

การเกิดออกซิเดชันและกลไกการเสียหายแบบ Spallation ของผิวเคลือบฉนวนความร้อนที่อุณหภูมิ 1100 องศาเซลเซียส

ปนัดดา นิรนาทลำพอง¹

ศูนย์เทคโนโลยีโลหะและวัสดุแห่งชาติ สำนักงานพัฒนาวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งชาติ
อาคารมหานครยิปซั่ม ชั้น 9 539/2 ถนนศรีอยุธยา เขตราชเทวี กรุงเทพฯ 10400

บทคัดย่อ

บทความนี้ได้กล่าวถึงการศึกษาจลนศาสตร์ของการเกิดออกซิเดชันของผิวเคลือบฉนวนความร้อน (TBC) โดยใช้ Thermal gravimetric analysis และ Scanning electron microscope เป็นเครื่องมือหลักในการศึกษาการเกิดออกซิเดชันและความเสียหายเนื่องจากการเกิดออกซิเดชันต่อโครงสร้างของผิวเคลือบ ในงานวิจัยนี้ โครงสร้างจุลภาคของผิวเคลือบที่ผ่านการทดสอบในเตาออกซิเดชันที่อุณหภูมิ 1100 °C จะถูกนำมาใช้ในการศึกษาพฤติกรรมของการเกิดออกไซด์และการโตของรอยแตก รวมทั้งการบ่งชี้ถึงจุดกำเนิดของรอยแตก ซึ่งเป็นส่วนสำคัญในการศึกษาการเสียหายแบบ Spallation ของผิวเคลือบ TBC สำหรับ TBC ที่นำมาศึกษานี้ประกอบด้วยชั้นงานนิกเกิลซุเปอร์อัลลอยเป็นผิวรองรับ ผิวเคลือบ NiCrAlY บนผิวรองรับ และผิวเคลือบเซรามิกส์ $ZrO_2-8\% Y_2O_3$ บน NiCrAlY ซึ่งผิวเคลือบทั้ง 2 ชั้นนั้นผลิตโดยเทคนิคการพ่นเคลือบด้วยเปลวความร้อนแบบพลาสมาในบรรยากาศปกติ [1] ผลการวิจัยปรากฏว่าความเสียหายใน TBC เกิดจากการโตของรอยแตก ณ รอยต่อของผิวเคลือบทั้ง 2 หรือในผิวเคลือบเซรามิกส์ ภายในผิวพ่นเคลือบและออกไซด์ของผิว NiCrAlY (TGO) จะเต็มไปด้วยจุดบกพร่องต่างๆ เช่น รอยแตกระดับไมครอนและรูพรุน จุดบกพร่องเหล่านี้เองจะทำหน้าที่เป็นจุดกำเนิดของรอยแตกในผิวเซรามิกส์ การโตของรอยแตกดังกล่าวจะเป็นเหตุให้เกิดการหลุดร่อนของเนื้อวัสดุผิวเคลือบขึ้น

คำสำคัญ : ผิวเคลือบฉนวนความร้อน / Spallation / ออกไซด์ TGO

¹ นักวิจัย เทคโนโลยีเซรามิกส์

Oxidation and Spallation Mechanisms of Thermal Barrier Coating at 1100 °C

Panadda Niranatlumpong ¹

National Metal and Materials Technology Center, National Science and Technology Development Agency
9th floor, Gypsum Metropolitan Building, 539/2 Sri-Ayudhya Road, Bangkok 10400

Abstract

This article concerns the study of oxidation kinetics of a thermal barrier coating (TBC). The study employed thermal gravimetric analysis and scanning electron microscopy as the essential techniques for observation of the oxidation mechanism and resultant structural damage of the coating. For the study of the oxidation and crack growth behaviour, the coating microstructures after oxidation test at 1100 °C were investigated. Attention was paid particularly at the crack initiation sites, which play important role in the study of spallation-type failure mechanisms of TBC. The TBC system in this study consists of a Ni-superalloy substrate, a NiCrAlY bondcoat adjacent to the substrate and a $ZrO_2-8\% Y_2O_3$ ceramic topcoat. The coatings were applied onto the substrate using an air plasma spraying technique [1]. The study shows that failure in TBC occurs as a result of crack propagation at the bondcoat/topcoat interface or within the topcoat itself. This is because the plasma sprayed coating and the thermally grown oxide (TGO) contain a large number of defects in the forms of microcracks and pores. The defects in TGO and ceramic coating can act as initiation sites for crack. If these cracks propagate, they may result in spallation of the coating materials and, hence, failure of the coating.

