

## بررسی مقاومت به رفتگی دما بالای پوشش‌های دو لایه $\text{SiC}/\text{ZrB}_2$ با ساختار تدریجی اعمال شده به روش پاشش پلاسمایی محافظت شده با گاز آرگون تحت شعله‌ی پروپان

نوع مقاله: علمی پژوهشی

شهلا ترابی<sup>۱</sup>، ناصر احسانی<sup>۲</sup>، ضیاء والفی<sup>۳\*</sup>

<sup>۱</sup> دانشجوی دکتری مهندسی مواد، مجتمع مواد و فناوریهای ساخت دانشگاه صنعتی مالک اشتر، تهران

<sup>۲</sup> استاد، مجتمع مواد و فناوریهای ساخت دانشگاه صنعتی مالک اشتر، تهران

<sup>۳</sup> دانشیار، مجتمع مواد و فناوریهای ساخت دانشگاه صنعتی مالک اشتر، تهران

\*valefi@mut.ac.ir

### چکیده:

در این پژوهش پوشش دو لایه  $\text{SiC}/\text{ZrB}_2$  به روش رخنه دهی و پاشش پلاسمایی بر روی گرافیت اعمال شد و رفتار رفتگی آن در شرایط شعله پروپان مورد بررسی قرار گرفت. پوشش میانی  $\text{SiC}$  با استفاده از روش رخنه دهی و در بستری از پودرهای  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ،  $\text{C}$ ،  $\text{Si}$  در دمای  $1600^\circ\text{C}$  و در اتمسفر گاز آرگون بر روی زیر لایه گرافیتی اعمال گردید. بررسی میکروسکوپی و فازی تشکیل پوشش تدریجی  $\text{SiC}$  با ضخامت تقریبی  $600\text{ }\mu\text{m}$  همراه با شیب غلظتی عناصر  $\text{Si}$  و  $\text{C}$  در ضخامت پوشش را تأیید می نماید. لایه دوم  $\text{ZrB}_2$ ، به کمک فرآیند پاشش پلاسمایی تحت دوش محافظ گاز آرگون بر روی زیر لایه گرافیتی حاوی پوشش تدریجی  $\text{SiC}$  لایه نشانی شد. مشخصه‌های ساختاری پوشش  $\text{ZrB}_2$  با استفاده از SEM مورد ارزیابی قرار گرفت. مطالعات انجام شده نشان داد که پیوندهای مکانیکی در فصل مشترک پوشش - زیر لایه به خوبی برقرار شده و هیچگونه ترک و ناپیوستگی در پوشش مشاهده نشد. نتایج آزمون رفتگی نشان داد که این پوشش مقاومت خوبی در برابر رفتگی ناشی از شعله پروپان دارد. نرخ رفتگی جرمی پوشش پس از آزمون رفتگی  $10^{-3} \text{ g/cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$   $\times 0.393$  محاسبه شد.

### اطلاعات مقاله:

دریافت: ۱۷ اردیبهشت ۱۳۹۸

پذیرش: ۰۱ مهر ۱۳۹۹

### کلیدواژه:

رخنه دهی، ساختار تدریجی، دی بورید زیرکونیم، پاشش پلاسمایی، رفتگی.

## ۱- مقدمه

پایین، مقاومت به خزش بالا، قابلیت هدایت جریان

الکتریکی، ضریب انبساط حرارتی پایین، مقاومت در برابر

شوک حرارتی و .... باعث استفاده از این مواد در بسیاری از

خواص قابل توجه مواد کربنی در دماهای بالا مانند دانسیته



کاربردهای دمای بالا شده است. از جمله می توان به استفاده از آن ها در هواپیماها، فضاپیماهای مافوق صوت، المان های کوره، پره های توربین، نازل موشک و راکت ها، دماغه شاتل های فضایی و ... اشاره نمود. اما با این وجود مشکل عمده قطعات کربنی اکسیداسیون شدید آن ها در دماهای بالاتر از  $400^\circ\text{C}$  در اتمسفر اکسیدی است. جلوگیری از اکسیداسیون نیازمند ممانعت از رسیدن اکسیژن به قطعات کربنی است، از این رو جهت کاربرد در دماهای بالاتر از  $400^\circ\text{C}$ ، استفاده از پوشش هایی که قادر به ممانعت از اکسیداسیون زیرلایه های کربنی برای مدت زمانهای طولانی باشد، ضروری و الزامی است [۱، ۲].

