnowsze badania wykazały,

że modyfikacja chropowatości powierzchni poprzez zastosowanie lasera impulsowego do tworzenia mikroperforowanej tekstury na powierzchni międzywarstwy prowadzi do zwiększenia trwałości powłokowej bariery cieplnej [37].

Badania przedstawione w pracy [38] wykazały, że chropowatość międzywarstwy znacząco wpływa na mikrostrukturę oraz chropowatość powłoki ceramicznej wytworzonej w procesie EB-PVD. Stwierdzono, że redukcja chropowatości powierzchni międzywarstwy w wyniku zastosowania obróbki mechanicznej skutkuje mniejszym rozwinięciem powierzchni oraz obniżeniem chropowatości powłoki ceramicznej z 7YSZ osadzonej metodą EB-PVD. Dodatkowo wykazano, że morfologia międzywarstwy odgrywa kluczową rolę w kształtowaniu adhezji powłoki ceramicznej, co ma istotne znaczenie dla trwałości powłok TBC eksploatowanych w warunkach zmiennych obciążeń cieplnych [39].

Międzywarstwy wytworzone z wieloskładnikowego stopu MCrAlY charakteryzują się dobrą odpornością na korozję siarkowo-tlenową (z ang. *hot corrosion*), co wynika z obecności itru, który skutecznie wiąże siarkę dyfundującą z podłoża. Jednak ich odporność na wysokotemperaturowe utlenianie jest niższa w porównaniu do międzywarstw aluminidkowych [40]. Natomiast międzywarstwy aluminidkowe wytwarzane w niskoaktywnym procesie CVD charakteryzują się zwiększoną żaroodpornością i stabilnością cieplną w porównaniu do warstw wytwarzanych innymi metodami, co jest związane z ich mikrostrukturą. Osnowę międzywarstwy aluminidkowej stanowią ziarna fazy międzymetalicznej β -NiAl [41]. Optymalne połączenie odporności na utlenianie oraz korozję siarkowo-tlenową można uzyskać poprzez zastosowanie hybrydowego rozwiązania obejmującego natryskiwanie plazmowe międzywarstwy MCrAlY, a następnie jej dyfuzyjne aluminiowanie [22]. Badania przedstawione w pracach [42, 43] wykazały, że dodatkowa realizacja procesu aluminiowania wzbogaca powierzchnię międzywarstwy typu MCrAlY w aluminium, co sprzyja tworzeniu stabilnej warstwy Al_2O_3 ograniczające dalsze utlenianie materiału bazowego. W efekcie powstaje powłoka o wyższej odporności na utlenianie w porównaniu do standardowej warstwy typu MCrAlY. Dodatkowo proces dyfuzji przyczynia się do eliminacji nieciągłości oraz porów powstających podczas natryskiwania plazmowego, co prowadzi do poprawy właściwości mechanicznych i zwiększenia odporności międzywarstwy na degradację w wysokiej temperaturze.

Obecnie, w wielu ośrodkach badawczych prowadzone są intensywne prace nad oceną możliwości zastosowania w technice lotniczej stopów o wysokiej entropii HEA

(z ang. *High Entropy Alloys*) jako materiału na międzywarstwę metaliczną w powłokowych barierach cieplnych [44]. Kluczowym czynnikiem determinującym zainteresowanie tymi stopami jest ich zdolność do obniżenia współczynnika dyfuzji na granicy powłoka ceramiczna – podłoże metaliczne, co wynika z wysokiego stopnia nieuporządkowania struktury oraz ich złożonego składu chemicznego. Ze względu na wysoką stabilność termodynamiczną stopów HEA wynikającą z wysokiej entropii konfiguracyjnej sprzyjającej tworzeniu stabilnych, jednofazowych roztworów stałych zamiast wielofazowej mikrostruktury, stopy te mogą skutecznie ograniczać procesy dyfuzji, pełniąc rolę bariery dyfuzyjnej, co w konsekwencji minimalizuje degradację powłok podczas ich pracy w wysokiej temperaturze. Badania nad tymi materiałami koncentrują się na poprawie stabilności fazowej, odporności na wysokotemperaturowe utlenianie i korozję oraz zachowaniu odporności na pełzanie, zmęczenie cieplne oraz pękanie w warunkach długotrwałej eksploatacji w wysokiej temperaturze, co ma kluczowe znaczenie dla zastosowań na elementy turbin w silnikach lotniczych [45]. Stopy o wysokiej entropii składają się z pięciu lub więcej pierwiastków, w zbliżonych, lecz nie zawsze równomolowych proporcjach, zazwyczaj w zakresie od 5% do 35% atomowych (at.%) każdego składnika stopowego [46]. Dzięki wysokiej entropii konfiguracyjnej ($\geq 1,5 R$, gdzie R to stała gazowa), stabilizowane są fazy roztworu stałego, co ogranicza możliwość wydzielania (czy przemian) nowych faz i zwiększa odporność stopu na utlenianie w wysokiej temperaturze. Ponadto istotne efekty, takie jak naprężenia w sieci krystalicznej wynikające z różnic w wielkości i właściwościach atomów pierwiastków wchodzących w skład stopu, obniżona dyfuzja oraz efekt oddziaływania pierwiastków, przyczyniają się do poprawy właściwości międzywarstwy. W rezultacie zwiększa się przyczepność powłoki, wytrzymałość mechaniczna, odporność na pękanie, korozję, utlenianie oraz pełzanie w wysokiej temperaturze.

W powłokowej barierze cieplnej metaliczna międzywarstwa nie tylko odpowiada za poprawę przyczepności powłoki ceramicznej do podłoża, ale również zapewnia ochronę przed jej utlenianiem i korozją [41]. Ponadto jej skład chemiczny oraz mikrostruktura determinują trwałość kompletnego systemu powłokowej bariery cieplnej TBC, wpływając na procesy utleniania oraz kształtowanie się struktury i morfologii warstwy tlenków TGO [40].

Warstwa tlenków wzrastających cieplnie TGO

Warstwa tlenków wzrastających cieplnie TGO tworzy się na powierzchni metalicznej międzywarstwy w temperaturze 1000-1100°C w warunkach ograniczonej obecności tlenu, wynikającej z niskiego ciśnienia parcjalnego tego gazu [47]. Występujące w ceramicznej

powłoce nieciągłości, takie jak porowatość i mikropęknięcia, ułatwiają dyfuzję tlenu z gazu spalinowego, który przenika do powierzchni podłoża z międzywarstwą reagując z aluminium wchodzącym w skład międzywarstwy, powodując powstanie warstwy tlenków, głównie fazy $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Warstwa ta pełni funkcję bariery ochronnej ograniczającej dalsze procesy utleniania powłokowej bariery cieplnej [48]. W celu poprawy przyczepności powłoki ceramicznej do międzywarstwy, na jej podłożu wstępnie wytwarza się ciekłą warstwę TGO o grubości ok. 2–3 μm poprzez wyżarzanie w kontrolowanych warunkach obniżonej zawartości tlenu. Tak utworzona warstwa stanowi podstawę dla dalszego wzrostu TGO podczas eksploatacji powłoki TBC, determinując trwałość powłokowej bariery cieplnej [49].

Wzrost warstwy tlenków TGO jest złożonym procesem, w którym kluczową rolę odgrywają zarówno reakcje chemiczne, jak i naprężenia wewnętrzne. W procesie tworzenia się warstwy TGO można wyróżnić utlenianie wewnętrzne, zachodzące wewnątrz warstwy tlenków (w obszarze granic ziarn), oraz utlenianie zewnętrzne, związane z reakcjami na jej powierzchni. Podczas utleniania wewnętrznego aniony tlenu dyfundują przez powłokę ceramiczną i reagują z kationami aluminium z międzywarstwy. Reakcje te zachodzą głównie wzdłuż granic ziaren, (wewnątrz warstwy TGO), które stanowią uprzywilejowane ścieżki dyfuzji. Następnie kationy aluminium migrują ku powierzchni warstwy TGO i reagują z anionami tlenu na granicy rozdziału międzywarstwy z powłoką ceramiczną, co prowadzi do dalszego narastania warstwy tlenkowej. Utlenianie wewnętrzne powoduje zwiększenie objętości warstwy TGO, natomiast utlenianie na granicach prowadzi do jej ekspansji w płaszczyźnie równoległej do podłoża. Obydwa procesy są ograniczane przez powłokę ceramiczną oraz metaliczną międzywarstwę, które utrudniają swobodne odkształcanie TGO, co prowadzi do powstawania naprężeń wewnętrznych w powłoce TBC i może inicjować jej degradację w czasie eksploatacji w warunkach wysokiej temperatury [50].

Wzrost grubości warstwy tlenków TGO jest procesem powolnym, którego szybkość zależy od temperatury i czasu oddziaływania środowiska utleniającego [51]. Jednak w trakcie procesu utleniania, aluminium reaguje z tlenem, co prowadzi do jego stopniowego zużycia, co sprzyja tworzeniu niepożądanych faz typu spinelowego oraz innych tlenków o ograniczonej stabilności cieplnej i większej kruchości, co negatywnie wpływa na trwałość powłoki TBC [52]. Dodatkowo podczas eksploatacji powłoki TBC w temperaturze 1000–1200 °C na granicy między powłoką ceramiczną, a warstwą tlenków TGO generowane są naprężenia cieplne wynikające z różnicy wartości współczynników rozszerzalności cieplnej materiałów tworzących poszczególne warstwy powłokowej bariery cieplnej [53]. Niższa wartość

współczynnika rozszerzalności cieplnej warstwy tlenków TGO w porównaniu do wartości współczynników innych materiałów tworzących TBC prowadzi do powstania niekorzystnych naprężeń negatywnie wpływających na integralność strukturalną systemu TBC, sprzyjając jego degradacji [50].

Wykazano, że grubość warstwy tlenków TGO zmieniająca się zarówno podczas obróbki cieplnej przed procesem osadzania ceramicznej powłoki, jak i również w czasie jej eksploatacji, determinuje trwałość powłokowej bariery cieplnej. Dlatego konieczna jest modyfikacja składu chemicznego i morfologii składników fazowych mikrostruktury międzywarstwy w celu kontrolowania wzrostu warstwy TGO i ograniczenia jej degradacyjnego wpływu na system TBC [54]. Dodatek itru, cyrkonu, hafnu, ceru i krzemu, redukuje kinetykę wzrostu warstwy tlenków poprzez hamowanie odrzeniowej dyfuzji aluminium w kierunku powierzchni zewnętrznej międzywarstwy [55]. Dodatkowo, ich obecność poprawia przyczepność warstwy tlenków TGO do międzywarstwy poprzez wiązanie siarki dyfundującej z podłoża metalicznego lub pochodzącej z atmosfery spalania paliwa [56]. Nadmierny przyrost warstwy tlenków TGO prowadzi do wzrostu naprężeń wewnętrznych obniżających adhezję pomiędzy powłoką ceramiczną, a metaliczną międzywarstwą [57]. Po przekroczeniu grubości TGO ok. 8–10 μm dochodzi do delaminacji powłokowej bariery cieplnej [47]. W konsekwencji warstwa TGO jest krytycznym elementem wpływającym na trwałość powłokowej bariery cieplnej TBC, a jej nadmierny wzrost stanowi jeden z głównych mechanizmów degradacji ograniczających żywotność powłoki, szczególnie w warunkach eksploatacji silników lotniczych [58].

Wykazano, że w systemie powłokowej bariery cieplnej warstwa tlenków TGO pełni kluczową funkcję ograniczającą procesy dyfuzyjne degradacyjnie wpływające na podłoże metaliczne elementu eksploatowanego w warunkach silnie utleniającego środowiska korozyjnego. Powstająca warstwa tlenków, zwłaszcza faza $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, skutecznie hamuje dyfuzję tlenu, spowalniając degradację międzywarstwy i determinuje przyczepność powłoki ceramicznej do podłoża międzywarstwy [50].

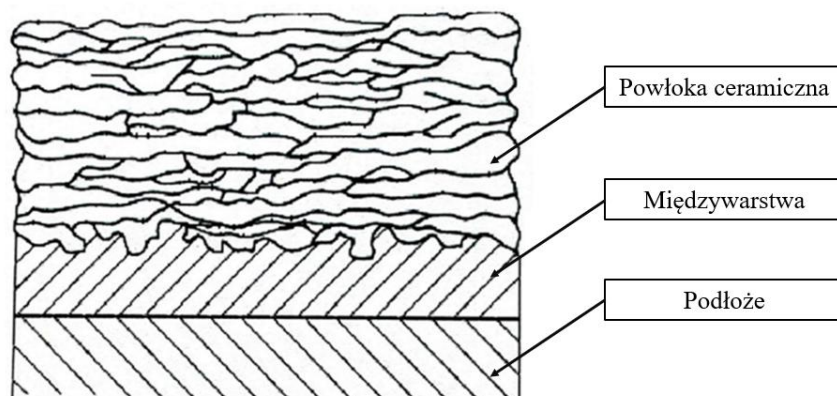
Powłoka ceramiczna

Powłoka ceramiczna w barierze cieplnej TBC pełni funkcję izolacji cieplnej, zabezpieczając podłoże przed działaniem gorących gazów spalinowych [59]. Wytwarzana jest przy zastosowaniu procesu natryskiwania plazmowego, procesu fizycznego osadzania z fazy gazowej z odparowaniem za pomocą palnika plazmowego PS-PVD (ang. *Plasma Spraying - Physical Vapour Deposition*) lub procesu fizycznego osadzania z fazy gazowej

z odparowaniem za pomocą wiązki elektronów EB-PVD (ang. *Electron Beam - Physical Vapour Deposition*) [60]. Zastosowana metoda osadzania powłoki wpływa na mechanizm krystalizacji odparowanego materiału ceramicznego, kształtując jej mikrostrukturę i właściwości użytkowe decydujące o możliwości zastosowania elementów z osadzoną powłoką TBC w trudnych warunkach eksploatacyjnych.

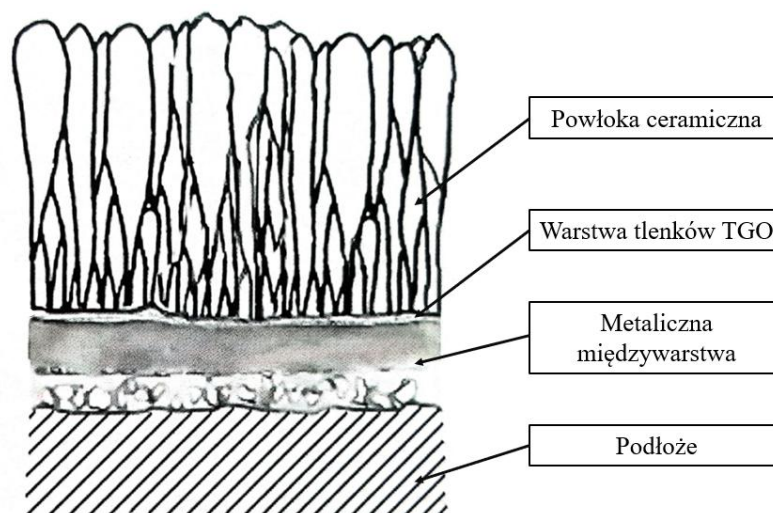
Powłoka ceramiczna wytworzona w procesie natryskiwania plazmowego charakteryzuje się budową lamelną (rys. 2.2). Osadzana jest na podłożu nagrzanym do temperatury ok. 300°C w wyniku energii cieplnej dostarczanej z palnika plazmowego. Energia ta umożliwia podgrzanie cząstek materiału ceramicznego (proszku) i ich częściowe lub całkowite stopienie, które następnie przemieszczają się z wysoką energią kinetyczną, uzyskaną w wyniku oddziaływania cząstek plazmy w kierunku powierzchni podłoża. Po zderzeniu z podłożem cząstki proszku w stanie półciekłym krzepną, stopniowo tworząc powłokę o strukturze lamelarniej. Proces ten zachodzi poprzez sekwencyjne osadzanie się kolejnych cząstek, które pod wpływem siły uderzenia oraz oddziaływania powierzchni układają się warstwa po warstwie. W efekcie powstaje charakterystyczna mikrostruktura powłoki złożona z cienkich, wzajemnie nachodzących na siebie warstw materiału ceramicznego, które determinują właściwości mechaniczne i cieplne powłoki. Wzajemne łączenie się cząstek materiału ceramicznego pod wpływem sił mechanicznych sprzyja dobrej adhezji powłoki do podłoża. Dodatkowo, obecność licznych porów ułożonych równolegle do podłoża istotnie obniża współczynnik przewodnictwa cieplnego, co podwyższa właściwości izolacyjne powłoki i zabezpiecza materiał podłoża przed nadmiernym nagrzewaniem. Wykazano również, że duża porowatość powłok natryskiwanych cieplnie wpływa na ich przyczepność do metalicznego podłoża, sprzyjając jednocześnie przedwczesnemu ich pękaniu i delaminacji w czasie eksploatacji [61]. Badania [62] potwierdziły, że powłokowe bariery cieplne z YSZ charakteryzujące się porowatością w zakresie od 5 do 15% wykazują podwyższoną odporność na działanie temperatury. Połączenia między warstwami w strukturze lamelarniej powłoki stanowią pory i mikropęknięcia, które zapewniają efektywne pochłanianie/absorbowanie naprężeń, dopóki ich poziom nie osiągnie wartości granicznej inicjującej lokalną propagację pęknięć degradujących powłokę. Ze względu na niską plastyczność, powłoka ceramiczna nie odkształca się w tym samym stopniu, co materiał podłoża, co czyni ją podatną na pęknięcie w warunkach intensywnych obciążeń mechanicznych. Różnice we właściwościach mechanicznych pomiędzy powłoką ceramiczną a podłożem prowadzą do koncentracji naprężeń na ich granicy, co może skutkować delaminacją powłoki. Z tego względu powłokowe bariery

cieplne wytwarzane w procesie natryskiwania plazmowego stosuje się głównie w stacjonarnych elementach gorących części silnika lotniczego, które nie są narażone na dynamiczne odkształcenia [63].



Rys. 2.2. Schemat powłokowej bariery cieplnej z powłoką ceramiczną o budowie lamelarniej [22]

Powłoki ceramiczne wytwarzane w procesach PS-PVD i EB-PVD charakteryzują się budową kolumnową (rys. 2.3), co zapewnia im wysoką odporność na naprężenia cieplne [64]. Kolumnowe ziarna o niskiej gęstości defektów i wewnętrznej porowatości, wzrastają prostopadłe do podłoża. Dzięki uporządkowanemu układowi kolumn powłoka ceramiczna skuteczniej kompensuje zmiany objętości materiału pod wpływem temperatury, co umożliwia jej lepsze dostosowanie do odkształceń podłoża w czasie eksploatacji w warunkach wysokiej temperatury. Powłoka ceramiczna uzyskana w procesie EB-PVD składa się z kolumnowych ziaren o długości od 100 do 200 μm oraz szerokości od 5 do 6 μm [65]. W początkowej fazie osadzania, w obszarze przypowierzchniowym międzywarstwy metalicznej, krystalizacja przebiega w warunkach ograniczonego dopływu pary osadzanego materiału ceramicznego, co sprzyja tworzeniu się zwartej warstwy ziaren. Wraz z postępującym wzrostem powłoki oraz wzrostem odległości od podłoża jej wierzchniej powierzchni, warunki osadzania ulegają zmianie – zwiększająca się dostępność pary materiału i rozwinięta powierzchnia podłoża sprzyjają selektywnemu wydłużaniu ziaren, w kierunku prostopadłym, co prowadzi do krystalizacji struktury o wyraźnie oddzielonych granicach ziaren w kształcie kolumn [66]. Wykazano, że w procesie EB-PVD możliwe jest wytworzenie powłoki o kolumnowej mikrostrukturze o wysokiej gęstości, pozbawionej charakterystycznych dla powłok uzyskanych w procesie PS-PVD pęknięć oraz o niższej porowatości, nieprzekraczającej kilkunastu procent [67]. Dzięki temu powłoki te cechują się wysoką odpornością na wysokotemperaturowe cykliczne utlenianie, jak i również większą odpornością na erozję.



Rys. 2.3. Schemat powłokowej bariery cieplnej wytworzonej w procesie EB-PVD, przekrój poprzeczny z ziarnami o budowie kolumnowej [22]

Adhezja powłoki ceramicznej do podłoża z warstwą tlenków TGO jest determinowana zarówno przez charakter wiązań chemicznych, jak i mechaniczne oddziaływania wynikające z topografii powierzchni międzywarstwy [68]. Rodzaj i energia wiązań na granicy fazowej między powłoką ceramiczną a warstwą TGO wpływają na stabilność tej granicy, a tym samym na trwałość systemu TBC. Dodatkowo, właściwości fizykochemiczne warstwy tlenków TGO (odpowiadające za jej stabilną i bezpieczną eksploatację), w tym jej zdolność do ograniczania dyfuzji tlenu oraz odporność na degradację w wysokiej temperaturze, odgrywają kluczową rolę w zachowaniu integralności bariery cieplnej TBC. Wykazano, że chropowatość powierzchni międzywarstwy ma istotny wpływ na rozkład naprężeń w powłoce ceramicznej. Nadmierna chropowatość prowadzi do lokalnej koncentracji naprężeń, co może inicjować mikropęknięcia i przyspieszać proces delaminacji powłoki. W celu zapewnienia odpowiedniej trwałości eksploatacyjnej oraz optymalnych właściwości izolacyjnych powłoki ceramicznej istotne jest uzyskanie kierunku wzrostu kolumnowych ziaren, prostopadłego do podłoża. Odpowiednio niska chropowatość powierzchni sprzyja jednorodnemu rozkładowi ziaren o kolumnowej morfologii w całej objętości powłoki, niezależnie od złożoności geometrii elementu. Jednocześnie obecność zarówno naprężeń ściskających, jak i rozciągających może zwiększać podatność powłoki ceramicznej do delaminacji. Dlatego też struktura geometryczna powierzchni międzywarstwy metalicznej, w tym jej topografia i stan naprężeń, ma bezpośredni wpływ na przyczepność powłoki ceramicznej do podłoża. Stopień rozwinięcia powierzchni oraz charakter naprężeń zależą od sposobu przygotowania powierzchni podłoża. Badania wykazały, że dla powierzchni polerowanej naprężenia wynoszą od 6 do 9 MPa, podczas gdy

dla powierzchni poddanej obróbce ścierniej na mokro - 24 MPa, a po obróbce strumieniowo-ścierniej - 36 MPa [69].

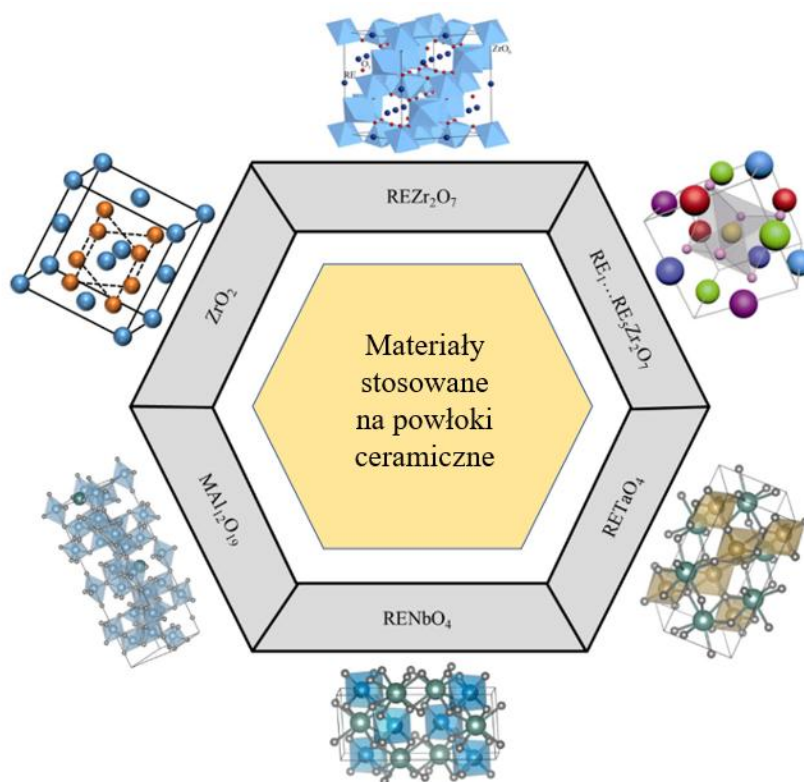
Oprócz stanu powierzchni istotny wpływ na poziom naprężeń oraz właściwości użytkowe powłok TBC ma dobór odpowiedniego materiału ceramicznego. Najczęściej stosowanym materiałem na powłoki TBC w technice lotniczej jest YSZ, tj. tlenek cyrkonu ZrO_2 stabilizowany tlenkiem itru Y_2O_3 (ok. 7-8% mas.) [70]. Powłoki z YSZ osadzone w procesie APS charakteryzują się przewodnością cieplną w zakresie od 0,8 do 1,1 W/(m·K), natomiast powłoki wytworzone w procesie EB-PVD, o grubości od 150 do 350 μm , wykazują przewodność cieplną na poziomie od 1,5 do 1,9 W/(m·K). Różnice te wynikają z mikrostruktury powłok, kształtowanej przez odmienne fizyczne mechanizmy osadzania. W procesie APS powstaje struktura lamelarną, natomiast w procesie EB-PVD tworzy się powłoka o budowie kolumnowej. Mikrostruktury obu rodzaju powłok różnią się poziomem porowatości, co determinuje ich właściwości użytkowe, w tym odporność na cykliczne naprężenia cieplne i mechaniczne oraz skuteczność w ograniczaniu transferu ciepła do międzywarstwy i podłoża elementu. Powłoka ceramiczna uzyskana w procesie natryskiwania plazmowego w warunkach ciśnienia atmosferycznego APS charakteryzuje się relatywnie wysoką porowatością, do 15%, która powstaje w wyniku ciągłego zderzania cząstek materiału ceramicznego z podłożem. Pory rozmieszczone równolegle do powierzchni powłoki pełnią funkcję bariery cieplnej, redukując przewodność cieplną powłoki TBC. Badania wykazały, że mikrostruktura powłoki, w tym układ granic ziarn oraz ich porowatość ma wpływ na jej przewodność cieplną. Stwierdzono również, że rozmiar cząstek proszku YSZ znacząco wpływa na odporność powłoki na pękanie, podobnie jak jej porowatość. Zastosowanie cząstek o średnicy poniżej 45 μm prowadzi do uzyskania powłoki o dwukrotnie mniejszej porowatości i jednocześnie dwukrotnie większej odporności na pękanie w porównaniu do powłok wytwarzanych z proszków o średnicy cząstek powyżej 70 μm [71]. Ponadto wykazano, że wielkość cząstek proszku ma istotny wpływ na chropowatość powierzchni granic w mikrostrukturze powłoki, co bezpośrednio oddziałuje na jej odporność na pękanie w warunkach zmęczenia cieplnego oraz erozji. Ustalono, że stosowanie proszków o mniejszych rozmiarach cząstek sprzyja tworzeniu bardziej jednorodnej mikrostruktury z regularnym rozkładem granic ziarn, co może ograniczać inicjację i propagację pęknięć. Natomiast powłoki wytworzone z gruboziarnistych proszków charakteryzują się większą chropowatością granic ziarn, co przyczynia się do ich wyższej odporności na zmęczenie cieplne i erozję w porównaniu do powłok osadzonych z drobniejszych proszków [72].

Powłoka YSZ wytworzona metodą EB-PVD, charakteryzująca się morfologią ziarn kolumnowych z wydłużonymi porami rozmieszczonymi wzdłuż ich granic, wykazuje niższą efektywność termoizolacyjną w porównaniu do powłoki osadzonej metodą APS. Wynika to z faktu, że intensywny przepływ ciepła w powłoce EB-PVD zachodzi wzdłuż tych porów, co zwiększa przewodność cieplną w kierunku prostopadłym do podłoża. W konsekwencji powłoki wytwarzane w procesie EB-PVD charakteryzują się wyższą przewodnością cieplną niż powłoki osadzone w procesie natryskiwania plazmowego [73]. Istotną zaletą powłok wytworzonych w procesie EB-PVD jest dużo niższa chropowatość jej powierzchni w porównaniu do powłok natrykiwanych plazmowo, co przekłada się na lepszą odporność na erozję oraz poprawę efektywności przepływu skompresowanego powietrza i spalin w turbinie, dzięki zmniejszeniu oporu aerodynamicznego [74]. Chropowatość powierzchni odgrywa również kluczową rolę w procesie cyklicznego utleniania w obecności stopionych związków *wapnio-magnezo-glino-krzemianowych* (ang. CMAS - Calcium-Magnesium-Alumino-Silicate), które w wysokiej temperaturze ulegają zeszkleniu, tworząc amorficzne fazy o cechach szkieł [75]. CMAS powoduje odparowanie tlenku Y_2O_3 i zwiększa kinetykę przemiany tlenku ZrO_2 ze stabilnej fazy T' do metastabilnej fazy T lub do fazy M. Zwilżalność oraz dynamika rozprzestrzeniania się CMAS na powierzchni powłok zależą od ich składu chemicznego oraz chropowatości powierzchni [76]. Obecność wydłużonych porów i mikroszczelin w strukturze kolumnowej powłoki ceramicznej sprzyja penetracji stopionego CMAS, ułatwiając jego wnikanie w głąb powłoki [77]. Badania wykazały jednak, że ograniczenie porowatości pozwala zmniejszyć zwilżalność oraz rzeczywisty obszar kontaktu między powłoką a CMAS, co prowadzi do opóźnionego formowania amorficznych faz o cechach szkieł (CMAS) i może spowolnić proces degradacji powłoki [78].

2.2. Ogólna charakterystyka materiałów ceramicznych stosowanych w procesach wytwarzania powłokowych barier cieplnych TBC

Dobór materiałów do zastosowania w procesach wytwarzania powłokowych barier cieplnych TBC wymaga spełnienia szeregu rygorystycznych kryteriów technologicznych. Materiały te powinny charakteryzować się niską przewodnością cieplną, wysoką temperaturą topnienia oraz odpornością na degradację w warunkach wysokiej temperatury, obejmującą procesy spiekania i zmęczenia cieplnego. Istotne jest również, aby zapewniały stabilność składników fazowych powłoki ceramicznej oraz odpowiednią zgodność współczynnika rozszerzalności cieplnej z innymi elementami systemu powłokowej bariery cieplnej TBC,

co minimalizuje ryzyko pęknięcia i delaminacji [79]. Odporność na korozję i erozję stanowi kluczowy czynnik decydujący o trwałości materiałów stosowanych na TBC. Oprócz szeroko stosowanego w technice lotniczej tlenku cyrkonu stabilizowanego tlenkiem itru (YSZ), prowadzone są badania nad nowymi materiałami ceramicznymi, w tym nad tlenkami cyrkonu, tantalu i niobu domieszkowanymi jonami pierwiastków ziem rzadkich (rys. 2.4). Te innowacyjne związki zapewniają poprawę zarówno właściwości mechanicznych, jak i parametrów cieplnych powłok TBC, co może stanowić w przyszłości podstawę dla zastosowania ich w nowoczesnych, bardziej wydajnych systemach barier cieplnych TBC [80].



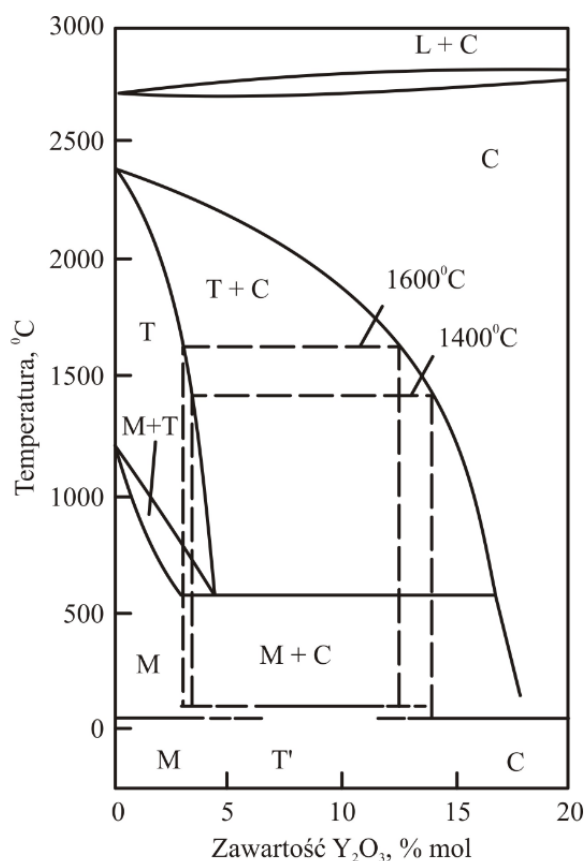
Rys. 2.4. Struktury krystaliczne konwencjonalnej cyrkonii, cyrkonianów metali ziem rzadkich oraz materiałów ceramicznych mogących znaleźć w przyszłości zastosowanie w powłokowych barierach cieplnych [81]

Tlenek cyrkonu

Wyjątkowe właściwości ZrO_2 , tj. wysoka temperatura topnienia (ok. $2700\text{ }^\circ\text{C}$), niska przewodność cieplna (w zakresie $2,0\text{--}2,4\text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$) oraz współczynnik rozszerzalności cieplnej (CTE) wynoszący ok. $10,8\times 10^{-6}\text{ K}^{-1}$ decydują o jego szerokim zastosowaniu w technice lotniczej na powłoki ceramiczne w powłokowych barier cieplnych TBC [82]. Tlenek ZrO_2 wykazuje odmiany alotropowe, których stabilność zależy od temperatury (rys. 2.5) [83]. W temperaturze 1170°C tlenek cyrkonu o strukturze jednoskośnej M ulega przemianie w ZrO_2

o strukturze tetragonalnej $M \leftrightarrow T$, a powyżej 2370 °C w fazę o strukturze regularnej $T \leftrightarrow C$ [84]. Przemiana $M \leftrightarrow T$ prowadzi do zmniejszenia objętości, natomiast przemiana odwrotna ($T \rightarrow M$) powoduje wzrost objętości o ok. 3 - 4%. Zmiany objętości generują naprężenia wewnętrzne, które mogą inicjować pękanie materiału ceramicznego. Aby zapobiec degradacji powłoki wynikającej z niekontrolowanych przemian fazowych, ZrO_2 stabilizuje się poprzez dodanie kationów o różnej wielkości lub wartościowości, co prowadzi do zmiany parametrów sieci krystalicznej (stałej sieciowej) lub wprowadzenia wakancji tlenowych. Typowymi związkami stabilizującymi tlenek cyrkonu są Y_2O_3 , CaO , MgO i CeO_2 [85]. Ich zastosowanie pozwala na uzyskanie metastabilnej odmiany alotropowej - fazy T' , charakteryzującej się niższą przewodnością cieplną w porównaniu do fazy tetragonalnej T . Tlenek cyrkonu ZrO_2 stabilizowany tlenkiem itru Y_2O_3 (ok. 7-8% mas.) wykazuje wyjątkowo wysoką odporność na szoki cieplne [86], niską przewodność cieplną, wysoką odporność na pękanie oraz wysoką temperaturę topnienia [87]. Dzięki temu może być stosowany jako materiał na powłokę ceramiczną, zachowując dobrą stabilność fazową w warunkach długotrwałej eksploatacji w wysokiej temperaturze. Należy jednak wskazać, że podczas pracy, metastabilna faza T' może ulegać przemianie w fazę o strukturze jednoskośnej M lub regularnej C , co prowadzi do zwiększenia objętości, a w konsekwencji do powstawania pęknięć i degradacji powłoki ceramicznej [88]. Dodatkowo obecność niepożądanych pierwiastków na zbyt wysokim poziomie może przyspieszyć proces zmniejszania powierzchni swobodnej ziaren w powłoce podczas pracy w wysokiej temperaturze, co skutkuje obniżeniem odporności na odkształcenia i redukcją efektywności izolacji cieplnej [89].

Z uwagi na konieczność poszukiwania nowych rozwiązań materiałowych spełniających te wymagania, prowadzone są badania nad nowymi materiałami do zastosowania w procesach wytwarzania powłokowych barier cieplnych TBC, które wykazywałyby niższą przewodność cieplną, większą trwałość w warunkach pracy w wysokiej temperaturze (np. odporność na spiekanie) oraz lepszą stabilność fazową. Utrzymanie stabilnej fazy T' w szerokim zakresie temperatury, wymaga wprowadzenia do YSZ dodatków w postaci tlenków ziem rzadkich, takich jak Gd_2O_3 , Nb_2O_5 , Sm_2O_3 , Yb_2O_3 i Sc_2O_3 . Ich obecność prowadzi do zaburzeń w sieci krystalicznej wskutek niedoboru jonów tlenowych, co skutkuje tworzeniem wakancji, których obecność wpływa na efektywność rozpraszania fononów, co w rezultacie prowadzi do obniżenia przewodności cieplnej materiału [90].



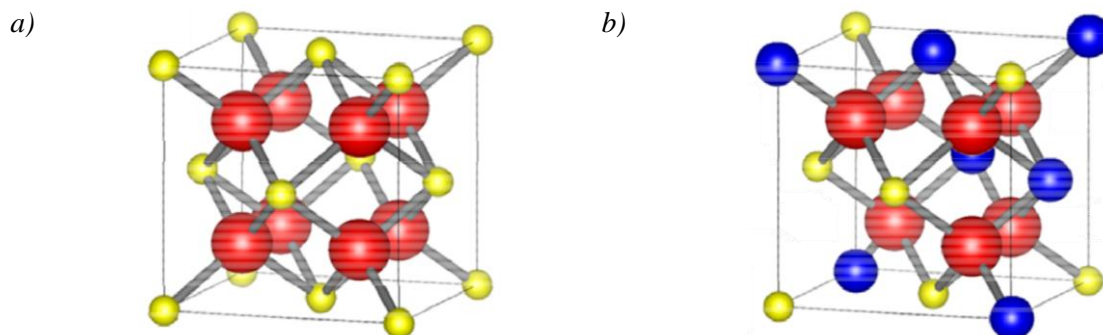
Rys. 2.5. Dwuskładnikowy układ równowagi fazowej ZrO_2 - Y_2O_3 [84]

Tlenki cyrkonu domieszkowane jonami pierwiastków ziem rzadkich

Tlenki cyrkonu domieszkowane jonami metali ziem rzadkich, tzw. cyrkoniany ($RE_2Zr_2O_7$) stanowią obiecującą generację materiałów do zastosowania jako podstawowy składnik powłok ceramicznych w powłokowych barierach cieplnych [91]. Ich właściwości wynikają z charakterystycznej budowy krystalicznej. Cyrkoniany mogą krystalizować w strukturze regularnej typu pirochloru lub fluorytu (rys. 2.6), różniące się stopniem uporządkowania oraz rozmieszczeniem wakancji tlenowych w sieci krystalicznej. Struktura typu pirochloru należy do grupy przestrzennej $Fd3m$ (227), natomiast struktura typu fluorytu do grupy przestrzennej $Fm3m$ (227) [92].