Keywords : TBC / Spallation / TGO

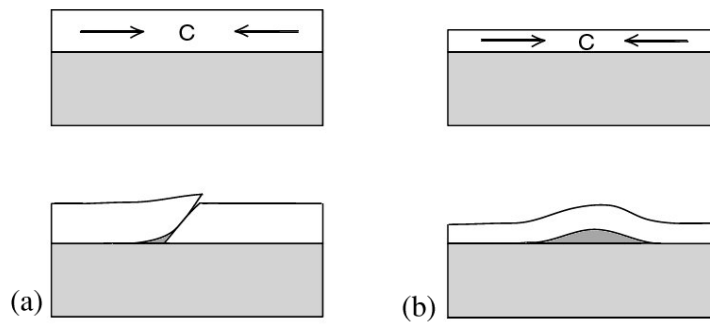
¹ *Researcher, Ceramic Technology*

1. บทนำ

ชิ้นส่วนหลายประเภทในเครื่องจักรกลใบพัดกังหันก๊าซ (gas turbine engine) เช่น combustor liner, transition piece, turbine blade และ air foil ได้รับอุณหภูมิขณะใช้งานสูงเกินขีดความสามารถของวัสดุที่ใช้ผลิตชิ้นส่วน (มากกว่า 1000 °ซ) ส่งผลให้ชิ้นส่วนเหล่านี้มีอายุการใช้งานสั้นหรือเครื่องยนต์ไม่สามารถใช้งานได้เต็มประสิทธิภาพในกรณีที่ลดอุณหภูมิของเครื่องยนต์ลงมาให้เหมาะสมกับวัสดุของชิ้นส่วน ทางเลือกหนึ่งของนักออกแบบเพื่อที่จะให้ได้เครื่องยนต์ที่มีประสิทธิภาพสูงและอายุการใช้งานที่ยาวพอ คือการห่อหุ้มชิ้นส่วนดังกล่าวด้วยฉนวนความร้อนประเภทเซรามิกส์ ซึ่งจะสามารถลดอุณหภูมิของชิ้นส่วนลงจากอุณหภูมิในระบบของเครื่องยนต์ได้ถึง 100-300 °ซ [2] กรรมวิธีการผลิตฉนวนความร้อนเซรามิกส์ที่ใช้กันในปัจจุบันคือเทคนิคการพ่นเคลือบด้วยเปลวความร้อนแบบพลาสมาในบรรยากาศปกติ (Air Plasma Spray หรือ APS) เนื่องจากเป็นวิธีที่สามารถสร้างผิวเคลือบเซรามิกส์คุณภาพสูง บนชิ้นงานขนาดเล็กหรือใหญ่ ให้ความหนาตามต้องการได้ในเวลาอันรวดเร็ว [1]

โลหะผสม MCrAlY (ซึ่ง M คือ Ni และ/หรือ Co) เป็นวัสดุที่สามารถนำมาผลิตเป็นผิวเคลือบด้วยเทคนิค APS และนำไปใช้เป็นผิวเคลือบเพื่อป้องกันการกัดกร่อนแบบออกซิเดชันให้แก่ชิ้นส่วนโลหะในเครื่องจักรกลได้ที่อุณหภูมิการใช้งานไม่เกิน 1100 °ซ เช่น ในเครื่องยนต์ดีเซล [3] เครื่องยนต์อากาศยาน [4] และเครื่องยนต์ใบพัดกังหันก๊าซสำหรับผลิตกระแสไฟฟ้า [5] ที่สำคัญผิวเคลือบตัวเดียวกันนี้ยังสามารถทำหน้าที่เป็นชั้นประสาน (bondcoat) ระหว่างผิวชิ้นส่วนโลหะและผิวเคลือบเซรามิกส์เพื่อช่วยลดความเค้นที่เกิดขึ้นขณะใช้งานได้ ระบบผิวเคลือบ MCrAlY Bondcoat และ เซรามิกส์ Topcoat นี้รู้จักกันในชื่อว่าผิวเคลือบฉนวนความร้อน (Thermal Barrier Coating หรือ TBC) ที่อุณหภูมิสูงกว่า 800 °ซ ชั้นออกไซด์จะเกิดขึ้นบนผิว MCrAlY ณ รอยต่อระหว่าง bondcoat และ topcoat ชั้นออกไซด์บางชนิด เช่น Al_2O_3 หรือ Cr_2O_3 จะทำหน้าที่เป็นชั้นป้องกันการแพร่ของโมเลกุลของออกซิเจน ซึ่งก็คือชั้นออกไซด์เพื่อป้องกันออกซิเดชันของชิ้นส่วนโลหะนั่นเอง ส่วนออกไซด์ประเภทอื่นจะไม่มีคุณสมบัติดังกล่าว ออกไซด์ทุกชนิดที่โตขึ้นขณะใช้งานที่อุณหภูมิสูงนั้นเรียกว่า TGO (Thermally Grown Oxide)

วัสดุของชั้น topcoat มักจะนิยมใช้เป็น Stabilised หรือ Partially stabilised- ZrO_2 เนื่องจากเป็นเซรามิกส์ที่มีความเป็นฉนวนความร้อนดี (thermal conductivity = 1-1.3 W/mK at 100 °ซ [6]) และมีค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวทางความร้อนสูง (thermal expansion coefficient, COE = $10-11 \times 10^{-6}/^{\circ}ซ$ [6]) ใกล้เคียงกับโลหะ ทั้งนี้เพื่อควบคุมไม่ให้ความแตกต่างในค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวทางความร้อนของระบบสูงเกินไป ซึ่งจะส่งผลต่อความเค้นที่เกิดขึ้นเมื่อมีการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิ



รูปที่ 1 กลไกการเสียหายของชั้นออกไซด์แบบ (a) Wedging และ (b) Buckling เมื่อมีความเค้นกดมากระทำ

งานวิจัยที่ผ่านมาส่วนใหญ่จะกล่าวถึงการหลุดร่อนของ TGO บนชิ้นงานผิวเรียบโดยกลไกแบบ Buckling และ Wedging [7] ดังแสดงในรูปที่ 1 TGO จะหลุดร่อนก็ต่อเมื่อมีการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิ โดยเฉพาะอย่างยิ่งการลดอุณหภูมิของชิ้นงานอย่างรวดเร็ว การลดอุณหภูมินี้จะทำให้วัสดุชิ้นงานและ TGO หดตัวลง แต่เนื่องจากวัสดุชิ้นงานและ TGO มีค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวทางความร้อนที่ไม่เท่ากัน จึงมีความเค้น (thermal stress) เกิดขึ้น ซึ่งจะสูงสุด ณ บริเวณรอยต่อระหว่างชิ้นงานและ TGO เนื่องจาก TGO มักจะมี COE ที่ต่ำกว่าชิ้นงาน เมื่อลดอุณหภูมิลง TGO จึงตกอยู่ภายใต้ความเค้นกด ดังรูปที่ 1 ปริมาณความเค้นที่เกิดขึ้นนั้นขึ้นอยู่กับความแตกต่างของ COE ของวัสดุชิ้นงานและ TGO และอัตราการลดอุณหภูมิลงส่วนความหนาของชั้นออกไซด์คือปัจจัยสำคัญที่จะทำให้เกิดการหลุดร่อนในแบบ Buckling หรือ Wedging แต่กลไกทั้ง 2 แบบก็ยังไม่สามารถอธิบายการหลุดร่อนของชั้นออกไซด์บนผิวเคลือบ (ผิว MCrAlY Bondcoat) จากเทคนิคการพ่นเคลือบด้วยเปลวความร้อนแบบพลาสมาให้เป็นที่ยอมรับได้ ต่อมาก็ได้มีการศึกษากลไกที่เกิดขึ้นบ้างในระยะหลัง [8][9] ซึ่งพบว่าจากจุดบกพร่องต่างๆ ที่อยู่ใน TGO โดยเฉพาะรูพรุนขนาดใหญ่ จะกลายเป็นจุดรวมความเค้นที่รอยแตกจะสามารถเกิดขึ้นและโตจากจุดนี้ได้ นอกจากนี้การโตของ TGO ระหว่างชั้นผิวเคลือบยังเป็นการเพิ่มความเค้นที่กระทำต่อวัสดุอีกด้วย ปัจจัยอื่นๆ นอกเหนือจากจุดบกพร่อง เช่น ความหยาบของผิว ณ รอยต่อของผิวเคลือบ หรือการเปลี่ยนแปลงส่วนประกอบทางเคมี ก็มีผลต่อการเกิดรอยแตก ณ รอยต่อของผิวเคลือบด้วยเช่นกัน [10][11]