یکی از مؤثرترین روش ها برای حفاظت اکسیداسیون مواد کربنی، استفاده از پوشش های سرامیکی است. از میان سرامیک های مختلف کاربرد سیلیسیم یک انتخاب مناسب می باشد که دارای مزایای زیادی جهت استفاده در دماهای بالا می باشد به طوری که کاربرد سیلیسیم تا دمای  $2700^\circ\text{C}$  در اتمسفر خنثی پایدار است و در اتمسفر اکسیدی، لایه ای از  $\text{SiO}_2$  بر روی سطح تشکیل شده و محافظت اکسیداسیون خودبه خودی ایجاد می کند که تا حد قابل توجهی از نفوذ اکسیژن به درون زیرلایه کربنی جلوگیری می کند. ضمن آنکه  $\text{SiC}$  تطابق فیزیکی، شیمیایی و ضریب انبساط حرارتی مناسبی با زیر لایه کربنی دارد. با این حال این لایه محافظ فقط تا زیر دمای  $1600^\circ\text{C}$  توانایی مقاومت در برابر اکسیداسیون را دارد و در دماهای بالاتر به  $\text{SiO}$  گازی تبدیل و در نتیجه با خروج از لایه منجر به ایجاد تخلخل می شود [۳، ۴]. بدین ترتیب جهت جلوگیری از اکسیداسیون در دماهای بالاتر، ایده استفاده از ماده

سرامیکی دیگر با تحمل حرارت بالا به همراه  $\text{SiC}$  مطرح شده است.

با توجه به خواص منحصر به فرد سرامیک های فوق دمای بالا (UHTC) در مقابل رفتگی و اکسیداسیون تا دماهای بالاتر از  $2000^\circ\text{C}$ ، در سال های اخیر مطالعاتی در زمینه استفاده از این سرامیک ها به عنوان پوشش های مقاوم در برابر اکسیداسیون بر روی مواد کربنی انجام شده است [۵-۷]. در بین سرامیک های فوق دما بالا، دی بورید زیرکونیوم ( $\text{ZrB}_2$ ) یکی از مناسب ترین گزینه ها برای کاربردهای دمای بالا می باشد. ( $\text{ZrB}_2$ ) دارای دمای ذوب بالا ( $3246^\circ\text{C}$ )، هدایت حرارتی بالا ( $58/2 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ ) مقاومت به شوک حرارتی خوب، ضریب انبساط حرارتی پایین ( $5/8 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ )، حفظ استحکام در دماهای بالا، سختی بالا و پایداری شیمیایی در محیط های خورنده است و نسبت به دیگر سرامیک های فوق دما بالا دانسیته ای پایین در حدود  $6/1 \text{ g/cm}^3$  دارد [۸].

مشکل اصلی پوشش های سرامیکی، عدم تطابق ضریب انبساط حرارتی آن ها با زیر لایه کربنی و ایجاد تنش های حرارتی می باشد که منجر به ایجاد ترک در فصل مشترک زیرلایه و پوشش می شود. برای کاهش تنش های حرارتی (ناشی از اختلاف ضریب انبساط حرارتی) و در نتیجه جلوگیری از ایجاد ترک می توان از پوشش های چندلایه و پوشش های تدریجی (FGM) استفاده کرد. به عبارت بهتر با ایجاد فصل مشترک تدریجی بین لایه محافظ و زیرلایه کربنی، مشکلات ناشی از تفاوت انبساط حرارتی تا حد زیادی کاهش می یابد و بدین ترتیب خواص دما بالا و مقاومت در برابر اکسیداسیون و شوک های حرارتی افزایش