Niektóre cyrkoniany z dodatkiem metali ziem rzadkich, takie jak $Gd_2Zr_2O_7$, $Sm_2Zr_2O_7$ i $Nd_2Zr_2O_7$, ulegają przemianom struktury krystalicznej wraz ze wzrostem temperatury, podczas gdy np. $La_2Zr_2O_7$ krystalizujący w strukturze typu pirochloru zachowuje stabilność fazową do temperatury topnienia. Obecność wakancji tlenowych w obu strukturach – typu pirochloru oraz fluorytu, powoduje lokalne odkształcenia sieci krystalicznej, które zakłócają przepływ fononów, prowadząc do ich intensywnego rozpraszania. W rezultacie ograniczony

zostaje swobodny transport energii cieplnej, co skutecznie obniża przewodnictwo cieplne materiału. Dzięki temu powłoki ceramiczne wytworzone z $\text{RE}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ charakteryzują się wyjątkowo niskim przewodnictwem cieplnym [93].



Rys. 2.6. Tlenek cyrkonu domieszkowany jonami metali ziem rzadkich:
a) o strukturze fluorytu oraz b) pirochloru [81]

Analiza literatury [94] wskazuje, że przewodnictwo cieplne $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, $\text{Sm}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ i $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ w temperaturze 800 °C wynosi od 1,5 do 2 $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, co stanowi wartość znacząco niższą w porównaniu do przewodnictwa YSZ. W badaniach [95] opracowano $\text{Dy}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ o strukturze fluorytu, którego przewodnictwo cieplne w tej samej temperaturze (800 °C) wynosi 1,31 $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$. Ponadto ustalono, że powłoka z $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ wytworzona w procesie natryskiwania plazmowego APS charakteryzuje się przewodnictwem cieplnym na poziomie ok. 1,08 $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ [96]. Dodatkowo wykazano, że w przypadku powłoki wytworzonej z $\text{Sm}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ osadzonej również w procesie APS przewodnictwo cieplne wynosi od 0,36 do 0,46 $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ [97]. Znacząco niższe wartości przewodnictwa cieplnego tych materiałów w porównaniu do YSZ potwierdzają zasadność prowadzenia dalszych badań nad ich zastosowaniem oraz wskazują na ich wysoki potencjał jako podstawowego materiału do zastosowania w powłokowej barierze cieplnej.

Cyrkoniany metali ziem rzadkich o wysokiej entropii ($\text{RE}_1\ldots\text{RE}_5\text{Zr}_2\text{O}_7$) wyróżniają się złożoną budową sieci krystalicznej oraz wyjątkowo niskim przewodnictwem cieplnym. Jest to spowodowane obecnością atomów różniących się promieniem, które wprowadzają odkształcenia sieciowe, zakłócające regularne ułożenie atomów w strukturze krystalicznej. W konsekwencji efekt ten intensyfikuje rozpraszanie fononów ograniczając przepływ energii cieplnej, co prowadzi do obniżenia przewodnictwa cieplnego w porównaniu do konwencjonalnych tlenków cyrkonu stabilizowanych pierwiastkami ziem rzadkich. Badania [98] wykazały, że przewodnictwo cieplne $(\text{La}_{0,2}\text{Nd}_{0,2}\text{Sm}_{0,2}\text{Eu}_{0,2}\text{Gd}_{0,2})_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ wynosi zaledwie 1 $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, co czyni go materiałem o lepszych właściwościach termoizolacyjnych w porównaniu do tradycyjnych cyrkonianów. Pomimo znacznego obniżenia przewodnictwa

cieplnego, pełne zastosowanie cyrkonianów w technice lotniczej, zwłaszcza w powłokowych barierach cieplnych TBC wymaga realizacji dalszych badań. Kluczowym aspektem jest uzyskanie cyrkonianów, które poza niskim przewodnictwem cieplnym charakteryzować się będą również odpowiednim współczynnikiem rozszerzalności liniowej, zapewniającym lepsze dopasowanie właściwości cieplno-mechanicznych powłoki ceramicznej i międzywarstwy. Obecnie współczynnik rozszerzalności liniowej $\text{RE}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ jest wciąż zbyt niski, co może prowadzić do generowania niekorzystnych naprężeń i osłabienia trwałości powłoki (co wynika z niedopasowania właściwości obu materiałów). Dodatkowym wyzwaniem pozostaje poprawa właściwości mechanicznych tych materiałów, szczególnie ich odporności na pękanie oraz trwałości powłok wytwarzanych na ich osnowie. W porównaniu do klasycznego YSZ, powłoki ceramiczne z cyrkonianów wykazują wciąż niższą odporność na uszkodzenia mechaniczne oraz ograniczoną przyczepność do międzywarstwy, co stanowi istotną barierę dla ich praktycznego wdrożenia [75].

Tlenki tantalu domieszkowane jonami metali ziem rzadkich

Tlenki tantalu z domieszką jonów pierwiastków ziem rzadkich (RETaO_4) charakteryzują się niższą przewodnością cieplną w wysokiej temperaturze (od 1,38 do 1,94 $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ przy 800 °C) w porównaniu do klasycznego YSZ (około 2,4 $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ przy 800 °C) [99]. Najniższą wartość przewodnictwa cieplnego, wynoszącą 1,38 $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ przy 800 °C, uzyskano dla DyTaO_4 , natomiast dla NdTaO_4 osiągnięto wartość 1,41 $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ przy tej samej temperaturze. Istotnym jest, że przewodność cieplna tych materiałów maleje wraz ze wzrostem temperatury [100]. Dodatkowo tlenki tantalu wykazują wysoką stabilność fazową, zachowując integralność sieci krystalicznej do temperatury 1500 °C [101]. Przykładem mogą być badania [102], które potwierdziły stabilność fazową YTaO_4 nawet w temperaturze przekraczającej 1600°C. Ponadto, mniejsze odległości między atomami w strukturze skutkują wyższym modułem sprężystości oraz niższym współczynnikiem rozszerzalności liniowej. Wartość tego współczynnika dla RETaO_4 wynosi $3,0\text{--}8,0 \times 10^{-6}\cdot\text{K}^{-1}$ w zakresie temperatury 200–1200°C, co wskazuje na ich potencjalne zastosowanie w technologii powłokowych barier cieplnych.

Tlenki niobu z domieszką jonów metali ziem rzadkich

Tlenki niobu domieszkowane pierwiastkami ziem rzadkich to grupa materiałów ceramicznych o unikalnych właściwościach fizycznych i mechanicznych, które stanowią przedmiot intensywnych badań zarówno w instytutach badawczych, jak i w firmach lotniczych. Coraz więcej ośrodków naukowych analizuje możliwość zastosowania tych materiałów

w obszarze produkcji powłokowych barier cieplnych. Do tej grupy związków należą m.in. RE_3NbO_7 (krystalizujący w strukturze o typie sieci pirochloru) i RENbO_4 , (krystalizujący w sieci typu perowskitu) [103].

RE_3NbO_7 ($\text{RE} = \text{Dy}, \text{Y}, \text{Er}, \text{Yb}$), wyróżnia się niższą przewodnością cieplną niż YSZ i inne tlenki metali ziem rzadki, co czyni go obiecującym materiałem na ceramiczne powłoki w systemach TBC [104]. Przewodnictwo cieplne RE_3NbO_7 ($\text{RE} = \text{Dy}, \text{Y}, \text{Er}, \text{Yb}$) w temperaturze 1000 °C wynosi od 1,25 do 1,55 $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, co wynika z zaburzeń struktury krystalicznej spowodowanej obecnością wakancji sprzyjających rozpraszaniu fononów, ograniczając efektywny transfer ciepła. Współczynnik rozszerzalności cieplnej RE_3NbO_7 jest porównywalny z YSZ, przy czym jego wartość dla Dy_3NbO_7 w temperaturze wynosi ok. $11,0 \times 10^{-6}\cdot\text{K}^{-1}$. Odporność na pękanie powłok z RE_3NbO_7 jest niższa od powłok z klasycznego YSZ, ale jest porównywalna do powłok z tlenków cyrkonu domieszkowanych metalami ziem rzadkich [105].

Podobne właściwości wykazuje RENbO_4 ($\text{RE} = \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Er}, \text{Yb}$), który charakteryzuje się występowaniem w strukturze defektów sieci krystalicznej wpływających na fluktuacje przepływu energii cieplnej podczas nagrzewania [106]. Wartość współczynnika przewodnictwa cieplnego tego materiału w temperaturze 1000 °C wynosi 1,80–2,26 $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$. Współczynnik rozszerzalności liniowej RENbO_4 rośnie wraz ze wzrostem temperatury, a najwyższą wartość uzyskuje dla NdNbO_4 ($12,8 \times 10^{-6}\cdot\text{K}^{-1}$). Jednym z kluczowych czynników decydujących o wysokiej odporności YSZ na pękanie jest jego zdolność do odwracalnych odkształceń pod wpływem naprężeń mechanicznych, co umożliwia efektywne rozpraszanie energii i zwiększa wytrzymałość materiału (tzw. ferroelastyczność). RENbO_4 wykazuje podobne właściwości, jednak jego odporność na pękanie jest niższa od klasycznego YSZ, choć przewyższa większość innych, nowych materiałów ceramicznych o potencjale do zastosowania jako materiał na powłoki ceramiczne w powłokowych barierach cieplnych [107].

2.3. Proces fizycznego osadzania z fazy gazowej z odparowaniem za pomocą wiązki elektronów EB-PVD

Proces EB-PVD należy do próżniowych metod wytwarzania powłokowych barier cieplnych i jest szeroko stosowany w technice lotniczej do osadzania wysokiej jakości powłok. W tej metodzie generowana przez działło wysokoenergetyczna wiązka elektronów zapewnia szybkie i intensywne topienie i odparowywanie materiału wsadowego, zarówno metalicznego,

jak i ceramicznego (w zależności od aplikacji). Powstałe pary materiału przemieszczają się w kierunku powierzchni pokrywanych elementów, gdzie ulegają kondensacji, tworząc powłokę charakteryzującą się mikrostrukturą krystalizującą kierunkowo [108]. W porównaniu do innych metod, proces EB-PVD wyróżnia się wyższą szybkością osadzania oraz możliwością precyzyjnej kontroli parametrów procesu, co pozwala na modyfikację mikrostruktury wytworzonych powłok. Uzyskana powierzchnia powłoki charakteryzuje się niską chropowatością, a powłoki wytworzone w procesie EB-PVD wykazują znacznie lepszą adhezję do podłoża w porównaniu do powłok natryskiwanych cieplnie, co przekłada się na ich wyższą trwałość eksploatacyjną [109].

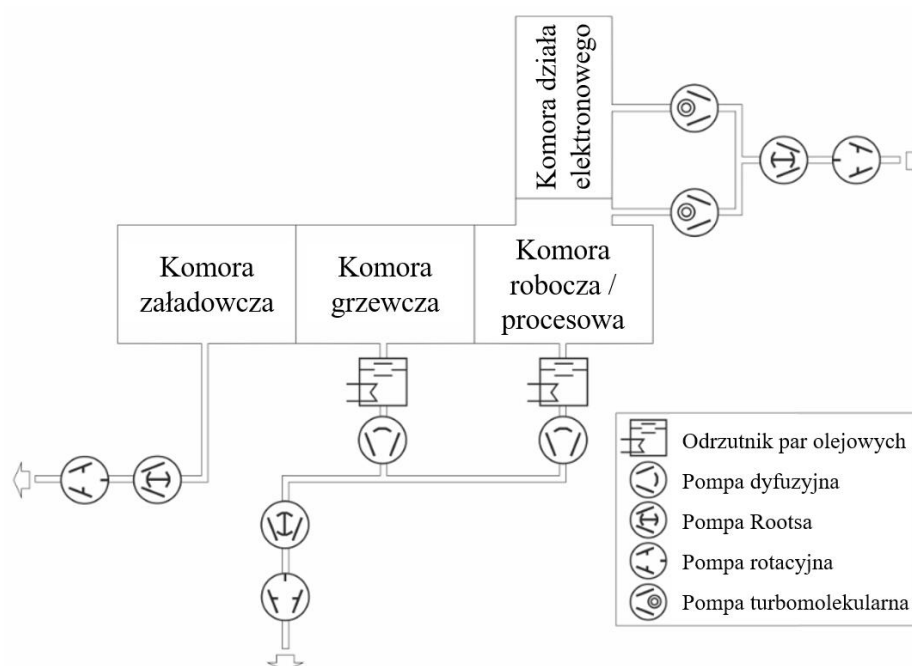
Parametry procesu odparowania i kondensacji materiału, a także gęstość czy rozkład chmury odparowanego materiału determinowane są przez konstrukcję urządzenia używanego w technologii EB-PVD. W ramach badań stanowiących podstawę niniejszej rozprawy doktorskiej, do wytwarzania powłoki ceramicznej metodą EB-PVD, zastosowano urządzenie przemysłowe (produkcyjne) SMART COATER firmy ALD Vacuum Technologies GmbH (rys. 2.7). Urządzenie to umożliwia prowadzenie procesu odparowania i kondensacji zarówno materiałów metalicznych, jak i ceramicznych, na powierzchni podłoża, w warunkach obniżonego ciśnienia oraz kontrolowanej atmosferze gazów procesowych, takich jak tlenu i argonu [110].



Rys. 2.7. Urządzenie SMART COATER firmy ALD Vacuum Technologies GmbH w Uczelnianym Laboratorium Badań Materiałów dla Przemysłu Lotniczego Politechniki Rzeszowskiej [110]

Urządzenie SMART COATER składa się z czterech zintegrowanych komór podłączonych do układu próżniowego (rys. 2.8):

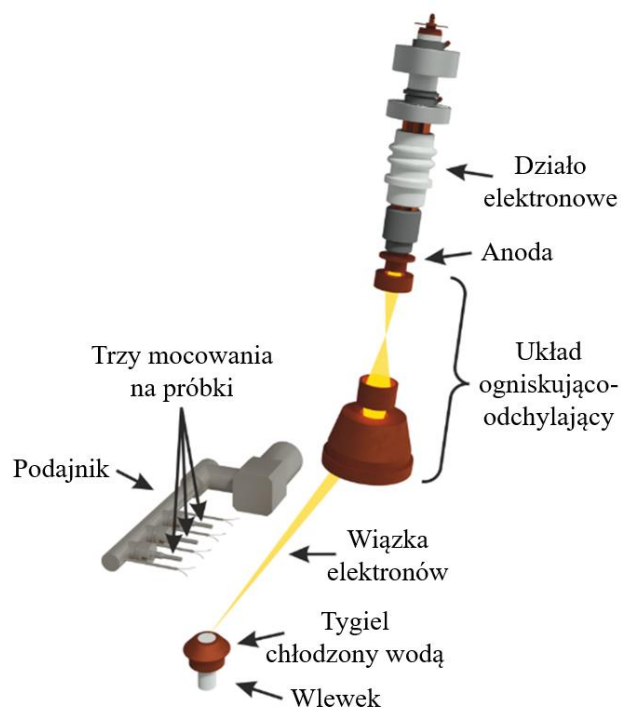
- komory załadowniczej, w której próbki są mocowane na podajniku,
- komory grzewczej, w której próbki są wstępnie nagrzewane przed procesem osadzania oraz wyżarzane po zakończeniu procesu EB-PVD,
- komory działa elektronowego z generatorem wiązki elektronów,
- komory roboczej/procesowej, w której odbywa się proces EB-PVD w warunkach kontrolowanych parametrów próżni i kondensacji odparowanego materiału.



Rys. 2.8. Schemat budowy urządzenia SMART COATER

Podczas procesu EB-PVD, wiązka elektronów jest generowana w dziale elektronowym umieszczonym nad obszarem roboczym (rys. 2.9) i precyzyjnie kierowana na powierzchnię materiału wsadowego za pomocą układu ogniskująco-odchylającego. Nad tygłem znajduje się podajnik z zamocowanymi próbkami, na których kondensuje odparowany materiał wsadowy. W procesie EB-PVD stosuje się materiał wsadowy w postaci wlewków, które są wprowadzane do obszaru roboczego przez tygiel umieszczony poniżej poziomego podajnika. Urządzenie SMART COATER wyposażone jest w dwa niezależne tygle, które podczas procesu są w sposób ciągły chłodzone wodą. Dzięki temu między materiałem wsadowym a tygłem nie zachodzą żadne reakcje mogące prowadzić do zanieczyszczenia powłoki. Dodatkowo, materiał ceramiczny rozłożony wokół tygli pełni rolę izolacji cieplnej i stabilizuje temperaturę w trakcie osadzania powłoki (rys. 2.10). W komorze procesowej znajduje się również układ rur dozujący

do wnętrza komory mieszaninę gazów procesowych – argonu i tlenu. W procesie EB-PVD ogrzewanie oraz odparowywanie materiały wsadowego następuje wyłącznie pod wpływem oddziaływania wiązki elektronów.



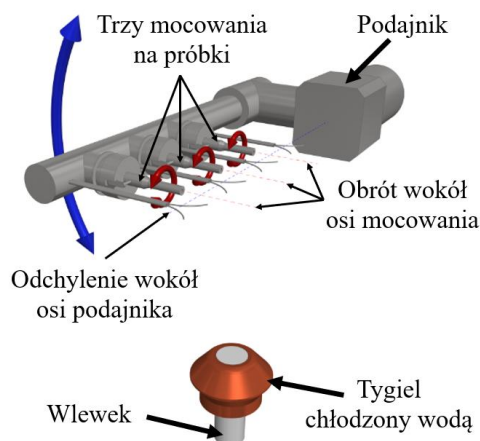
Rys. 2.9. Schemat obszaru roboczego, działu elektronowego oraz układu skupiająco-odchylającego wiązkę elektronów w urządzeniu SMART Coater

W komorze roboczej przed przystąpieniem do realizacji procesu EB-PVD wartość próżni wynosi ok 10^{-5} mbar. W trakcie procesu EB-PVD wprowadzane są gazy procesowego, argon i tlen, co powoduje podwyższenie ciśnienia do wartości ok. 10^{-3} mbar. Wartość ciśnienia można regulować niezależnie od ciśnienia panującego w komorze grzewczej i komorze działu elektronowego. Argon pełni funkcję gazu obojętnego, natomiast tlen jest składnikiem (atmosfery roboczej) reaktywnym mieszaniny gazów procesowych, wpływającym na skład chemiczny osadzanych powłok. Wprowadzenie gazów procesowych do komory roboczej, grzewczej oraz komory działu elektronowego (w dwóch ostatnich przypadkach dotyczy to tylko argonu) pozwala na precyzyjne kształtowanie warunków ciśnienia w poszczególnych strefach systemu SMART COATER. Przepływ gazów w komorach jest kontrolowany na podstawie zadanych wartości ciśnienia, co umożliwia stabilizację parametrów procesu i optymalizację osadzania powłok.



Rys. 2.10. Wnętrze komory roboczej urządzenia SMART Coater, widoczne tygle miedziane i układ rur dozujących gazy procesowe

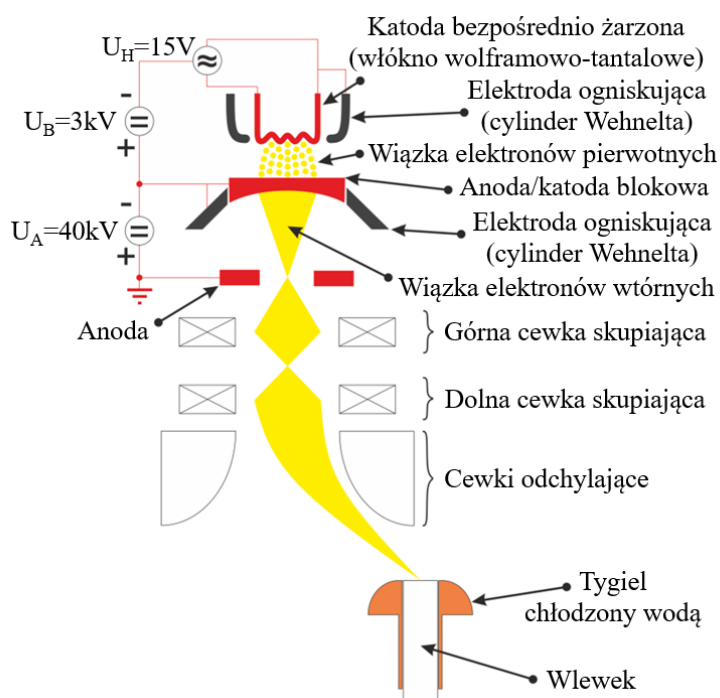
Urządzenie SMART Coater wyposażone jest w podajnik z trzema uchwytami na próbki. Proces rozpoczyna się od przemieszczenia podajnika z komory załadowniczej do komory grzewczej, gdzie materiał bazowy zamocowany w uchwycie jest podgrzewany do zadanej temperatury w warunkach próżni. Po osiągnięciu wymaganej temperatury, podajnik z próbkami przemieszczany jest do komory roboczej, w której odbywa się proces osadzania powłoki. W trakcie procesu pokrywane elementy mogą obracać się wokół własnej osi w sposób ciągły oraz odchylać wokół osi podajnika w zakresie $\pm 45^\circ$, co umożliwia równomierne nanoszenie powłoki na całą powierzchnię próbki (rys. 2.11).



Rys. 2.11. Schemat obszaru roboczego w urządzeniu SMART Coater z zaznaczonymi osiami obrotu próbek (kolor czerwony) oraz osią odchyłania podajnika (kolor niebieski)

Urządzenie SMART Coater wyposażone jest w działo elektronowe KSR 250 o maksymalnej mocy 160 kW, wykonane zgodnie z klasyczną konstrukcją Pierce'a (rys. 2.12) [111]. Wiązka elektronów generowana jest w wyniku termoemisji, która występuje po

podgrzaniu katody wykonanej z włókna wolframowo-tantalowego. Następnie elektrony zwiększają swoją prędkość w obecności napięcia przyspieszającego o wartości 3kV (ang. *bombardment voltage*) i uderzają w powierzchnię elementu blokowego, pełniącego również rolę emitera. Katoda/anoda blokowa osiąga temperaturę umożliwiającą wystąpienie zjawiska emisji wtórnej elektronów, które są następnie przyspieszane do wartości napięcia 40kV (ang. *acceleration voltage*) w kierunku anody o kształcie pierścienia. Wytworzona wiązka elektronów jest kolimowana i ogniskowana w polu elektrostatycznym przez dwa cylindry Wehnelta znajdujące się poniżej włókna katody i elementu blokowego. Następnie, wiązka elektronów jest precyzyjnie odchylana przez układ cewek magnetycznych rozmieszczonych wzdłuż dwóch prostopadłych do siebie osi. Aby zabezpieczyć element blokowy przed oddziaływaniem chmury odparowanego materiału i tlenu obecnego w obszarze roboczym, do układu próżniowego wprowadzany jest argon. Szczególnie ważne jest zapobieganie utlenianiu włókien działa elektronowego, co mogłoby prowadzić do degradacji i skrócenia ich żywotności. Argon pełni również funkcję bariery elektrostatycznej, zatrzymując dodatkowo naładowane jony gazów procesowych oraz materiału wsadowego powstałe w komorze procesowej. Ponadto poprawia centrowanie wiązki elektronów w wyniku tzw. efektu skurczu magnetycznego (ang. *pinch effect*), co pozwala na precyzyjne kierowanie strumieniem energii w obszarze wlewka ceramicznego w czasie procesu EB-PVD.

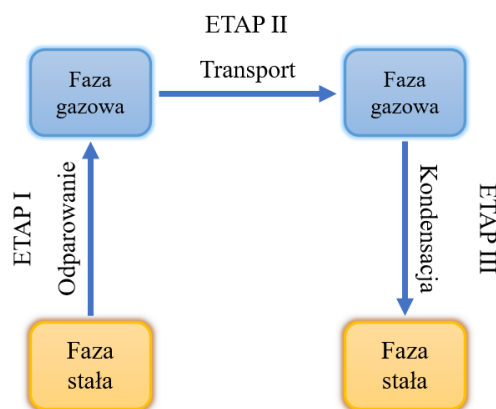


Rys. 2.12. Schemat układu generującego wiązkę elektronów w urządzeniu SMART Coater

Aby zapewnić równomierne odparowanie materiału wsadowego, w systemie kontroli wiązki urządzenia SMART COATER programuje się trajektorię ruchu punktu skupienia wiązki elektronów (wzór geometryczny). Wzór skanowania powierzchni wlewka umożliwia precyzyjne sterowanie rozkładem temperatury, co pozwala na utrzymanie stabilnych warunków procesu. Podczas trwania procesu możliwa jest dynamiczna modyfikacja trajektorii ruchu wiązki poprzez zmianę jej rozmiaru (parametry Zoom X i Zoom Y) oraz przesuwanie punktu skupienia wiązki (parametry Shift X i Shift Y) w dwóch niezależnych, prostopadłych kierunkach za pomocą cewek odchyłających. Dodatkowo, wysokość punktu skupienia można regulować przy użyciu cewek skupiających za pomocą parametrów Focus 1 i Focus 2. Ustawienie punktu skupienia powyżej lub poniżej poziomu materiału wsadowego wpływa na intensywność odparowania – może skutkować zmniejszeniem szybkości tego procesu (niższą „agresywnością” wiązki) lub jej zwiększeniem (wyższą „agresywnością” wiązki), co pozwala na optymalizację parametrów osadzania powłoki.

2.3.1. Czynniki technologiczne procesu EB-PVD

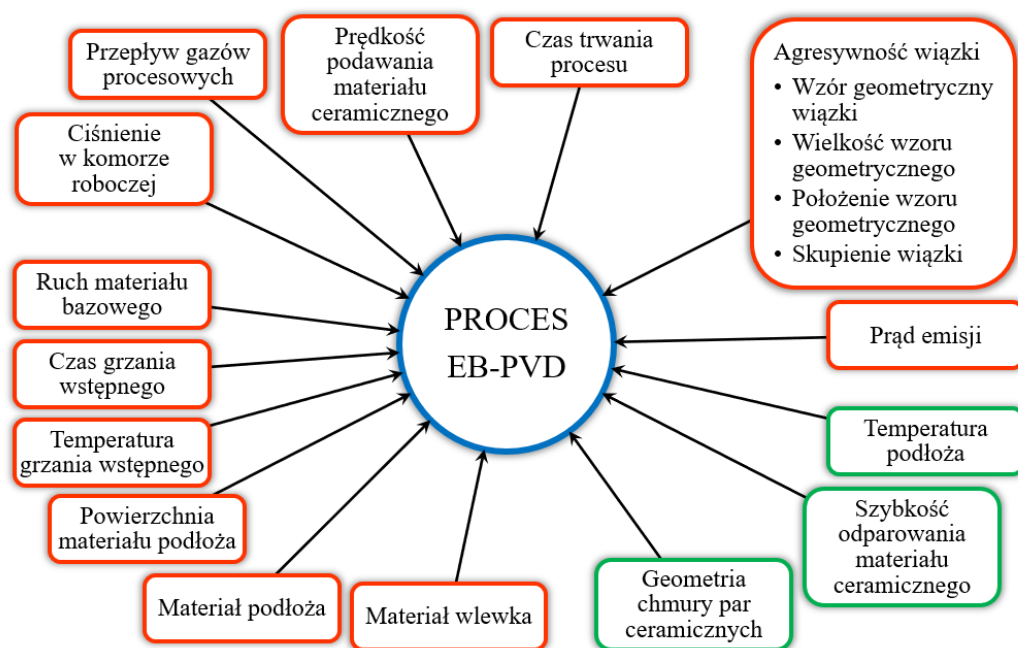
Nanoszenie powłok ceramicznych w procesie EB-PVD odbywa się w trzech etapach: uzyskiwanie par nanoszonego materiału, transportu par na powierzchnię podłoża oraz wzrost powłoki poprzez kondensację i krystalizację materiału na powierzchni podłoża (rys. 2.13) [112].



Rys. 2.13. Schemat przedstawiający kolejne etapy wytwarzania powłoki ceramicznej w procesie EB-PVD

Proces EB-PVD jest determinowany przez szereg parametrów technologicznych oraz właściwości odparowywanych materiałów, które bezpośrednio wpływają na mikrostrukturę, a tym samym na właściwości użytkowe powłoki. Na podstawie przeglądu literatury [113] oraz przeprowadzonych badań eksperymentalnych, wyróżniono dwie podstawowe grupy parametrów procesu: parametry wejściowe (które można zdefiniować i kontrolować w czasie

procesu) oraz wynikowe (które są skutkiem zastosowania parametrów wejściowych i stanowią rezultat fizyczno-chemicznych przemian zachodzących podczas procesu EB-PVD). Do czynników wejściowych należą parametry dotyczące doboru i przygotowania materiałów oraz technologiczne warunki procesu, które dodatkowo podzielono na parametry kontroli wiązki elektronów (np. prąd emisji) oraz pozostałe parametry procesowe (np. ciśnienie w komorze roboczej) (rys. 2.14).



Rys. 2.14. Parametry technologiczne procesu EB-PVD. Kolorem czerwonym oznaczono zmienne wejściowe, natomiast kolorem zielonym zmienne wynikowe

Czynniki materiałowe są definiowane przed rozpoczęciem procesu i pozostają niezmiennie w jego trakcie. Obejmują:

- rodzaj materiału wsadowego (wlewka),
- rodzaj materiału podłoża,
- rodzaj obróbki mechanicznej powierzchni materiału podłoża (stan powierzchni),
- temperaturę wygrzewania wstępnego materiału podłoża,
- czas wygrzewania wstępnego materiału podłoża,
- sposób ruchu materiału bazowego (dwa stopnie swobody – obrót i nachylenie próbek).

Czynniki prądowe, kluczowe w kontroli procesu EB-PVD, umożliwiają precyzyjne sterowanie warunkami wzrostu powłoki. Wśród nich wyróżnia się:

- prąd emisji wiązki elektronów,
- intensywność oddziaływania wiązki elektronów (agresywność wiązki) określaną przez:

- wzór geometryczny ścieżki ruchu punktu skupienia wiązki na powierzchni wlewka,
- wielkość wzoru geometrycznego (parametry Zoom X i Zoom Y),
- położenie wzoru geometrycznego (parametry Shift X i Shift Y),
- stopień skupienia wiązki elektronów (Focus 1 i Focus 2).

Przed rozpoczęciem procesu EB-PVD definiuje się wartość prądu emisji, która wraz z przyjętą agresywnością wiązki determinuje temperaturę podłoża. W przypadku odchylenia rzeczywistej temperatury podłoża od wartości optymalnej, na wstępnym etapie procesu dokonuje się korekty wartości prądu emisji. Natomiast agresywność wiązki jest utrzymywana na stałym poziomie przez cały czas trwania procesu osadzania, co jest możliwe dzięki precyzyjnemu sterowaniu parametrami wiązki elektronowej.

Pozostałe czynniki procesowe definiowane są przed rozpoczęciem procesu i zazwyczaj pozostają niezmiennie podczas osadzania powłoki. W razie konieczności mogą jednak zostać skorygowane w celu optymalizacji warunków technologicznych. Do kluczowych parametrów procesowych należą:

- ciśnienie w komorze roboczej,
- przepływ gazów procesowych (argonu i tlenu) w komorze roboczej,
- prędkość podawania materiału ceramicznego,
- czas trwania procesu.

Wśród zmiennych wynikowych procesu EB-PVD można wyróżnić:

- temperaturę podłoża podczas procesu,
- szybkość odparowania materiału ceramicznego,
- geometrię chmury par ceramicznych.

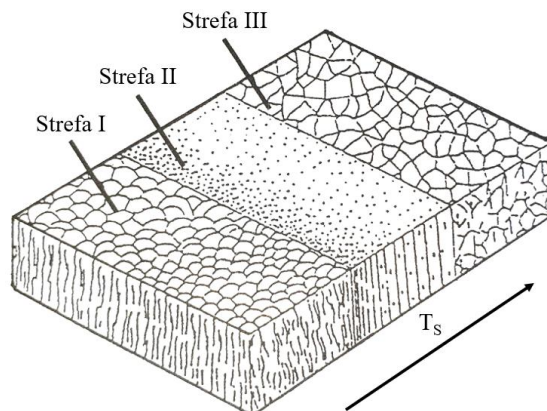
Podczas procesu EB-PVD punkt skupienia wiązki elektronów powinien znajdować się na powierzchni odparowywanego materiału wsadowego. Elektrony uderzające w powierzchnię wlewka przekazują część swojej energii kinetycznej na jego ogrzanie, a pozostała energia jest emitowana w postaci promieniowania rentgenowskiego (promieniowanie hamowania). Rozmiar i położenie wzoru geometrycznego oraz stopień skupienia wiązki elektronów ulegają zmianom w czasie, ponieważ zależą od stopnia zużycia włókna wolframowego i katody/anody blokowej. Prędkość podawania materiału ceramicznego jest dostosowywana do agresywności wiązki elektronów oraz szybkości odparowania bloku ceramicznego. Wydzielone w procesie odparowania ciepło pozwala utrzymać stabilną temperaturę w komorze roboczej, w tym na

zachowanie odpowiedniej temperatury elementów, które przed procesem są wstępnie wygrzewane w komorze grzewczej.

Temperatura podłoża jest jednym z kluczowych czynników wpływających na strukturę krystaliczną wytworzonej powłoki [114]. Aby zapewnić odpowiednią przyczepność między powłoką a podłożem, wymagane jest podgrzanie podłoża do odpowiedniej temperatury. Jeśli temperatura podłoża jest niższa niż $2/3$ temperatury topnienia (T_M) materiału, osadzany materiał krystalizuje natychmiast po kondensacji. Natomiast gdy temperatura podłoża jest wyższa niż $2/3$ temperatury topnienia, osadzany materiał przechodzi w stan ciekły, następnie krystalizuje, aż ostatecznie zmienia się w stan stały. Zależność między temperaturą podłoża a strukturą krystaliczną powłoki (rys. 2.15), można opisać następująco [115]:

- w przypadku, gdy stosunek temperatury podłoża (T_S) do temperatury topnienia (T_M) osadzanego materiału wynosi $T_S/T_M < 0,3$, powłoka ma strukturę kolumnowych kryształów z zaokrąglonymi wierzchołkami. Z powodu „efektu samocieniowania” i ograniczonej dyfuzji, występują duża objętość względna porów między granicami ziaren. Za niska temperatura podłoża skutkuje szybkim chłodzeniem osadzanego materiału, co prowadzi do powstawania kryształów o niewielkich rozmiarach. Na granicy stref I i II znajduje się obszar przejściowy, w którym krystalizacja prowadzi do powstania struktury kolumnowej o morfologii wydłużonych ziaren;
- w przypadku, gdy stosunek temperatury podłoża do temperatury topnienia osadzanego materiału wynosi $0,3 < T_S/T_M < 0,5$ (Strefa II), powłoka ma strukturę zwartych kryształów kolumnowych. W zakresie $0,3 < T_S/T_M < 0,5$, rozmiar kryształów kolumnowych zwiększa się wraz ze wzrostem temperatury podłoża;
- w przypadku, gdy stosunek temperatury podłoża do temperatury topnienia osadzanego materiału wynosi $0,5 < T_S/T_M < 1$ (Strefa III), zachodzi intensywna dyfuzja, co sprzyja tworzeniu kolumnowej mikrostruktury o dużych ziarnach. Wraz ze wzrostem temperatury podłoża zmniejsza się szybkość chłodzenia osadzonej powłoki, co prowadzi do dalszej zmiany kształtu ziarn – tworzą się wydłużone, uporządkowane kryształy kolumnowe.

Aby uzyskać pożądaną strukturę krystaliczną w powłokach z YSZ, temperatura podłoża podczas osadzania powinna przekraczać wartość $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ [116].



Rys. 2.15. Wpływ temperatury podłoża (T_s) na mikrostrukturę powłoki [115]

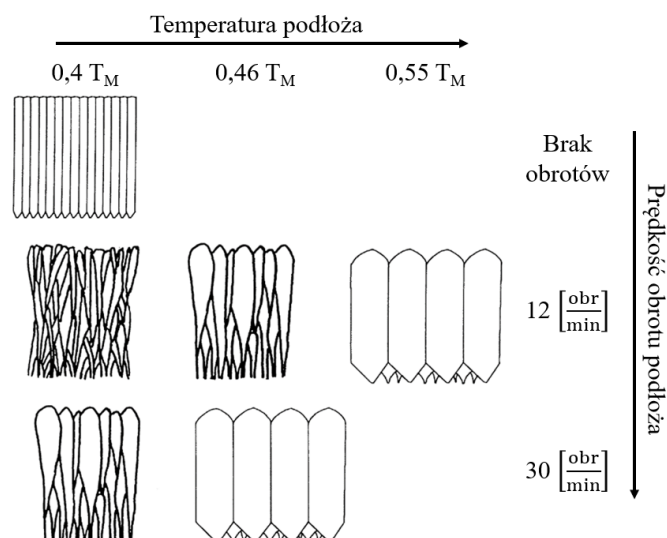
W procesie EB-PVD natężenie prądu oraz agresywność wiązki są kluczowymi parametrami wpływającymi na szybkość osadzania [117]. Szybkość osadzania determinuje rozmiar kryształów kolumnowych oraz liczbę i wielkość porów na granicach ziarn [118]. W początkowej fazie procesu osadzania powłoki, w wyniku heterogenicznego zarodkowania, na powierzchni międzywarstwy tworzy się powłoka o drobnokrystalicznej strukturze. Tworzy ona energetycznie korzystną bazę dla dalszego wzrostu kryształów w kierunku prostopadłym do powierzchni podłoża. W kolejnych etapach procesu osadzania, w wyniku konkurencyjnego wzrostu ziarn, dochodzi do selekcji orientacji krystalograficznych sprzyjających formowaniu kolumnowych ziarn, charakteryzujących się wysoką anizotropią morfologiczną oraz kontrolowanym stopniem porowatości. Zwiększenie szybkości kondensacji sprzyja rozwojowi tej drobnoziarnistej powłoki i wpływa na jej grubość. Wpływa również na ograniczenie porowatości powłoki oraz zwiększenie jej twardości. Średnica kryształów kolumnowych wzrasta z 1,5-2,0 μm przy szybkości osadzania 1 $\mu\text{m}/\text{min}$ do 3-4 μm przy szybkości 2 $\mu\text{m}/\text{min}$. Zmiany mikrostrukturalne w powłoce ceramicznej zachodzące przy różnych szybkościach kondensacji mają istotny wpływ na jej żywotność. Optymalna prędkość osadzania umożliwiająca uzyskanie pożądanej struktury krystalicznej w powłokach TBC wynosi 1,2-2 $\mu\text{m}/\text{min}$ [113].