2. วัสดุอุปกรณ์และวิธีการ

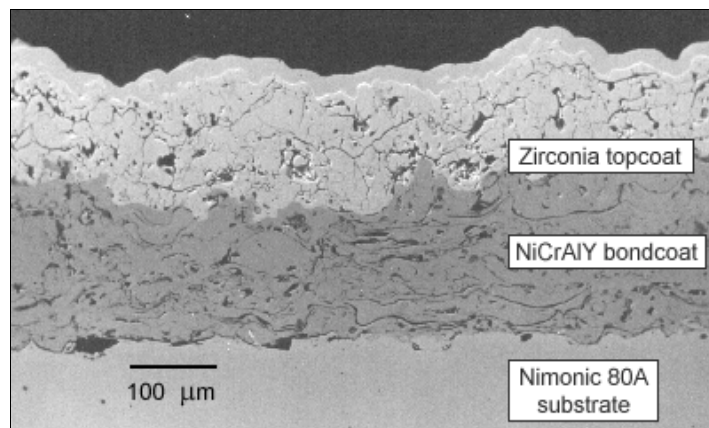
นำวัสดุ Nimonic 80A ในรูปของแผ่นโลหะรีดมาตัดจนได้ขนาด 10 x 20 x 0.7 มิลลิเมตร จากนั้นทำความสะอาดและลบขอบมุมด้วยการขัดด้วยกระดาษทรายน้ำ แล้วนำไปเตรียมผิวให้หยาบด้วยการยิงกริตอลูมินาขนาด 250 ไมครอน เมื่อเสร็จสิ้นขบวนการเตรียมผิวแล้ว นำชิ้นงานทั้งหมดไปทำความสะอาดอีกครั้งใน Acetone โดยใช้ Ultrasonic Bath เพื่อกำจัดคราบน้ำมันออกจากผิว และพร้อมสำหรับการพ่นเคลือบต่อไป การพ่นเคลือบจะต้องดำเนินภายใน 2 ชั่วโมงของการเตรียมผิวเพื่อป้องกันไม่ให้สิ่งแปลกปลอม เช่น ฟิล์มออกไซด์และฝุ่นละอองเกิดขึ้นบนผิวชิ้นงาน ชั้น bondcoat และ topcoat จะผลิตโดย APS (Sulzer Metco-3MBII และ Plasma

Technik Co.-F4) วัสดุผิวเคลือบของ bondcoat คือ Amdry 963 (Ni-23Cr-6Al-0.4Y มี particle size = 50 ไมครอน) พ่นให้ได้ความหนาประมาณ 120 ไมครอน และวัสดุผิวเคลือบของ topcoat คือ Plasmatec 1085 (ZrO_2 -8% Y_2O_3 มี particle size = -75 +20 ไมครอน) พ่นให้ได้ความหนาประมาณ 150 ไมครอน

ชิ้นงานที่มีผิว TBC เคลือบอยู่ทั่วทั้งชิ้นเหล่านี้ก็จะถูกนำมาทดสอบในเตาออกซิเดชันแบบ Thermogravimetric Analysers (CI Electronics Ltd.) ที่ 1100 °ซ กล่าวคือเป็นเตาอุณหภูมิสูงที่สามารถวัดการเปลี่ยนแปลงของน้ำหนักของชิ้นงานได้ตลอดเวลาขณะทำการทดสอบที่อุณหภูมิสูงเตาที่ใช้มีความ sensitive ถึง 10 ไมโครกรัม และมีขอบเขตในการวัดค่าน้ำหนักที่เปลี่ยนแปลงได้สูงสุด 5 กรัม ความละเอียดของเครื่องชั่งนี้ทำให้สามารถติดตามวัดปริมาณการเกิดออกไซด์ในทุกช่วงเวลาได้อย่างใกล้ชิด ชิ้นงานที่ทดสอบออกซิเดชันแล้วจะถูกตัดในทางขวางผิวเคลือบ และนำมาศึกษาโครงสร้างผิวเคลือบหลังการทดสอบด้วย scanning electron microscope (JEOL -JSM5410 และ JEOL JSM -840A)

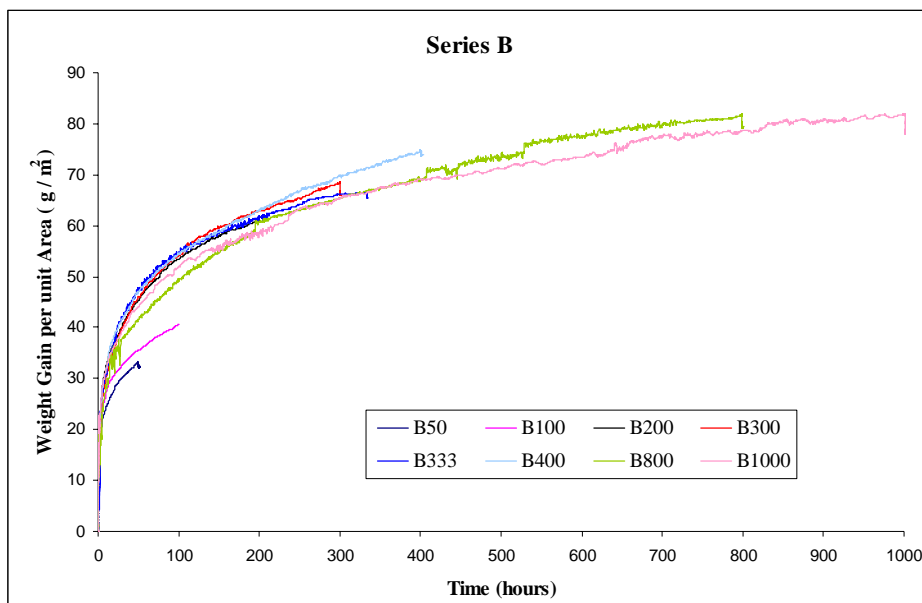
3. ผลการทดลองและวิจารณ์ผล

โครงสร้างของผิวเคลือบก่อนที่จะทำการทดสอบออกซิเดชันได้แสดงไว้ในรูปที่ 2 โดยผิวเคลือบนี้มีความหนาแน่นอยู่ในระดับปกติ (สูงกว่าร้อยละ 95 สำหรับผิวเคลือบโลหะ) ไม่มีสิ่งแปลกปลอมและออกไซด์ภายในผิว และมีรอยต่อ (interface) ที่ดี กล่าวคือไม่มีรอยแตก ณ รอยต่อระหว่างชิ้นงานกับ bondcoat และ bondcoat กับ topcoat