پیدا می‌کند [۹]. برای اعمال پوشش‌های تدریجی SiC و UHTC بر روی مواد کربنی از روش‌های مختلفی مانند پاشش پلاسمایی [۱۰، ۱۱]، رخنه دهی و پیرولیز (PIP) [۵]، روش‌های دوغابی [۱۲]، لایه نشانی الکتروفروریتیک (EPD) [۱۳]، رسوب شیمیایی فاز بخار (CVD) [۱۴]، واکنش شیمیایی فاز بخار (CVR) [۱۵]، پوشش‌دهی با استفاده از الکترو تگستن تحت گاز محافظ [۱۶]، رخنه دهی فاز مذاب (RMI) [۱۷-۲۰] و ... استفاده می‌شود. اساس تمامی این روش‌ها ایجاد یک شیب با تغییر پیوسته خواص به واسطه تغییر در ترکیب شیمیایی، ریزساختار، چگالی و یا نظم اتمی می‌باشد [۲۱]. بسته به ترکیب و خواص مواد، شکل و ابعاد قطعه و پوشش FGM روش مناسب انتخاب می‌شود. به دلیل دمای بسیار بالای مواد (UHTC) و گاهی ضخامت بالای مورد نیاز این نوع مواد به دلیل کاربردهای خاص، روش‌های برپایه پاشش پلاسمایی از جایگاه ویژه‌ای برخوردارند [۲۲].

در کنار مزایای متعدد روش پاشش پلاسمایی در ایجاد پوشش ترکیبات دیرگداز فلزی و سرامیکی با هزینه و نرخ پوشش‌دهی مناسب، مشکلاتی همچون اکسیداسیون ذرات که منجر به کاهش خواص پوشش می‌شود، مهم و قابل توجه هستند. به منظور حذف و کاهش اثر هوای اطراف و انجام فرآیند پاشش در محیط کنترل شده، فرآیندهایی نظیر پاشش پلاسمایی در خلأ (VPS) یا در فشار پایین (LPPS) و پاشش پلاسمایی تحت گاز محافظ یا غلاف جامد (SSPS) توسعه یافته‌اند [۲۳]. با توجه به هزینه بسیار بالای روش‌های VPS و LPPS برای پوشش‌دهی قطعات از روش پاشش پلاسمایی محافظت شده استفاده می‌شود. در

این روش از تماس ذرات مذاب در جت پلاسما با اتمسفر هوا ممانعت به عمل می‌آید تا از اکسیداسیون آن‌ها جلوگیری شود. به عنوان مثال Tului و همکارانش [۲۴] پوشش ZrB<sub>2</sub>-SiC (با نسبت وزنی ZrB<sub>2</sub> ۷۵٪ و SiC ۲۵٪) را با استفاده پاشش پلاسمایی در یک اتمسفر کنترل شده بر روی گرافیت اعمال کردند و به بررسی خواص مکانیکی و حرارتی آن‌ها پرداختند. اگر چه تاکنون تحقیقاتی در زمینه تاثیر گاز محافظ آرگون بر خواص پوشش‌های فلزی و سرامیک انجام شده است اما در رابطه با ایجاد پوشش‌های سرامیکی فوق دمای بالا (UHTC) با استفاده از روش پاشش پلاسمایی تحت گاز محافظ آرگون و بهینه‌سازی پارامترهای پاشش به ویژه نرخ گاز محافظ پرداخته نشده است. به همین دلیل در این پژوهش برای کاهش هزینه‌های اعمال پوشش‌های دمای بالا به‌جای فرآیند VPS و LPPS از فرآیند پاشش پلاسمایی تحت دوش گاز محافظ استفاده شد.

هدف از انجام این پژوهش بهبود مقاومت به رفتگی گرافیت در دماهای بالاتر از ۱۸۰۰°C، با اعمال پوشش‌های چند لایه ZrB<sub>2</sub> / SiC است. بر این اساس ابتدا پوشش میانی SiC با ساختار تدریجی به روش رخنه‌دهی واکنشی مذاب (RMI) بر روی گرافیت اعمال شد. در مرحله دوم پوشش ثانویه ZrB<sub>2</sub> به روش پاشش پلاسمایی تحت دوش محافظ آرگون بر روی گرافیت دارای پوشش تدریجی SiC لایه نشانی شد. هدف از اعمال لایه دوم در این تحقیق ایجاد یک لایه حرارتی محافظ فشرده و پایدار بر روی سطح در حین آزمون رفتگی است تا بتواند از زیرلایه گرافیتی در برابر جریان گازهای داغ با سرعت بسیار بالا در حین آزمون رفتگی محافظت کند.