Podczas odparowywania ceramicznego wlewka dochodzi do częściowej dysocjacji YSZ. Uwolniony w tym procesie tlen jest częściowo usuwany z komory roboczej przez system pomp próżniowych. W celu zachowania stechiometrycznego składu powłoki, deficyt tlenu kompensuje się poprzez dozowanie mieszaniny gazów procesowych [119]. W konsekwencji ciśnienie w komorze roboczej jest precyzyjnie regulowane przez kontrolę przepływu argonu oraz tlenu, a jego optymalna wartość podczas osadzania wynosi od 10^{-2} do 10^{-3} Pa [115].

Redukcja tlenu w materiale ceramicznym podczas odparowania potwierdzona jest zmianą barwy wlewka. Po ochłodzeniu, jego powierzchnia oraz warstwa materiału do głębokości 5-8 mm ma czarną barwę, co jest charakterystyczne dla ceramiki cyrkonowej o obniżonej zawartości tlenu. Podobne zjawisko obserwuje się w kondensowanej powłoce ceramicznej, gdzie mogą występować różne odcienie barw. Ważne jest, że zmiana koloru powłoki ceramicznej nie świadczy o zmianie jej składu fazowego. Stopień redukcji ceramiki wzrasta wraz ze wzrostem energii wiązki elektronów i szybkości odparowania. Proces wyżarzania oksydacyjnego w powietrzu wytworzonej powłoki ceramicznej prowadzi do wzrostu jej masy z powodu pochłaniania tlenu. Po 30 minutach wyżarzania w temperaturze 700 °C, ceramika odzyskuje ok. 70% pierwotnej zawartości tlenu, natomiast pełna oksydacja następuje po 2 godzinach. Całkowita utrata tlenu przez ceramikę podczas odparowywania, obliczona na podstawie wzrostu masy, wynosi od 3,0 do 3,5%. Podczas wyżarzania oksydacyjnego nie zaobserwowano zmian w składzie fazowym ceramiki. Wraz z ponownym nasyceniem tlenem, materiał ceramiczny ponownie zabarwia się na biały kolor [113].

Prędkość obrotu elementów osadzanych w procesie EB-PVD w chmurze odparowanego materiału odgrywa kluczową rolę w kształtowaniu struktury krystalicznej powłoki, wpływając na nią w sposób równie istotny jak temperatura podłoża [120]. Spowodowane jest to wpływem ruchu obrotowego podłoża, który determinuje czas ekspozycji wzrastających na podłożu kryształów na obszary o różnym stężeniu par ceramiki [121]. Podwyższenie temperatury i prędkości obrotowej skutkuje wzrostem średnicy pojedynczych kryształów kondensowanego materiału ceramicznego (rys. 2.16) [122]. Odpowiednia regulacja prędkości obrotowej umożliwia kontrolę parametrów mikrostrukturalnych powłoki ceramicznej [123], co przekłada się na właściwości użytkowe powłoki, w tym na jej przewodność cieplną [124].

Kryształy w powłoce ceramicznej powinny charakteryzować się wysoką wytrzymałością kohezyjną i odpornością na działanie strumienia gazów spalinowych o wysokiej temperaturze. Z tego względu kluczowe jest utrzymanie ciągłości procesu odparowania ceramiki, ponieważ jego przerwanie prowadzi do pogorszenia właściwości osadzanej powłoki. W przeciwieństwie do osadzania metalicznej międzywarstwy, w której chwilowe przerwanie procesu nie wpływa negatywnie na jakość powłoki, każda przerwa w osadzaniu powłoki ceramicznej powoduje powstanie dodatkowej granicy rozdziału pomiędzy krystalizującymi kryształami. Wytrzymałość tej granicy jest znacznie niższa niż wytrzymałość struktury krystalizujących ziaren w sposób ciągły. W przypadku przerwania procesu odparowania ceramiki, z całej partii łopatek usuwana jest powłoka ceramiczna, po czym osadza się ją ponownie [113].



Rys. 2.16. Wpływ prędkości obrotowej i temperatury podłoża na mikrostrukturę powłoki
(T_M – temperatura topnienia osadzanego materiału) [120]

Po zakończeniu osadzania powłoki ceramicznej, łopatki są usuwane z komory roboczej i poddawane obróbce cieplnej, obejmującej dwa etapy: wyżarzanie w piecu próżniowym w temperaturze od 1000 do 1050 °C przez 2 godziny i następnym wyżarzaniu w atmosferze powietrza w temperaturze 750 °C przez 4 do 6 godzin. Pierwszy etap wyżarzania poprawia właściwości powłok TBC osadzonych metodą, w której nie zastosowano wstępnego utleniania międzywarstwy. Natomiast drugi etap polegający na utlenianiu powłoki ceramicznej w atmosferze powietrza w temperaturze 750 °C, powoduje przywrócenie składu stechiometrycznego powłoki (zmiana barwy z ciemnoszarej na białą). Dwustopniowe wyżarzanie nie zmienia struktury powłoki ceramicznej ani jej składu fazowego [113].

3. PODSUMOWANIE STANU ZAGADNIENIA – CEL PRACY

Analiza danych literaturowych wskazuje, że wyniki dotychczas prowadzonych prac badawczych koncentrowały się na modyfikacji konwencjonalnych powłokowych barier cieplnych, ze szczególnym uwzględnieniem metalicznej międzywarstwy, wytwarzanej metodą aluminiowania dyfuzyjnego i natryskiwania plazmowego, a także warstwy tlenków TGO oraz powłoki ceramicznej. Prace w zakresie konstytuowania powłoki ceramicznej w barierach cieplnych TBC dotyczyły materiałów o różnej wartości współczynnika przewodności cieplnej i współczynnika rozszerzalności liniowej, przy czym dominowały materiały tlenkowe. Głównym celem tych badań było zwiększenie stabilności cieplnej powłoki ceramicznej w temperaturze przekraczającej 1000 °C.

Wysoki koszt urządzeń oraz procesów wytwarzania powłokowych barier cieplnych zmusza firmy lotnicze do poszukiwania alternatywnych metod osadzania powłok ceramicznych. W ostatnich latach intensywnie rozwijane są technologie jak fizyczne osadzanie z fazy gazowej z odparowaniem za pomocą palnika plazmowego PS-PVD oraz procesy natryskiwania plazmowego z zawiesin SPS (z ang. *Suspension Plasma Spraying*). Choć umożliwiają one wytwarzanie powłok o właściwościach cieplnych i mechanicznych zbliżonych do uzyskiwanych metodą EB-PVD, przy potencjalnie niższych kosztach procesu, to jednak nie zapewniają osiągnięcia tej samej powtarzalności produkcyjnej, ani jakości, jaką gwarantuje osadzanie powłok z fazy gazowej za pomocą odparowania wiązką elektronów. Jednym z kluczowych atutów procesu EB-PVD jest możliwość uzyskania kolumnowej struktury powłoki ceramicznej, co znacząco poprawia odporność na działanie sił odśrodkowych i dynamicznego strumienia gazów, a tym samym zwiększa trwałość powłok w ekstremalnych warunkach eksploatacyjnych. Z tego względu nadal prowadzone są badania nad optymalizacją tej technologii, w tym nad modyfikacją składu chemicznego materiału wsadowego. Jednak z uwagi na wysoki koszt prowadzenia takich badań, wynikający m.in. z wartości urządzeń EB-PVD, sięgającej ponad 10 mln USD, producenci OEM nie prowadzą samodzielnie kompleksowych prac B+R nad optymalizacją parametrów procesu w odniesieniu do aplikacji nowych materiałów na wyrobach stosowanych w technice lotniczej. Dodatkowym wyzwaniem jest brak kompleksowej bazy danych wyników, która umożliwiałaby weryfikację wpływu warunków procesu EB-PVD oraz stanu powierzchni podłoża na właściwości kolumnowo wzrastających powłok ceramicznych, determinujących możliwość ich eksploatacji w wymagających warunkach temperaturowo - korozyjnych. Wyniki dotychczasowych badań

wskazują na lukę w ocenie wpływu parametrów prądowo-napięciowych, ciśnienia gazów procesowych oraz temperatury procesu na jakość wytwarzanych powłok. Jednocześnie istotnym zagadnieniem pozostaje możliwość skrócenia czasu osadzania, co bezpośrednio przekłada się na redukcję kosztów produkcji powłok. Optymalizacja warunków procesu oraz odpowiednie przygotowanie poprzez obróbkę mechaniczną podłoża, tuż przed procesem EB-PVD, mogą dodatkowo korzystnie wpływać na mikrostrukturę wytwarzanych powłok, co ma kluczowe znaczenie dla ich właściwości użytkowych.

Trwałość systemu TBC determinowana jest nie tylko przez mikrostrukturę i skład chemiczny powłoki, ale również przez topografię powierzchni międzywarstwy, która odgrywa kluczową rolę w kształtowaniu stanu naprężeń [125]. Właściwości geometryczne powierzchni wpływają na rozmieszczenie obszarów o podwyższonym poziomie naprężeń oraz na sposób ich tłumienia, co bezpośrednio oddziałuje na mechanizm inicjacji i propagacji pęknięć [37]. Parametry te mają decydujące znaczenie dla procesów degradacji powłoki TBC i jej efektywność w ochronie podłoża przed działaniem wysokiej temperatury [126]. Z tego powodu szczególnie istotnym czynnikiem wpływającym na trwałość systemu TBC jest chropowatość powierzchni międzywarstwy [127]. Dodatkowo, charakterystyka powierzchni podłoża w znacznym stopniu wpływa na przyczepność powłoki, która jest kluczowym czynnikiem warunkującym możliwość eksploatacji powłoki w warunkach cyklicznie zmiennych obciążeń cieplnych [39]. Przyczepność powłoki zależy zatem od właściwości materiałów podłoża i powłoki, zastosowanej technologii osadzania, parametrów wzrostu powłoki, obróbki powierzchni podłoża [128], warunków środowiskowych oraz parametrów końcowej obróbki cieplnej [129]. Przyczepność jest istotnym parametrem charakteryzującym odporność eksploatacyjną powłoki ceramicznej [130], dlatego testy adhezji stanowią jedno z podstawowych narzędzi weryfikacji trwałości powłok TBC [131].

Biorąc pod uwagę te czynniki, w pracy przeprowadzono badania mające na celu ocenę wpływu wybranych parametrów procesu EB-PVD na właściwości użytkowe powłokowych barier cieplnych. Badania skoncentrowano na ocenie wpływu stanu powierzchni metalicznej międzywarstwy (po obróbce mechanicznej) oraz wpływie parametrów procesu osadzania na morfologię, mikrostrukturę i przyczepność powłok ceramicznych. Celem badań było określenie warunków procesu umożliwiających uzyskanie najlepszych właściwości mechanicznych i fizycznych powłok. Dobór parametrów procesu EB-PVD prowadzono w celu jednoznacznej oceny wpływu badanego czynnika na właściwości powłokowej bariery cieplnej, przy jednoczesnym utrzymaniu pozostałych parametrów na stałym poziomie. Dokonano analizy

wpływu stanu powierzchni międzywarstwy oraz kluczowych parametrów procesu, takich jak prąd emisji i ciśnienie w komorze roboczej, na morfologię wytworzonej powłoki ceramicznej.

Uwzględniając założone cele badawcze, sformułowano następującą tezę pracy:

Parametry procesu EB-PVD, w tym prąd emisji wiązki elektronów oraz ciśnienie w komorze roboczej, jak i również stan powierzchni międzywarstwy determinowany parametrem Ra, kształtują morfologię i mikrostrukturę powłoki ceramicznej, wpływając na jej przyczepność do podłoża oraz odporność na degradację w warunkach cyklicznej zmiany temperatury i naprężeń wewnętrznych. Tym samym determinują właściwości użytkowe powłokowych barier cieplnych oraz ich trwałość podczas eksploatacji.

Weryfikację hipotezy przeprowadzono na podstawie eksperymentalnych procesów osadzania powłok ceramicznych realizowanych przy użyciu urządzenia SMART COATER stanowiącego wyposażenie Laboratorium Badań Materiałów dla Przemysłu Lotniczego. Geometria komory roboczej, odpowiadająca parametrom przemysłowych systemów EB-PVD, umożliwiła przeprowadzenie badań w warunkach zbliżonych do rzeczywistych warunków realizacji produkcyjnych procesów osadzania powłok na łopatkach turbiny silnika lotniczego. Wykonanie badań na przemysłowym systemie EB-PVD (SMART COATER firmy ALD Vacuum Technologies GmbH), stosowanym do seryjnego osadzania powłokowych barier cieplnych (TBC) na łopatkach pierwszego i drugiego stopnia turbiny silników lotniczych, znacząco zwiększa praktyczny wymiar uzyskanych wyników. System ten spełnia najwyższe standardy przemysłu lotniczego i jest oficjalnie zatwierdzonym rozwiązaniem technologicznym, szeroko stosowanym przez globalnych producentów silników, takich jak Pratt&Whitney, GE, Honeywell, Rolls-Royce, SAFRAN oraz MTU. Potwierdzeniem zgodności systemu z rygorystycznymi wymogami jakościowymi i technologicznymi są kilkuletnie badania walidacyjne, przeprowadzone w Laboratorium w Rzeszowie we współpracy z producentem urządzenia, tj. ALD Vacuum Technologies GmbH oraz wymienionymi wyżej światowymi firmami lotniczymi. Dzięki temu otrzymane rezultaty mają nie tylko wartość naukową, lecz również bezpośrednie przełożenie praktyczne na procesy produkcji i jakość powłok stosowanych w najbardziej wymagających warunkach pracy w silniach lotniczych, umożliwiając ich bezpośrednie przeniesienie do procesów produkcyjnych stosowanych przez wytwórców silników lotniczych.

Na materiał powłoki ceramicznej wybrano tlenek cyrkonu stabilizowany tlenkiem itru. Analiza literatury wskazuje, że ZrO_2 modyfikowany dodatkiem tlenku Y_2O_3 (6-8%) pozostaje

podstawowym materiałem stosowanym w procesach wytwarzania powłokowych barier cieplnych na rotujących elementach silników lotniczych. Mimo, że innowacyjne materiały ceramiczne, takie jak RE_3NbO_7 , RETaO_4 i $\text{RE}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, wykazują niższe przewodnictwo cieplne w porównaniu do YSZ, ich zastosowanie jest ograniczone ze względu na niewystarczającą odporność na pękanie oraz niski współczynnik rozszerzalności cieplnej. Mimo wysokiej efektywności izolowania podłoża od oddziaływania temperatury, trwałość powłok bazujących na tych materiałach wciąż pozostaje za niska. Dodatkowym ograniczeniem w zastosowaniu tych materiałów w metodzie EB-PVD jest trudność w zapewnieniu stabilnego ich odparowania w trakcie procesu osadzania, co bezpośrednio wpływa na jakość wytworzonych powłok. Nadmierna liczba dodatków stopowych w tych materiałach może prowadzić do niestabilnego odparowania i tzw. „wybuchowego wrzenia” (z ang. *explosive boiling*) w obszarze tygla, co skutkuje nierównomiernym osadzaniem i powstawaniu defektów w powłoce. Zjawisko to wynika z różnic w prężności par poszczególnych składników, co sprzyja niekontrolowanemu wyrzucaniu stopionych cząstek (tzw. *spitting*), ograniczając tym samym możliwość ich zastosowania w procesie EB-PVD. Z powyższych względów zdecydowano się na wykonanie badań z użyciem standardowego dla przemysłu lotniczego materiału ceramicznego, jakim jest tlenek cyrkonu stabilizowany tlenkiem itru.

W celu weryfikacji postawionej hipotezy badawczej wykonano następujące badania:

- identyfikacja kluczowych czynników determinujących właściwości użytkowe powłokowych barier cieplnych oraz opracowanie parametrów procesu osadzania powłoki ceramicznej,
- ocena wpływu wybranych parametrów procesu EB-PVD na przyrost masy próbek spowodowany wytworzeniem powłoki,
- analiza wpływu parametrów procesowych na grubość powłok ceramicznych,
- określenie wpływu stanu powierzchni międzywarstwy na chropowatość powłok TBC,
- badania wpływu stanu powierzchni międzywarstwy, prądu emisji wiązki elektronów oraz ciśnienia w komorze procesowej na mikrostrukturę oraz skład chemiczny powłok ceramicznych,
- ocena wpływu parametrów procesu EB-PVD na przyczepność powłok TBC,
- badania wpływu cyklicznych obciążeń cieplnych na przyczepność powłok ceramicznych,
- analiza wyników badań i sformułowanie wniosków.

4. BADANIA WŁASNE

4.1. Materiał do badań

Do badań wybrano nadstop na osnowie niklu Inconel 718 w postaci pręta o średnicy 30 mm w stanie wyżarzonym, z którego wytworzono dwa rodzaje cylindrycznych próbek: próbki przeznaczone do badań adhezji powłok TBC o wymiarach $\phi 25,4 \text{ mm} \times 38,1 \text{ mm}$ (zgodnie z wymaganiami normy ASTM-C633) [132] oraz próbki do badań mikrostrukturalnych o wymiarach $\phi 25,4 \text{ mm} \times 10 \text{ mm}$

Przed osadzeniem metalicznej międzywarstwy wszystkie próbki poddano obróbce strumieniowo-ścierniej z użyciem ścierniwa korundowego o średniej wielkości ziarna ok. $60 \mu\text{m}$. Proces ten realizowano kierując strumień ścierniwa z odległości 100 mm, pod kątem 45° do podłoża pod ciśnieniem ok. 0,5 MPa. Po zakończeniu obróbki, powierzchnie próbek oczyszczono w myjce ultradźwiękowej w kąpeli z alkoholu izopropylowego. Dyfuzyjna międzywarstwa aluminidkowa została wytworzona na podłożu wstępnie przygotowanych próbek z nadstopu Inconel 718 z użyciem metody bezkontaktowo-gazowej (z ang. *Above The Pack*). Średnia grubość tak wytworzonej warstwy wynosiła ok. $60 \mu\text{m}$, a wartość parametru Ra wynosiła $0,9 \div 1,2 \mu\text{m}$.

W celu określenia wpływu parametrów obróbki mechanicznej powierzchni międzywarstwy na chropowatość powłoki ceramicznej osadzonej w procesie EB-PVD, próbki ze stopu Inconel 718 z warstwą aluminidkową poddano szlifowaniu w celu zróżnicowania parametru Ra międzywarstwy. Proces ten obejmował trzy warianty obróbki powierzchni: szlifowanie wstępne z użyciem papieru ściernego z węgla krzemu o gradacji 320, szlifowanie precyzyjne papierem SiC o gradacji 500 oraz polerowanie przy użyciu zawiesiny diamentowej o wielkości $3 \mu\text{m}$. Dla porównania do badań użyto również próbki bez dodatkowej obróbki mechanicznej, w stanie bezpośrednio po osadzeniu międzywarstwy. Po zakończeniu obróbki powierzchniowej, międzywarstwy na próbkach z Inconel 718 poddano aktywacji poprzez kulowanie przy zastosowaniu szklanego ścierniwa w postaci kulek o średnicy 400-600 μm . Bezpośrednio przed osadzaniem powłoki ceramicznej, po przeprowadzonych pomiarach chropowatości, wszystkie próbki zostały oczyszczone w myjce ultradźwiękowej w alkoholu izopropylowym, a następnie poddane obróbce cieplnej w temperaturze 1050°C przez 30 minut w piecu próżniowym. Celem wygrzewania wstępnego było zredukowanie naprężeń

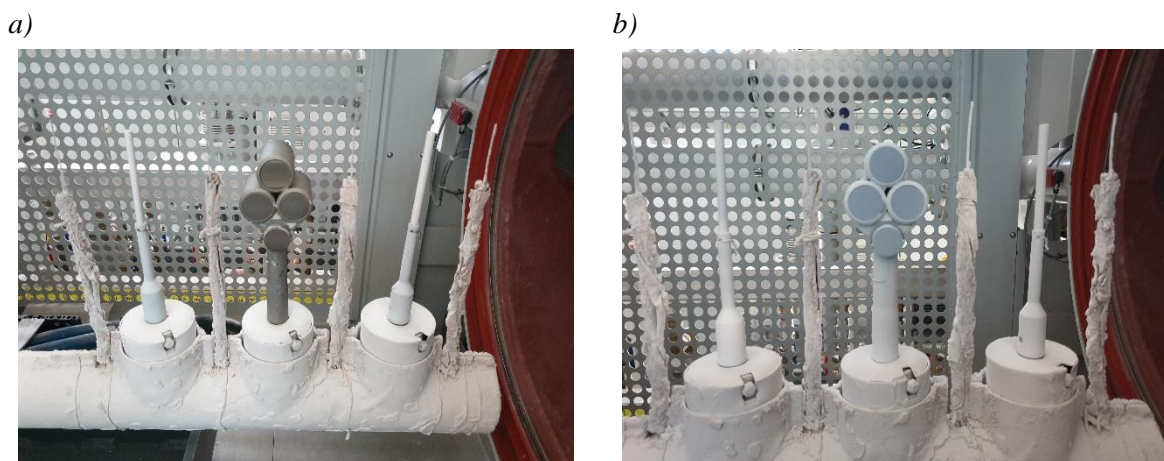
wewnętrznych powstałych podczas wcześniejszego etapu wstępnej obróbki mechanicznej oraz wytworzenie warstwy tlenków TGO.

Powłoki ceramiczne z tlenku cyrkonu stabilizowanego tlenkiem itru (7% mas.) wytworzono metodą fizycznego osadzania z fazy gazowej z odparowaniem za pomocą wiązki elektronów EB-PVD przy użyciu urządzenia SMART COATER firmy ALD Vacuum Technologies GmbH. Parametry procesu EB-PVD dobrano w taki sposób, aby precyzyjnie określić wpływ wybranych czynników na właściwości powłokowej bariery cieplnej (tabela 4.1). Procesy I-III zrealizowano na próbkach o różnej chropowatości międzywarstwy, przy czym pozostałe parametry utrzymano na zbliżonym poziomie, a stwierdzone różnice w ich wartościach były nieistotne z punktu widzenia analizy wyników. W przypadku procesów IV-VI oraz VII-IX osadzanie przeprowadzono na próbkach o jednorodnej chropowatości, jednak zmieniano odpowiednio wartość prądu emisji dla procesów IV-VI oraz ciśnienie w komorze roboczej dla procesów VII-IX, zachowując pozostałe parametry na stałym poziomie. Procesy X-XIV wykonano na próbkach z międzywarstwą poddaną procesowi polerowania, przy utrzymaniu stałych wartości prądu emisji i ciśnienia w komorze roboczej, co pozwoliło na uzyskanie powłok o podobnej grubości, przeznaczonych do badań żaroodporności. Szczegółowe zależności pomiędzy poszczególnymi parametrami, a właściwościami powłokowych barier cieplnych omówiono w rozdziale 5.

Tabela 4.1. Parametry przeprowadzonych procesów EB-PVD

Numer procesu EB-PVD	Prąd emisji, A	Ciśnienie w komorze roboczej, mbar	Temperatura podłoża, °C	Prędkość podawania wlewka, mm/min	Czas trwania procesu, s
I	3,02	0,00925	1002	1,5	900
II	3,01	0,00936	1009	1,5	900
III	3,01	0,00902	1012	1,5	900
IV	3,12	0,00913	1029	1,7	900
V	2,82	0,00931	971	1,5	900
VI	2,51	0,00936	941	1,4	900
VII	2,81	0,00675	971	1,5	900
VIII	2,81	0,00931	974	1,5	900
IX	2,82	0,01128	976	1,5	900
X	3,01	0,00936	947	1,5	900
XI	3,03	0,00884	959	1,5	900
XII	3,02	0,00923	968	1,5	900
XIII	3,02	0,00907	975	1,5	900
XIV	3,02	0,00931	998	1,5	900

We wszystkich procesach EB-PVD zastosowano wlewki pochodzące od tego samego producenta (Saint-Gobain Coating Solutions, Francja) o średnicach od 62,5 do 62,9 mm, przy czym prędkość ich podawania dostosowywano do parametrów prądowych wiązki elektronowej. Agresywność wiązki utrzymywano na stałym poziomie we wszystkich procesach EB-PVD, zapewniając porównywalne warunki osadzania. Zadane ciśnienie w komorze roboczej regulowano kontrolując dozowanie gazów procesowych, przy stałym stosunku argonu do tlenu wynoszącym 3:7. W każdym prowadzonym procesie próbki uchwyt z próbkami umieszczano w urządzeniu SMART COATER w centralnym mocowaniu obrotowym podajnika, wyposażonym w silnik krokowy umożliwiający obrót próbek w warunkach wysokiej próżni i temperatury podczas procesu EB-PVD (rys. 4.1), co pozwalało na uzyskanie powłok ceramicznych o jednolitej grubości oraz eliminację wpływu geometrii chmury par ceramiki na rozkład grubości osadzanych powłok. W trakcie osadzania materiał bazowy pozostawał nieruchomy, a uchwyt z próbkami był symetrycznie umieszczony w osi tygla, z którego odparowywano YSZ. Czas trwania każdego procesu EB-PVD wynosił 15 minut.



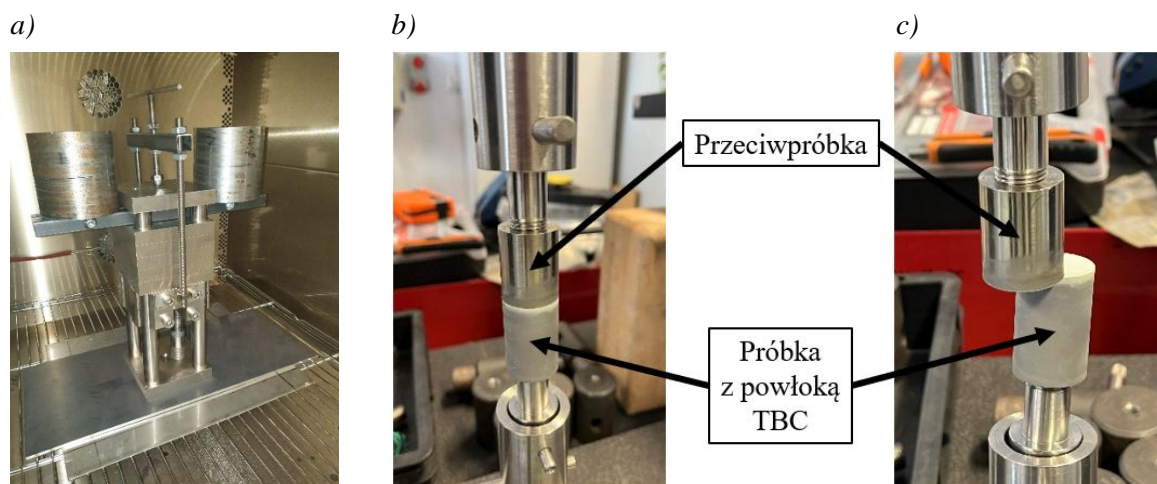
Rys. 4.1. Uchwyt z próbkami zamocowanymi w centralnej sekcji podajnika:
a) przed procesem EB-PVD; b) po procesie EB-PVD

4.2. Metodyka badań

Pomiary chropowatości powierzchni międzywarstwy oraz osadzonej na niej powłoki ceramicznej przeprowadzono na próbkach za pomocą profilometru stykowego Hommelwerke T8000, wykorzystującego oprogramowania Turbo Wave 7.5. Każdy pomiar wykonywano przy tej samej prędkości posuwu igły pomiarowej (0,5 mm/s) oraz długości ścieżki pomiarowej (15 mm). Dla każdej wytworzonej powłoki na badanych próbkach wykonano 10 niezależnych pomiarów, a następnie obliczono wartość średnią parametru Ra.

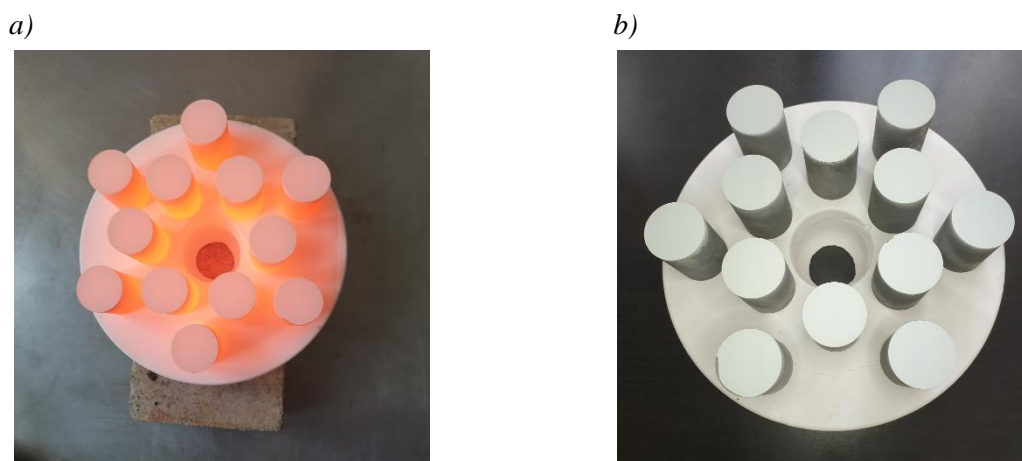
Obserwacje mikrostruktury wytworzonych powłokowych barier cieplnych prowadzono z użyciem elektronowego mikroskopu skaningowego SEM Phenom XL firmy Thermo Scientific. Do analizy składu chemicznego w mikroobszarach stosowano detektor EDS firmy Thermo Scientific.

Pomiary masy wytworzonej powłoki ceramicznej wykonano za pomocą wagi laboratoryjnej METTLER TOLEDO XS2002S zintegrowanej z urządzeniem SMART COATER. Każdą próbkę ważono przed procesem EB-PVD, jak i po jego zakończeniu, wyznaczona różnica pozwalała na określenie masy wytworzonej powłoki ceramicznej. Ponieważ próbki mocowano w uchwycie w sposób ograniczający osadzanie powłoki na powierzchniach bocznych, przyrost masy odpowiadał masie powłoki osadzonej na powierzchni czołowej próbek. Grubość powłoki ceramicznej określano za pomocą mikrometru Mitutoyo, mierząc wysokość próbek przed i po procesie EB-PVD. Różnica mierzonych wartości stanowiła grubość powłoki ceramicznej, a końcowy wyniki przedstawiony w pracy był średnią z 10 pomiarów dla każdej próbki. Dodatkowo, w celu weryfikacji wyników, przeprowadzono pomiary grubości powłoki na zglądach metalograficznych za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego SEM. Wyznaczona grubość powłoki była średnią wartością z 10 pomiarów wykonanych na obrazach mikrostruktury badanej powłoki. Badania przyczepności wytworzonych powłokowych barier cieplnych przeprowadzono zgodnie z normą ASTM-C633. Próbki z powłoką TBC klejono do przeciwpróbek wykonanych z tego samego materiału, co próbki bazowe, tzn. z Inconelu 718, o tych samych wymiarach. Przed klejeniem, próbki czyszczono metodą ultradźwiękową w alkoholu izopropylowym, natomiast powierzchnię przeciwpróbek dodatkowo poddano obróbce strumieniowo-ściernej korundem (ziarna o średnicy ok. 60 μm) pod kątem 45°, z odległości 100 mm, przy ciśnieniu ok. 0,5 MPa. Do łączenia próbek stosowano klej HTK Ultra Bond 100 firmy HTK Hamburg GmbH, który utwardzano przez 1,5 godziny w temperaturze 180 °C stosując docisk 70 N/cm² (rys. 4.2 a). Testy wytrzymałości na rozciąganie sklejonnych zestawów przeprowadzono na uniwersalnej maszynie wytrzymałościowej Instron 8801 (rys. 4.2 b-c). Dodatkowo wykonano próby zarysowania (ang. *scratch test*) na próbkach z powłoką TBC przy użyciu urządzenia Revetest firmy CSM Instruments. Badania przeprowadzono z użyciem wgłębnika diamentowego stosując narastające obciążenie o maksymalnej wartości 200 N. Pomiar wykonano na odcinku 10 mm przy prędkości przesuwu wgłębnika wynoszącej 10 mm/min.



Rys. 4.2. Przygotowanie próbek do badań przyczepności powłoki w próbie statycznej rozciągania:
 a) oprzyrządowanie zastosowane podczas klejenia próbek, zapewniające prawidłowe wykonanie połączenia klejowego; b) zestaw próbek po sklejeniu, gotowy do przeprowadzenia próby rozciągania; c) zestaw próbek po próbie rozciągania.

Badania odporności powłokowych barier cieplnych na cykliczne utlenianie przeprowadzono w warunkach zmiennych obciążeń cieplnych. Próbki nagrzewano w piecu komorowym Carbolite RWF1200 do temperatury 1050 °C i wygrzewano w tej temperaturze przez 20 h, a następnie chłodzono w powietrzu (rys. 4.3). Próbki ważono przed rozpoczęciem badań oraz po każdym zakończonym cyklu cieplnym za pomocą wagi analitycznej AND GX-200. Kolejne cykle realizowano aż do degradacji powłoki ceramicznej, określonej jako pojawienie się efektów delaminacji (odprysków) powłoki TBC uniemożliwiających dalsze prowadzenie badań przyczepności zgodnie z normą ASTM C-633.



Rys. 4.3. Zestaw próbek z TBC: a) po wygrzaniu w temperaturze 1050 °C przez 20 h, b) schłodzone w powietrzu

5. WYNIKI BADAŃ I ICH ANALIZA

Szczegółowe parametry procesów EB-PVD, w których wytwarzano powłoki ceramiczne, zestawiono w tabeli 4.1 oraz szczegółowo omówiono w rozdziale 4.1. W rozdziale 5 przy omawianiu wyników badań, odnoszono się jedynie do numerów procesów EB-PVD, podkreślając parametry kluczowe dla prowadzonej analizy. Dokonano również oceny wpływu poszczególnych parametrów procesu na właściwości wytworzonej powłoki ceramicznej, uwzględniając zależność zmiennych wynikowych procesu EB-PVD od zmiennych wejściowych.

5.1. Wpływ obróbki mechanicznej powierzchni międzywarstwy na właściwości użytkowe powłoki ceramicznej

W procesach I-III oraz X-XIV powłokę ceramiczną osadzono na międzywarstwie o zróżnicowanej chropowatości powierzchni. W celu określenia wpływu stanu powierzchni międzywarstwy na właściwości użytkowe powłoki ceramicznej, parametry procesów EB-PVD utrzymywano na możliwie zbliżonym poziomie (zachowując powtarzalność warunków osadzania), a jedyną istotną zmienną była chropowatość powierzchni międzywarstwy. Procesy I-III realizowano kolejno w jednym cyklu wytwarzania powłok ceramicznych, natomiast proces XIV przeprowadzono w kolejnym cyklu procesów, zachowując jednak zbliżone parametry procesowe (prąd emisji: 3,02 A, ciśnienie: 0,00931 mbar, temperatura podłoża międzywarstwy: 998 °C, prędkość podawania wlewka: 1,5 mm/min, czas procesu osadzania: 900 s), dzięki czemu próbki pokrywane w procesie XIV również uwzględniono w analizie. Badano właściwości powłok ceramicznych osadzonych na międzywarstwie w stanie po nałożeniu (proces I: 3,02 A, 0,00925 mbar, 1002 °C, 1,5 mm/min, 900 s), po wstępnym szlifowaniu (proces II: 3,01 A, 0,00936 mbar, 1009 °C, 1,5 mm/min, 900 s), po szlifowaniu (proces III: 3,01 A, 0,00902 mbar, 1012 °C, 1,5 mm/min, 900 s) oraz po polerowaniu (proces XIV: 3,02 A, 0,00931 mbar, 998 °C, 1,5 mm/min, 900 s).

W tabeli 5.1 zestawiono wartości kluczowych parametrów procesów EB-PVD oraz uzyskane wyniki pomiarów masy i grubości osadzonych powłok na międzywarstwie o zróżnicowanej chropowatości powierzchni. Analiza danych wskazuje, że stan powierzchni międzywarstwy nie ma wpływu na masę ani grubość powłoki ceramicznej. Wyznaczony przyrost masy wskazuje, że grubości powłok z procesów I, II, III i XIV, w których osadzano próbki z międzywarstwą w stanie wyjściowym, po szlifowaniu i polerowaniu są do siebie

zbliżone. Należy zaznaczyć, że otrzymanie powłok o jednakowej grubości w procesie EB-PVD jest technicznie niemożliwe ze względu na konstrukcję podajnika oraz geometrię chmury par odparowanej ceramiki. Próbkę mocowane w trzech sekcjach podajnika znajdują się w różnych strefach chmury, co uniemożliwia wytworzenie powłok o identycznej grubości na każdej z nich. Aby zminimalizować te różnice, każdorazowo montowano uchwyt z próbkami w centralnej sekcji podajnika, znajdującym się w trakcie procesu nad tygłem z odparowywanym materiałem ceramicznym, co pozwoliło ograniczyć rozbieżności w grubości powłok. Różnice te wynikają z niejednorodnego rozkładu par ceramicznych w komorze roboczej oraz zmiennego kąta padania kondensujących cząstek na powierzchnie próbek. Przykładowo, grubość powłoki osadzonej na elemencie zamocowanym w centralnej sekcji podajnika może być nawet o 20% większa w porównaniu do grubości powłoki wytworzonej na próbkach umieszczonych na bocznych mocowania podajnika. Mimo tych różnic, analiza uzyskanych wyników wskazuje, że chropowatość międzywarstwy nie ma wpływu na masę oraz grubość wytworzonej powłoki ceramicznej.