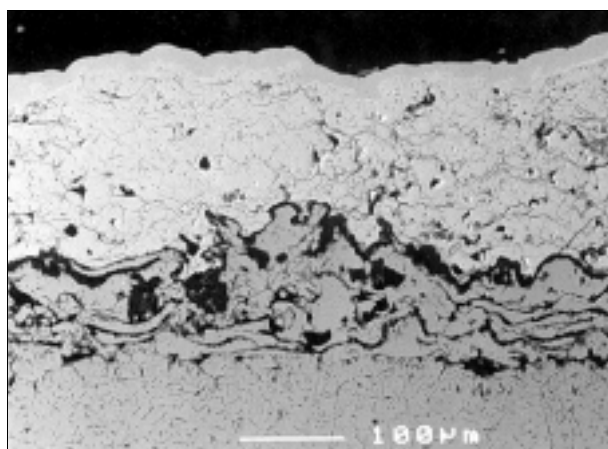
รูปที่ 2 โครงสร้างภาคตัดขวางของผิวเคลือบ TBC ซึ่งผลิตโดยเทคนิค APS บนชิ้นงาน Nimonic 80A

อัตราการเกิดออกซิเดชันสามารถวัดได้จากน้ำหนักที่เพิ่มขึ้นอย่างต่อเนื่องดังแสดงในรูปที่ 3 ซึ่งจัดได้เป็นพฤติกรรมแบบ “Sub-parabolic” โดยในช่วงแรกอัตราการเกิดออกซิเดชันจะคงที่ ซึ่งคือช่วงที่ออกไซด์เริ่มเกิดขึ้นบนผิว ออกไซด์เหล่านี้จะโตอย่างรวดเร็ว เมื่อออกไซด์สร้างเป็นชั้นที่ปกคลุมผิว NiCrAlY อย่างสมบูรณ์แล้ว อัตราการเกิดออกซิเดชันก็จะลดลงเป็นลำดับ ทั้งนี้เนื่องมาจากสัมประสิทธิ์การแพร่ของออกซิเจนในออกไซด์ที่มีความหนาแน่นสูงหลายประเภทมีค่าค่อนข้างต่ำ พฤติกรรมการเกิดออกซิเดชัน ณ จุดนี้จะเป็นแบบ parabolic



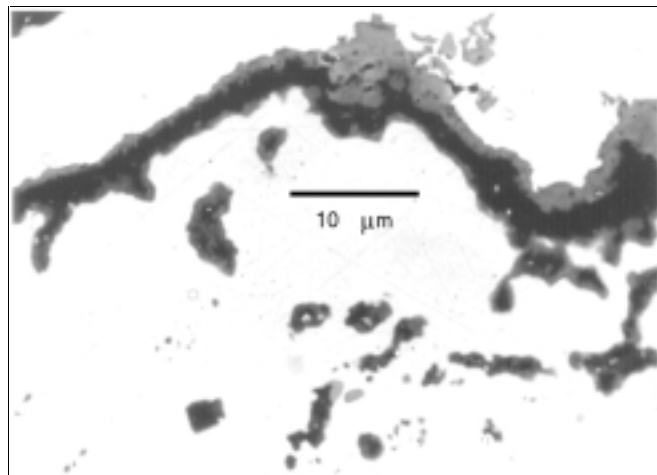
รูปที่ 3 กราฟแสดงน้ำหนักที่เพิ่มขึ้นของชิ้นงานต่อหน่วยพื้นที่เทียบกับระยะเวลา การทดสอบออกซิเดชันที่อุณหภูมิ 1100 °ซ

จากภาคตัดขวางของผิวเคลือบ TBC หลังจากการออกซิเดชัน ดังแสดงในรูปที่ 4 จะเห็นได้ว่า ออกไซด์ (สีเทา/ดำ) เกิดขึ้นตลอดภายในผิว NiCrAlY โดยเกิดตามรูพรุนที่ติดต่อกัน (inter-connected pores) ซึ่งเป็นลักษณะเฉพาะของผิวเคลือบ APS รูพรุนนี้มีขนาดกว้างพอที่จะปล่อยให้โมเลกุลของออกซิเจน (O_2) เข้ามาภายในผิวเคลือบและทำปฏิกิริยาเกิดเป็นออกไซด์ได้ แต่เมื่อออกไซด์ชั้นนอกสุดโตได้ความหนาระดับหนึ่งก็จะปิดปากรูพรุนดังกล่าว ทำให้โมเลกุลของออกซิเจนจากบรรยากาศไม่สามารถเดินทางผ่านลงไปได้ ออกไซด์ด้านในของผิวเคลือบจึงหยุดโต หรือโตได้ช้าลง จะเหลือแต่ออกไซด์ชั้นนอกสุดที่ยังคงโตต่อไปได้ ซึ่งข้อสรุปนี้ก็เป็นเหตุผลหนึ่งในการลดลงอย่างเฉียบพลันของอัตราการเกิดออกซิเดชันในช่วง 50 ชั่วโมงแรกของการทดสอบออกซิเดชัน ตามที่แสดงในรูปที่ 3



รูปที่ 4 โครงสร้างภาคตัดขวางของผิวเคลือบ TBC หลังจากการทดสอบออกซิเดชันที่อุณหภูมิ 1100 °ซ เป็นเวลา 200 ชั่วโมง