## ۲- فعالیت های تجربی

در این تحقیق نمونه های گرافیتی با ابعاد  $10 \times 25 \times 25 \text{ mm}^3$  و دانسیته  $1/82 \text{ g/cm}^3$  به عنوان زیرلایه مورد استفاده قرار گرفتند. در مرحله اول، پوشش  $\text{SiC}$  با ساختار تدریجی به عنوان لایه میانی بر سطح گرافیت به روش رخنه دهی واکنشی مذاب اعمال شد. به این صورت که ابتدا مخلوط پودری با ترکیب ۷۳ درصد وزنی سیلیسیم، ۱۷ درصد وزنی پودر گرافیت و ۱۰ درصد وزنی آلومینا آماده شد. به منظور دستیابی به توزیع یکنواخت ذرات، مخلوط پودری در آسیاب جار میل در محفظه پلیمری به همراه گلوله های آلومینا به مدت ۲ ساعت با یکدیگر مخلوط شدند. سپس زیرلایه های گرافیتی پس از برش و سمباده زنی در این بستر پودری قرار گرفتند. سپس بوتله حاوی نمونه ها تحت عملیات حرارتی در محیط آرگون قرار گرفت. نمونه ها ابتدا تا دمای  $1723 \text{ K}$  با نرخ گرمایش  $10^\circ \text{C/min}$  حرارت داده شده و به منظور یکنواخت شدن دمای محفظه و ذوب سیلیسیم به مدت ۱ ساعت در این دما باقی ماند. سپس به دمای  $1873 \text{ K}$  رسیده و برای پوشش دهی به مدت ۲ ساعت در این دما قرار گرفتند.

در مرحله دوم به منظور اعمال پوشش بیرونی  $\text{ZrB}_2$ ، از دستگاه پوشش پلاسمای اتمسفری PlasmaTechnik A-3000 S موجود در دانشگاه صنعتی مالک اشتر با تفنگ F4 استفاده شد.

گاز آرگون به عنوان گاز پایه و اصلی و گاز هیدروژن به عنوان گاز ثانویه برای فرایند پوشش پلاسمایی انتخاب شد. حرکت قطعه کار و پوشش بصورت اتوماتیک انجام شد تا از یکنواختی و قابلیت تکرار مجدد برخوردار باشد. در این

تحقیق نوع و نرخ گاز محافظ به عنوان متغیر پلاσμα منظور شد. در جدول ۱ پارامترهای پلاسمای اسپری برای پوشش های بیرونی  $\text{ZrB}_2$  آورده شده است.

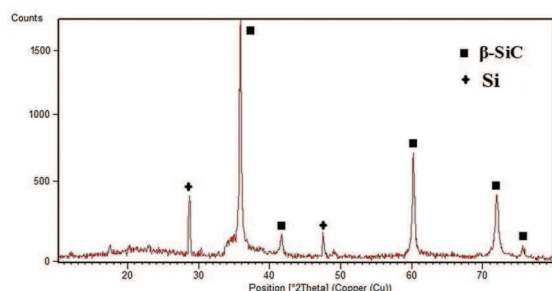
جدول ۱- پارامترهای فرآیند پوشش برای اعمال پوشش

### بیرونی $\text{ZrB}_2$

|             |                      |
|-------------|----------------------|
| 35 (l/min)  | آرگون                |
| 14 (l/min)  | هیدروژن              |
| 600 (A)     | جریان                |
| 3 (l/min)   | گاز حامل پودر        |
| 10 (g/min)  | نرخ تزریق پودر       |
| 60 (mm)     | فاصله پوشش           |
| 150 (l/min) | فشار گاز محافظ خارجی |
| Ar          | گاز محافظ            |

برای اعمال پوشش بیرونی، از پودر دی بورید زیرکونیوم با خلوص بیش از ۹۹٪ و اندازه ذرات کمتر از ۱۰ میکرون استفاده شد. قبل از فرایند پوشش دهی ابتدا پودر  $\text{ZrB}_2$  با چسب PVA مخلوط و سپس حرارت داده شد. جرم حاصل آسیاب و سرنده شد تا پودری در محدوده ابعادی ۱۵۰-۳۵ میکرومتر که برای عملیات پوشش مناسب باشد، به دست آید.