Tabela 5.1. Wpływ stanu powierzchni międzywarstwy na masę oraz grubość powłoki ceramicznej

Numer procesu EB-PVD	Numer próbki	Powierzchnia międzywarstwy	Przyrost masy, g	Średnia grubość powłoki, μm	Grubość powłoki (SEM), μm
I	A01	W stanie wyjściowym*	0,51	170	-
	A04	Wstępnie szlifowana	0,50	167	-
	A07	Szlifowana	0,53	175	-
	WS01	W stanie wyjściowym	0,51	169	169
II	A02	W stanie wyjściowym	0,54	177	-
	A05	Wstępnie szlifowana	0,53	176	-
	A08	Szlifowana	0,53	175	-
	WS02	Wstępnie szlifowana	0,52	173	170
III	A03	W stanie wyjściowym	0,52	172	-
	A06	Wstępnie szlifowana	0,52	172	-
	A09	Szlifowana	0,53	175	-
	WS03	Szlifowana	0,53	174	167
XIV	A40	Polerowana	0,55	180	-
	A41	Polerowana	0,54	179	-
	A42	Polerowana	0,54	177	-
	WS10	Polerowana	0,56	184	185

* Międzywarstwa w stanie wyjściowym to warstwa bez modyfikacji, tj. nie poddana obróbce mechanicznej.

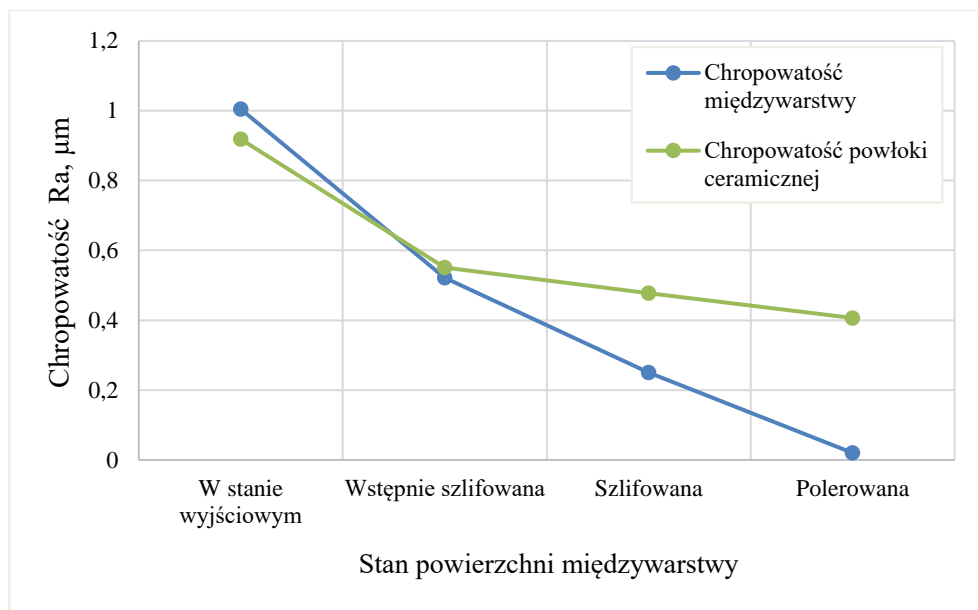
5.1.1. Wpływ stanu powierzchni międzywarstwy na chropowatość powłoki ceramicznej

Analiza wyników (tabela 5.2) wykazała, że chropowatość powierzchni międzywarstwy ma istotny wpływ na chropowatość osadzonej powłoki ceramicznej. Wartość parametru Ra dla

osadzonych powłok zmniejszała się wraz ze spadkiem chropowatości powierzchni międzywarstwy, co potwierdza zależność między stanem powierzchni a morfologią powłoki. Przykładowo, dla próbek z międzywarstwą w stanie wyjściowym wartość parametru Ra powłoki wynosiła średnio 0,92 μm , natomiast dla próbek z międzywarstwą po polerowaniu obniżała się do ok. 0,41 μm (tabela 5.2, rys. 5.1). Tendencja ta wskazuje, że zmniejszenie chropowatości międzywarstwy prowadzi do wytworzenia powłoki o niższej chropowatości, co może mieć istotne znaczenie dla właściwości użytkowych powłok TBC, w szczególności ich odporności na cykliczne zmiany temperatury oraz propagację pęknięć w warunkach eksploatacyjnych. Powłoki o mniejszej chropowatości mogą wykazywać zwiększoną odporność na delaminację wskutek naprężeń cieplnych. Dodatkowo, bardziej jednorodna powierzchnia może ograniczać rozwój i koncentrację defektów, co powoduje wydłużenie trwałości systemu TBC z gwarancją skutecznej pracy jako bariera cieplna w dłuższym czasie. Obserwacje te są zgodne z wynikami przedstawionymi w pracy [38].

Tabela 5.2. Wpływ chropowatości powierzchni międzywarstwy na chropowatość powłoki ceramicznej wyrażona wartością parametru Ra

Próbka	Powierzchnia międzywarstwy	Chropowatość międzywarstwy Ra, μm	Chropowatość powłoki ceramicznej Ra, μm
A01	W stanie wyjściowym	0,893	0,826
A02	W stanie wyjściowym	1,057	0,920
A03	W stanie wyjściowym	0,945	0,828
WS01	W stanie wyjściowym	1,124	1,100
A04	Wstępnie szlifowana	0,545	0,582
A05	Wstępnie szlifowana	0,521	0,515
A06	Wstępnie szlifowana	0,529	0,541
WS02	Wstępnie szlifowana	0,492	0,564
A07	Szlifowana	0,236	0,562
A08	Szlifowana	0,286	0,460
A09	Szlifowana	0,276	0,398
WS03	Szlifowana	0,203	0,489
A37	Polerowana	0,023	0,447
A38	Polerowana	0,019	0,384
A39	Polerowana	0,020	0,390
WS10	Polerowana	0,018	0,405

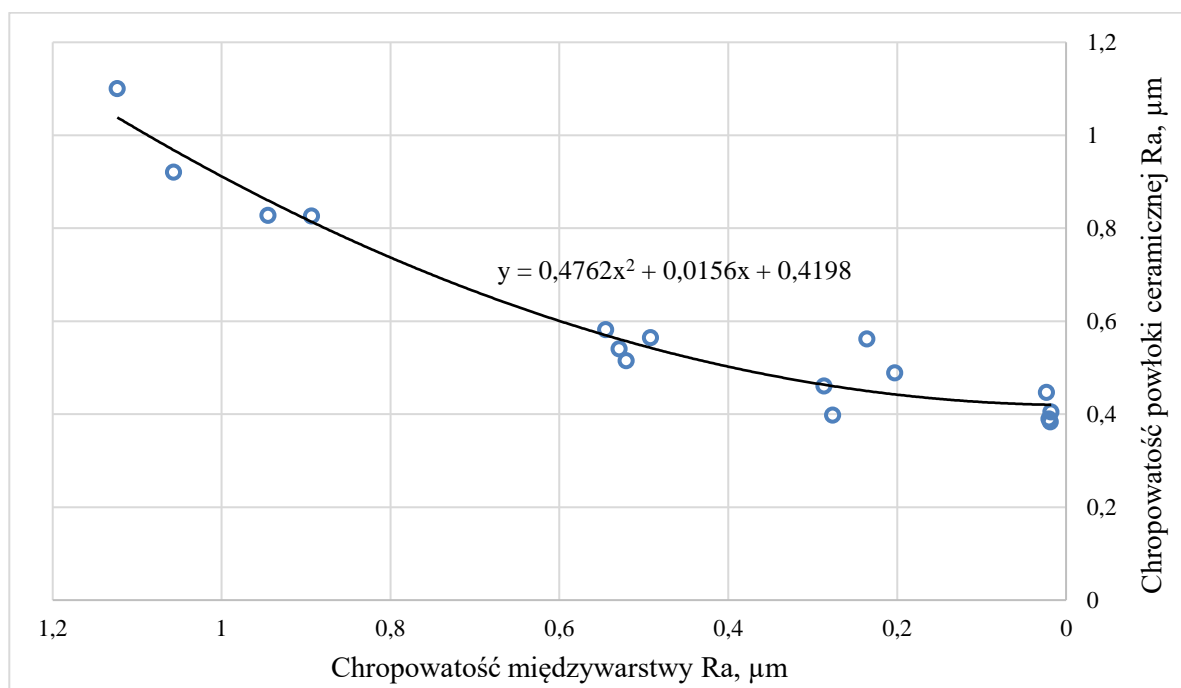


Rys. 5.1 Wpływ stanu powierzchni międzywarstwy na chropowość powłoki ceramicznej

Stwierdzono, że wpływ chropowości międzywarstwy na chropowość osadzonej na niej powłoki ceramicznej można opisać za pomocą zależności o charakterze wykładniczym (rys. 5.2):

$$y = 0,4762x^2 - 0,0156x + 0,4198 \quad (1)$$

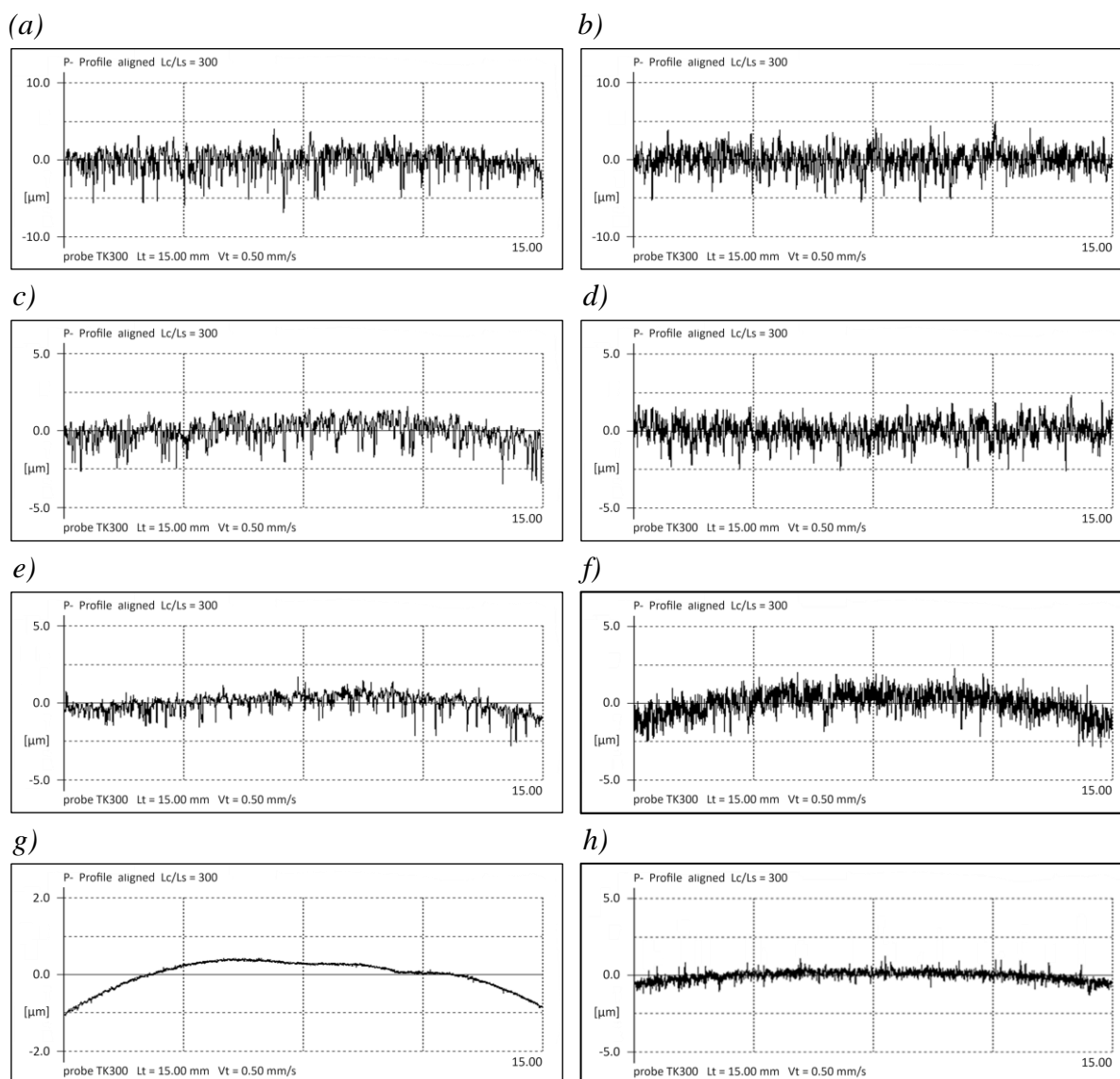
gdzie: y – chropowość powłoki ceramicznej wyrażona parametrem R_a ,
 x – chropowość międzywarstwy wyrażona parametrem R_a .



Rys. 5.2. Wpływ chropowości powierzchni międzywarstwy na chropowość powłoki ceramicznej

Szlifowanie powierzchni międzywarstwy prowadzi do wyraźnego zmniejszenia chropowatości powierzchni powłoki ceramicznej, jednak dalsze jej polerowanie nie powoduje już istotnych zmian tego parametru. Oznacza to, że redukcja chropowatości powierzchni międzywarstwy poniżej określonego poziomu nie ma wpływu na dalsze obniżenie parametru R_a powłoki. Zjawisko to jest związane charakterystyczną kolumnową strukturą powłoki, której chropowatość powierzchni zależy od geometrii wierzchołków kolumn. Nawet przy znacznym zmniejszeniu chropowatości międzywarstwy poprzez polerowanie, kształt kolumn pozostaje dominującym czynnikiem wpływającym na chropowatość powierzchni powłoki (rys. 5.3). W efekcie dalsza redukcja chropowatości powierzchni międzywarstwy nie prowadzi do zauważalnej zmiany topografii powierzchni powłoki ceramicznej, która charakteryzowałaby się niższą wartością parametru R_a . W efekcie dalsze zmniejszanie chropowatości powierzchni międzywarstwy nie prowadzi do istotnej redukcji chropowatości powłoki ceramicznej (rys. 5.3 e-h).

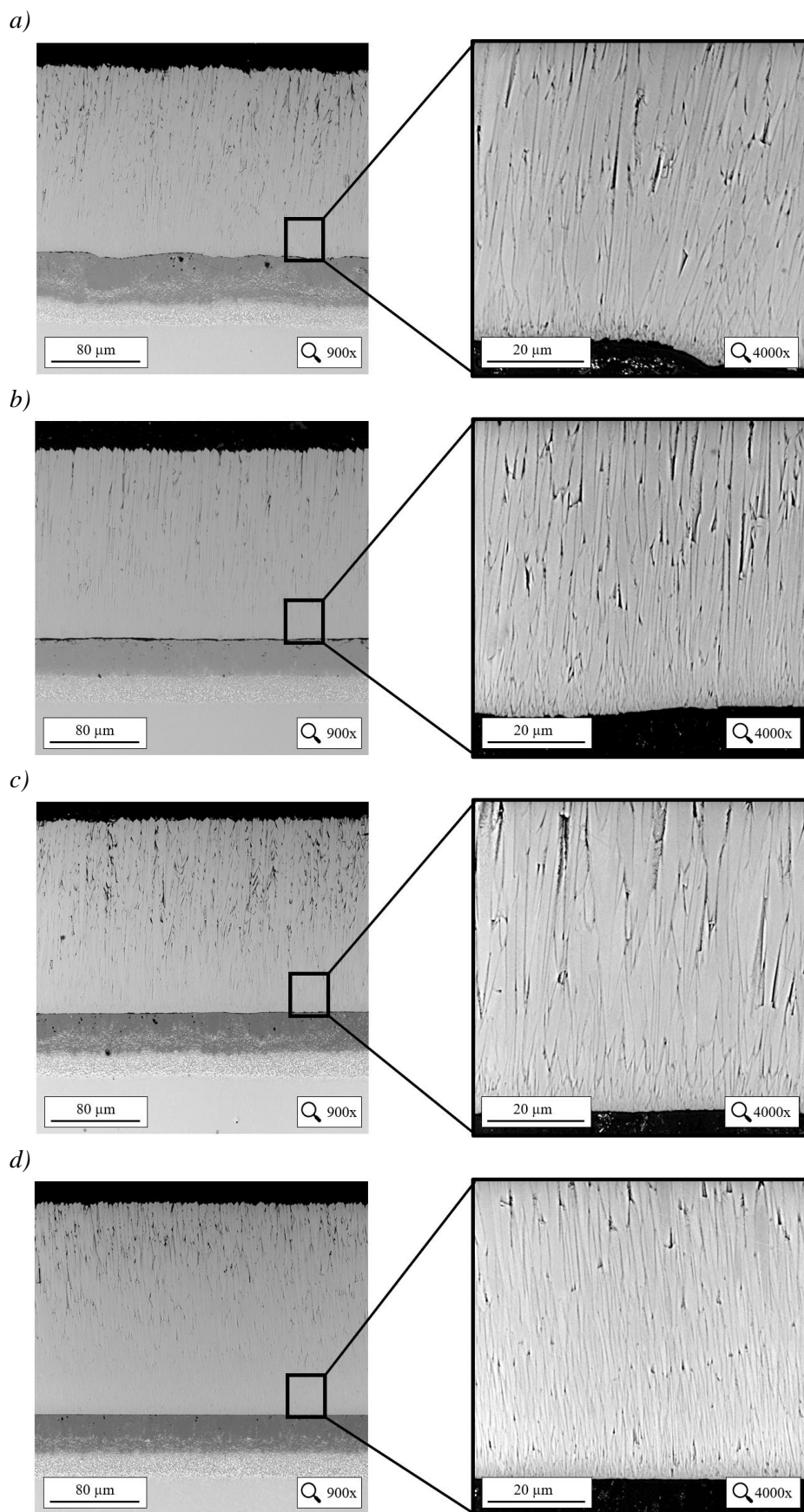
Na podstawie analizowanych danych stwierdzono, że chropowatość powierzchni międzywarstwy najsilniej wpływa na wartość parametru R_a powłoki ceramicznej, gdy R_a międzywarstwy mieści się w zakresie od 1,1 do 0,5 μm . W tym przedziale nierówności powierzchniowe międzywarstwy są wyraźnie odwzorowane przez strukturę wzrastających kolumnowo ziarn powłoki, co skutkuje istotnym zwiększeniem jej chropowatości. Wraz ze zmniejszaniem chropowatości powierzchni międzywarstwy jej wpływ na strukturę osadzonej powłoki stopniowo zanika, a dla wartości R_a nie odgrywa istotnej roli. Minimalna wartość chropowatości, jaką można uzyskać dla powłoki ceramicznej przy zastosowaniu osadzania w procesie EB-PVD to ok. 0,4 μm , co wskazuje, że poniżej tej wartości dalsze polerowanie powierzchni międzywarstwy nie prowadzi do osiągnięcia istotnych korzyści w kontekście redukcji chropowatości powierzchni powłoki ceramicznej. Na podstawie tych obserwacji uznano za konieczne przeprowadzenie dalszych badań w celu określenia, czy dodatkowa obróbka powierzchni międzywarstwy, np. polerowanie ma wpływ na inne właściwości powłoki TBC (YSZ), w tym jej mikrostrukturę, adhezję do międzywarstwy oraz odporność na degradację w warunkach eksploatacyjnych.



Rys. 5.3. Profil chropowatości powierzchni wyznaczony profilometrem stykowym próbki:
a) WS01 z międzywarstwą w stanie wyjściowym ($R_a = 1,065 \mu\text{m}$); b) WS01 z powłoką ceramiczną ($R_a = 1,118 \mu\text{m}$); c) A05 z międzywarstwą po szlifowaniu wstępnym ($R_a = 0,475 \mu\text{m}$); d) A05 z powłoką ceramiczną ($R_a = 0,521 \mu\text{m}$); e) A08 z międzywarstwą po szlifowaniu ($R_a = 0,287 \mu\text{m}$); f) A08 z powłoką ceramiczną ($R_a = 0,437 \mu\text{m}$); g) WS10 z międzywarstwą po polerowaniu ($R_a = 0,018 \mu\text{m}$); h) WS10 z powłoką ceramiczną ($R_a = 0,385 \mu\text{m}$)

5.1.2. Wpływ stanu powierzchni międzywarstwy na mikrostrukturę powłoki TBC

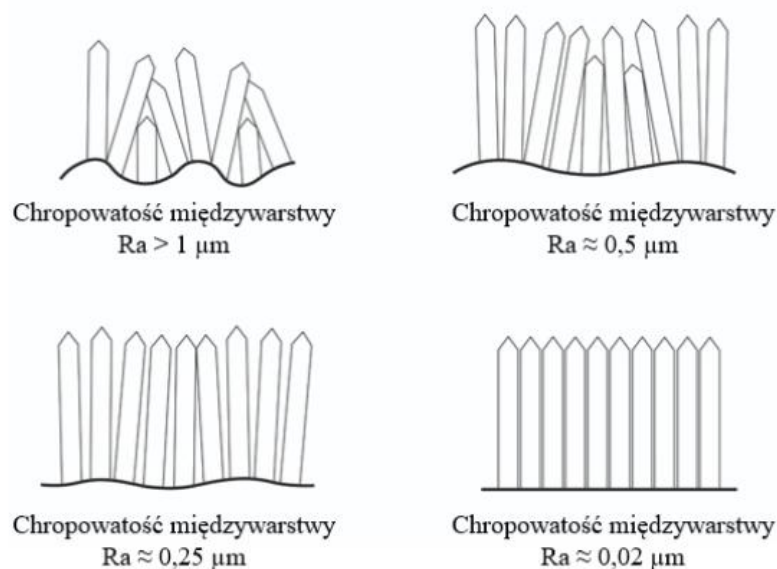
Przeprowadzono obserwacje mikrostrukturalne powłokowych barier cieplnych wytworzonych na próbkach z międzywarstwą poddaną czterem różnym wariantom obróbki powierzchniowej. Analiza mikrostruktury (rys. 5.4 a -d) wykazała, że wraz ze zmniejszeniem chropowatości powierzchni międzywarstwy rozkład ziarn kolumnowych w powłoce staje się bardziej jednorodny, tj. kolumny wzrastają równomiernie w całej objętości powłoki, zachowując zbliżone rozmiary i są mniej zróżnicowane pod względem kształtu. Kolumny zachowują orientację zgodną z kierunkiem wzrostu, tj. prostopadłą do podłoża elementu.



Rys. 5.4. Mikrostruktura powłokowej bariery cieplnej osadzona na próbce:
a) WS01 z międzywarstwą w stanie wyjściowym; b) WS02 z międzywarstwą po wstępnym szlifowaniu; c) WS03 z międzywarstwą po szlifowaniu; d) WS10 z międzywarstwą po polerowaniu

Obserwuje się także zmniejszenie szerokości pustych przestrzeni między kolumnami (porów), a ich liczba na jednostkę powierzchni wzrasta. Wynika to z faktu, że mniejsze nierówności powierzchni międzywarstwy sprzyjają stabilniejszej nukleacji i bardziej kontrolowanemu wzrostowi kolumn ceramicznych. W konsekwencji, odpowiednie przygotowanie powierzchni międzywarstwy może przyczynić się do poprawy jednorodności mikrostruktury powłoki oraz jej właściwości użytkowych.

Na podstawie analizy mikrostruktury powłok TBC stwierdzono, że wraz ze zmniejszeniem chropowatości powierzchni międzywarstwy ziarna kolumnowe w powłoce krystalizują i wzrastają w uporządkowany sposób i wykazują orientację prostopadłą do podłoża. W przypadku próbek z powłoką naniesioną na międzywarstwę bez wstępnej obróbki mechanicznej wzrost kolumn przebiega w sposób mniej kontrolowany. Wynika to z nieregularnej topografii powierzchni podłoża, która determinuje proces krystalizacji ziaren w początkowej fazie osadzania. Krystalizacja zachodzi w obszarze bliskim powierzchni międzywarstwy, gdzie transport jonów z par odparowanej ceramiki i ich kondensacja na powierzchni podłoża wpływają na dalszy proces tworzenia mikrostruktury powłoki. W efekcie kolumny powłoki przyjmują nieregularne kształty, a pomiędzy nimi występują pory o większych rozmiarach. Zjawisko to potwierdza, że zwiększona chropowatość powierzchni podłoża sprzyja zaburzeniom w procesie krystalizacji oraz wzrostu kolumn, które odwzorowują ukształtowanie ziaren powstających w początkowym etapie osadzania powłoki (rys. 5.4 a-d). Natomiast na powierzchni międzywarstwy po polerowaniu krystalizujące kolumnowo ziarna zarodkują i wzrastają bliżej siebie, a przestrzenie między nimi charakteryzują się mniejszymi wymiarami (rys. 5.4 e-h). Wskazuje to, że powierzchnia międzywarstwy o mniejszej chropowatości sprzyja jednolitemu i uporządkowanemu wzrostowi kolumnowej struktury powłoki (rys. 5.5).

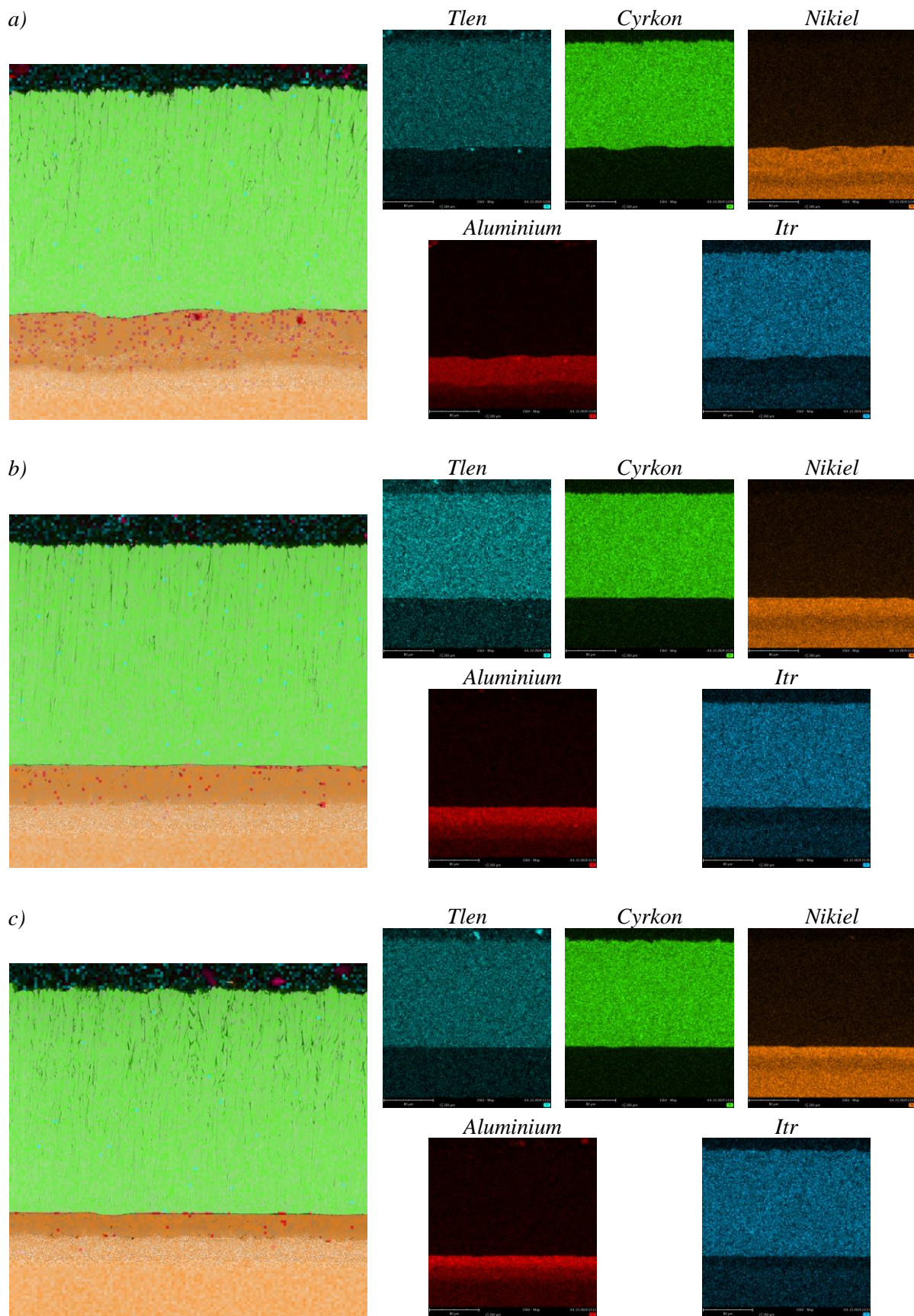


Rys. 5.5. Wpływ stanu powierzchni międzywarstwy na strukturę powłoki ceramicznej

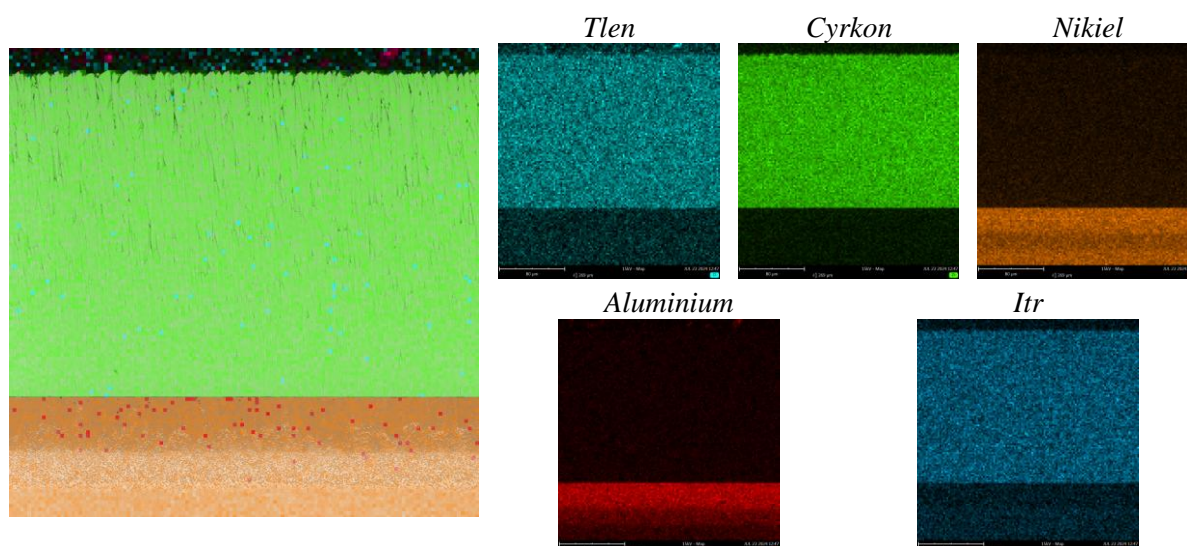
Analizowano również wpływ stanu powierzchni międzywarstwy na skład chemiczny powłoki ceramicznej (tabela 5.3). Stwierdzono, że obróbka powierzchni międzywarstwy nie ma wpływu na skład chemiczny tworzącej się w procesie EB-PVD powłoki ceramicznej. Wykazano, że powłoka ceramiczna składa się głównie z tlenu, cyrkonu i itru (rys. 5.6 i 5.7). W obszarze międzywarstwy pierwiastkiem dominującym jest aluminium. Analiza składu chemicznego powłok miała charakter pomocniczy i służyła jedynie do wykluczenia obecności pierwiastków mogących stanowić zanieczyszczenie w powłokowej barierze cieplnej. Nie stwierdzono żadnych nieprawidłowości w składzie chemicznym badanych powłok TBC, co potwierdza właściwy przebieg procesu osadzania. Metoda EB-PVD charakteryzuje się zdolnością do wytwarzania powłok o kontrolowanym składzie chemicznym, co wynika z prowadzenia procesu w warunkach próżni.

Tabela 5.3. Skład chemiczny powłokowej bariery cieplnej wytworzonej na międzywarstwie o zróżnicowanej chropowatości

Nr próbki	Zawartość pierwiastka, % mas.				
	O	Zr	Ni	Al	Y
S01	23,95	44,26	18,50	6,64	6,63
WS02	24,03	44,38	19,50	5,35	6,74
WS03	24,38	44,88	19,68	4,28	6,77
WS10	25,18	46,51	16,26	5,01	7,03



Rys. 5.6. Skład chemiczny w mikroobszarach powłokowej bariery cieplnej osadzonej na próbkach:
a) WS01; b) WS02; c) WS03



Rys. 5.7. Skład chemiczny w mikroobszarach powłokowej bariery cieplnej osadzonej na próbce WS10

5.2. Wpływ prądu emisji na właściwości użytkowe powłoki ceramicznej

W celu określenia wpływu prądu emisji na właściwości użytkowe powłoki ceramicznej procesy IV-VI prowadzono przy zastosowaniu różnych wartości tego parametru, utrzymując stałe ciśnienie w komorze roboczej. Powłoki osadzano na próbkach z międzywarstwą w stanie wyjściowym, tj. bez modyfikacji powierzchni. Analiza parametrów procesów IV (3,12 A, 0,00913 mbar, 1029 °C, 1,7 mm/min, 900 s), V (2,82 A, 0,00931 mbar, 971 °C, 1,5 mm/min, 900 s) oraz VI (2,51 A, 0,00936 mbar, 941 °C, 1,4 mm/min, 900 s) wykazała, że prąd emisji jest kluczowym czynnikiem determinującym temperaturę podłoża oraz szybkość odparowywania materiału ceramicznego. Zaobserwowano, że wzrost prądu emisji prowadzi do wzrostu temperatury podłoża oraz zwiększa intensywność odparowywania materiału wsadowego, co wymusza dostosowanie prędkości podawania wlewka. W związku z tym, procesy IV-VI realizowano przy różnych wartościach tego parametru, odpowiednio dobranych do zmiennej szybkości odparowywania materiału ceramicznego wynikającej z zastosowanego prądu emisji.

Analiza wyników pomiarów masy oraz grubości powłoki ceramicznej (tabela 5.4) wykazała, że prąd emisji odgrywa kluczową rolę w kształtowaniu tych parametrów. Wraz ze wzrostem wartości prądu emisji obserwowano zwiększenie zarówno masy, jak i grubości powłoki. Najniższą wartość tych parametrów uzyskano w procesie VI, w którym prąd emisji wynosił 2,51 A, natomiast najwyższą w procesie IV, gdzie zastosowano prąd emisji 3,12 A. Należy przy tym wskazać, że procesy te realizowano przy różnych prędkościach podawania

wlewka ceramicznego, co jednoznacznie potwierdza zależność między prądem emisji a szybkością odparowywania materiału ceramicznego. Natomiast wpływ prądu emisji na temperaturę podłoża został zweryfikowany na podstawie analizy mikrostruktury wytworzonych powłokowych barier cieplnych.

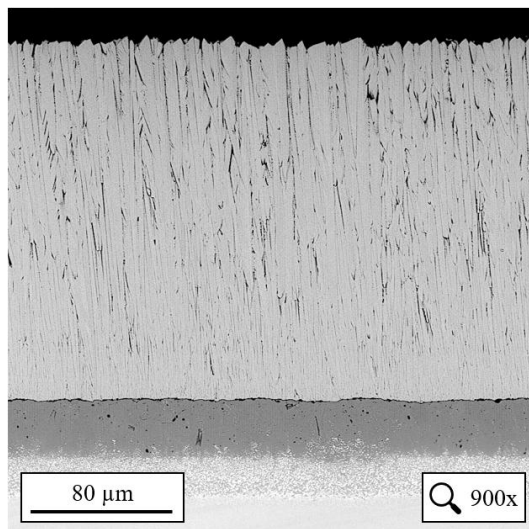
Tabela 5.4. Wpływ prądu emisji na masę oraz grubość powłoki ceramicznej

Numer procesu EB-PVD	Numer próbki	Przyrost masy, g	Średnia grubość powłoki, μm	Grubość powłoki (SEM), μm
IV	A10	0,62	205	-
	A11	0,61	203	-
	A12	0,62	204	-
	WS04	0,63	207	203
V	A13	0,52	172	-
	A14	0,53	175	-
	A15	0,51	169	-
	WS05	0,52	172	168
VI	A16	0,48	158	-
	A17	0,47	154	-
	A18	0,47	154	-
	WS06	0,48	155	156

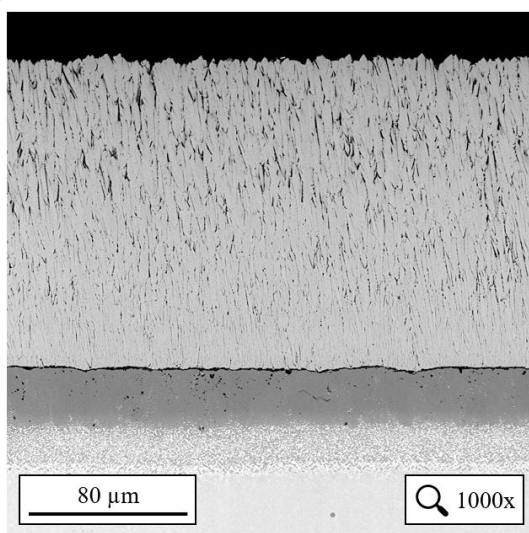
5.2.1. Wpływ prądu emisji na mikrostrukturę powłoki TBC

Analiza mikrostruktury powłokowych barier cieplnych wytworzonych przy różnych wartościach prądu emisji wiązki elektronów (rys. 5.8) wykazała jego istotny wpływ na grubość osadzonych powłok oraz rozmiar ziarn krystalizujących kolumnowo. Wzrost prądu emisji powodował zwiększenie zarówno wysokości, jak i szerokości ziarn kolumnowych, co jest bezpośrednio związane ze wzrostem temperatury podłoża determinowanej przez ten parametr procesu. Porównanie mikrostruktury powłok osadzonych przy zastosowaniu skrajnych wartości prądu emisji (2,51 A, 3,12 A) wskazuje, że w powłoce osadzonej przy niższym prądzie emisji (2,51 A) występuje większa liczba kolumn o mniejszych rozmiarach (rys. 5.8c), natomiast w powłoce uzyskanej przy wyższym prądzie emisji (3,12 A) ziarna kolumnowe są szersze i wyższe (rys. 5.8a).