รูปที่ 5 แสดงชั้น TGO ที่เกิดขึ้นหลังการทดสอบเป็นเวลา 100 ชั่วโมง ซึ่งพบว่าออกไซด์หลักที่มีความหนาแน่นสูง และต่อเนื่องเป็นชั้นที่สมบูรณ์บนผิว NiCrAlY คือ Al_2O_3 (สีดำ) Al_2O_3 นี้จัดได้ว่าเป็นออกไซด์แบบ Protective กล่าวคือ Al_2O_3 จะช่วยหยุดการแพร่ของอะตอมของออกซิเจนหรือทำให้ช้าลงได้ เนื่องจากสัมประสิทธิ์การแพร่ของออกซิเจนใน Al_2O_3 มีค่าต่ำมาก คือประมาณ 1×10^{-22} cm²/s ที่อุณหภูมิ 1000 °ซ [12] การชะลอการแพร่ของออกซิเจนลงมายังผิวเคลือบ NiCrAlY จะเป็นการปกป้องผิวเคลือบ NiCrAlY และชิ้นงาน Nimonic จากการออกซิไดซ์ (ออกไซด์แบบ protective มักจะมีอัตราการโตแบบ parabolic หรือ sub-parabolic) ออกไซด์อีกประเภทหนึ่งที่พบในชั้น TGO นี้ คือออกไซด์ผสมของ Ni Cr และ Al ((Ni,Cr)Al-oxide spinel มีสีเทาในรูป) ซึ่งออกไซด์จำนวนน้อยที่มีรูพรุนสูงนี้เกิดขึ้นในช่วง 50 ชั่วโมงแรกของการทดสอบ ในขณะที่ Al_2O_3 ยังไม่โตเป็นชั้นที่สมบูรณ์ เมื่อ Al_2O_3 โตเป็นชั้น protective แล้ว ชั้นออกไซด์ผสมของ Ni, Cr และ Al จะหยุดโตหรือจะโตเพียงเล็กน้อยเท่านั้น



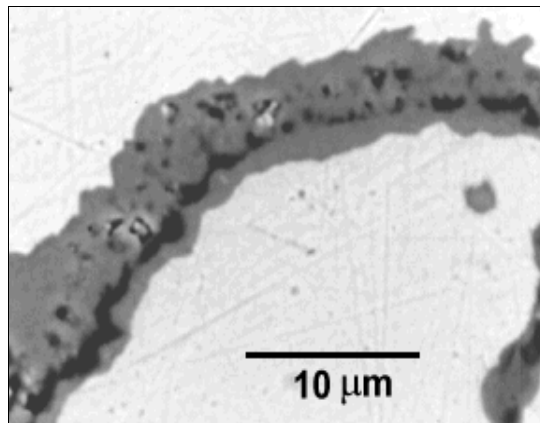
รูปที่ 5 โครงสร้างภาคตัดขวาง ณ รอยต่อระหว่าง bondcoat กับ topcoat หลังการทดสอบออกซิเดชันที่อุณหภูมิ 1100 °ซ เป็นเวลา 100 ชั่วโมง

เมื่อการทดลองดำเนินผ่านไปหลังเวลา 400 ชั่วโมง พบว่าชั้น Al_2O_3 ซึ่งควรจะมีความหนาเพิ่มขึ้น กลับมีความหนาลดลง จนกระทั่งบางจุดในชั้น TGO ไม่มีชั้น Al_2O_3 เหลืออยู่ในทางกลับกัน ชั้นออกไซด์ผสมของ Ni Cr และ Al เริ่มจะมีความหนาเพิ่มขึ้นทั้งด้านบนและด้านล่างของชั้น Al_2O_3 รูปที่ 6 ประกอบ การบางลงของชั้น Al_2O_3 สามารถเกิดขึ้นได้จากสาเหตุ 2 ประการด้วยกันคือ ข้อแรก ชั้น Al_2O_3 เกิดความเสียหายในทางกายภาพขึ้น เช่น การแตกร้าว และ ข้อสอง ชั้น Al_2O_3 เกิดขาดเสถียรภาพทางเคมีเมื่อผ่านการใช้งานแล้วระยะหนึ่ง ทำให้เกิดการแตกตัว (chemical breakdown) ของ Al_2O_3 ตามสมการทางเคมีดังต่อไปนี้



หรือ

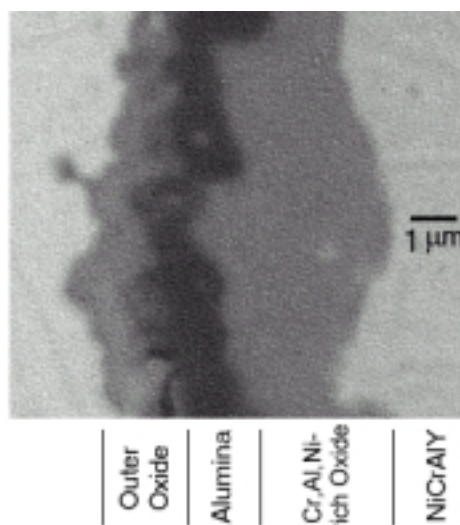




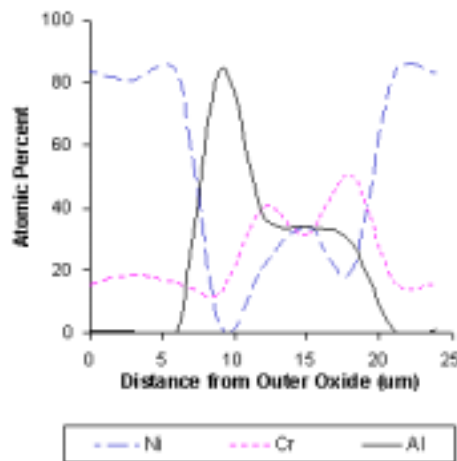
รูปที่ 6 โครงสร้างภาคตัดขวาง ณ รอยต่อระหว่าง bondcoat กับ topcoat หลังการทดสอบออกซิเดชันที่อุณหภูมิ 1100 °ซ เป็นเวลา 400 ชั่วโมง