جهت ارزیابی عملکرد پوشش در دمای بالا، آزمون رفتگی با استفاده از شعله پروپان در دمای حدود  $2200^\circ \text{C}$  به مدت ۶۰ ثانیه مورد استفاده قرار گرفت. دمای سطح نمونه در حین انجام آزمون به وسیله ترمومتر مادون قرمز اندازه گیری شد. در شکل ۱ تصویر مشعل پروپان در حین انجام آزمون رفتگی نشان داده شده است. وزن نمونه ها قبل و بعد از آزمون ثبت شد و درصد تغییر آن طبق معادله (۱) محاسبه شد:



شکل ۲- الگوی پراش پرتو ایکس از سطح پوشش میانی SiC

در شکل ۳ تصویر سطح مقطع و آنالیز توزیع عناصر از مقطع پوشش میانی SiC تولید شده به روش رخنه‌دهی نشان داده شده است. با توجه به این شکل میانگین ضخامت پوشش ایجاد شده در حدود  $600 \mu\text{m}$  بوده و هیچگونه ترک نفوذی و حفرات بزرگ در فصل مشترک پوشش / زیرلایه مشاهده نمی شود همچنین تشکیل فصل مشترک تدریجی و ایجاد پوشش با ماهیت FG در این شکل به وضوح قابل مشاهده است. در پوشش تدریجی ایجاد شده، تغییرات ترکیب از ۱۰۰٪ کربن در زیرلایه تا ۱۰۰٪ کاربید سیلیسیم در سطح می‌باشد.

این امر موجب تغییر ملایم ضریب انبساط حرارتی در قطعه می‌شود و در نتیجه از ایجاد ترک در فصل مشترک پوشش و زیرلایه در اثر شوک‌های حرارتی در حین سرد شدن از دماهای بالا تا حد زیادی جلوگیری می‌شود. در واقع مزیت اصلی روش رخنه‌دهی ماهیت ذاتی این روش در تولید شیب غلظتی و ایجاد پوشش تدریجی در سطح می‌باشد. در محاسبات انجام شده ثابت شده است که زاویه ترشوندگی بین سیلیسیم مذاب و کربن نزدیک به صفر است [۲۵]

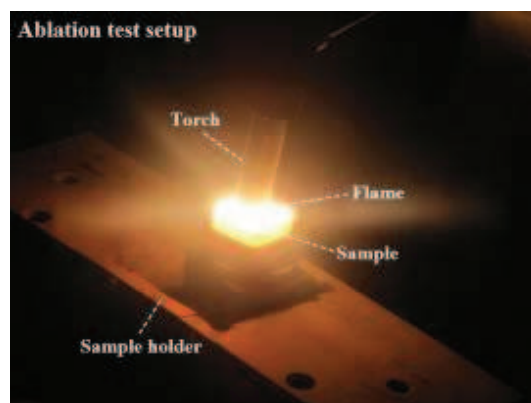
بنابراین کربن به راحتی توسط مذاب سیلیسیم تر شده و به همین دلیل فاز مذاب از طریق حفرات و تخلخل‌های سطحی به داخل زیر لایه نفوذ می‌کند.

$$\Delta W \% = \frac{m_0 - m_1}{m_0} \times 100 \quad (1)$$

نرخ رفتگی جرمی ( $R_m$ ) نیز با استفاده از رابطه (۲) محاسبه شد:

$$R_m = \frac{\Delta m}{t.S} \quad (2)$$

در این روابط،  $m_0$  وزن نمونه قبل از آزمون رفتگی،  $m_1$  وزن نمونه بعد از آزمون،  $\Delta m$  اختلاف وزن نمونه‌ها قبل و بعد از آزمون رفتگی،  $t$  مدت زمان آزمون و  $S$  مساحت سطحی از نمونه که در معرض شعله قرار گرفته است، می‌باشد.