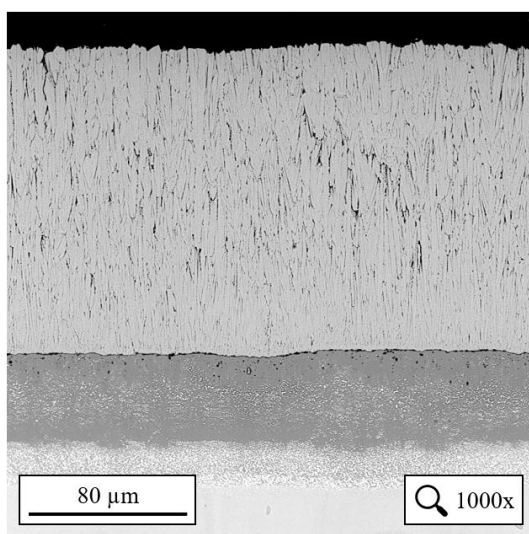
a)



b)



c)



Rys. 5.8. Mikrostruktura powłokowej bariery cieplnej wytworzonej w procesie EB-PVD przy zastosowaniu prądu emisji o wartości: a) 3,12 A na próbce WS04; b) 2,82 A na próbce WS05; c) 2,51 A na próbce WS06

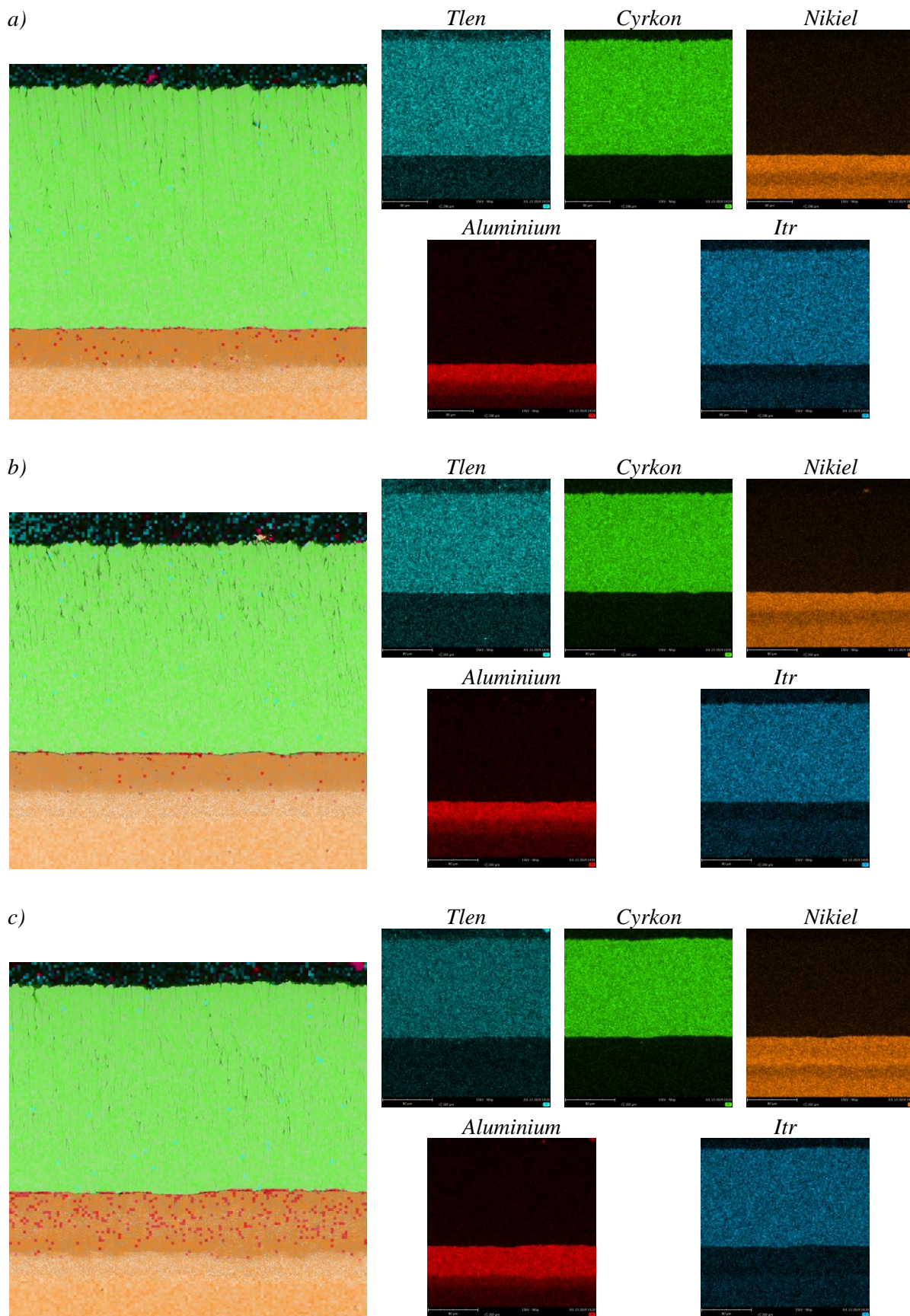
Różnice w rozmiarze ziarn kolumnowych wynikają bezpośrednio z wpływu temperatury podłoża na proces krystalizacji osadzanego materiału. Wyższa temperatura podłoża sprzyja wydłużonemu czasowi migracji powierzchniowej atomów, co prowadzi do wzrostu energii kinetycznej pojedynczych atomów osadzających się na powierzchni materiału podczas procesów EB-PVD, które mogą swobodnie przemieszczać się po jego powierzchni, zanim zaczną tworzyć fazę stałą w powłoce. To umożliwia im zajmowanie bardziej stabilnych pozycji w sieci krystalicznej. W rezultacie ziarna kolumnowe rosną w sposób bardziej uporządkowany i osiągają większe rozmiary zarówno w kierunku prostopadłym i równoległym do powierzchni podłoża. Z kolei w niższej temperaturze podłoża mobilność atomów jest ograniczona, co skutkuje szybkim zarodkowaniem nowych ziarn i prowadzi do powstania większej liczby ziarn kolumnowych, ale o mniejszych rozmiarach.

Ostateczna mikrostruktura powłoki TBC jest więc determinowana przez równowagę między szybkością osadzania a możliwością dyfuzji powierzchniowej atomów, która zależy od temperatury podłoża. Istotne jest również, że wartość prądu emisji nie oddziałuje bezpośrednio na wzrost ziarn kolumnowych. To zmiana temperatury podłoża, której wartość wynika bezpośrednio od intensywności parowania materiału ceramicznego determinowanego jednocześnie prądem emisji ma wpływ na kinetykę krystalizacji ziarn na podłożu. Oznacza to, że wpływ prądu emisji na morfologię powłokowych barier cieplnych jest pośredni, a decydującym czynnikiem jest temperatura podłoża, która wzrasta wraz z rosnącą wartością prądu emisji, co z kolei skutkuje zwiększaniem się rozmiaru ziarn kolumnowych.

Analizowano również wpływ prądu emisji na skład chemiczny powłoki ceramicznej (tabela 5.5). Stwierdzono, że prąd emisji nie ma wpływu na skład chemiczny tworzącej się w procesie EB-PVD powłoki ceramicznej. Wykazano, że powłoka ceramiczna składa się głównie z tlenu, cyrkonu i itru (rys. 5.9). W obszarze międzywarstwy pierwiastkiem dominującym jest aluminium.

Tabela 5.5. Skład chemiczny powłokowej bariery cieplnej wytworzonej przy różnym prądzie emisji

Nr próbki	Zawartość pierwiastka, % mas.				
	O	Zr	Ni	Al	Y
WS04	25,40	46,98	16,04	4,83	6,75
WS05	23,12	43,28	21,50	5,61	6,49
WS06	22,31	42,20	21,55	7,62	6,32



Rys. 5.9. Skład chemiczny w mikroobszarach powłoki osadzonej na próbkach:
a) WS04; b) WS05; c) WS06

5.3. Wpływ ciśnienia w komorze roboczej na właściwości użytkowe powłoki ceramicznej

W celu określenia wpływu ciśnienia w komorze roboczej na właściwości użytkowe powłoki ceramicznej przeprowadzono procesy VII-IX zmieniając wartość tego parametru przy zachowaniu innych warunków procesu osadzania na stałym poziomie (proces VII: 2,81 A, 0,00675 mbar, 971 °C, 1,5 mm/min, 900 s; proces VIII: 2,81 A, 0,00931 mbar, 974 °C, 1,5 mm/min, 900 s; proces IX: 2,82 A, 0,01128 mbar, 976 °C, 1,5 mm/min, 900 s). Należy wskazać, że ciśnienie w komorze roboczej zależy od przepływu gazów procesowych (argonu i tlenu), który musi równoważyć pracę układu próżniowego. Ze względu na ograniczenia w dozowaniu gazów maksymalne ciśnienie osiągnięte podczas procesu IX (0,01128 mbar) stanowi górną granicę możliwą do uzyskania w warunkach prawidłowej pracy urządzenia SMART COATER. Analiza wyników pomiarów masy i grubości powłoki wykazała, że ciśnienie w komorze roboczej znacząco wpływa na oba te parametry (tabela 5.6). Wykazano, że obniżenie ciśnienia prowadzi do zmniejszenia grubości powłoki ceramicznej. Podkreślić należy, że procesy VII-IX prowadzono przy zbliżonej intensywności odparowywania materiału ceramicznego oraz przy tej samej prędkości podawania wlewka, co pozwala wykluczyć ich wpływ na obserwowane różnice masy i grubości powłok. Zmniejszona grubość powłoki w procesie VII (127 μm) może wynikać ze zmian w rozkładzie chmury par odparowanej ceramiki, w szczególności z jej niższej gęstości spowodowanej obniżonym ciśnieniem w komorze roboczej (0,00675 mbar). Natomiast w procesie VIII, realizowanym przy standardowym dla EB-PVD ciśnieniu 0,009 mbar, uzyskano grubość powłoki (167 μm) porównywalną z grubością uzyskaną w procesie IX (171 μm), przeprowadzonym przy najwyższym możliwym ciśnieniu (0,01128 mbar). Potwierdza to, że dalsze podwyższanie ciśnienia nie wpływa już na wzrost masy ani grubości osadzanej powłoki ceramicznej. Ze względów technologicznych nie ma możliwości podwyższania ciśnienia powyżej wartości 0,012 mbar, dlatego prowadząc badania oceny wpływu atmosfery w komorze roboczej potwierdzono, że stosowanie zbyt niskiej wartości ciśnienia negatywnie wpływa na efektywność procesu osadzania.

Ze względu na to, że zbyt niskie ciśnienie w komorze roboczej wpływa na efektywność procesu osadzania, ograniczając gęstość chmury par ceramiki, może to również oddziaływać na sposób wzrostu powłoki ceramicznej, poprzez zmianę kinetyki procesu kondensacji materiału oraz zmianę mechanizmu transportu cząstek w fazie gazowej. Obniżone ciśnienie może prowadzić do zmniejszenia ilości atomów kondensujących na powierzchni

międzywarstwy, co z kolei może skutkować zmianami w składzie chemicznym powłoki, morfologii ziarn kolumnowych oraz ich wymiarów. Ponadto, zmniejszona liczba zderzeń między cząstkami odparowanego materiału w warunkach niższego ciśnienia może prowadzić do modyfikacji ich energii kinetycznej, co bezpośrednio wpływa na sposób osadzania i krystalizacji powłoki ceramicznej. W związku z tym ważne jest wykonanie badań mikrostrukturalnych, które pozwolą na ocenę wpływu ciśnienia w komorze roboczej na budowę kolumnowej struktury powłoki TBC. Analiza mikrostruktury dostarcza informacji na temat możliwych zmian w geometrii kolumn, ich orientacji względem podłoża oraz szerokości szczelin międzykolumnowych, co może mieć istotne znaczenie dla właściwości mechanicznych i cieplnych powłoki. Ponadto, badania te mogą pomóc w określeniu optymalnego zakresu ciśnienia w komorze roboczej, który pozwoli na uzyskanie powłok o najlepszych właściwościach użytkowych.

Tabela 5.6. Wpływ ciśnienia w komorze roboczej na masę oraz grubość powłoki ceramicznej

Numer procesu EB-PVD	Numer próbki	Przyrost masy, g	Średnia grubość powłoki, μm	Grubość powłoki (SEM), μm
VII	A19	0,38	126	-
	A20	0,40	132	-
	A21	0,39	129	-
	WS07	0,40	131	127
VIII	A22	0,52	173	-
	A23	0,51	169	-
	A24	0,52	171	-
	WS08	0,50	170	167
IX	A25	0,53	175	-
	A26	0,52	173	-
	A27	0,51	168	-
	WS09	0,52	172	171

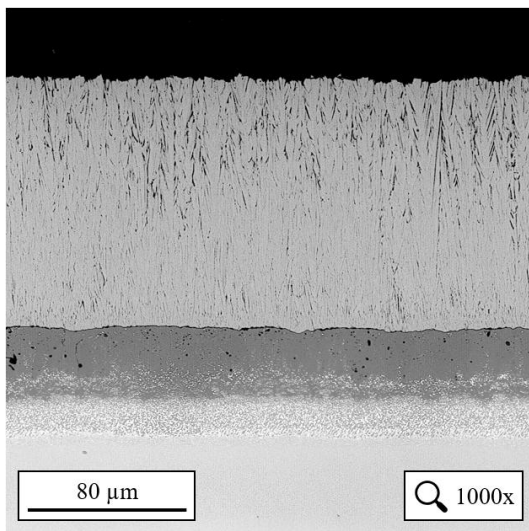
5.3.1. Wpływ ciśnienia w komorze roboczej na mikrostrukturę powłoki TBC

Na podstawie wykonanych badań mikrostrukturalnych powłokowych barier cieplnych wytworzonych przy zastosowaniu różnych wartości ciśnienia w komorze roboczej (rys. 5.10) potwierdzono, że warunki panujące w czasie procesu wpływają na proces krystalizacji materiału ceramicznego, a więc na morfologię kolumnowych ziarn powłoki. Analiza mikrostruktury powłoki TBC osadzonej przy zastosowaniu niskiego ciśnienia w komorze roboczej (0,00675 mbar) wykazała nie tylko jej mniejszą grubość, ale także obecność ziarn o nieregularnym kształcie, z wyraźnym wzrostem drobnych ziarn rozgałęziających się w kierunkach odbiegających od prostopadłego do powierzchni próbek (rys. 5.10a). Struktura

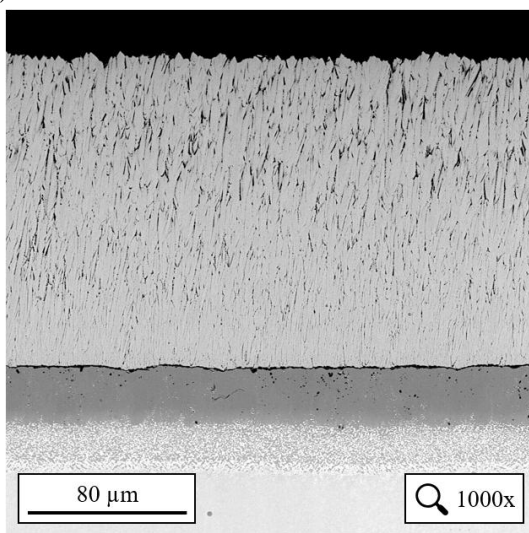
ta, określana w literaturze dotyczącej technologii EB-PVD jako „cauliflower-like” (przypominająca kształtem kalafior), powstaje na skutek niekontrolowanego wzrostu ziarn, który sprzyja ograniczaniu przestrzeni dla sąsiednich kolumn i prowadzi do powstawania porów w powłoce (rys. 5.11). W efekcie powłoka ceramiczna wykazuje zwiększoną porowatość oraz gorsze właściwości użytkowe w porównaniu do powłok o jednorodnych, kolumnowych ziarnach prostopadłych do podłoża. Uzyskane wyniki wskazują, że zbyt niskie ciśnienie w komorze roboczej (0,00675 mbar) nie tylko ogranicza szybkość osadzania powłoki ceramicznej, ale także negatywnie wpływa na jej mikrostrukturę, powodując wzrost kolumn o nieregularnym kształcie i zwiększonej porowatości. W konsekwencji powłoki wytwarzane przy nieodpowiednim ciśnieniu charakteryzują się niższą trwałością eksploatacyjną, co wskazuje na konieczność wyboru i kontrolowania odpowiednich parametrów procesu dla wzrostu ziarn na powierzchni elementu. Kontrola ciśnienia w komorze roboczej to kluczowy czynnik w procesie EB-PVD wpływający zarówno na morfologię, jak i końcowe właściwości fizyczne i mechaniczne powłokowej bariery cieplnej. Zastosowanie zbyt niskiego ciśnienia ma negatywny wpływ na mikrostrukturę i skutkuje wytwarzaniem powłokowych barier cieplnych niskiej jakości.

Porównując mikrostrukturę powłoki wytworzonej przy zastosowaniu ciśnienia w komorze roboczej rzędu 0,00931 mbar (rys. 5.10b) z powłoką osadzoną przy 0,01128 mbar (rys. 5.10c), stwierdzono, że zwiększenie ciśnienia w komorze roboczej skutkuje stabilnym wzrostem ziarn kolumnowych. Jest to związane z bardziej jednorodnym rozkładem chmury par ceramicznych w warunkach podwyższonego ciśnienia, co sprzyja ograniczeniu fluktuacji energii w procesie kondensacji oraz umożliwia bardziej kontrolowany wzrost ziarn w kierunku prostopadłym do podłoża. Natomiast nie zaobserwowano, aby zwiększenie rozmiarów ziarn kolumnowych miało wpływ na zmianę grubości powłoki ceramicznej. Wynika to z faktu, że objętość odparowywanego i następnie osadzonego materiału ceramicznego pozostawała na zbliżonym poziomie w obu procesach, niezależnie od zastosowanego ciśnienia w komorze roboczej. Podwyższenie ciśnienia wpływało przede wszystkim na sposób krystalizacji mikrostruktury powłoki, natomiast nie powodowało istotnych zmian w efektywnej prędkości osadzania, co przekłada się na porównywalną grubość otrzymanych powłok ceramicznych.

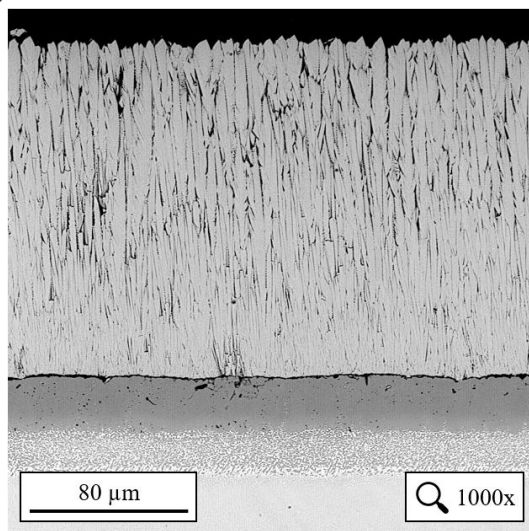
a)



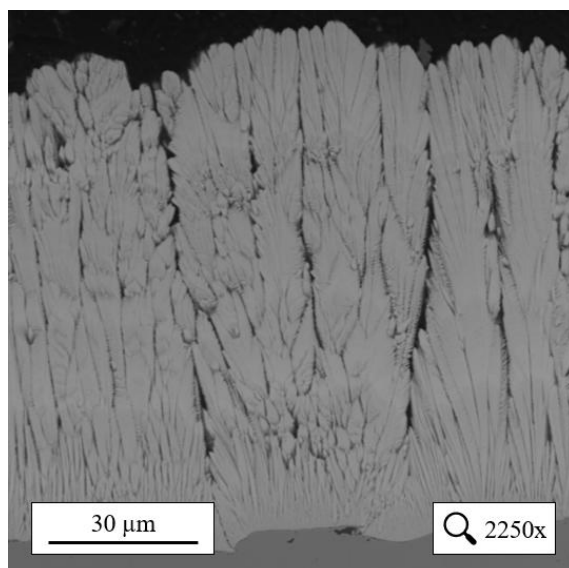
b)



c)



Rys. 5.10. Mikrostruktura powłokowej bariery cieplnej wytworzonej w procesie EB-PVD przy ciśnieniu w komorze roboczej: a) 0,00675 mbar na próbce WS07; b) 0,00931 mbar na próbce WS08; c) 0,01128 mbar na próbce WS09



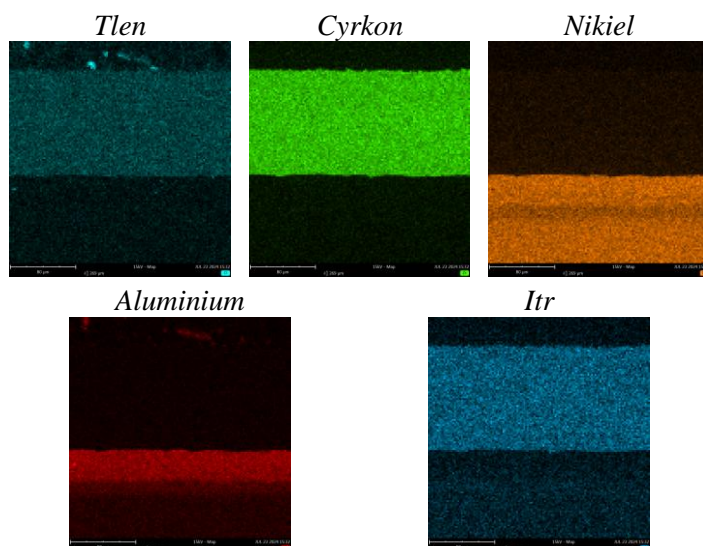
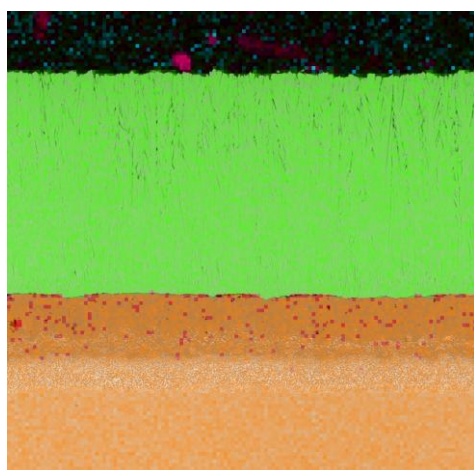
Rys. 5.11. Mikrostruktura powłoki ceramicznej typu „cauliflower-like”
(przypominającej kształtem kalafior)

Analiza składu chemicznego (tabela 5.7) potwierdziła, że powłoka YSZ zawiera tlen, cyrkon i itr, natomiast w międzywarstwie dominuje aluminium (rys. 5.12). Nikiel stanowi główny pierwiastek stopowy występujący w podłożu. Stwierdzono, że ciśnienie w komorze roboczej nie ma wpływu na skład chemiczny powłoki ceramicznej wytworzonej w procesie EB-PVD. Uzyskane wyniki są zgodne z założeniami i nie wskazują na obecność niepożądanych pierwiastków, co potwierdza prawidłowy przebieg procesu EB-PVD.

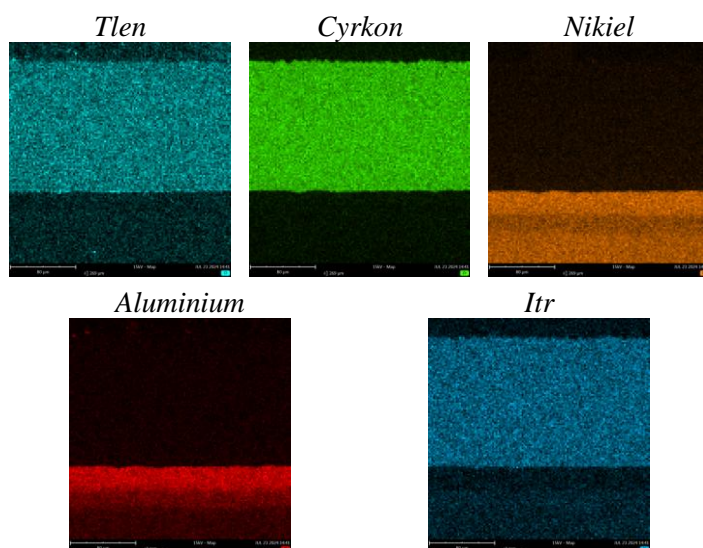
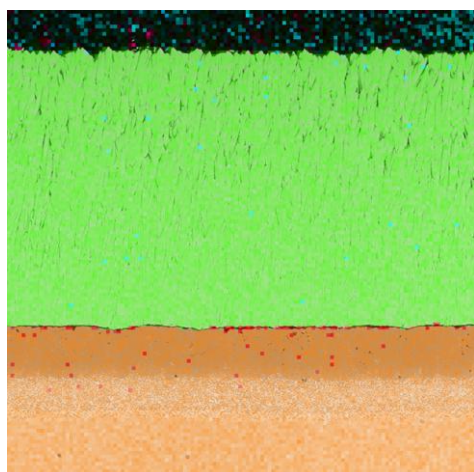
Tabela 5.7. Skład chemiczny powłokowej bariery cieplnej wytworzonej przy różnym ciśnieniu w komorze roboczej

Nr próbki	Zawartość pierwiastka, % mas.				
	O	Zr	Ni	Al	Y
WS07	20,12	39,07	26,76	7,65	6,40
WS08	23,14	43,30	21,49	5,60	6,48
WS09	24,34	44,23	19,73	5,07	6,63

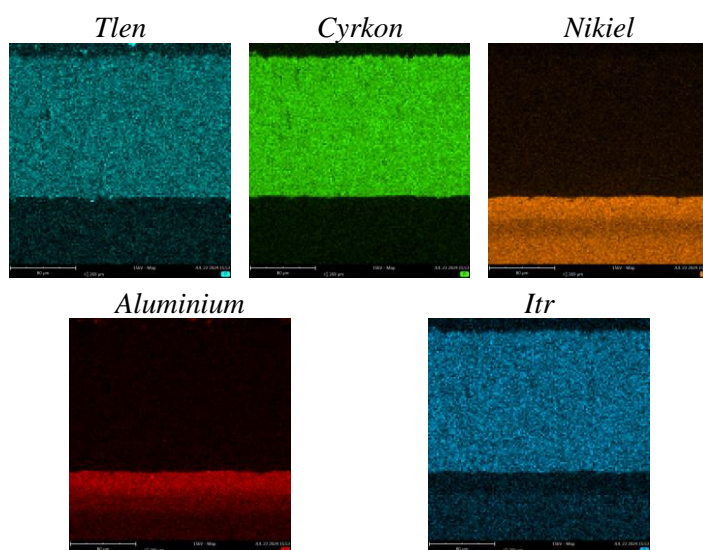
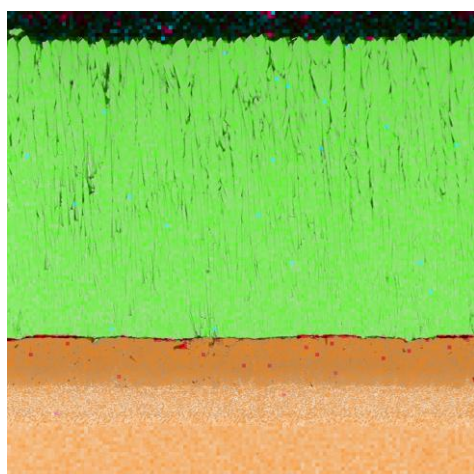
a)



b)



c)



Rys. 5.12. Skład chemiczny w mikroobszarach powłoki osadzonej na próbkach:
a) WS07; b) WS08; c) WS09

5.4. Badania przyczepności powłoki ceramicznej do międzywarstwy aluminidkowej

Badania przyczepności przeprowadzono zgodnie z normą ASTM-C633 na próbkach pokrytych powłoką ceramiczną wytworzoną w procesach I-IX oraz XIV. Do łączenia próbek zastosowano klej jednoskładnikowy, termoutwardzalny HTK Ultra Bond 100, który wymagał obróbki cieplnej w celu uzyskania trwałego połączenia. Wstępne próby klejenia prowadzono z wykorzystaniem parametrów zalecanych przez producenta, tj. wygrzewanie w 180 °C przez 50 min z dociskiem 40 N/cm². Jednak, uzyskane wyniki znacząco odbiegały od deklarowanej przez producenta wytrzymałości na rozciąganie kleju, co spowodowało konieczność opracowania własnej metodyki klejenia, dostosowanej do specyfiki próbek z powłoką TBC.

Na podstawie analizy literatury [133, 134] ustalono, że jakość połączenia adhezyjnego uzyskiwanego z użyciem jednoskładnikowego kleju termoutwardzalnego zależy głównie od stanu powierzchni po obróbce mechanicznej oraz parametrów utwardzania cieplnego kleju (tj. docisku próbek podczas wygrzewania, a także czasu i temperatury procesu). Klej termoutwardzalny, czyli taki, który wymaga podgrzania do zajścia reakcji chemicznej, jest wygrzewany w odpowiedniej temperaturze przez określony czas, co prowadzi do jego sieciowania i uzyskania trwałego połączenia. Badania jakości połączenia wytworzonego z użyciem różnych parametrów obróbki kleju prowadzono z użyciem próbek bez powłoki TBC, tzw. przeciwpróbek, charakteryzujących się takim samym stanem powierzchni po obróbce mechanicznej, obejmującej szlifowanie, obróbkę strumieniowo-ścierną oraz czyszczenie ultradźwiękowe w alkoholu izopropylowym. Dwie przeciwpróbki klejono przy różnych parametrach wygrzewania kleju, a następnie prowadzono próby wytrzymałości połączenia klejonego w próbie statycznej rozciągania.

Na podstawie uzyskanych wyników (tabela 5.8) stwierdzono, że jakość połączenia klejonego, mierzona wytrzymałością na rozciąganie, jest silnie uzależniona od parametrów wygrzewania zastosowanego kleju termoutwardzalnego. Dla zestawów próbek K01 i K02, które wygrzewano zgodnie z zaleceniami producenta (40 N/cm², 50 min, 180°C), zaobserwowano znaczną rozbieżność w uzyskanych wartościach wytrzymałości wynoszących odpowiednio 42,7 MPa i 25,8 MPa. Stwierdzona różnica wyników może wskazywać na niewystarczającą powtarzalność zastosowanych parametrów procesu klejenia, będącą prawdopodobnie efektem zbyt krótkiego czasu wygrzewania lub niedostatecznego docisku podczas utwardzania kleju. Wydłużenie czasu wygrzewania do 90 minut (K03) przy tej samej

sile docisku (40 N/cm^2) znacząco poprawiło wytrzymałość połączenia, do $67,7 \text{ MPa}$, wskazując, że czas trwania procesu utwardzania jest istotnym czynnikiem wpływającym na jakość połączenia. Z kolei zestawy K04 i K07-K08, w których zastosowano zarówno zwiększony docisk (70 N/cm^2), jak i wydłużony czas wygrzewania (90 minut w 180°C), charakteryzowały się najwyższą wytrzymałością, odpowiednio $83,1 \text{ MPa}$, $95,6 \text{ MPa}$ oraz $86,8 \text{ MPa}$. Wyniki te wskazują jednoznacznie, że optymalną adhezję połączenia uzyskuje się stosując jednocześnie wyższą wartość siły docisku i dłuższy czas wygrzewania. Zestawy próbek K05 i K06, w których zastosowano wyższą siłę docisku (70 N/cm^2) przy jednoczesnym skróceniu czasu wygrzewania do 50 minut, charakteryzowały się obniżoną wytrzymałością, wynoszącą odpowiednio $30,6 \text{ MPa}$ i $24,4 \text{ MPa}$. Potwierdza to, że zwiększona siła docisku bez odpowiednio wydłużonego czasu utwardzania nie gwarantuje efektywnego procesu sieciowania kleju. Z kolei zestawy próbek K09 i K10, w których dodatkowo podwyższono temperaturę wygrzewania do 190°C (przy sile docisku 70 N/cm^2 i czasie 90 min), osiągnęły wysokie wartości wytrzymałości, odpowiednio $82,3 \text{ MPa}$ i $87,0 \text{ MPa}$, choć różnica względem wyników uzyskanych przy 180°C była niewielka. Świadczy to o tym, że dalsze podwyższanie temperatury wygrzewania nie powoduje już istotnej poprawy wytrzymałości połączenia. W efekcie parametry procesu utwardzania kleju wynoszące 70 N/cm^2 , 90 min oraz temperatura 180°C można uznać za optymalne i w pełni wystarczające do zapewnienia wysokiej jakości połączenia klejonego.

Tabela 5.8. Wpływ parametrów obróbki cieplnej kleju na adhezję połączenia klejonego

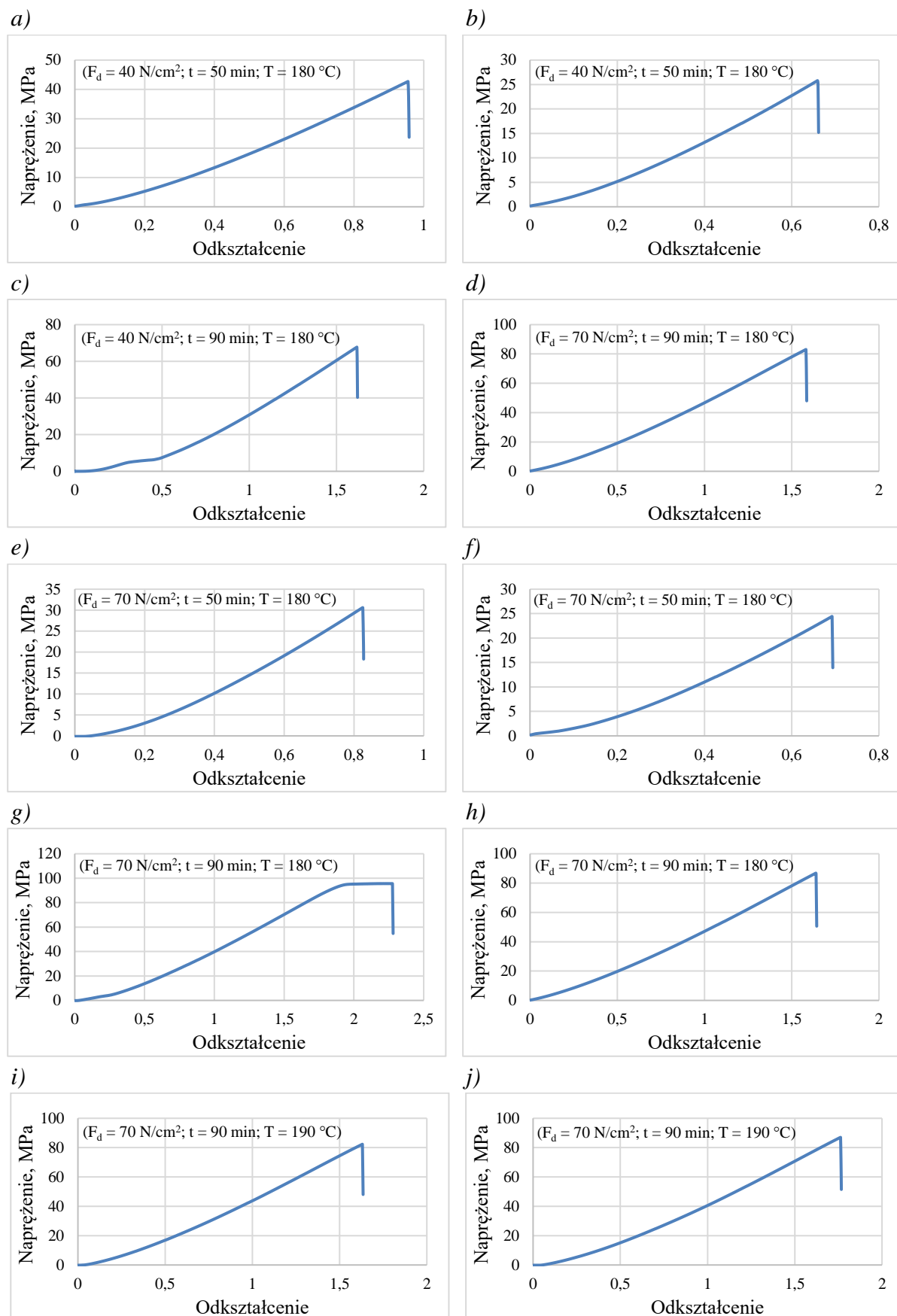
Numer zestawu próbek	Siła docisku podczas wygrzewania, N/cm^2	Czas wygrzewania, min	Temperatura wygrzewania, $^\circ\text{C}$	Wytrzymałość na rozciąganie, MPa
K01	40	50	180	42,7
K02	40	50	180	25,8
K03	40	90	180	67,7
K04	70	90	180	83,1
K05	70	50	180	30,6
K06	70	50	180	24,4
K07	70	90	180	95,6
K08	70	90	180	86,8
K09	70	90	190	82,3
K10	70	90	190	87,0

Uzyskane w próbach rozciągania charakterystyki mechaniczne (rys. 5.13) potwierdzają te obserwacje, próbki wygrzewane przy optymalnych parametrach wykazują stabilne, powtarzalne przebiegi, typowe dla silnych i jednorodnych połączeń klejonych. Analiza krzywych rozciągania dla zestawu próbek K07 (rys. 5.13g) wykazała charakterystyczne plateau po osiągnięciu naprężenia wynoszącego 95,6 MPa, co świadczy o rozpoczęciu płynięcia kleju i wskazuje, że jego maksymalna wytrzymałość na rozciąganie została osiągnięta przy tej wartości.

Dalsze podwyższanie temperatury wygrzewania do 190 °C (zestawy K09 i K10) nie spowodowało istotnej poprawy parametrów adhezji, co potwierdza, że przekroczenie optymalnej temperatury nie wpływa korzystnie na wytrzymałość połączenia klejonego. W rezultacie, na podstawie uzyskanych danych ustalono, że najbardziej efektywna obróbka cieplna kleju HTK Ultra Bond 100 obejmuje wygrzewanie w temperaturze 180 °C przez 90 minut przy zastosowanej sile docisku 70 N/cm². Parametry te przyjęto jako standardowe przy przygotowywaniu próbek do badań przyczepności powłok TBC.

W trakcie dalszych badań stwierdzono, że istotny wpływ na jakość połączenia klejonego ma dokładność wykonania powierzchni czołowej próbek z zachowaniem wymaganej prostopadłości względem osi symetrii próbki. Zaobserwowano, że przeciwpróbki, których powierzchnie czołowe były ręcznie szlifowane przed ponownym zastosowaniem w badaniach, nie spełniały tego warunku, co negatywnie wpływało na geometrię oraz właściwości mechaniczne połączenia klejonego. Wynikało to z nierównomiernej grubości warstwy kleju w obszarze połączenia próbek, co w konsekwencji prowadziło do obniżenia wytrzymałości na rozciąganie połączenia klejonego. Zestawy próbek przygotowane w taki sposób, mimo zastosowania optymalnych parametrów utwardzania kleju (wygrzewanie w 180 °C przez 90 min przy sile docisku 70 N/cm²) charakteryzowały się niskimi wartościami wytrzymałości na rozciąganie. W związku z tym wszystkie przeciwpróbki zostały przetoczone od czoła w celu zapewnienia odpowiedniej geometrii przed ich ponownym użyciem w procesie klejenia.