แต่ไม่ว่าในกรณีใดก็ตาม หากผิวเคลือบ NiCrAlY มี Al เหลืออยู่เพียงพอที่จะเกิดออกไซด์ได้ Al ที่เหลือจะแพร่มายังรอยต่อระหว่าง bondcoat กับ topcoat เพื่อสร้าง Al_2O_3 ขึ้นมาเพิ่ม พฤติกรรมในลักษณะนี้เรียกกันว่า “Self-Healing” [8] กล่าวคือชั้น Al_2O_3 จะรักษาแผลให้กับตัวเองตลอดเวลาโดยการสร้าง Al_2O_3 ขึ้นมาเพิ่มตามจุดต่างๆ ที่มีชั้น Al_2O_3 บางเกินไป ดังนั้น จากผลการทดลองจึงสรุปได้ว่า Al-Depletion ได้เกิดขึ้นภายในผิว NiCrAlY แล้ว เพราะไม่มี self healing ของชั้น Al_2O_3 ที่สมบูรณ์ ดังแสดงในรูปที่ 6

จากการวิเคราะห์โดยใช้ EDX สามารถสรุปได้ว่าออกไซด์ทั้งด้านเหนือและใต้ผิว Al_2O_3 ประกอบด้วย Ni, Cr และ Al อยู่ในเฟสเดียว จึงจัดว่าเป็นสารประกอบ (Ni,Cr)Al ออกไซด์ ซึ่งมีรูพรุนขนาดใหญ่อยู่เป็นจำนวนมาก (ดูรูปที่ 6 และ 7 ประกอบ) เนื่องมาจากข้อจำกัดของเครื่องมือที่ใช้ประกอบกับปริมาณรูพรุนและความบางของชั้น (Ni,Cr)Al ออกไซด์ ทำให้ค่า Quantitative EDX ที่ได้มีความคลาดเคลื่อนสูง ดังนั้นจึงสรุปได้เพียงว่าออกไซด์ที่เกิดขึ้นเป็นออกไซด์ Spinel

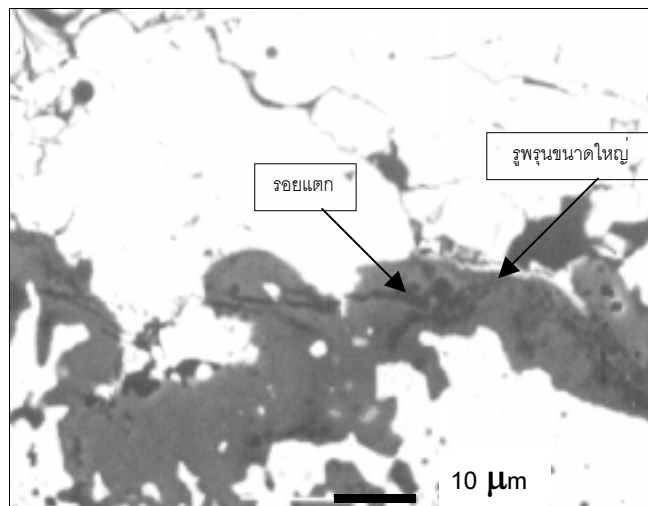


รูปที่ 7 Spectra จาก Quantitative EDX แสดงถึงสัดส่วนของธาตุต่างๆ ในชั้น TGO ของผิวเคลือบ ที่ผ่านการออกซิเดชันที่อุณหภูมิ 1100 °ซ เป็นเวลา 400 ชั่วโมง



รูปที่ 7 (ต่อ) Spectra จาก Quantitative EDX แสดงถึงสัดส่วนของธาตุต่างๆ ในชั้น TGO ของผิวเคลือบ ที่ผ่านการออกซิเดชันที่อุณหภูมิ 1100 °ซ เป็นเวลา 400 ชั่วโมง

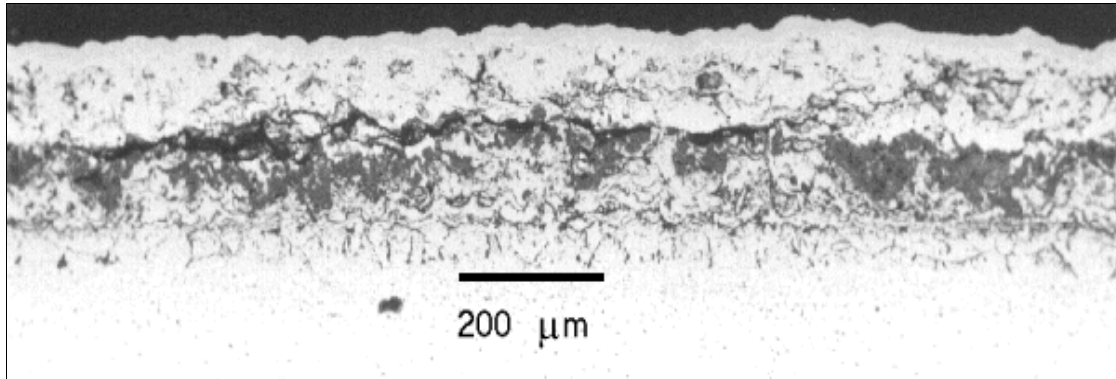
เมื่อศึกษาโครงสร้างจุลภาคอย่างละเอียดโดยใช้ SEM แล้วพบว่ามีการแยกบริเวณ TGO อยู่เป็นจำนวนมากโดยเฉพาะในผิวเคลือบที่มี TGO ค่อนข้างหนา (มากกว่า 4 ไมครอน) ซึ่งมักจะเป็น ชิ้นงานที่ถูกทดสอบออกซิเดชันมาเป็นเวลานาน (300 ชั่วโมงขึ้นไป) จุดสังเกตอีกอย่างหนึ่งก็คือรอยแตก เหล่านี้มักจะวิ่งผ่านรูพรุนขนาดใหญ่ที่อยู่ใน TGO ทั้งสิ้น แม้ว่าจะเป็นรอยแตกที่ค่อนข้างสั้น ดังแสดง ในรูปที่ 8 จากข้อสังเกตนี้เราสามารถสันนิษฐานได้ว่ารอยแตกเหล่านี้เกิดขึ้น ณ รูพรุนที่มีขนาดใหญ่



รูปที่ 8 โครงสร้างภาคตัดขวาง ณ รอยต่อระหว่าง bondcoat กับ topcoat แสดงรอยแตกที่เกิดจากรูพรุนภายในชั้น TGO