شکل ۱- دستگاه آزمون رفتگی شعله پروپان

### ۳- نتایج و بحث

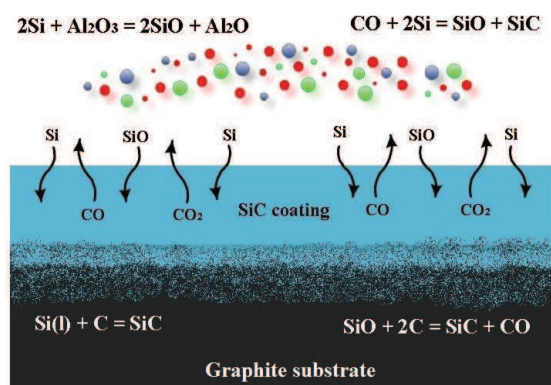
در شکل ۲ الگوی پراش اشعه X پوشش میانی تولید شده به روش رخنه‌دهی، نشان داده شده است. همانطور که مشاهده می‌شود پیک‌های متناظر با  $\beta\text{-SiC}$ ، به عنوان فاز اصلی پوشش به همراه مقداری Si آزاد ظاهر شده‌اند. نتایج حاصل بیانگر این مطلب است که واکنش‌های شیمیایی در حین فرآیند پوشش‌دهی به خوبی انجام شده و مواد اولیه به کریستال‌های SiC تبدیل شده‌اند. و این مطلب منطبق با پوشش‌های اعمال شده توسط سایر محققین می‌باشد.



تا زمانی که آلومینا در مخلوط پودری وجود داشته باشد، این فرآیند (یعنی انجام واکنش شیمیایی بین  $\text{SiO}$  و زیرلایه کربنی و تشکیل  $\text{SiC}$ ) ادامه می یابد. اما پس از اتمام آلومینا، گاز  $\text{SiO}$  از طریق واکنش بین  $\text{Si}$  و  $\text{CO}$  به طور مداوم تشکیل خواهد شد. این فرآیند نیز تا زمان اتمام پودر  $\text{Si}$  موجود در مخلوط پودری ادامه پیدا کرده (واکنش ۴) و در نهایت تنها محصول باقیمانده  $\text{SiC}$  خواهد بود (شکل ۴).

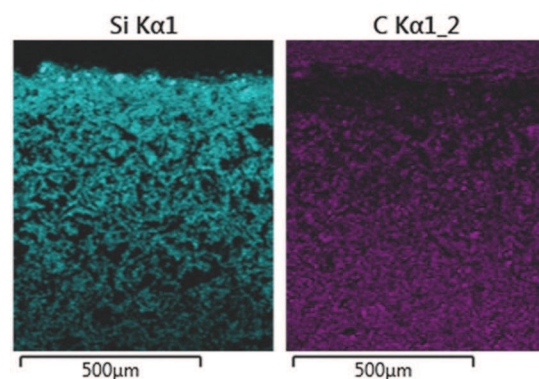
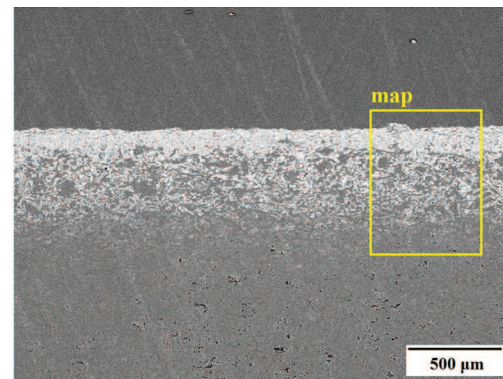


همچنین همانطور که گفته شد سیلیسیم مذاب می تواند از طریق تخلخل ها و حفرات و با استفاده از پدیده موینگی به داخل زیرلایه نفوذ کند. سپس کربن زیرلایه در داخل مذاب سیلیسیم حل شده و در نهایت طبق واکنش ۵ کاربرد سیلیسیم در مکان های مناسبی شروع به جوانه زنی (رسوب) می کند [۲۷]:



شکل ۴- تصویر شماتیک ایجاد پوشش  $\text{SiC}$  بر روی گرافیت به روش رخنه دهی واکنشی مذاب

در شکل ۵ مورفولوژی پوشش  $\text{ZrB}_2$  ایجاد شده به روش پاشش پلاسمایی نشان داده شده است. این شکل آخرین



شکل ۳- آنالیز عنصری نقاط ۱ و ۲ درپوشش میانی  $\text{SiC}$  تولیدشده به روش رخنه دهی

مذاب سیلیسیم در حین نفوذ به عمق زیرلایه به تدریج با کربن واکنش کرده و به این ترتیب پوشش تدریجی  $\text{SiC}$  بر روی گرافیت شکل می گیرد [۲۶].