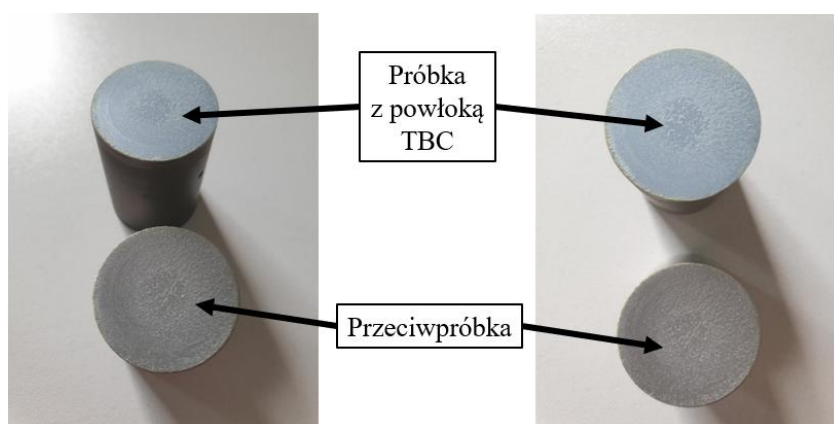
Po uwzględnieniu powyższych czynników w metodyce przygotowania próbek do badań przyczepności uzyskano stabilne i powtarzalne wyniki wytrzymałości na rozciąganie. Pomimo stosowania odpowiedniej procedury pozycjonowania próbek w procesie klejenia, jedynym czynnikiem wpływającym na obniżenie wartości wytrzymałości była postępująca w czasie degradacja kleju.



Rys. 5.13. Krzywe rozciągania uzyskane podczas prób wytrzymałościowych połączeń klejonych zestawu próbek: a) K01; b) K02; c) K03; d) K04; e) K05; f) K06; g) K07; h) K08; i) K09 oraz j) K10

5.4.1. Wpływ parametrów procesu EB-PVD na przyczepność powłoki ceramicznej

Przeprowadzone próby rozciągania powłok ceramicznych klejonych do przeciwpróbek zgodnie z normą ASTM-C633, wykazały, że we wszystkich przypadkach dochodziło do zniszczenia (kohezji) wewnątrz warstwy kleju, a nie na granicy rozdziału pomiędzy powłoką ceramiczną a metaliczną międzywarstwą (rys. 5.14). Oznacza to, że adhezja (wytrzymałość przyczepności) powłok TBC przekraczała maksymalną wytrzymałość kleju zastosowanego w badaniach. Choć uniemożliwia to wyznaczenie rzeczywistej wartości adhezji, uzyskane wyniki pozwoliły na sformułowanie szeregu istotnych wniosków. Obecnie nie są dostępne komercyjnie kleje o lepszych parametrach mechanicznych.



Rys. 5.14. Zestaw próbek po próbie rozciągania z widoczną, nieuszkodzoną powłoką ceramiczną

Na podstawie pomiarów wytrzymałości złącza klejonego (tabela 5.9, 5.10 i 5.11), stwierdzono, że niezależnie od zastosowanych parametrów procesu EB-PVD (prądu emisji, ciśnienia) oraz stanu powierzchni międzywarstwy (w stanie wyjściowym, po wstępnym szlifowaniu, po szlifowaniu i po polerowaniu), w żadnym przypadku nie doszło do zniszczenia w obszarze granicy rozdziału warstwa ceramiczna–międzywarstwa. Zaobserwowano natomiast uszkodzenia o charakterze kohezji w obrębie kleju. Oznacza to, że rzeczywista przyczepność powłoki ceramicznej do podłoża przekracza maksymalną wytrzymałość użytego spoiwa, wynoszącą nawet 105 MPa w przypadku próbek o najniższej chropowatości międzywarstwy. Choć ze względu na ograniczenia zastosowanej metody nie było możliwe określenie rzeczywistej wartości adhezji powłok, uzyskane rezultaty jednoznacznie wskazują na korzystny wpływ obniżenia chropowatości powierzchni międzywarstwy (niższy parametr R_a), odpowiedniego doboru prądu emisji oraz utrzymania ciśnienia w komorze roboczej na poziomie zbliżonym do standardowego (0,009–0,011 mbar). Zastosowanie tych parametrów procesowych umożliwiło uzyskanie minimalnej potwierdzonej przyczepności powłok TBC przekraczającej 70–100 MPa, co potwierdza ich wysoką jakość i potencjał aplikacyjny. Analiza

wyników uzyskanych w statycznej próbie rozciągania (tabela 5.9) wskazuje również zauważalną tendencję związaną z obróbką mechaniczną powierzchni międzywarstwy. Próbkę o wyższych wartościach parametru Ra (np. stan „po osadzeniu”, $Ra \approx 0,9\text{--}1,1\text{ }\mu\text{m}$) najczęściej uzyskują niższe wartości siły niszczącej w badaniu wytrzymałości złącza klejonego (ok. 20–30 MPa), podczas gdy te z międzywarstwą po polerowaniu ($Ra < 0,02\text{ }\mu\text{m}$) przekraczają 100 MPa, zanim dojdzie do zniszczenia w spoiwie. Choć nie pozwala to określić rzeczywistej wartości adhezji, potwierdza pozytywną korelację między niższą chropowatością a rosnącym „minimalnym pułapem” przyczepności warstwy TBC.

Tabela 5.9. Wpływ stanu powierzchni międzywarstwy na przyczepność powłoki ceramicznej

Numer próbki z powłoką TBC	Powierzchnia międzywarstwy*	Siła maksymalna, N	Wytrzymałość na rozciąganie, MPa
A01 ($Ra\ 0,893\text{ }\mu\text{m}$)	W stanie wyjściowym	12097,4	23,9
A04 ($Ra\ 0,545\text{ }\mu\text{m}$)	Wstępnie szlifowana	10557,4	20,8
A07 ($Ra\ 0,236\text{ }\mu\text{m}$)	Szlifowana	14037,9	27,7
A37 ($Ra\ 0,023\text{ }\mu\text{m}$)	Polerowana	14946,6	29,5
A02 ($Ra\ 1,057\text{ }\mu\text{m}$)	W stanie wyjściowym	39892,1	78,7
A05 ($Ra\ 0,521\text{ }\mu\text{m}$)	Wstępnie szlifowana	46368,4	91,5
A08 ($Ra\ 0,286\text{ }\mu\text{m}$)	Szlifowana	46410,6	91,6
A38 ($Ra\ 0,019\text{ }\mu\text{m}$)	Polerowana	53185,2	105,0
A03 ($Ra\ 0,945\text{ }\mu\text{m}$)	W stanie po nałożeniu	33305,2	65,7
A06 ($Ra\ 0,529\text{ }\mu\text{m}$)	Wstępnie szlifowana	41785,7	82,5
A09 ($Ra\ 0,276\text{ }\mu\text{m}$)	Szlifowana	33559,1	66,2
A39 ($Ra\ 0,020\text{ }\mu\text{m}$)	Polerowana	37795,3	74,6

* Powierzchnię międzywarstwy przed osadzeniem powłoki ceramicznej poddano obróbce mechanicznej: szlifowanie wstępne z użyciem papieru ściernego z węgla krzemu o gradacji 320, szlifowanie precyzyjne papierem SiC o gradacji 500 oraz polerowanie przy użyciu zawiesiny diamentowej o wielkości $3\text{ }\mu\text{m}$. Międzywarstwa w stanie wyjściowym to warstwa nie poddana obróbce mechanicznej.

Z kolei wyniki z prób prowadzonych na próbkach z powłokami osadzonymi przy zastosowaniu różnego prądu emisji i ciśnienia roboczego (tabela 5.10 i 5.11), wskazują, że warunki procesu EB-PVD także przekładają się na otrzymywane wartości sił niszczących. Przy podwyższonym prądzie emisji (2,82–3,12 A) zazwyczaj osiągnęte są większe obciążenia przed zniszczeniem kleju, co można tłumaczyć wyższą temperaturą podłoża w czasie realizowanego procesu osadzania, a w konsekwencji korzystniejszą mikrostrukturą powłoki ceramicznej (tj. bardziej jednorodnym wzrostem ziarn kolumnowych). Natomiast dla próbek osadzonych w warunkach niższego ciśnienia w komorze (0,00675 mbar) siły zrywające są niższe, co z jednej strony wynika z gorszej jakości mikrostrukturalnej uzyskanej powłoki, a z drugiej potwierdza, że nawet przy niekorzystnych warunkach prowadzenia procesu

osadzania uzyskuje się powłokę o wysokiej przyczepności do podłoża. Bo wykonana próba rozciągania nie spowodowała rozwarstwienia się powłoki ceramicznej od podłoża, lecz jedynie ujawnia niższą od wytrzymałości połączenia, jakość spoiwa. W związku z powyższym należy podkreślić, że badania z wykorzystaniem konwencjonalnej próby statycznej rozciągania ASTM-C633 i spoiw epoksydowych o ograniczonej wytrzymałości na rozciąganie pozwalają jedynie na określenie minimalnego pułapu adhezji, który w tym przypadku jest znacząco wyższy od większości wartości raportowanych w literaturze dla powłok TBC uzyskiwanych innymi metodami (np. w procesie natryskiwania cieplnego). Aby ustalić faktyczny, graniczny poziom przyczepności powłok EB-PVD, wskazane jest rozważenie zastosowania klejów o wyższej wytrzymałości (należy wskazać, że stosowany w badaniach klej termoutwardzalny zapewniał najwyższe dostępne na rynku wartości wytrzymałości złącza klejonego) bądź alternatywnych metod testowania (np. testu ścinania, indentacji lub analizy numerycznej).

Tabela 5.10. Wpływ prądu emisji na przyczepność powłoki ceramicznej

Numer próbki z powłoką TBC	Powierzchnia międzywarstwy	Siła maksymalna, N	Wytrzymałość na rozciąganie, MPa
A10 (3,12 A)	W stanie wyjściowym*	14899,3	29,4
A13 (2,82 A)	W stanie wyjściowym	17662,2	34,9
A16 (2,51 A)	W stanie wyjściowym	15791,6	31,2
A11 (3,12 A)	W stanie wyjściowym	44107,3	87,1
A14 (2,82 A)	W stanie wyjściowym	47713	94,2
A17 (2,51 A)	W stanie wyjściowym	43975,7	86,9
A12 (3,12 A)	W stanie wyjściowym	34272,5	67,6
A15 (2,82 A)	W stanie wyjściowym	35626	70,3
A18 (2,51 A)	W stanie wyjściowym	37959,6	74,9

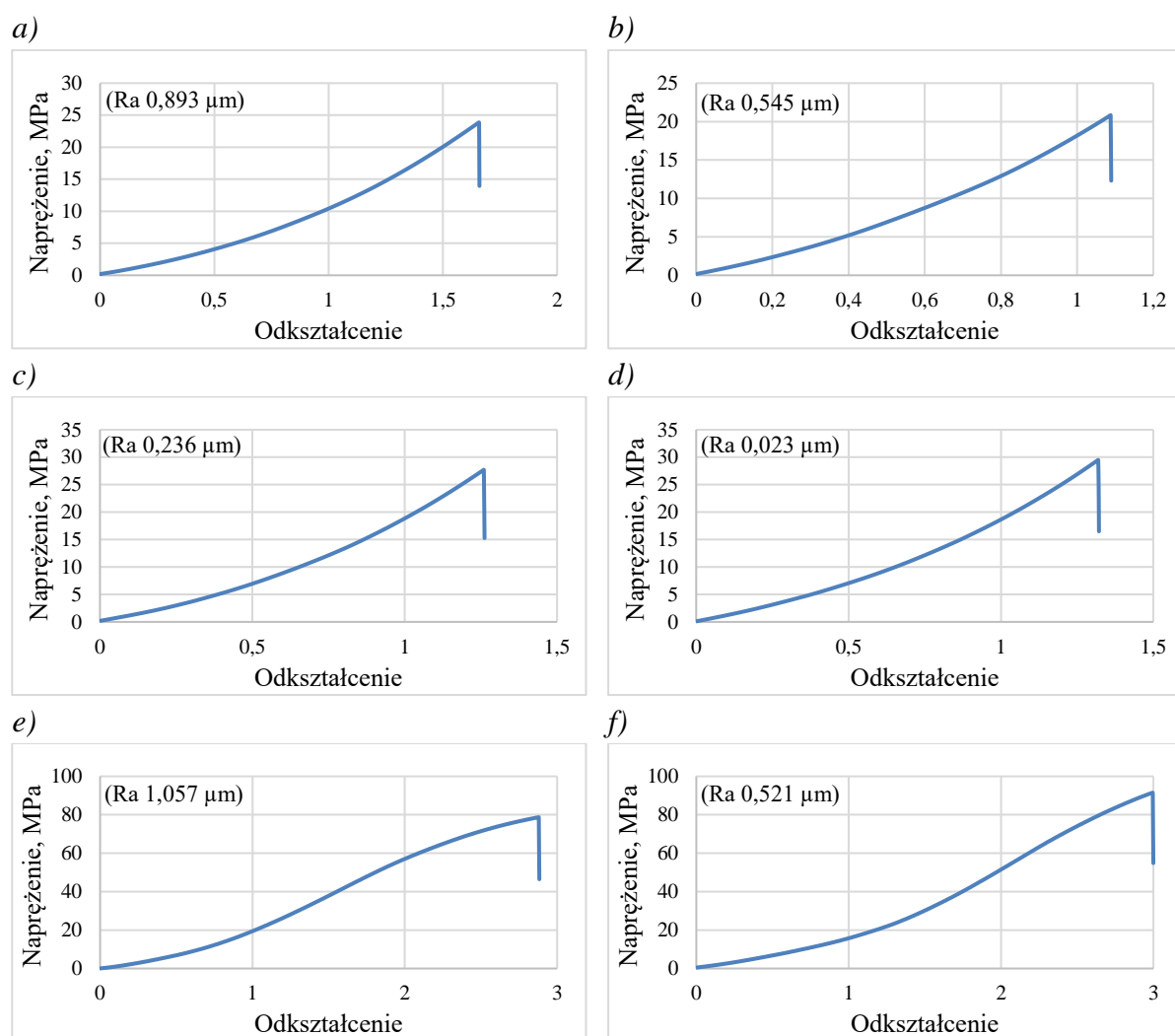
* Międzywarstwa w stanie wyjściowym to warstwa bez modyfikacji, tj. nie poddana obróbce mechanicznej.

Tabela 5.11. Wpływ ciśnienia roboczego w komorze procesowej na przyczepność powłoki ceramicznej

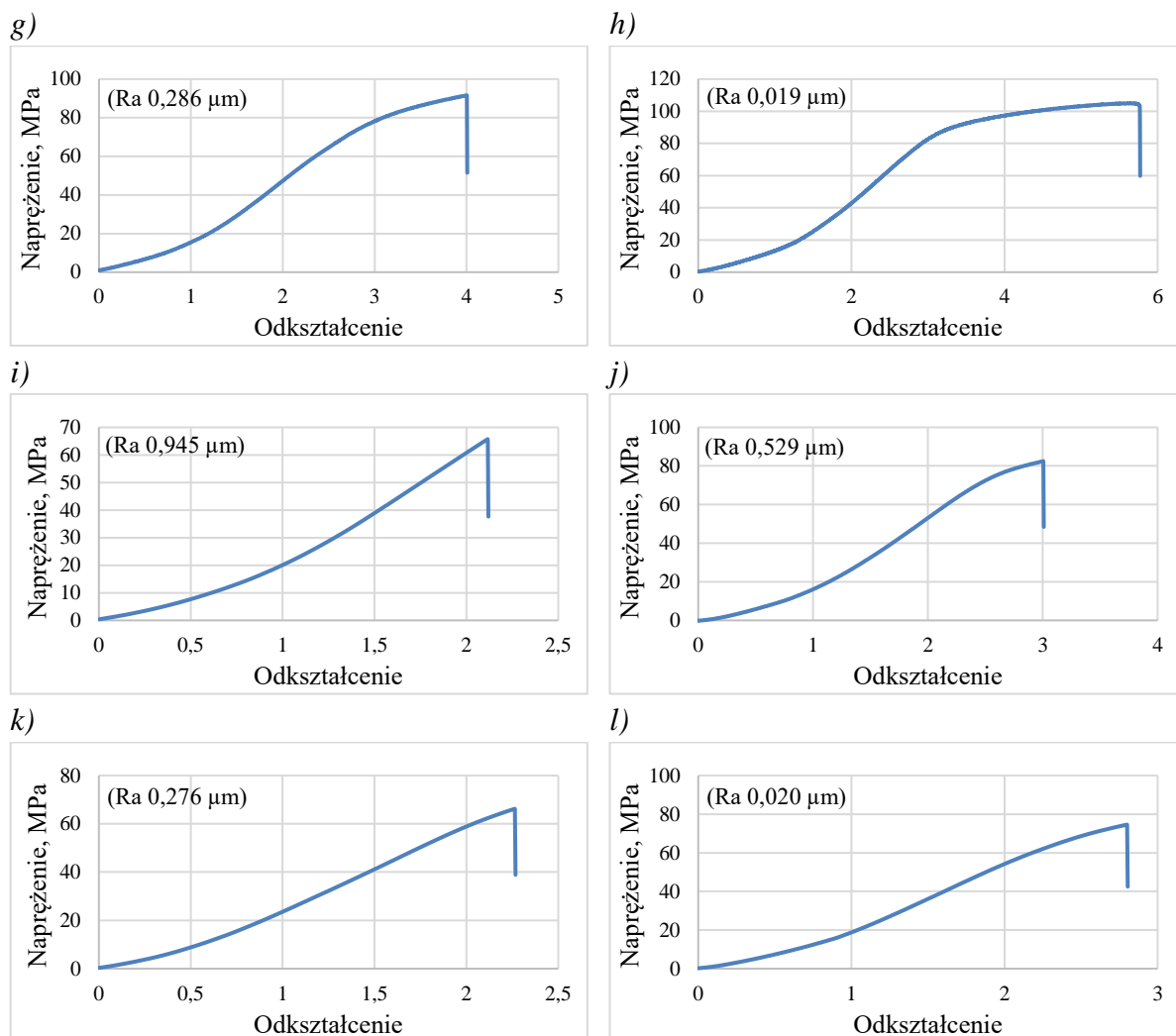
Numer próbki z powłoką TBC	Powierzchnia międzywarstwy	Siła maksymalna, N	Wytrzymałość na rozciąganie, MPa
A19 (0,00675 mbar)	W stanie wyjściowym*	15239,8	30,1
A22 (0,00931 mbar)	W stanie wyjściowym	20169,3	39,8
A25 (0,01128 mbar)	W stanie wyjściowym	22399,8	44,2
A20 (0,00675 mbar)	W stanie wyjściowym	38201,6	75,4
A23 (0,00931 mbar)	W stanie wyjściowym	41715,4	82,4
A26 (0,01128 mbar)	W stanie wyjściowym	37795,3	74,7
A21 (0,00675 mbar)	W stanie wyjściowym	29241,3	57,7
A24 (0,00931 mbar)	W stanie wyjściowym	30647,4	60,5
A27 (0,01128 mbar)	W stanie wyjściowym	27719,4	54,7

* Międzywarstwa w stanie wyjściowym to warstwa bez modyfikacji, tj. nie poddana obróbce mechanicznej.

Analiza krzywych rozciągania umożliwia ocenić jak połączenie klejone przenosi obciążenia do momentu zniszczenia spoiwa (rys. 5.15, 5.16, 5.17 i 5.18). Ich kształt, od krótkiego, stromo rosnącego przebiegu (charakterystycznego dla materiałów kruchych lub szybko pękających pod obciążeniem) po bardziej wydłużony, niemal liniowy profil – informuje o sposobie rozkładu naprężeń i zdolności do odkształcenia złącza klejonego przed zniszczeniem. Próbkę z międzywarstwą o niższej chropowatości powierzchni oraz osadzone przy korzystnych parametrach procesu EB-PVD (takich jak wyższy prąd emisji czy optymalne ciśnienie robocze) charakteryzowały się wydłużonym i stabilnym przebiegiem krzywej rozciągania, z liniowym wzrostem naprężenia aż do punktu maksymalnego, co wskazuje na skuteczne przenoszenie naprężeń w całym zakresie obciążenia aż do momentu zniszczenia.

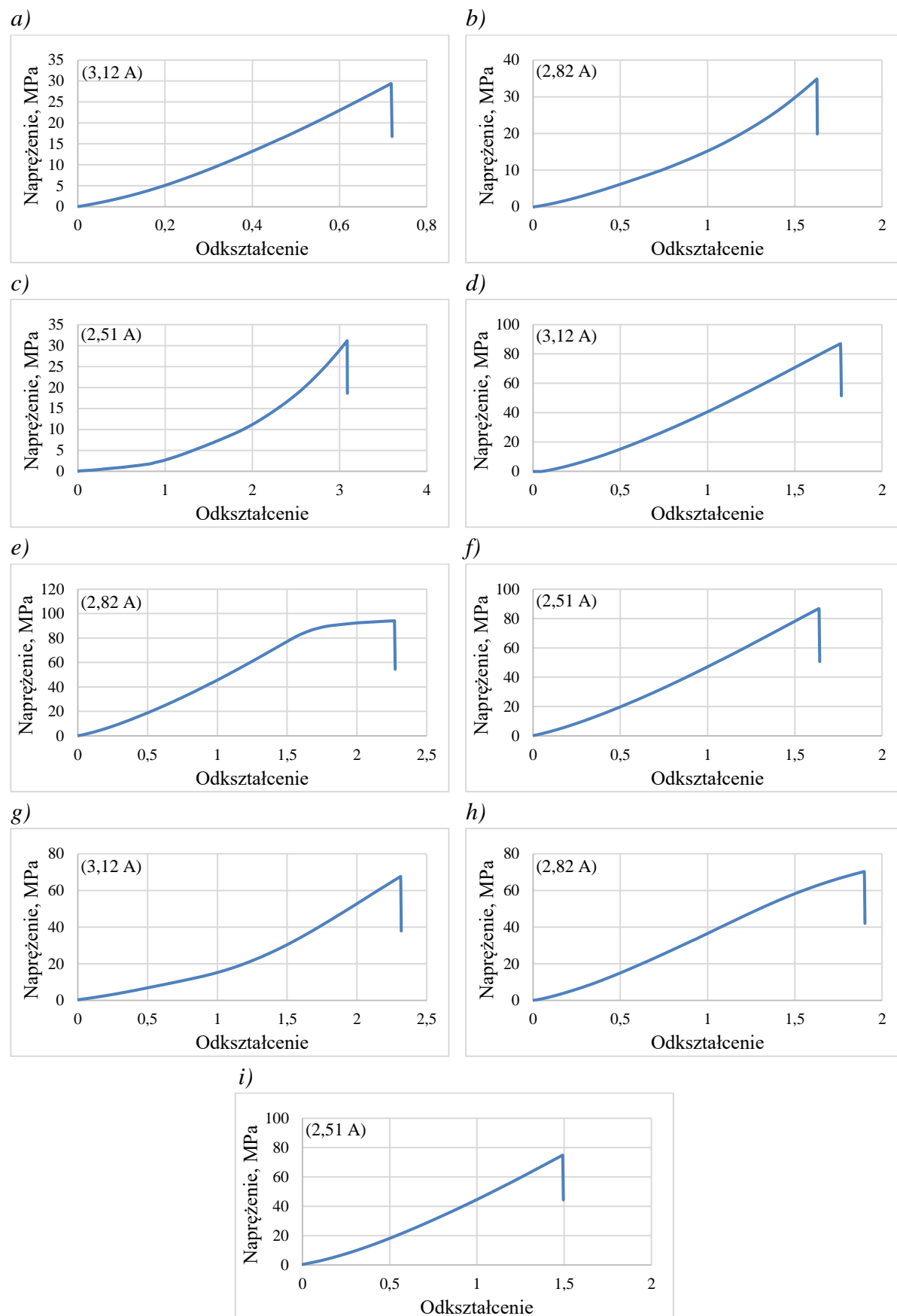


Rys. 5.15. Krzywe rozciągania uzyskane podczas prób wytrzymałościowych połączeń klejonych próbek: a) A01; b) A04; c) A07; d) A37; e) A02; f) A05

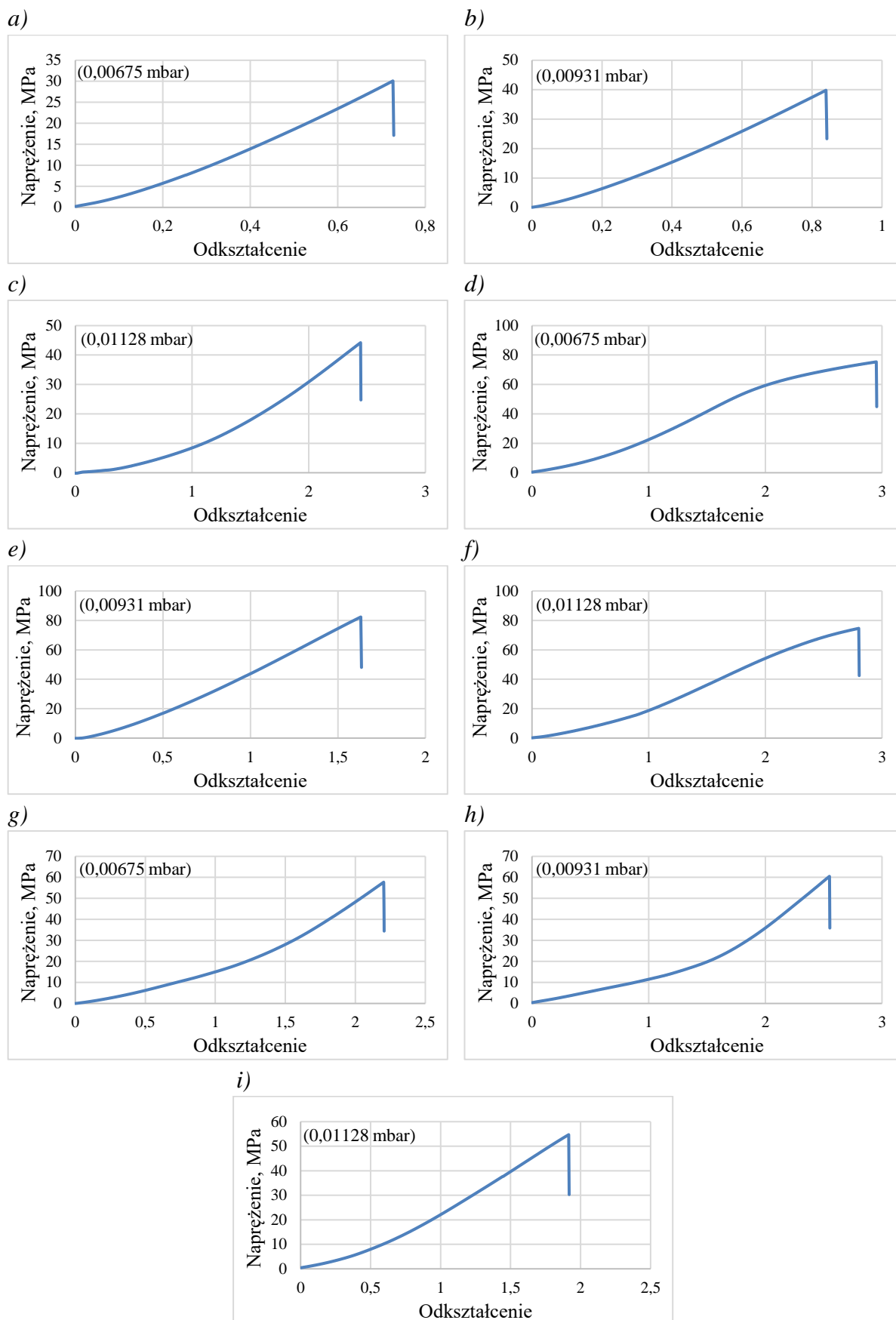


Rys. 5.16. Krzywe rozciągania uzyskane podczas prób wytrzymałościowych połączeń klejonych próbek: g) A08; h) A38; i) A03; j) A06; k) A09; l) A39

Dla próbek z powierzchnią międzywarstwy o niższej chropowatości (np. po szlifowaniu lub polerowaniu), możliwe jest bardziej równomierne rozprowadzenie cienkiej warstwy kleju, bez lokalnych zagłębień czy pustek. Gładka, jednorodna topografia umożliwia formowanie ciągłego, dobrze przylegającego filmu spoiwa, który efektywniej przenosi obciążenia mechaniczne. Dzięki temu klej może lepiej związać się chemicznie i mechanicznie z powierzchnią, tworząc spójne połączenie bez defektów strukturalnych. W przeciwieństwie do tego, powierzchnie o wyższej chropowatości (np. próbki w stanie po osadzeniu) charakteryzują się obecnością licznych mikroszczelin i lokalnych zagłębień, do których klej może nie wnikać wystarczająco skutecznie. W efekcie powstają mikropustki lub nieciągłości, które stają się potencjalnymi miejscami inicjacji pęknięcia pod obciążeniem.



Rys. 5.17. Krzywe rozciągania uzyskane podczas prób wytrzymałościowych połączeń klejonych próbek: a) A10; b) A13; c) A16; d) A11; e) A14; f) A17; g) A12; h) A15; i) A18



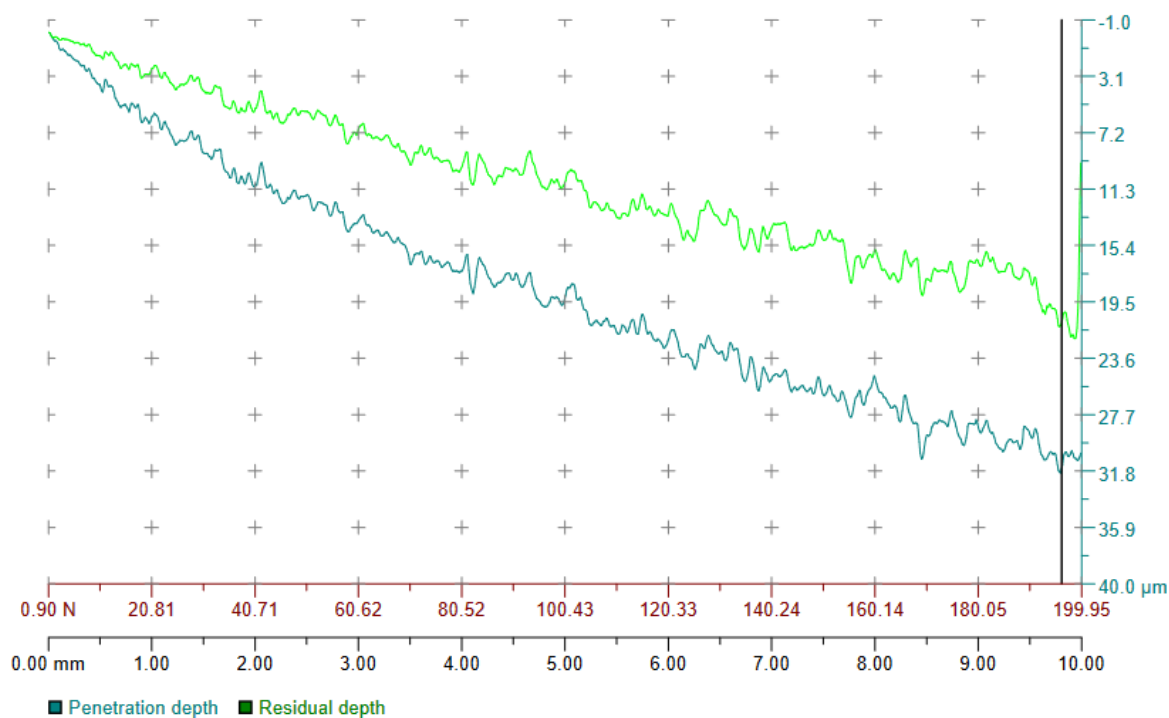
Rys. 5.18. Krzywe rozciągania uzyskane podczas prób wytrzymałościowych połączeń klejonych próbek: a) A19; b) A22; c) A25; d) A20; e) A23; f) A26; g) A21; h) A24; i) A27

Nawet jeśli nominalnie większa chropowatość sprzyja mechanicznemu zakotwieniu, to w przypadku cienkich warstw kleju oraz warunków utwardzania w podwyższonej temperaturze, efekt ten może zostać zniwelowany przez obecność defektów lub naprężeń skurczowych. W związku z tym, obserwowane na wykresach dłuższe, bardziej stabilne krzywe rozciągania dla próbek z międzywarstwą po polerowaniu mogą być nie tylko wynikiem lepszej jakościowo mikrostruktury samej powłoki ceramicznej (osadzonej przy korzystniejszych parametrach), ale także efektem bardziej efektywnego utworzenia spoiwa klejowego, tj. wolnego od pustek i z lepszym przyleganiem na poziomie mikroskopowym (rys. 5.17 i 5.18). Wskazuje to, że jakość powierzchni pod spoiwo, mimo że nie wpływa bezpośrednio na przyczepność warstwy ceramicznej (która i tak nie uległa zniszczeniu), znacząco warunkuje efektywność całego złącza w teście rozciągania zgodnie z ASTM-C633. Zatem nawet w warunkach, w których nośność ograniczona jest przez właściwości spoiwa, lepsze przygotowanie powierzchni międzywarstwy pozwala zmaksymalizować potencjał kleju i uzyskać bardziej wiarygodny, stabilny wynik mechaniczny — co ma kluczowe znaczenie dla projektowania przyszłych metod badania adhezji powłok TBC.

Pomimo ograniczeń wynikających z zastosowanej metody badawczej, pozwalających jedynie na ocenę minimalnej wartości przyczepności, uzyskane wyniki dostarczają istotnych informacji. Można stwierdzić, że wszystkie analizowane powłoki ceramiczne wykazywały przyczepność przekraczającą 74 MPa, a dla próbek z powłoką osadzoną na wypolerowanej międzywarstwie wartość ta przekraczała 105 MPa. Dla porównania, przyczepność powłok ceramicznych wytwarzanych metodami natryskiwania cieplnego wynosi ok. 50 MPa [116], co potwierdza wyższy potencjał technologii EB-PVD.

5.4.2. Odporność powłoki na uszkodzenia mechaniczne w próbie zarysowania

Próbie zarysowania (z ang. „scratch test”) przeprowadzono na próbkach z powłoką ceramiczną wytworzoną przy zastosowaniu różnego prądu emisji wiązki elektronów: WS04 (3,12 A), WS05 (2,82 A) oraz WS06 (2,51 A). Powłokę ceramiczną poddano próbie zarysowania z wykorzystaniem węgelnika diamentowego, przy stopniowo narastającym obciążeniu od 0 do maksymalnej wartości 200N (rys. 5.19). Pomiar ten umożliwia wyznaczenie odporności powłoki na uszkodzenia mechaniczne w funkcji przyłożonej siły.

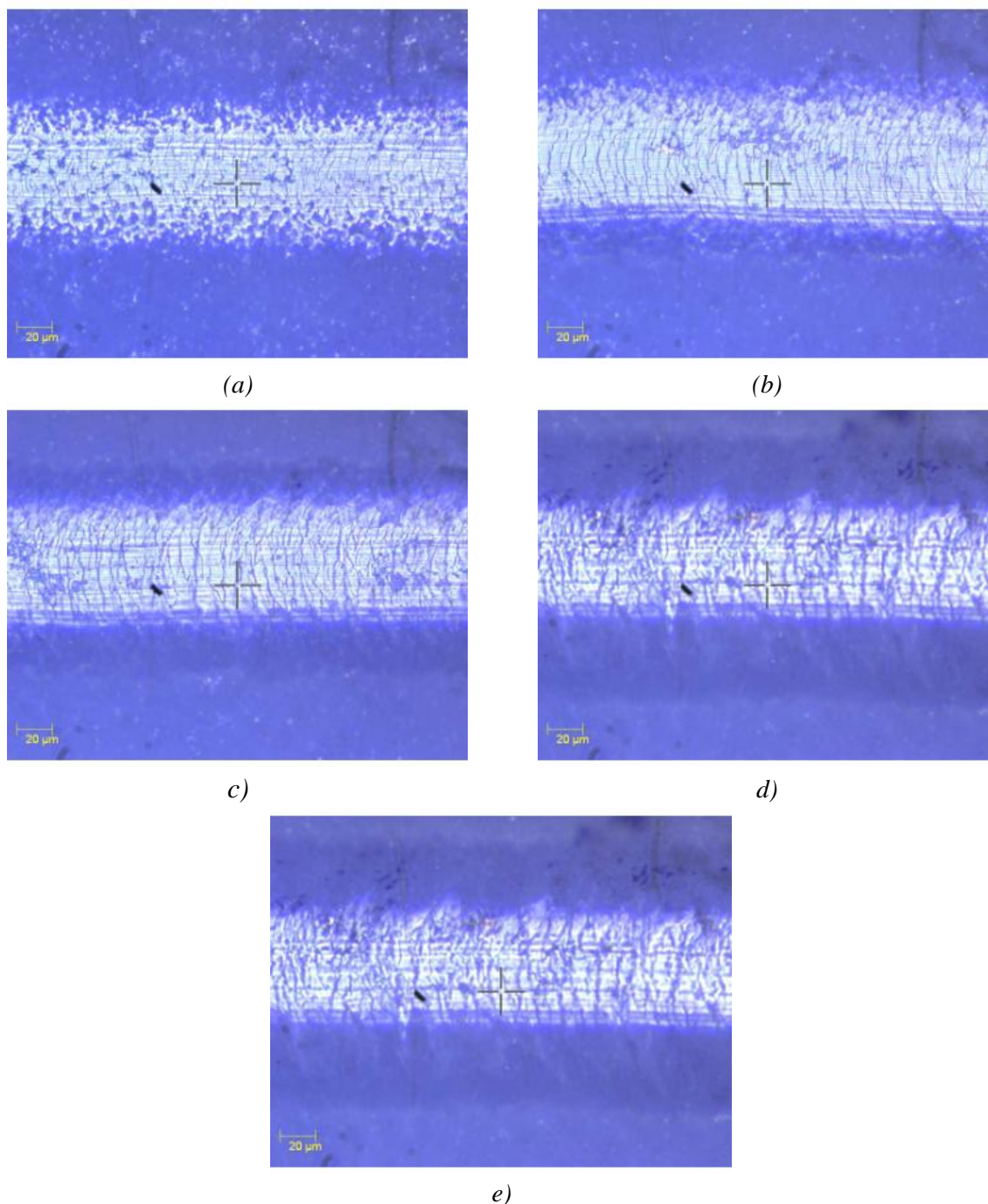


Rys. 5.19. Zależność głębokości penetracji węgelnika od wartości siły docisku, powłoka osadzona przy prądzie emisji 3,12 A

Na podstawie wyników uzyskanych w próbie zarysowania, wykreślono zależność głębokości penetracji węgelnika od wartości siły docisku (rys. 5.19), a także zarejestrowano ślad zarysowania utworzony pod wpływem zmiennego obciążenia (rys. 5.20). Obserwacje te pozwalają na ocenę ciągłości, jednorodności i odporności mechanicznej powłoki ceramicznej oraz mogą stanowić uzupełnienie analizy przyczepności i mikrostruktury powłok TBC osadzanych metodą EB-PVD.