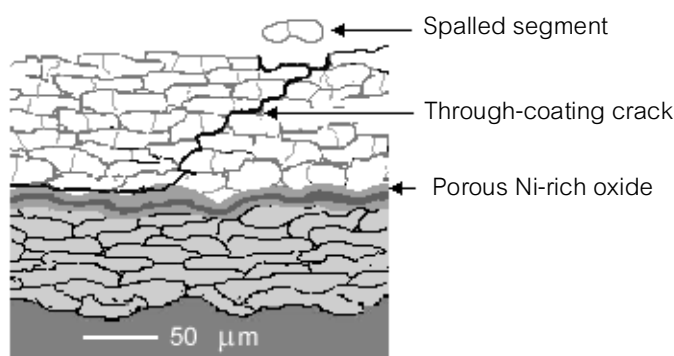
ในชิ้นงานที่ผ่านการทดสอบออกซิเดชันเป็นเวลามากกว่า 800 ชั่วโมง ชั้น TGO จะมีความหนาสูง ซึ่งออกไซด์ที่มีความหนานี้จะก่อให้เกิดความเค้นในทางตั้งสูงในแนวตั้งฉากกับรอยต่อของผิวเคลือบขึ้นเมื่อมีการลดอุณหภูมิลงมา ดังนั้น รอยแตกที่กล่าวถึงจึงสามารถโตต่อไปในแนวขนานกับรอยแตกได้ ดังแสดงในรูปที่ 9 เนื่องจากโครงสร้างของผิวพ่นเคลือบแบบพลาสมาจะมีลักษณะเป็น lamellar ซึ่งจะเห็นได้ชัดเจนมากในผิวเซรามิกส์ที่มีช่องว่างระหว่างชั้นมาก รอยแตกมักจะโตตามช่องว่างระหว่างชั้นซึ่งใช้พลังงานน้อยกว่าการโตเข้าไปในชั้น นอกจากนี้ บริเวณใกล้กับ TGO

มักจะมีค่าความเค้นสูงมากเมื่อเทียบกับผิวด้านนอกของชั้นเซรามิกส์ที่ในทางทฤษฎีนั้น มีความเค้นต่ำ ดังนั้น เมื่อมองในระดับมหภาคจะเห็นว่ารอยแตกเกิดขึ้นบริเวณ TGO และโตในแนวทะแยงออกไปที่ผิวด้านนอก ถ้าหากปลายตั้งแต่ 2 ด้านขึ้นไปของรอยแตกนี้โตไปถึงผิวด้านนอกก็อาจจะเกิดการหลุดร่อน (delamination) ของเศษผิวเคลือบขนาดใหญ่ขึ้น



รูปที่ 9 โครงสร้างภาคตัดขวางของผิวเคลือบ TBC หลังการออกซิเดชัน แสดงถึงการโตของรอยแตกในผิว topcoat

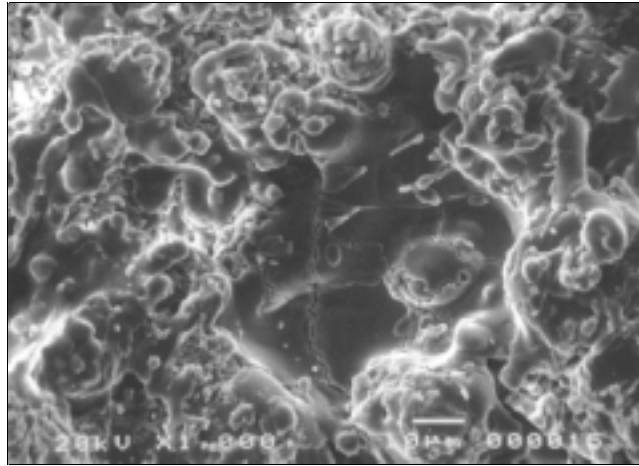
แต่ในทางปฏิบัติแล้ว delamination เกิดขึ้นได้ยากเพราะนอกจากโอกาสที่ปลายของรอยแตกทุกด้านจะโตไปถึงผิวด้านนอกจะมีน้อยแล้ว ชั้น lamellar ยังมักจะล็อกกันไว้เองถึงแม้ว่าจะมีรอยแตกวิ่งอยู่ระหว่างกลางก็ตาม สิ่งที่จะเกิดขึ้นคือรอยแตกด้านหนึ่งๆ วิ่งไปจนถึงผิวด้านนอก และวิ่งรอบชั้น lamellae ที่อยู่นอกสุดจนทำให้ lamellae นั้นหลวม เมื่อมีแรงกระทำ ซึ่งอาจเป็นแรงจากความเค้นภายในผิวเคลือบเอง หรือแรงกระทำจากภายนอก lamellae นี้ก็จะหลุดออกมาเป็นเศษเสี้ยวขนาดเล็กมาก (ต่ำกว่า 100 ไมครอน) การหลุดร่อนในลักษณะนี้เรียกว่าการหลุดแบบ spallation รูปที่ 10 ประกอบ



รูปที่ 10 ภาพประกอบแสดงกลไกการเกิด spallation ในผิวเคลือบ TBC

ร่องรอยของ spallation ในลักษณะนี้สามารถสังเกตเห็นได้บ้างบนผิวเคลือบที่ผ่านการทดสอบตั้งแต่ 200 ชั่วโมงขึ้นไป และเห็นได้ทั่วไปบนผิวเคลือบที่ผ่านการทดสอบนานกว่า 800 ชั่วโมง โดยใช้ SEM เพื่อดูผิวด้านนอกในแนวราบ จากรูปที่ 11 บริเวณ spallation จะพบว่า มีหลุมร่องเกิดขึ้น ซึ่งมีขนาด

เส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 40 ไมครอน จากร่องรอยที่เห็น พอจะสันนิษฐานได้ว่าเศษที่หลุดออกจนเหลือเป็นหลุมนี้จะมีรูปร่างกลมแบนคล้ายชั้น lamellae นอกจากนี้ ยังพบรอยแตกบริเวณร่อง spallation ซึ่งหลักฐานทั้งหมดนี้สนับสนุนข้อสันนิษฐานที่กล่าวไว้ข้างต้น (รูปที่ 10)



รูปที่ 11 ผิวด้านนอกในแนวราบของผิวเคลือบ TBC ที่ผ่านการทดสอบมาเป็นเวลา 1000 ชั่วโมง

4. สรุป

จากผลการทดลองนี้ สามารถสรุปได้ว่า

- อัตราการเกิดออกไซด์ในช่วง 0 ถึง 50 ชั่วโมง ของผิวเคลือบ NiCrAlY เป็นแบบ Parabolic ซึ่งแสดงให้เห็นว่า TGO เป็นออกไซด์แบบ Protective
- อัตราการเกิดออกไซด์จะลดลงอย่างรวดเร็วหลังจากการทดสอบออกซิเดชันดำเนินไปเกิน 100 ชั่วโมง เนื่องจาก Al_2O_3 ปกคลุมผิว NiCrAlY โดยทั่วและอุดรูพรุนบนผิว NiCrAlY (Inter-connected pores) แล้ว ซึ่งมีผลให้พื้นที่ที่สามารถเกิดออกซิเดชันลดลง
- TGO ประกอบด้วยออกไซด์อย่างน้อย 2 ประเภทคือ Al_2O_3 และ (Ni,Cr)Al ออกไซด์
- หลังการทดสอบ 400 ชั่วโมง Al-depletion ได้เกิดขึ้นในผิว NiCrAlY ส่งผลให้อัตราการโตของ Al_2O_3 ลดต่ำลงมาก ซึ่งทำให้ผิวเคลือบ NiCrAlY สูญเสียสมบัติ Self-healing ไป แต่ (Ni,Cr)Al ออกไซด์ยังคงโตต่อไป
- รอยแตกสามารถกำเนิดและโตจาก TGO ณ บริเวณ (Ni,Cr)Al ออกไซด์ ซึ่งมีรูพรุนขนาดใหญ่อยู่เป็นจำนวนมาก
- หากมีความเค้นสูงจากการหดตัวที่ไม่เท่ากันเมื่อมีการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิ มากกระทำบนผิวเคลือบ รอยแตกใน TGO จะสามารถโตออกในแนวรอยต่อระหว่าง lamellae ของผิวเคลือบได้
- เมื่อรอยแตกนี้โตออกจนถึงผิวด้านนอกของผิวเคลือบ ZrO_2/Y_2O_3 ก็จะทำให้ splat หรือ lamellae ที่อยู่ชั้นนอกสุดในเส้นทางของรอยแตกหลวมและหลุดออกมาได้ เกิดการเสียหายที่เรียกว่า spallation ของผิวเคลือบชั้นในที่สุด

5. กิตติกรรมประกาศ

ผู้เขียนขอขอบคุณ Prof. Hugh E. Evans, Dr. Clive B. Ponton และ Dr. Mary P. Taylor ที่ให้คำปรึกษาทางวิชาการและการสนับสนุนทางเทคนิค ตลอดจนการดำเนินงานที่ผ่านมาที่ Birmingham University และขอขอบคุณผู้ปฏิบัติงานในหน่วยปฏิบัติการพ่นเคลือบด้วยเปลวความร้อน (TSL) ศูนย์เทคโนโลยีโลหะและวัสดุแห่งชาติ (MTEC) คุณจงรักษ์ จันโอ, คุณบรรจบ จันทร์สาเทพ และคุณวิทวัช วงศ์พิศาล ที่ให้ความช่วยเหลือในการทำงานวิจัยนี้

6. เอกสารอ้างอิง

1. ปนัดดา นีรนาทลำพองศ์, 2544, การพ่นเคลือบด้วยเปลวพลาสมา จัดพิมพ์โดย ศูนย์เทคโนโลยีโลหะและวัสดุแห่งชาติ (MTEC) กรุงเทพฯ ประเทศไทย
2. Sheffler, K. D. and Gupta, D. K., 1988, "Current Status and Future Trends in Turbine Application of Thermal Barrier Coatings", *J. Engineering for Gas Turbines and Power*, Vol. 110, pp. 605-611.
3. Fairbanks, J. W. and Hecht, R. J., 1987, "The Durability and Performance of Coatings in Gas Turbine and Diesel Engines", *Mater. Sci. Eng.*, Vol. 88 , pp. 321-330.
4. Wortman, D. J., Nagaraj, B. A., and Duderstadt, E. C., 1989, "Thermal Barrier Coatings for Gas Turbine Use", *Mater. Sci. Eng.*, Vol. A121, pp. 433-440.
5. Nelson, W. A. and Orenstein, R. M., 1995, "TBC Experience in Land Based Gas Turbines", *Proceedings of TBC Workshop*, Cleveland, Ohio, pp. 91-102.
6. Hammett, W. F., 1991, *Engineering Materials Handbook*, Ceramics and Glasses, ASTM Int., Vol. 4, pp. 610-616.
7. Evans, H. E. and Lobb, R. C., 1984, "Conditions for the Initiation of Oxide-Scale Cracking and Spallation", *Corros. Sci.*, Vol. 24/3 , pp. 209-222.
8. Strawbridge, A., Evans, H. E., and Ponton, C. B., 1997, "Spallation of Oxide Scales from NiCrAlY Overlay Coating", *Mater. Sci. Forum*, Vol. 251-254 , pp. 365-374.
9. Niranatlumpong, P., Evans, H. E., and Ponton, C. B., 2000, "The Failure of Protective Oxides on Plasma-Sprayed NiCrAlY Overlay Coatings", *Oxid. Metals*, Vol. 53, Nos. 3/4 , pp. 241-258.
10. Shillington, E. A. G. and Clarke, D. R., 1999, "Spalling Failure of a Thermal Barrier Coating Associated with Aluminum Depletion in the Bondcoat", *Acta Mater.*, Vol. 47, No. 4, pp. 1297-1305.

11. Haynes, J. A., Rigney, E. D., Ferber, M. K. and Porter, W. D., 1996, "Oxidation and Degradation of a Plasma-Sprayed Thermal Barrier Coating System", *Surf. Coat. Technol.*, Vol. 86-87, pp. 102-108.

12. Le Gall, M., Huntz, A. M., Lesage, B., Monty, C., and Bernardini, J., 1995, "Self-Diffusion in α -Al₂O₃ and Growth Rate of Al₂O₃ Scales Formed by Oxidation: Effect of Y₂O₃ Doping", *J. Mater. Sci.*, Vol. 30, pp. 201-211.