Pomimo zastosowania maksymalnej siły docisku 200 N, skutkującej zarysowaniem powłoki TBC na głębokość przekraczającą 30 μm, nie zaobserwowano oznak degradacji (delaminacji) powłoki ceramicznej od podłoża. Oznacza to, że w badanym zakresie obciążenia test zarysowania nie pozwolił na ocenę przyczepności powłok, ponieważ nie doszło do zniszczenia w obszarze złącza powłoka–podłoże. Podobne wyniki uzyskano również dla pozostałych próbek, które poddano próbie zarysowania. Zaobserwowany brak delaminacji powłoki wskazuje na wyjątkowo wysoką adhezję powłok ceramicznych osadzonych metodą EB-PVD, a także na ich wysoką odporność mechaniczną i ciągłość strukturalną, nawet w warunkach intensywnego, rosnącego obciążenia punktowego. Świadczy to o skuteczności procesu osadzania i jakości uzyskanych powłok, lecz jednocześnie ogranicza możliwości wykorzystania testu zarysowania jako metody ilościowej oceny ich przyczepności. Z uwagi na brak możliwości uszkodzenia powłoki w obszarze złącza z międzywarstwą metodą

zarysowania, przeprowadzono dodatkowo ocenę przyczepności powłoki ceramicznej po cyklicznym utlenianiu, zakładając, że proces ten wprowadzi dodatkowe naprężenia cieplne i spowoduje degradację mikrostruktury, co może osłabić połączenie na granicy rozdziału powłoka - międzywarstwa i umożliwić jego zerwanie podczas próby rozciągania.



Rys. 5.20. Obraz ścieżki zarysowania powłoki ceramicznej (próbka WS05, prąd emisji 2,82A) uzyskany podczas próby „scratch test” wgłębnikiem diamentowym przy obciążeniach:
a) 41 N; b) 81 N; c) 120 N; d) 160 N; e) 200 N

5.5. Badania odporności powłok TBC na cykliczne utlenianie

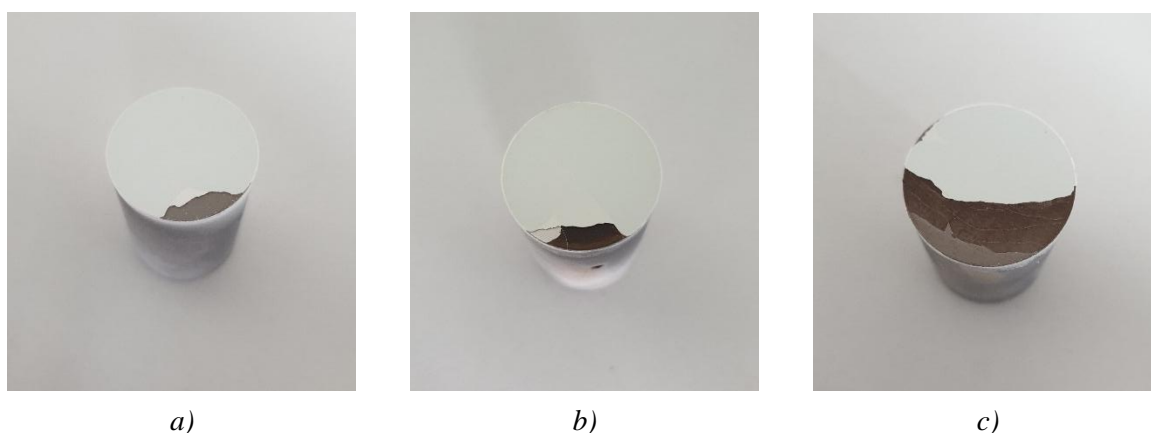
W celu oceny odporności powłok TBC na działanie zmiennych obciążeń cieplnych wykonano próby cyklicznego utleniania próbek wytworzonych w procesach X–XIII. Powłokę ceramiczną osadzono na międzywarstwie po polerowaniu, przy zastosowaniu zbliżonych parametrów procesu EB-PVD (proces X: 3,01 A, 0,00936 mbar, 947 °C, 1,5 mm/min, 900 s; proces XI: 3,03 A, 0,00884 mbar, 959 °C, 1,5 mm/min, 900 s; proces XII: 3,02 A, 0,00923 mbar, 968 °C, 1,5 mm/min, 900 s; proces XIII: 3,02 A, 0,00907 mbar, 975 °C, 1,5 mm/min, 900 s). Nieznaczące różnice w wartości temperatury podłoża wynikały z postępujących zmian w warunkach panujących w komorze roboczej. Wraz z realizacją kolejnych procesów osadzania, odparowany materiał ceramiczny kondensował na ścianach komory roboczej, tworząc warstwę izolacyjną. Jej obecność ograniczała wymianę ciepła z otoczeniem, co przyczyniało się do bardziej stabilnych warunków temperaturowych. Jednocześnie powodowało to, że przy tych samych wartościach parametrów prądowych, temperatura w komorze, a zwłaszcza temperatura podłoża, osiągała wyższą wartość niż w początkowych procesach. Zmniejszona pojemność cieplna układu skutkowała bowiem szybszym wzrostem temperatury, co mogło wpływać na tempo i charakter wzrostu warstwy ceramicznej.

Analiza danych dotyczących przyrostu masy i grubości powłoki ceramicznej (tabela 5.12) wykazała, że wraz ze wzrostem temperatury podłoża w komorze roboczej, następowało niewielkie zwiększenie masy oraz grubości osadzanych powłok. Choć różnice te były zauważalne w pomiarach, ich skala nie miała istotnego wpływu na przebieg dalszych badań żaroodporności, dlatego nie uwzględniono ich w ocenie funkcjonalnej powłok.

Tabela 5.12. Zmiana masy oraz średniej grubości powłok ceramicznych osadzonych w procesach X–XIII, wykorzystanych w badaniach odporności na cykliczne obciążenia cieplne

Numer procesu EB-PVD	Numer próbki	Przyrost masy, g	Średnia grubość powłoki, μm
X (3,01 A, 0,00936 mbar, 947 °C, 1,5 mm/min, 900 s)	A28	0,51	169
	A29	0,52	170
	A30	0,52	173
XI (3,03 A, 0,00884 mbar, 959 °C, 1,5 mm/min, 900 s)	A31	0,52	172
	A32	0,53	174
	A33	0,52	173
XII (3,02 A, 0,00923 mbar, 968 °C, 1,5 mm/min, 900 s)	A34	0,54	178
	A35	0,54	179
	A36	0,53	174
XIII (3,02 A, 0,00907 mbar, 975 °C, 1,5 mm/min, 900 s)	A37	0,54	178
	A38	0,55	180
	A39	0,54	177

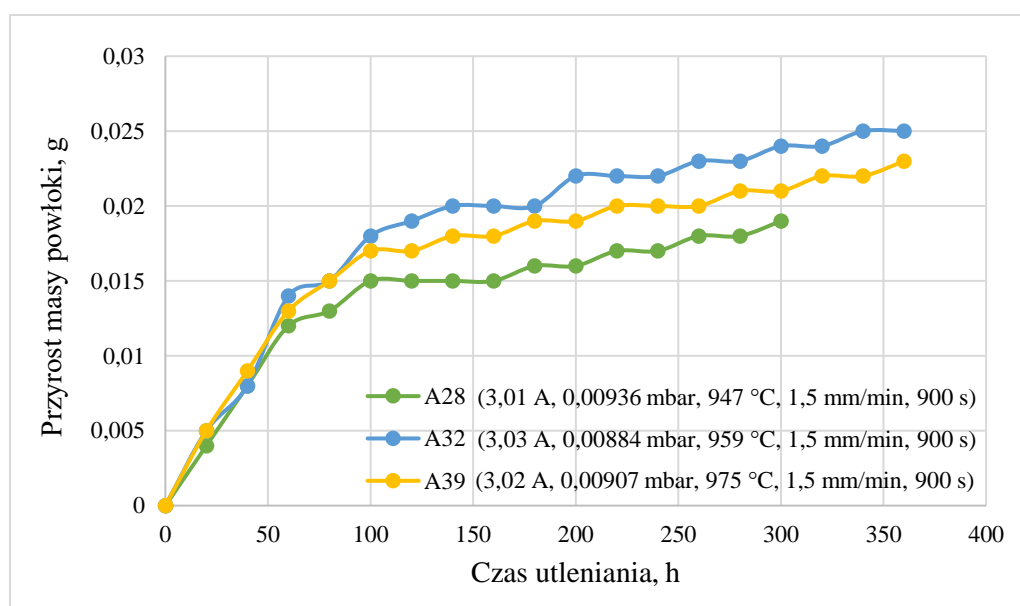
Próbie cyklicznego utleniania przeprowadzano w celu oceny trwałości powłok oraz wpływu degradacji cieplnej na ich przyczepność. Co 100 godzin trzy próbki wyciągano z pieca w celu przeprowadzenia badania przyczepności, natomiast pozostałe poddawano dalszemu utlenianiu. W ciągu pierwszych 300 godzin ekspozycji na cykle grzania i chłodzenia nie zaobserwowano żadnych oznak degradacji ani delaminacji powłok. Próbki te wykazywały stabilność i wysoką odporność na zmienne obciążenia cieplne. Dopiero po 320 h utleniania zauważono delaminację powłoki ceramicznej na próbce A28, a dla próbek A32 i A39, po 380 h. Uszkodzenia te wystąpiły lokalnie, co wskazuje, że graniczna trwałość barier TBC wytwarzanych w zadanych warunkach osadzania jest w przedziale 320–380 h przy zastosowanym schemacie cyklicznego obciążenia cieplnego (rys. 5.21). Z powodu zarejestrowanych uszkodzeń uniemożliwiających wykonanie wiarygodnych testów przyczepności zgodnych z normą ASTM-C633, eksperyment przerwano. Wyniki uzyskane w zakresie odporności na utlenianie potwierdzają wysoką jakość i trwałość badanych powłok TBC, co jest zgodne z analizami mikrostrukturalnymi i adhezyjnymi powłok ceramicznych wykonanych przed rozpoczęciem próby żarowytrzymałości.



Rys. 5.21. Delaminacja powłoki po oddziaływaniu cyklicznych obciążeń cieplnych przez:
a) 320 h; b) 380 h; c) 380 h

Na podstawie analizy wyników (rys. 5.22), zaobserwowano charakterystyczne dwuetapowe zachowanie powłok w trakcie próby cyklicznego utleniania. Początkowy intensywny wzrost masy w pierwszych 100–160 godzinach utleniania, gdzie następuje szybki przyrost masy próbek. Jest to związane z intensywnym wzrostem warstwy tlenków (Al_2O_3), tzw. warstwy TGO (ang. *Thermally Grown Oxide*), na granicy międzywarstwy, ceramika. To typowe zjawisko dla początkowego etapu procesu utleniania w wysokiej temperaturze. Następnie obserwowana jest stabilizacja masy w dalszym etapie utleniania. Po utworzeniu stabilnej warstwy TGO, tempo przyrostu masy wyraźnie spada, jednak nie zatrzymuje się całkowicie. Oznacza to, że dalszy wzrost warstwy tlenkowej następuje już znacznie wolniej, a

układ osiąga stan względnej równowagi. Powolny, lecz stały przyrost masy wskazuje na kontynuację procesów utleniania, możliwe pogrubianie warstwy TGO oraz powstawanie naprężeń wewnętrznych. Pomimo tej stabilizacji, po osiągnięciu ok. 300–380 godzin oddziaływania zmiennych obciążeń cieplnych, nastąpiła delaminacja powłok ceramicznych (dla A28 po 300 h, dla A32 i A39 po 380 h). Wskazuje to na osiągnięcie maksymalnej trwałości powłoki w warunkach cyklicznego obciążenia cieplnego, wynikającej z postępującej degradacji spowodowanej wzrostem i pękaniem warstwy TGO oraz kumulacją naprężeń cieplnych. Wykres potwierdza poprawność przebiegu próby cyklicznego utleniania i typową dla TBC dynamikę utleniania. Stabilizacja masy po 100–160 h oraz późniejsza delaminacja wskazują na istotną rolę warstwy TGO w trwałości powłok ceramicznych oraz na potrzebę dalszych badań w celu zwiększenia ich odporności na długotrwałe cykle cieplne. Tempo przyrostu masy oraz czas wystąpienia delaminacji mogą stanowić pośredni wskaźnik odporności warstwy TBC na degradację w warunkach długotrwałego oddziaływania wysokiej temperatury. Przyczyną zniszczenia powłoki jest postępujący rozwój warstwy TGO, generujący naprężenia rozciągające w kierunku prostopadłym do granicy łączenia z międzywarstwą, prowadzące ostatecznie do oderwania powłoki ceramicznej.



Rys. 5.22. Przyrost masy powłokowej bariery cieplnej TBC w próbie cyklicznego utleniania

5.6. Badania przyczepności powłok TBC po próbie cyklicznego utleniania

Wytrzymałość na rozciąganie klejonych próbek po cyklicznej próbie utleniania (tabela 5.13) spada wraz z czasem utleniania, co wskazuje na postępującą degradację połączenia między powłoką ceramiczną a podłożem. Po około 300 godzinach utleniania wartość wytrzymałości nadal przekracza 60 MPa, co świadczy o dobrej trwałości powłoki TBC nawet po długotrwałym oddziaływaniu wysokiej temperatury. W próbkach A28, A32 i A39 zaobserwowano delaminację powłoki, co uniemożliwiło wykonanie próby przyczepności. Sytuacja ta wskazuje, że po przekroczeniu krytycznego czasu ekspozycji na cykliczne utlenianie dochodzi do gwałtownego pogorszenia przyczepności, na skutek nadmiernego rozrostu warstwy tlenków TGO oraz akumulacji naprężeń cieplnych. Maksymalną wartość wytrzymałości na rozciąganie po utlenianiu (67,5 MPa) wykazano dla próbki A30 po 300 h, co wskazuje, że nie wszystkie powłoki ulegają degradacji w taki sam sposób i mogą istnieć lokalne różnice w mikrostrukturze lub w składzie powłoki. Zatem, mimo postępującej degradacji, powłoki TBC osadzone w procesie EB-PVD wykazują dobrą odporność na zmienne obciążenia cieplne, a utrata ich przyczepności następuje dopiero po długotrwałej ekspozycji cieplnej.

Tabela 5.13. Przyczepność powłokowych barier cieplnych po utlenianiu

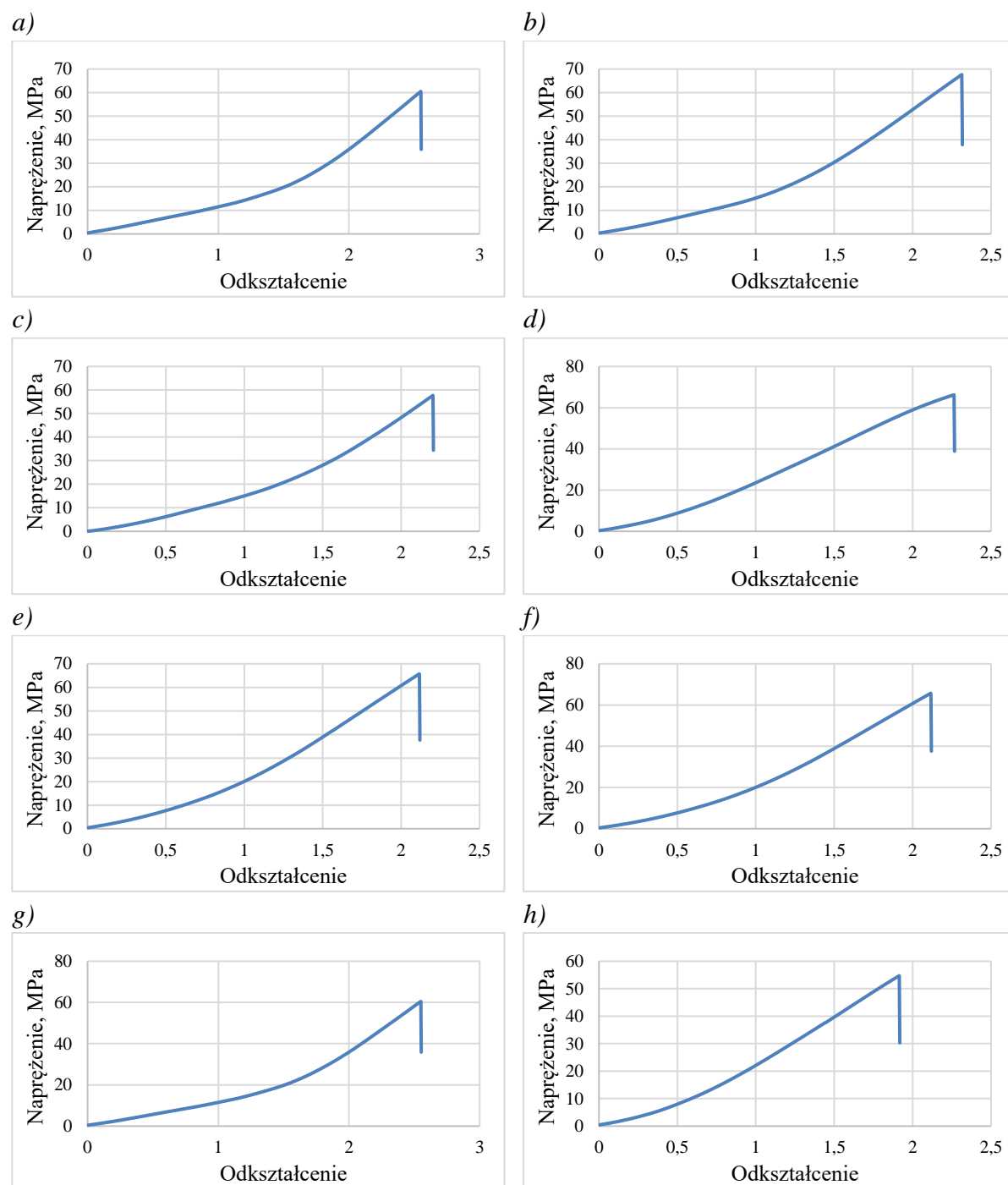
Numer próbki z powłoką TBC	Powierzchnia międzywarstwy	Czas utleniania, h	Wytrzymałość na rozciąganie, MPa
A28	Polerowana	320	-
A29	Polerowana	300	60,4
A30	Polerowana	300	67,5
A31	Polerowana	200	57,8
A32	Polerowana	380	-
A33	Polerowana	200	66,4
A34	Polerowana	300	65,5
A35	Polerowana	200	64,2
A36	Polerowana	100	60,6
A37	Polerowana	100	-
A38	Polerowana	100	54,8
A39	Polerowana	380	-

Otrzymane wyniki badań przyczepności powłok ceramicznych po cyklicznym utlenianiu (rys. 5.23) potwierdzają ich wysoką trwałość oraz odporność na degradację w warunkach zmiennych obciążeń cieplnych. Zgodnie z literaturą [101], wartości przyczepności powłok

EB-PVD po długotrwałym utlenianiu wynosi ok. 80 MPa po 100 godzinach, 35 MPa po 300 godzinach i zaledwie 17 MPa po 500 godzinach oddziaływania wysokiej temperatury. Wyniki przeprowadzonych badań wykazały natomiast, że przyczepność powłoki TBC po 300 godzinach utleniania nie spada poniżej 60 MPa. Oznacza to, że badane powłoki zachowują znacznie wyższe właściwości mechaniczne, niż wskazują na to dane literaturowe. Zaobserwowane różnice mogą wynikać z kilku czynników, tj. z zastosowania innego rodzaju międzywarstwy (w pracy powłoki osadzano na międzywarstwie aluminidkową), jej przygotowania (polerowanie przed procesem EB-PVD), a także parametrów samego osadzania, takich jak wyższa temperatura podłoża, precyzyjna kontrola emisji wiązek elektronów oraz ciśnienia w komorze roboczej. Dodatkowo, korzystna morfologia powłoki, o gęstej, regularnej strukturze kolumnowej, może sprzyjać ograniczeniu inicjacji i propagacji defektów pod wpływem naprężeń cieplnych. Przeprowadzone badania potwierdzają, że powłoki TBC wytwarzane metodą EB-PVD charakteryzują się nie tylko wysoką początkową przyczepnością, ale również dobrą trwałością w warunkach długotrwałego oddziaływania temperatury, co czyni je materiałem bardzo skutecznym do zastosowań w środowisku wysokotemperaturowym.

Wyniki przeprowadzonych badań, a także dane literaturowe [101], jednoznacznie wskazują na tendencję spadku wytrzymałości adhezyjnej powłoki ceramicznej wraz ze wzrostem czasu trwania oraz temperatury cyklicznego utleniania. Degradacyjne procesy występujące w obszarze połączenia pomiędzy międzywarstwą, a powłoką ceramiczną wiążą się przede wszystkim z procesami wzrostu warstwy tlenków TGO, akumulacji naprężeń cieplno-mechanicznych oraz postępującego rozwoju defektów i mikropęknięć, prowadzących do osłabienia połączenia i w konsekwencji do delaminacji powłoki. Dobierając odpowiednio czas i temperaturę w próbie cyklicznego utleniania, można stworzyć warunki umożliwiające wykonanie badań przyczepności powłokowych barier cieplnych zgodnie z normą ASTM-C633. Dzięki temu możliwe jest wyznaczenie momentu, w którym degradacja powłoki TBC osiąga poziom pozwalający na rzeczywisty pomiar jej adhezji, a nie wytrzymałości spoiwa. Rezultaty badań otrzymywanych w takich samych warunkach mogą być bezpośrednio porównywane, co pozwala na obiektywną ocenę jakości różnych wariantów powłok TBC, zarówno pod kątem zastosowanych materiałów, rodzaju międzywarstwy, jak i parametrów procesu EB-PVD. Wykonanie, zgodnie z wymaganiami norm, prób przyczepności po cyklicznym utlenianiu może stanowić podstawę do wypracowania kryteriów oceny trwałości powłok TBC w aplikacjach wysokotemperaturowych. Dodatkowo, pozwala na identyfikację parametrów procesu

osadzania, które w największym stopniu wpływają na odporność powłoki na degradację eksploatacyjną.



Rys. 5.23. Krzywe rozciągania uzyskane podczas prób wytrzymałościowych połączeń klejonych próbek po cyklicznym utlenianiu: a) A29; b) A30; c) A31; d) A33; e) A34; f) A35; g) A36; h) A38

6. PODSUMOWANIE

W pracy przeprowadzono badania mające na celu ocenę wpływu parametrów procesu EB-PVD oraz stanu powierzchni międzywarstwy na jakość i właściwości użytkowe powłokowych barier cieplnych (TBC) z powłoką ceramiczną z tlenku cyrkonu stabilizowanym tlenkiem itru (YSZ). Szczególną uwagę poświęcono analizie wpływu chropowatości powierzchni międzywarstwy, parametrów technologicznych procesu EB-PVD, tj. prądu emisji wiązki elektronów oraz ciśnienia w komorze roboczej na proces wzrostu powłoki ceramicznej oraz jej mikrostrukturę. Wykazano jednoznacznie, że stan powierzchni międzywarstwy (jej obróbka mechaniczna) znacząco wpływa na chropowatość, morfologię oraz jakość osadzonej powłoki ceramicznej. Obniżenie parametru R_a międzywarstwy, osiągnięte przez jej szlifowanie lub polerowanie, skutkowało zmniejszeniem chropowatości powierzchni powłoki oraz ukształtowaniem uporządkowanej, jednorodnej struktury kolumnowej. Wzrost regularności i prostopadłości ziarn kolumnowych względem podłoża obserwowano szczególnie w przypadku powłok osadzanych na międzywarstwie po polerowaniu, co może przyczyniać się do poprawy odporności na degradację cieplną i mechaniczne obciążenia eksploatacyjne. W badaniach wykazano, że prąd emisji wiązki elektronów wpływa na grubość oraz masę powłoki ceramicznej, poprzez zwiększenie szybkości odparowywania materiału oraz temperatury podłoża. Potwierdzono również jego pośredni wpływ na rozmiar kolumn krystalicznych w powłoce ceramicznej, determinowany przez warunki cieplne panujące na powierzchni próbki podczas osadzania. Wpływ ciśnienia w komorze roboczej EB-PVD również okazał się kluczowy dla jakości osadzanych powłok. Zastosowanie zbyt niskiego ciśnienia powodowało powstawanie powłok charakteryzujących się mikrostrukturą o nieregularnych ziarnach z występującymi niepożądanymi defektami obniżającymi ich jakość (np. ziarn o morfologii tzw. „kalafiorowatej”). Jednocześnie, podwyższenie ciśnienia do wartości granicznej, wynikającej z ograniczeń technologicznych urządzenia, nie powodowało dalszej poprawy grubości czy mikrostruktury powłoki. Zatem wykazano, że istnieje dolna granica ciśnienia, poniżej której następuje istotna degradacja mikrostruktury powłoki TBC.

Przyczepność powłok ceramicznych oceniano na podstawie próby statycznego rozciągania złączy klejonych, przeprowadzonej zgodnie z normą ASTM-C633. We wszystkich przypadkach zniszczenie następowało wewnątrz spoiny klejowej (kohezja), a nie na granicy powłoka–międzywarstwa, co oznacza, że rzeczywista adhezja warstw ceramicznych do podłoża przekraczała wytrzymałość zastosowanego kleju, wynoszącą maksymalnie 105 MPa.

Najwyższą wytrzymałość złącza klejonego osiągnięto w przypadku powłok osadzanych na polerowanej międzywarstwie, co wskazuje, że niższa chropowatość powierzchni sprzyjała równomiernemu rozprowadzeniu i utwardzeniu spoiwa, a tym samym lepszemu przenoszeniu obciążeń. W celu oceny odporności cieplnej powłok przeprowadzono test cyklicznego utleniania próbek wytworzonych w procesach X–XIII, aż do wystąpienia widocznych oznak degradacji w postaci delaminacji. W początkowych etapach utleniania obserwowano systematyczny przyrost masy, będący efektem tworzenia się warstwy tlenków TGO. Powłoki zachowały ciągłość strukturalną przez co najmniej 300 godzin oddziaływania cyklicznych obciążeń termicznych. Delaminacja pojawiła się dopiero po 320–380 godzinach, co świadczy o wysokiej odporności powłok TBC na degradację cieplną. Analiza wyników testów przyczepności po utlenianiu wykazała, że nawet po 300 godzinach ekspozycji cieplnej warstwy ceramiczne zachowywały adhezję rzędu ≥ 60 MPa. Jest to wartość znacznie wyższa niż typowo podawana w literaturze (ok. 35 MPa po 300 h), co potwierdza wysoką jakość, stabilność i odporność cieplną powłok EB-PVD wytwarzanych w warunkach przemysłowych.

Zestawiając wyniki z literaturą i własnymi obserwacjami można stwierdzić, że obniżenie chropowatości międzywarstwy sprzyja uzyskaniu jednorodnej, zwartej i lepiej ukierunkowanej mikrostruktury kolumnowej. Wpływ prądu emisji i ciśnienia w komorze roboczej przekłada się na morfologię, grubość oraz jakość powłoki ceramicznej. Powłoki EB-PVD wykazują bardzo wysoką adhezję, która przekracza możliwości pełnej weryfikacji przy zastosowaniu klejów o ograniczonej wytrzymałości. Odpowiednio zaprojektowana próba cyklicznego utleniania pozwala ocenić długoterminową stabilność i przyczepność powłok TBC w warunkach zbliżonych do eksploatacyjnych.

Na podstawie analizy wyników sformułowano wnioski o charakterze użytkowym.

1. Wykazano wpływ mechanicznej obróbki powierzchni międzywarstwy na chropowatość powłoki ceramicznej. Redukcja chropowatości powierzchni międzywarstwy (R_a) prowadziła do proporcjonalnego zmniejszenia chropowatości powierzchni powłoki TBC.
2. Wraz z obniżaniem parametru R_a obserwowano w mikrostrukturze powłoki bardziej uporządkowany, prostopadły wzrost ziarn kolumnowych oraz zmniejszenie porowatości, co sprzyjało poprawie jednorodności mikrostrukturalnej i jakości powłoki.
3. Podwyższenie wartości prądu emisji prowadziło do wzrostu temperatury podłoża oraz intensywniejszego odparowywania materiału ceramicznego, co skutkowało zwiększeniem grubości i masy powłoki ceramicznej.

4. Rozmiar ziarn kolumnowych wzrastał wraz z podwyższeniem wartości prądu emisji, co wynika z wzrostu temperatury podłoża. Potwierdzono zatem wpływ prądu emisji na mikrostrukturę powłoki.
5. Zbyt niskie ciśnienie skutkuje pogorszeniem jakości powłoki. Osadzona powłoka przy niższym ciśnieniu od wartości optymalnej (wyznaczonej eksperymentalnie: ok. 0,009 mbar), charakteryzuje się niejednorodną mikrostrukturą, zmniejszoną grubością oraz obecnością defektów, w tym ziarn wykazujących nieregularny kształt.
6. Pomimo, że zastosowany klej termoutwardzalny w badaniach przyczepności nie pozwolił na osiągnięcie rzeczywistej granicy adhezji warstw ceramicznych (we wszystkich przypadkach zniszczenie następowało wewnątrz spoiny klejowej), uzyskane wyniki dostarczyły istotnych informacji. We wszystkich konfiguracjach badawczych minimalna wytrzymałość złącza wynosiła co najmniej 74 MPa, a w przypadku próbek z polerowaną międzywarstwą i optymalnie dobranymi parametrami procesu EB-PVD osiągała wartość aż 105 MPa, odpowiadającą granicznej wytrzymałości zastosowanego kleju. Zaobserwowano, że niższa chropowatość powierzchni międzywarstwy, wyrażona niższym parametrem R_a , ma wpływ na wyższy poziom adhezji. Również wyższy prąd emisji oraz ciśnienie zbliżone do wartości standardowej (ok. 0,009–0,011 mbar) sprzyjały formowaniu bardziej zwartych i regularnych warstw ceramicznych, co skutkowało wyższą wytrzymałością mechaniczną złącza. Dodatkowo, analiza kształtu krzywych rozciągania wykazała, że ich bardziej wydłużony i niemal liniowy przebieg, obserwowany dla próbek z korzystniejszym przygotowaniem powierzchni i parametrami procesu, świadczy o równomiernym przenoszeniu naprężeń aż do punktu zniszczenia. Taka charakterystyka mechaniczna złącza wskazuje na potencjalnie wyższą przyczepność powłoki ceramicznej, nawet jeśli jej pełna wartość nie została osiągnięta w badaniach.
7. Parametry procesu EB-PVD, takie jak prąd emisji oraz ciśnienie w komorze roboczej, istotnie wpływają na właściwości użytkowe powłoki ceramicznej. Podwyższenie wartości prądu emisji oraz utrzymanie odpowiedniego ciśnienia podczas procesu pozwala na uzyskanie jednorodnych, zwartych ziarn kolumnowych, charakteryzujących się wysoką adhezją do podłoża.
8. Wzrost temperatury podłoża międzywarstwy wynikający z zastosowania prądu emisji (3,12 A) gwarantuje jednorodny wzrost ziarn kolumnowych, który sprzyja powstawaniu zwartej mikrostruktury gwarantującej wysoką jej adhezję do powierzchni międzywarstwy.
9. Zbyt niskie ciśnienie w komorze podczas procesu EB-PVD (0,00675 mbar) może powodować obniżenie przyczepności podłoża, co może wynikać z obniżenia gęstości

jonów w chmurze par odparowanego materiału ceramicznego, co ogranicza efektywną kondensację i tworzenie spójnych struktur. Zastosowanie optymalnego ciśnienia (0,00931 mbar) powoduje wytworzenie powłoki, która charakteryzuje się właściwościami gwarantującymi lepsze przenoszenie naprężeń i dobrą adhezją do podłoża. Potwierdzono zatem, że odpowiednio dobrane ciśnienie w komorze roboczej jest kluczowe dla zapewnienia optymalnych warunków kondensacji materiału, a tym samym dla uzyskania powłok o wysokiej jakości mikrostrukturalnej i wysokiej przyczepności.

10. Próby zarysowania powłok osadzonych na próbkach przy zastosowaniu różnej wartości prądu emisji wiązki elektronów: WS04 (3,12 A), WS05 (2,82 A) oraz WS06 (2,51 A), wykazały brak oderwania powłoki ceramicznej od podłoża przy maksymalnej sile docisku wgłębnika (200 N), co wskazuje na bardzo wysoką adhezję powłoki ceramicznej wytworzonej metodą EB-PVD, przekraczającą możliwości oceny przy użyciu standardowej próby zarysowania. Powłoka pod obciążeniem charakteryzowała się odpornością na rozwarstwienia, co dowodzi jej ciągłości oraz braku defektów na granicy faz podłoże–powłoka. Próba zarysowania nie pozwala na wyznaczenie krytycznego obciążenia prowadzącego do delaminacji powłoki, dlatego użyteczność próby w ocenie adhezji dla powłok EB-PVD jest ograniczona i może służyć jako narzędzie do oceny integralności powłok po eksploatacji lub obciążeniach cieplnych.
11. Powłoki TBC osadzone na międzywarstwie po polerowaniu, przy stałych parametrach EB-PVD, wykazały bardzo dobrą odporność na cykliczne utlenianie. Nie stwierdzono delaminacji do 300 h cyklicznego utleniania w temperaturze 1050 °C. Pierwsze oznaki rozwarstwienia zaobserwowano dopiero po 320 i po 380 h, co potwierdza ich stabilność w warunkach cyklicznego utleniania w wysokiej temperaturze, wynikającą ze stabilnego i jednorodnego wzrostu warstwy tlenków TGO.
12. Tempo przyrostu masy próbek w trakcie próby utleniania ulegało stopniowemu zmniejszeniu, co wskazuje na stabilizację warstwy TGO i potwierdza spowolnienie procesu utleniania po 200 h pracy powłoki w warunkach cyklicznego utleniania. Badania przyczepności po 100–300 h utleniania wykazały, że powłoki zachowują wytrzymałość adhezyjną na poziomie ≥ 60 MPa, co znacznie przewyższa wartości podawane w literaturze, dla powłok TBC osadzanych innymi metodami.
13. Obniżenie wytrzymałości adhezyjnej w funkcji czasu i temperatury utleniania jest zgodny z obserwowaną w danych literaturowych tendencją, jednak wartości uzyskane w badaniach wskazują na wyższą, od wartości podawanych w literaturze, trwałość i jakość powłok EB-PVD.

7. LITERATURA

- [1] Sieniawski J., Kryteria i sposoby oceny materiałów na elementy lotniczych silników turbinowych. Rzeszów, 1995.
- [2] Fu Y., Yao Z., Chen Y., Wang H., Li Y., Dong J., Progress in the Deposition Mechanisms and Key Performance Evaluation of Thermal Barrier Coatings for Turbine Blades: A Review, *Acta Metallurgica Sinica (English Letters)*, Volume 38, Number 2, ISSN 1006-7191, 2194-1289, 2025.
- [3] Balicki W., Chachurski R., Głowacki P., Godzimirski J., Kawalec K., Kozakiewicz A., Pągowski Z., Rowiński A., Szczeciński J., Szczeciński S., Lotnicze silniki turbinowe: konstrukcja, eksploatacja, diagnostyka. Część II. Warszawa, 2010.
- [4] Schulz U., Schmücker M., Microstructure of ZrO₂ thermal barrier coatings applied by EB-PVD, *Materials Science and Engineering*, Number A276, 2000.
- [5] K. A.S., M. P. B., K. G., Natesan K., G. L. A.K., S. S.P., Impact of thermal barrier coatings on temperature distribution of high-pressure gas turbine rotor blades: a computational study, *Cogent Engineering*, Volume 11, Number 1, ISSN 2331-1916, 2024.
- [6] Peters M., Leyens C., Schulz U., Kaysser W.A., EB-PVD thermal barrier coatings for aeroengines and gas turbines, *Advanced Engineering Materials*, Volume 3, Number 4, 2001.
- [7] Ma K., Schoenung J.M., Isothermal oxidation behavior of cryomilled NiCrAlY bond coat: Homogeneity and growth rate of TGO, *Surface and Coatings Technology*, Volume 205, Number 21–22, ISSN 02578972, 2011.
- [8] Xu H., Gong S., Deng L., Preparation of thermal barrier coatings for gas turbine blades by EB-PVD, *Thin Solid Films*, Number 334, 1998.
- [9] Barwinska I., Kopec M., Kukla D., Senderowski C., Kowalewski Z., Thermal Barrier Coatings for High-Temperature Performance of Nickel-Based Superalloys: A Synthetic Review, *Coatings*, Volume 13, Number 4, ISSN 2079-6412, 2023.
- [10] Jesuraj S.A., Kuppusami P., Tamilselvi M., Balam S.K., Rao Ch.J., Kamalan Kirubaharan A.M., Parchovianský M., Tailored columnar microstructure of 7YSZ TBCs using electron beam physical vapour deposition parameters: Impact on durability and isothermal oxidation performance, *Applied Surface Science*, Volume 690, ISSN 01694332, 2025.
- [11] Curry N., Tang Z., Markocsan N., Nylén P., Influence of bond coat surface roughness on the structure of axial suspension plasma spray thermal barrier coatings — Thermal and lifetime performance, *Surface and Coatings Technology*, Volume 268, ISSN 02578972, 2015.
- [12] Nicholls J.R., Lawson K.J., Johnstone A., Rickerby D.S., Methods to reduce the thermal conductivity of EB-PVD TBCs, *Surface and Coatings Technology*, Volume 151–152, ISSN 02578972, 2002.
- [13] Stiger M.J., Yanar M.M., Topping M.G., Pettit F.S., Meier G.H., Thermal Barrier Coatings for the 21st Century, *International Journal of Materials Research*, Volume 90, Number 12, ISSN 2195-8556, 1862-5282, 1999.

- [14] Nicholls J.R., Lawson K.J., Johnstone A., Rickerby D., Low Thermal Conductivity EB-PVD Thermal Barrier Coatings, *Materials Science Forum*, Volume 369–372, ISSN 1662-9752, 2001.
- [15] Peters M., Leyens C., Schulz U., Kaysser W.A., EB-PVD Thermal Barrier Coatings for Aeroengines and Gas Turbines, *Advanced Engineering Materials*, Volume 3, Number 4, ISSN 1438-1656, 1527-2648, 2001.
- [16] Yunus M., Alsoufi M.S., Characterization of Thermally Sprayed Coated GT Components Made of 3D Printing Based Selective Laser Melting Processed Inconel Alloy 718, *International Journal of Aerospace Engineering*, Volume 2021, ISSN 1687-5974, 1687-5966, 2021.
- [17] Chen W.R., Degradation of a TBC with HVOF-CoNiCrAlY Bond Coat, *Journal of Thermal Spray Technology*, Volume 23, Number 5, ISSN 1059-9630, 1544-1016, 2014.
- [18] Nijdam T.J., Marijnissen G.H., Vergeldt E., Kloosterman A.B., Sloof W.G., Development of a Pre-Oxidation Treatment to Improve the Adhesion between Thermal Barrier Coatings and NiCoCrAlY Bond Coatings, *Oxidation of Metals*, Volume 66, Number 5–6, ISSN 0030-770X, 1573-4889, 2006.
- [19] Lau H., Leyens C., Schulz U., Friedrich C., Influence of bondcoat pre-treatment and surface topology on the lifetime of EB-PVD TBCs, *Surface and Coatings Technology*, Volume 165, Number 3, ISSN 02578972, 2003.
- [20] Gleeson B., Thermal Barrier Coatings for Aeroengine Applications, *Journal of Propulsion and Power*, Volume 22, Number 2, ISSN 0748-4658, 1533-3876, 2006.
- [21] Liu Q., Huang S., He A., Composite ceramics thermal barrier coatings of yttria stabilized zirconia for aero-engines, *Journal of Materials Science & Technology*, Volume 35, Number 12, ISSN 10050302, 2019.
- [22] Pytel M., Wpływ warstwy tlenku Al_2O_3 wytworzonej na podłożu międzywarstwy aluminidkowej na właściwości powłokowych barier cieplnych stosowanych na elementy silników lotniczych. Rozprawa doktorska. Rzeszów, 2015.
- [23] Darolia R., Thermal barrier coatings technology: critical review, progress update, remaining challenges and prospects, *International Materials Reviews*, Volume 58, Number 6, ISSN 0950-6608, 1743-2804, 2013.
- [24] He J., Advanced MCrAlY alloys with doubled TBC lifetime, *Surface and Coatings Technology*, Volume 448, ISSN 02578972, 2022.
- [25] Karaoglanli A.C., Structure and durability evaluation of blast furnace slag coatings and thermal barrier coatings (TBCs) under high temperature conditions, *Surface and Coatings Technology*, Volume 452, ISSN 02578972, 2023.
- [26] Alam M.Z., Sarkar S.B., Das D.K., Refurbishment of thermally degraded diffusion Pt-aluminide (PtAl) bond coat on a Ni-base superalloy, *Surface and Coatings Technology*, Volume 354, ISSN 02578972, 2018.
- [27] Maniam K.K., Paul S., Progress in Novel Electrodeposited Bond Coats for Thermal Barrier Coating Systems, *Materials*, Volume 14, Number 15, ISSN 1996-1944, 2021.

- [28] Goral M., Pytel M., Ochal K., Drajewicz M., Kubaszek T., Simka W., Nieuzyła L., Microstructure of Aluminide Coatings Modified by Pt, Pd, Zr and Hf Formed in Low-Activity CVD Process, *Coatings*, Volume 11, Number 4, ISSN 2079-6412, 2021.
- [29] Pytel M., Tokarski T., Góral M., Filip R., Structure of Pd-Zr and Pt-Zr modified aluminide coatings deposited by a CVD method on nickel superalloys, *Metallic Materials*, Volume 57, Number 05, ISSN 0023432X, 2021.
- [30] Ye L., Chen H., Yang G., Liu B., Gao Y., Oxidation behavior of Hf-modified platinum aluminide coatings during thermal cycling, *Progress in Natural Science: Materials International*, Volume 28, Number 1, ISSN 10020071, 2018.
- [31] Wang Y., Suneson M., Oxidation behavior of Hf-modified aluminide coatings on Haynes-188 at 1050°C, *Surface and Coatings Technology*, Volume 215, ISSN 02578972, 2013.
- [32] Lu J., Zhu S., Wang F., Cyclic Oxidation and Hot Corrosion Behavior of Y/Cr-Modified Aluminide Coatings Prepared by a Hybrid Slurry/Pack Cementation Process, *Oxidation of Metals*, Volume 76, Number 1–2, ISSN 0030-770X, 1573-4889, 2011.
- [33] Hong S.J., Hwang G.H., Han W.K., Lee K.S., Kang S.G., Effect of zirconium addition on cyclic oxidation behavior of platinum-modified aluminide coating on nickel-based superalloy, *Intermetallics*, Volume 18, Number 5, ISSN 09669795, 2010.
- [34] Swadźba R., Hetmańczyk M., Sozańska M., Witala B., Swadźba L., Structure and cyclic oxidation resistance of Pt, Pt/Pd-modified and simple aluminide coatings on CMSX-4 superalloy, *Surface and Coatings Technology*, Volume 206, Number 7, ISSN 02578972, 2011.
- [35] Das D.K., Microstructure and high temperature oxidation behavior of Pt-modified aluminide bond coats on Ni-base superalloys, *Progress in Materials Science*, Volume 58, Number 2, ISSN 00796425, 2013.
- [36] Zagula-Yavorska M., Sieniawski J., Gancarczyk T., Some Properties of Platinum and Palladium Modified Aluminide Coatings Deposited by CVD Method on Nickel-Base Superalloys, *Archives of Metallurgy and Materials*, Volume 57, Number 2, ISSN 1733-3490, 2012.
- [37] Zhang Y., Gao W., Dou M., Chong K., Wu D., Zou Y., A new strategy for improving TBCs performance through tailoring the bond coating interface with laser texturing, *Materials Today Communications*, Volume 38, ISSN 23524928, 2024.
- [38] Xie Z., Liu Q., Lee K.-I., Zhu W., Wu L.T., Wu R.T., The Effect of Bond Coat Roughness on the CMAS Hot Corrosion Resistance of EB-PVD Thermal Barrier Coatings, *Coatings*, Volume 12, Number 5, ISSN 2079-6412, 2022.
- [39] Marot G., Lesage J., Démarécaux Ph., Hadad M., Siegmans St., Staia M.H., Interfacial indentation and shear tests to determine the adhesion of thermal spray coatings, *Surface and Coatings Technology*, Volume 201, Number 5, ISSN 02578972, 2006.
- [40] Evans A.G., Mumm D.R., Hutchinson J.W., Meier G.H., Pettit F.S., Mechanisms controlling the durability of thermal barrier coatings, *Progress in Materials Science*, Volume 46, Number 5, ISSN 00796425, 2001.
- [41] Chen W.R., Wu X., Marple B.R., Nagy D.R., Patnaik P.C., TGO growth behaviour in TBCs with APS and HVOF bond coats, *Surface and Coatings Technology*, Volume 202, Number 12, ISSN 02578972, 2008.

- [42] Vicente Mendoza M., Serrano Pérez E., Juárez López F., Alumina deposited by metal-organic chemical vapour deposition process on NiCoCrAlYT_a superalloy, *Materials Letters: X*, Volume 15, ISSN 25901508, 2022.
- [43] Vicente-Mendoza M., Mora-García A., Muñoz-Saldaña J., Juárez-López F., High-Temperature Oxidation of MCrAlY Coating Modified by Alumina Deposited by an MOCVD Process, *High Temperature Corrosion of Materials*, Volume 100, Number 3–4, ISSN 2731-8397, 2731-8400, 2023.
- [44] Shahbazi H., Vakilifard H., Nair R.B., Liberati A.C., Lima R.S., Stoyanov P., Moreau C., High Entropy Alloy Bond Coats for Thermal Barrier Coatings: A Review, *Journal of Thermal Spray Technology*, Volume 33, Number 2–3, ISSN 1059-9630, 1544-1016, 2024.
- [45] Jadhav M., Singh S., Srivastava M., Vinod Kumar G.S., An investigation on high entropy alloy for bond coat application in thermal barrier coating system, *Journal of Alloys and Compounds*, Volume 783, ISSN 09258388, 2019.
- [46] Srivastava M., Jadhav M.S., Chethan, Chakradhar R.P.S., Singh S., Investigation of HVOF sprayed novel Al_{1.4}Co_{2.1}Cr_{0.7}Ni_{2.45}Si_{0.2}Ti_{0.14} HEA coating as bond coat material in TBC system, *Journal of Alloys and Compounds*, Volume 924, ISSN 09258388, 2022.
- [47] Wee S., Do J., Kim K., Lee C., Seok C., Choi B.-G., Choi Y., Kim W., Review on Mechanical Thermal Properties of Superalloys and Thermal Barrier Coating Used in Gas Turbines, *Applied Sciences*, Volume 10, Number 16, ISSN 2076-3417, 2020.
- [48] He L.M., Effects of EB-PVD Process TGO Formation and Growth within Thermal Barrier Coatings, *Materials Science Forum*, Volume 546–549, ISSN 1662-9752, 2007.
- [49] Schulz U., Schmücker M., Microstructure of ZrO₂ thermal barrier coatings applied by EB-PVD, *Materials Science and Engineering: A*, Volume 276, Number 1–2, ISSN 09215093, 2000.
- [50] Wen Q., Jing F., Zhang C., Tang S., Yang J., Review of Numerical Simulation of TGO Growth in Thermal Barrier Coatings, *Computer Modeling in Engineering & Sciences*, Volume 132, Number 2, ISSN 1526-1506, 2022.
- [51] Rahimi J., Javadi Sigaroodi M.R., Poursaeidi E., Thermal shock resistance of thermal barrier coating with different bondcoat types and diffusion pre-coating, *Ceramics International*, Volume 49, Number 2, ISSN 02728842, 2023.
- [52] Nissley D.M., Thermal barrier coating life modeling in aircraft gas turbine engines, *Journal of Thermal Spray Technology*, Volume 6, Number 1, ISSN 1059-9630, 1544-1016, 1997.
- [53] Pasupuleti K.T., Prasad G.V., Prabhu Akhil M., Ramaswamy P., Narayana Murty S.V.S., Adhesion strength studies on zirconia based pyrochlore and functionally gradient thermal barrier coatings, *Materials Today: Proceedings*, Volume 19, ISSN 22147853, 2019.
- [54] Xu Q.-L., Zhang Y., Liu S.-H., Li C.-J., Li C.-X., High-temperature oxidation behavior of CuAlNiCrFe high-entropy alloy bond coats deposited using high-speed laser cladding process, *Surface and Coatings Technology*, Volume 398, ISSN 02578972, 2020.
- [55] Heuer A.H., Hovis D.B., Smialek J.L., Gleeson B., Alumina Scale Formation: A New Perspective, *Journal of the American Ceramic Society*, Volume 94, Number s1, ISSN 0002-7820, 1551-2916, 2011.

- [56] Hou P.Y., Priimak K., Interfacial Segregation, Pore Formation, and Scale Adhesion on NiAl Alloys, *Oxidation of Metals*, Volume 63, Number 1–2, ISSN 0030-770X, 1573-4889, 2005.
- [57] Teixeira V., Andritschky M., Fischer W., Buchkremer H.P., Stöver D., Effects of deposition temperature and thermal cycling on residual stress state in zirconia-based thermal barrier coatings, *Surface and Coatings Technology*, Volume 120–121, ISSN 02578972, 1999.
- [58] Lau H., Influence of yttria on the cyclic lifetime of YSZ TBC deposited on EB-PVD NiCoCrAlY bondcoats and its contribution to a modified TBC adhesion mechanism, *Surface and Coatings Technology*, Volume 235, ISSN 02578972, 2013.
- [59] Jamali H., Mozafarinia R., Shoja Razavi R., Ahmadi-Pidani R., Comparison of thermal shock resistances of plasma-sprayed nanostructured and conventional yttria stabilized zirconia thermal barrier coatings, *Ceramics International*, Volume 38, Number 8, ISSN 02728842, 2012.
- [60] Mehta A., Vasudev H., Singh S., Prakash C., Saxena K.K., Linul E., Buddhi D., Xu J., Processing and Advancements in the Development of Thermal Barrier Coatings: A Review, *Coatings*, Volume 12, Number 9, ISSN 2079-6412, 2022.
- [61] Guo H.B., Vaßen R., Stöver D., Atmospheric plasma sprayed thick thermal barrier coatings with high segmentation crack density, *Surface and Coatings Technology*, Volume 186, Number 3, ISSN 02578972, 2004.
- [62] Von Niessen K., Gindrat M., Refke A., Vapor Phase Deposition Using Plasma Spray-PVD, *Journal of Thermal Spray Technology*, Volume 19, Number 1–2, ISSN 1059-9630, 1544-1016, 2010.
- [63] Wu S., Zhao Y., Li W., Liu W., Wu Y., Liu F., Research Progresses on Ceramic Materials of Thermal Barrier Coatings on Gas Turbine, *Coatings*, Volume 11, Number 1, ISSN 2079-6412, 2021.
- [64] Góral M., Mikrostruktura i trwałość powłokowych barier cieplnych wytwarzanych w procesach plazmowych w warunkach obniżonego ciśnienia. Rzeszów, 2018.
- [65] Pędrak P., Nowotnik A., Góral M., Kubiak K., Drązewicz M., Sieniawski J., The Technology of TBC Deposition by EB-PVD Method, *Solid State Phenomena*, Volume 227, ISSN 1662-9779, 2015.
- [66] Schulz U., Fritscher K., Peters M., EB-PVD Y₂O₃- and -stabilized zirconia thermal barrier coatings — crystal habit and phase composition, *Surface and Coatings Technology*, Volume 82, Number 3, ISSN 02578972, 1996.
- [67] Vaßen R., Jarligo M.O., Steinke T., Mack D.E., Stöver D., Overview on advanced thermal barrier coatings, *Surface and Coatings Technology*, Volume 205, Number 4, ISSN 02578972, 2010.
- [68] Goward G.W., Progress in coatings for gas turbine airfoils, *Surface and Coatings Technology*, Volume 108–109, ISSN 02578972, 1998.
- [69] Pędrak P., Wpływ tlenków metali ziem rzadkich RE₂O₃ na właściwości powłokowej bariery cieplnej wytworzonej z tlenku ZrO₂. Rozprawa doktorska. Rzeszów, 2020.

- [70] Weng W.-X., Zheng Z.-H., Li Q., Cracking evolution of atmospheric plasma-sprayed YSZ thermal barrier coatings subjected to isothermal heat treatment, *Surface and Coatings Technology*, Volume 402, ISSN 02578972, 2020.
- [71] Dwivedi G., Viswanathan V., Sampath S., Shyam A., Lara-Curzio E., Fracture Toughness of Plasma-Sprayed Thermal Barrier Ceramics: Influence of Processing, Microstructure, and Thermal Aging, *Journal of the American Ceramic Society*, Volume 97, Number 9, ISSN 0002-7820, 1551-2916, 2014.
- [72] Huang J., Wang W., Lu X., Liu S., Li C., Influence of Lamellar Interface Morphology on Cracking Resistance of Plasma-Sprayed YSZ Coatings, *Coatings*, Volume 8, Number 5, ISSN 2079-6412, 2018.
- [73] Rätzer-Scheibe H.-J., Schulz U., Krell T., The effect of coating thickness on the thermal conductivity of EB-PVD PYSZ thermal barrier coatings, *Surface and Coatings Technology*, Volume 200, Number 18–19, ISSN 02578972, 2006.
- [74] Jang B.-K., Matsubara H., Surface roughness and microstructure of yttria stabilized zirconia EB-PVD coatings, *Surface and Coatings Technology*, Volume 200, Number 14–15, ISSN 02578972, 2006.
- [75] Tolpygo V., Vapor-Phase CMAS-Induced Degradation of Adhesion of Thermal Barrier Coatings, *Oxidation of Metals*, Volume 88, Number 1–2, ISSN 0030-770X, 1573-4889, 2017.
- [76] Wright A.J., Kim Y., Mock C., Sharobem T., McGowan R., Bravo L., Murugan M., Dambra C., Keyes B., Ghoshal A., Influence of chemistry and surface roughness of various thermal barrier coatings on the wettability of molten sand, *Surface and Coatings Technology*, Volume 481, ISSN 02578972, 2024.
- [77] Hu X., Liu S., Liu Q., Su Y., Wu J., Xie Z., Guo J., Zhu W., Effect of interface roughness on the CMAS + molten salt ($\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{NaCl} + \text{NaVO}_3$) corrosion resistance of EB-PVD thermal barrier coatings, *Surface and Coatings Technology*, Volume 503, ISSN 02578972, 2025.
- [78] Zou L., Chang H., Qin S., Cui F., Wang J., Zhang J., Gao M., Xu N., Effects of surface roughness on CMAS wetting and corrosion behaviour of rare earth modified zirconia coatings, *Ceramics International*, Volume 50, Number 2, ISSN 02728842, 2024.
- [79] Schulz U., Saruhan B., Fritscher K., Leyens C., Review on Advanced EB-PVD Ceramic Topcoats for TBC Applications, *International Journal of Applied Ceramic Technology*, Volume 1, Number 4, ISSN 1546-542X, 1744-7402, 2004.
- [80] Bakan E., Vaßen R., Ceramic Top Coats of Plasma-Sprayed Thermal Barrier Coatings: Materials, Processes, and Properties, *Journal of Thermal Spray Technology*, Volume 26, Number 6, ISSN 1059-9630, 1544-1016, 2017.
- [81] Wei Z.-Y., Meng G.-H., Chen L., Li G.-R., Liu M.-J., Zhang W.-X., Zhao L.-N., Zhang Q., Zhang X.-D., Wan C.-L., Qu Z.-X., Chen L., Feng J., Liu L., Dong H., Bao Z.-B., Zhao X.-F., Zhang X.-F., Guo L., Wang L., Cheng B., Zhang W.-W., Xu P.-Y., Yang G.-J., Cai H.-N., Cui H., Wang Y., Ye F.-X., Ma Z., Pan W., Liu M., Zhou K.-S., Li C.-J., Progress in ceramic materials and structure design toward advanced thermal barrier coatings, *Journal of Advanced Ceramics*, Volume 11, Number 7, ISSN 2226-4108, 2227-8508, 2022.

- [82] Clarke D.R., Levi C.G., Materials Design for the Next Generation Thermal Barrier Coatings, Annual Review of Materials Research, Volume 33, Number 1, ISSN 1531-7331, 1545-4118, 2003.
- [83] Clarke D.R., Phillpot S.R., Thermal barrier coating materials, Materials Today, Volume 8, Number 6, ISSN 13697021, 2005.
- [84] Graeve O.A., Zirconia, in Ceramic and Glass Materials, J. F. Shackelford and R. H. Doremus, Eds. Boston, MA, 2008.
- [85] Fergus J.W., Zirconia and Pyrochlore Oxides for Thermal Barrier Coatings in Gas Turbine Engines, Metallurgical and Materials Transactions E, Volume 1, Number 2, ISSN 2196-2936, 2196-2944, 2014.
- [86] Perepezko J.H., The Hotter the Engine, the Better, Science, Volume 326, Number 5956, ISSN 0036-8075, 1095-9203, 2009.
- [87] Fei L., Yanhuai L., Zhongxiao S., Kewei X., Dayan M., Bo G., Hong C., Grain Growth Characteristics of Hydrothermally Prepared Yttria Stabilized Zirconia Nanocrystals during Calcination, Rare Metal Materials and Engineering, Volume 46, Number 4, ISSN 18755372, 2017.
- [88] Vassen R., Cao X., Tietz F., Basu D., Stöver D., Zirconates as New Materials for Thermal Barrier Coatings, Journal of the American Ceramic Society, Volume 83, Number 8, ISSN 0002-7820, 1551-2916, 2000.
- [89] Zhu D., Nesbitt J.A., Barrett C.A., McCue T.R., Miller R.A., Furnace cyclic oxidation behavior of multicomponent low conductivity thermal barrier coatings, Journal of Thermal Spray Technology, Volume 13, Number 1, ISSN 1059-9630, 1544-1016, 2004.
- [90] Dai M., Song X., Lin C., Liu Z., Zheng W., Zeng Y., Investigation of microstructure changes in Al₂O₃-YSZ coatings and YSZ coatings and their effect on thermal cycle life, 2021.
- [91] Hossain M.K., Rubel M.H.K., Akbar M.A., Ahmed M.H., Haque N., Rahman Md.F., Hossain J., Hossain K.M., A review on recent applications and future prospects of rare earth oxides in corrosion and thermal barrier coatings, catalysts, tribological, and environmental sectors, Ceramics International, Volume 48, Number 22, ISSN 02728842, 2022.
- [92] Peng Z., Wang Y., Wang S., Yao J., Zhao Q., Xie E., Chen G., Wang Z., Liu Z., Wang Y., Ouyang J., Improvement strategy on thermophysical properties of A₂B₂O₇-type rare earth zirconates for thermal barrier coatings applications: A review, International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials, Volume 31, Number 5, ISSN 1674-4799, 1869-103X, 2024.
- [93] Song J., Wang L., Yao J., Dong H., Multi-Scale Structural Design and Advanced Materials for Thermal Barrier Coatings with High Thermal Insulation: A Review, Coatings, Volume 13, Number 2, ISSN 2079-6412, 2023.
- [94] Wu J., Wei X., Padture N.P., Klemens P.G., Gell M., García E., Miranzo P., Osendi M.I., Low-Thermal-Conductivity Rare-Earth Zirconates for Potential Thermal-Barrier-Coating Applications, Journal of the American Ceramic Society, Volume 85, Number 12, ISSN 0002-7820, 1551-2916, 2002.

- [95] Qiang X., Wei P., Jingdong W., Longhao Q., Hezhao M., Mori K., Torigoe T., Preparation and thermophysical properties of $\text{Dy}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ ceramic for thermal barrier coatings, *Materials Letters*, Volume 59, Number 22, ISSN 0167577X, 2005.
- [96] Aruna S.T., Sanjeeviraja C., Balaji N., Manikandanath N.T., Properties of plasma sprayed $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ coating fabricated from powder synthesized by a single-step solution combustion method, *Surface and Coatings Technology*, Volume 219, ISSN 02578972, 2013.
- [97] Yu J., Zhao H., Tao S., Zhou X., Ding C., Thermal conductivity of plasma sprayed $\text{Sm}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ coatings, *Journal of the European Ceramic Society*, Volume 30, Number 3, ISSN 09552219, 2010.
- [98] Li F., Zhou L., Liu J.-X., Liang Y., Zhang G.-J., High-entropy pyrochlores with low thermal conductivity for thermal barrier coating materials, *Journal of Advanced Ceramics*, Volume 8, Number 4, ISSN 2226-4108, 2227-8508, 2019.
- [99] Wang J., Chong X., Zhou R., Feng J., Microstructure and thermal properties of RETaO_4 (RE = Nd, Eu, Gd, Dy, Er, Yb, Lu) as promising thermal barrier coating materials, *Scripta Materialia*, Volume 126, ISSN 13596462, 2017.
- [100] Chen L., Hu M., Wu P., Feng J., Thermal expansion performance and intrinsic lattice thermal conductivity of ferroelastic RETaO_4 ceramics, *Journal of the American Ceramic Society*, Volume 102, Number 8, ISSN 0002-7820, 1551-2916, 2019.
- [101] Chen L., Hu M., Guo J., Chong X., Feng J., Mechanical and thermal properties of RETaO_4 (RE = Yb, Lu, Sc) ceramics with monoclinic-prime phase, *Journal of Materials Science & Technology*, Volume 52, ISSN 10050302, 2020.
- [102] Wang J., Zhou Y., Chong X., Zhou R., Feng J., Microstructure and thermal properties of a promising thermal barrier coating: YTao_4 , *Ceramics International*, Volume 42, Number 12, ISSN 02728842, 2016.
- [103] Chen L., Wu P., Song P., Feng J., Potential thermal barrier coating materials: RE_3NbO_7 (RE = La, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy) ceramics, *Journal of the American Ceramic Society*, Volume 101, Number 10, ISSN 0002-7820, 1551-2916, 2018.
- [104] Yang J., Pan W., Han Y., Zhao M., Huang M., Wan C., Mechanical properties, oxygen barrier property, and chemical stability of RE_3NbO_7 for thermal barrier coating, *Journal of the American Ceramic Society*, Volume 103, Number 4, ISSN 0002-7820, 1551-2916, 2020.
- [105] Chen L., Guo J., Zhu Y., Hu M., Feng J., Features of crystal structures and thermo-mechanical properties of weberites RE_3NbO_7 (RE = La, Nd, Sm, Eu, Gd) ceramics, *Journal of the American Ceramic Society*, Volume 104, Number 1, ISSN 0002-7820, 1551-2916, 2021.
- [106] Zhang P., Feng Y., Li Y., Pan W., Zong P., Huang M., Han Y., Yang Z., Chen H., Gong Q., Wan C., Thermal and mechanical properties of ferroelastic RENbO_4 (RE = Nd, Sm, Gd, Dy, Er, Yb) for thermal barrier coatings, *Scripta Materialia*, Volume 180, ISSN 13596462, 2020.

- [107] Wu F., Wu P., Zhou Y., Chong X., Feng J., The thermo-mechanical properties and ferroelastic phase transition of RENbO_4 ($\text{RE} = \text{Y, La, Nd, Sm, Gd, Dy, Yb}$) ceramics, *Journal of the American Ceramic Society*, Volume 103, Number 4, ISSN 0002-7820, 1551-2916, 2020.
- [108] Gong S., Wu Q., Processing, microstructures and properties of thermal barrier coatings by electron beam physical vapor deposition (EB-PVD), in *Thermal Barrier Coatings*, 2011, pages 115–131.
- [109] Huang R., Yang W., Fan X., Lai C., Mao J., Liu M., Zhan Y., Dai H., Zhang X., Insights into the primitives and sequence deposition mechanism of 7YSZ TBCs respectively by EB-PVD and PS-PVD, *Surface and Coatings Technology*, Volume 468, ISSN 02578972, 2023.
- [110] Schulz U., Nowotnik A., Kunkel S., Reiter G., Effect of processing and interface on the durability of single and bilayer 7YSZ / gadolinium zirconate EB-PVD thermal barrier coatings, *Surface and Coatings Technology*, Volume 381, ISSN 02578972, 2020.
- [111] Pierce J.R., *Theory and Design of Electron Beams*, 2nd edition. 1954.
- [112] Dobrzański L.A., *Kształtowanie struktury i własności powierzchni materiałów inżynierskich i biomedycznych*. Gliwice, 2009.
- [113] Tamarin Y., *Protective coatings for turbine blades*. Materials Park, Ohio, 2002.
- [114] Jesuraj S.A., Kuppasami P., Dharini T., Panda P., Devapal D., Effect of substrate temperature on microstructure and nanomechanical properties of $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ coatings prepared by EB-PVD technique, *Ceramics International*, Volume 44, Number 15, ISSN 02728842, 2018.
- [115] Zhang D., Thermal barrier coatings prepared by electron beam physical vapor deposition (EB-PVD), in *Thermal Barrier Coatings*, 2011, pages 3–24.
- [116] Mauer G., Vaßen R., *Coatings with Columnar Microstructures for Thermal Barrier Applications*, *Advanced Engineering Materials*, Volume 22, Number 6, ISSN 1438-1656, 1527-2648, 2020.
- [117] Reinhold E., Botzler P., Deus C., EB-PVD process management for highly productive zirconia thermal barrier coating of turbine blades, *Surface and Coatings Technology*, Volume 120–121, ISSN 02578972, 1999.
- [118] Movchan B.A., Malashenko I.S., Yakovchuk K.Yu., Rybnikov A.I., Tchizhik A.A., Two- and three-layer coatings produced by deposition in vacuum for gas turbine blade protection, *Surface and Coatings Technology*, Volume 67, Number 1–2, ISSN 02578972, 1994.
- [119] Rigney D.V., Viguie R., Wortman D.J., Skelly D.W., PVD thermal barrier coating applications and process development for aircraft engines, *Journal of Thermal Spray Technology*, Volume 6, Number 2, ISSN 1059-9630, 1544-1016, 1997.
- [120] Schulz U., Fritscher K., Rätzer-Scheibe H.-J., Kaysser W.A., Peters M., Thermocyclic Behaviour of Microstructurally Modified EB-PVD Thermal Barrier Coatings, *Materials Science Forum*, Volume 251–254, ISSN 1662-9752, 1997.
- [121] Schulz U., Terry S.G., Levi C.G., Microstructure and texture of EB-PVD TBCs grown under different rotation modes, *Materials Science and Engineering: A*, Volume 360, Number 1–2, ISSN 09215093, 2003.

- [122] Kadam N.R., Karthikeyan G., Kulkarni D.M., Effect of substrate rotation on the microstructure of 8YSZ thermal barrier coatings by EB-PVD, *Materials Today: Proceedings*, Volume 28, ISSN 22147853, 2020.
- [123] Leyens C., Schulz U., Pint B.A., Wright I.G., Influence of electron beam physical vapor deposited thermal barrier coating microstructure on thermal barrier coating system performance under cyclic oxidation conditions, *Surface and Coatings Technology*, Volume 120–121, ISSN 02578972, 1999.
- [124] Liu L., Zhang H., Lei X., Zheng Y., Dependence of microstructure and thermal conductivity of EB-PVD thermal barrier coatings on the substrate rotation speed, *Physics Procedia*, Volume 18, ISSN 18753892, 2011.
- [125] Gupta M., Skogsberg K., Nylén P., Influence of Topcoat-Bondcoat Interface Roughness on Stresses and Lifetime in Thermal Barrier Coatings, *Journal of Thermal Spray Technology*, Volume 23, Number 1–2, ISSN 1059-9630, 1544-1016, 2014.
- [126] Yuan K., Yu Y., Wen J.-F., A study on the thermal cyclic behavior of thermal barrier coatings with different MCrAlY roughness, *Vacuum*, Volume 137, ISSN 0042207X, 2017.
- [127] Schmidt A., Aleksanoglu H., Mao T., Scholz A., Berger C., Influence of Bond Coat Roughness on Life Time of APS Thermal Barrier Coating Systems under Thermo-Mechanical Load, *Journal of Solid Mechanics and Materials Engineering*, Volume 4, Number 2, ISSN 1880-9871, 2010.
- [128] Karaoglanli A.C., Dikici H., Kucuk Y., Effects of heat treatment on adhesion strength of thermal barrier coating systems, *Engineering Failure Analysis*, Volume 32, ISSN 13506307, 2013.
- [129] Eriksson R., Brodin H., Johansson S., Östergren L., Li X.-H., Influence of isothermal and cyclic heat treatments on the adhesion of plasma sprayed thermal barrier coatings, *Surface and Coatings Technology*, Volume 205, Number 23–24, ISSN 02578972, 2011.
- [130] Okazaki M., Yamagishi S., Yamazaki Y., Ogawa K., Waki H., Arai M., Adhesion strength of ceramic top coat in thermal barrier coatings subjected to thermal cycles: Effects of thermal cycle testing method and environment, *International Journal of Fatigue*, Volume 53, ISSN 01421123, 2013.
- [131] Eriksson R., Brodin H., Johansson S., Östergren L., Li X.-H., Fractographic study of adhesion tested thermal barrier coatings subjected to isothermal and cyclic heat treatments, *Procedia Engineering*, Volume 10, ISSN 18777058, 2011.
- [132] Standard test method for adhesion or cohesion strength of thermal spray coatings, *ASTM Standard C 633-01*, ASTM, West Conshocken, PA, USA, 2001.
- [133] Ulbrich D.P., Badanie połączenia adhezyjnego powłoki z podłożem. Praca doktorska, Poznań, 2015.
- [134] Rudawska A., Wybrane zagadnienia konstytuowania połączeń adhezyjnych jednorodnych i hybrydowych. Lublin, 2013.

STRESZCZENIE

**Analiza wpływu parametrów procesu fizycznego osadzania z fazy gazowej
z odparowaniem za pomocą wiązki elektronów EB-PVD na właściwości użytkowe
powłokowej bariery cieplnej TBC osadzonej na podłożu z nadstopu niklu**

Autor: Grzegorz Maciaszek

Promotor: dr hab. inż. Andrzej Nowotnik, prof. PRz

Słowa kluczowe: powłokowe bariery cieplne, proces EB-PVD

Streszczenie:

W pracy przeprowadzono badania mające na celu ocenę wpływu parametrów procesu EB-PVD oraz stanu powierzchni międzywarstwy na jakość i właściwości użytkowe powłokowych barier cieplnych (TBC) z ceramiczną warstwą wierzchnią wykonaną z tlenku cyrkonu stabilizowanego tlenkiem itru (YSZ). Dokonano analizy wpływu chropowatości międzywarstwy, parametrów technologicznych EB-PVD, tj. prądu emisji wiązki elektronów oraz ciśnienia w komorze roboczej na proces osadzania powłoki, jej mikrostrukturę oraz właściwości mechaniczne. Wykazano, że obniżenie chropowatości powierzchni międzywarstwy (wyrażonej parametrem Ra) przed procesem EB-PVD ma istotny wpływ na mikrostrukturę osadzonej warstwy ceramicznej, prowadząc do uformowania uporządkowanej struktury z wydłużonymi ziarnami kolumnowymi o regularnym kształcie i orientacji prostopadłej do podłoża. Jednocześnie wykazano, że wzrost prądu emisji wiązki elektronów, poprzez podniesienie temperatury podłoża oraz intensyfikację procesu parowania materiału ceramicznego, przyczynia się nie tylko do zwiększenia masy i grubości osadzonej warstwy, ale także sprzyja krystalizacji jednorodnych ziarn kolumnowych o orientacji wzrostu determinującej wysoką jakość powłok. Zbyt niskie ciśnienie w komorze roboczej skutkowało formowaniem powłok o niekorzystnej mikrostrukturze, z nieregularnym wzrostem ziarn i występowaniem defektów, takich jak porowatość czy boczne rozgałęzienia kolumn. Utrzymanie ciśnienia na poziomie zbliżonym do wartości standardowej sprzyjało bardziej jednorodnemu rozkładowi chmury par ceramicznych i kontrolowanemu przebiegowi kondensacji, co pozwalało na wytworzenie zwartej struktury ziarn kolumnowych. Dalsze podwyższanie ciśnienia, ograniczone możliwościami technologicznymi urządzenia, nie prowadziło do istotnej poprawy jakości powłok. Przyczepność powłok TBC oceniono za pomocą próby rozciągania próbek klejonych zgodnie z normą ASTM-C633. We wszystkich przypadkach zniszczenie następowało wewnątrz spoiny klejowej (kohezja), co oznacza, że adhezja powłoki ceramicznej do podłoża przekraczała 105 MPa. Najlepsze wyniki uzyskano dla powłok osadzanych na polerowanych międzywarstwach. Dodatkowo przeprowadzono badania odporności cieplnej w warunkach cyklicznego utleniania, które wykazały, że po 300 godzinach oddziaływania obciążeń termicznych przyczepność warstwy ceramicznej pozostawała na poziomie co najmniej 60 MPa. Wartość ta znacznie przewyższa dane literaturowe, co potwierdza wysoką jakość i trwałość powłok ceramicznych wytworzonych metodą EB-PVD.

ABSTRACT

Analysis of the influence of electron beam physical vapor deposition (EB-PVD) process parameters on the functional properties of thermal barrier coatings (TBC) deposited on a nickel-based superalloy substrate

Grzegorz Maciaszek

Supervisor: DSc. Eng. Andrzej Nowotnik, Associate Professor

Key words: Thermal Barrier Coatings, EB-PVD process

Abstract:

The study focused on evaluating the influence of EB-PVD process parameters and the condition of the bond coat surface on the quality and functional properties of thermal barrier coatings (TBCs) with a ceramic top layer made of yttria-stabilized zirconia (YSZ). The analysis included the impact of bond coat roughness and key EB-PVD parameters—namely, electron beam emission current and chamber pressure—on the deposition process, coating microstructure, and mechanical performance. It was demonstrated that reducing the surface roughness of the bond coat (expressed by the Ra parameter) prior to the EB-PVD process significantly affects the microstructure of the deposited ceramic layer, promoting the formation of an orderly structure composed of elongated columnar grains with a regular shape and orientation perpendicular to the substrate. Furthermore, increasing the electron beam emission current, through elevating the substrate temperature and intensifying ceramic material evaporation, not only led to an increase in coating mass and thickness but also favored the crystallization of homogeneous columnar grains whose growth orientation contributed to the high quality of the coatings. Low chamber pressure during deposition resulted in coatings with undesirable microstructure, including irregular grain growth and the presence of defects such as porosity or lateral column branching. Maintaining the pressure near the standard EB-PVD operating value promoted a more uniform vapor cloud distribution and a controlled condensation process, enabling the formation of a dense columnar grain structure. Further increases in pressure, limited by the technical capabilities of the equipment, did not result in significant improvements in coating quality. Adhesion of the ceramic coatings was assessed using tensile testing of bonded samples according to ASTM-C633. In all cases, failure occurred within the adhesive layer (cohesion), indicating that the actual adhesion of the ceramic coating to the substrate exceeded 105 MPa. The highest adhesion values were observed for coatings deposited on polished bond coat surfaces. Additionally, thermal durability was evaluated under cyclic oxidation conditions. After 300 hours of thermal exposure, the ceramic layer retained an adhesion strength of at least 60 MPa—significantly higher than values reported in the literature—confirming the high quality and durability of ceramic coatings produced using the EB-PVD method.