مکانیزم تشکیل پوشش  $\text{SiC}$  بر روی گرافیت به طور شماتیک در شکل ۴ نشان داده شده است. این شکل،  $\text{Si}$  موجود در بستر پودری می تواند توسط آلومینا اکسید شده و گاز  $\text{SiO}$  تولید کند. گاز  $\text{SiO}$  تولید شده به داخل حفرات و تخلخل های زیرلایه نفوذ کرده و در اثر انجام واکنش با کربن، به  $\text{SiC}$  تبدیل می شود. در اثر انجام این واکنش، گاز  $\text{CO}$  نیز تولید می شود که به تدریج از طریق حفرات موجود در زیرلایه از سیستم خارج خواهد شد [۹]:

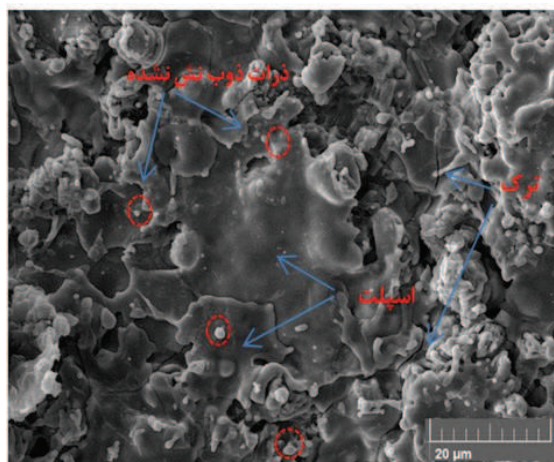
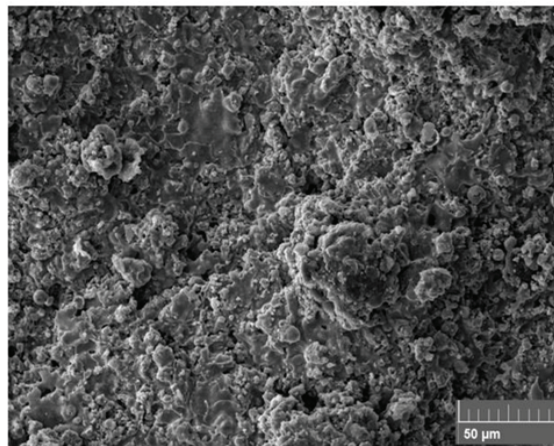




برسند. در این شرایط به واسطه‌ی نیروی ضربه‌ای، ذرات پس از برخورد به زیرلایه دچار تغییر شکل شده و با سرعتی بسیار بالا منجمد خواهند شد [۲۸، ۲۹]. مورفولوژی ذرات ذوب شده پس از پهن و منجمد شدن تحت عنوان اسپلت شناخته می‌شود. در واقع اسپلت‌ها محصول انجماد مجدد ذراتی هستند که به واسطه‌ی جذب حرارت کافی به صورت مذاب و یا در حالت خمیری به زیرلایه برخورد می‌کنند.

حضور ذرات کاملاً ذوب شده، نیمه مذاب (خمیری) و ذوب نشده در شکل ۵ قابل رویت می‌باشد. یکی از ویژگی‌های پلاسما وجود گرادیان دمایی از مرکز به سمت نواحی جانبی است، لذا پلاسما در راستای جهت‌های شعاعی و محوری دارای دماهای متفاوتی است. از سوی دیگر، ذرات پودری مورد استفاده از توزیع اندازه‌ی گسترده‌ای برخوردارند ( $10-150 \mu\text{m}$ ). بنابراین روشن است که ذرات تزریق شده به درون جت پلاسما، بسته به اندازه و خط سیری که در درون مشعل پلاسما طی می‌کنند حالت‌های مختلف ذوب، از ذوب کامل تا درجه‌های مختلف ذوب جزئی را تجربه خواهند کرد. از این رو، هر عاملی که سبب تغییر در میزان انرژی گرمایی منتقل شده به ذرات گردد و یا منجر به منحرف شدن ذرات به سمت نواحی بیرونی و سرد پلاسما شود، می‌تواند در میزان ذرات ذوب‌شده‌ی نهایی تغییر ایجاد کند. همچنین در شکل ۵ ذرات ذوب نشده با اندازه کمتر از  $2 \mu\text{m}$  میکرون مشاهده می‌شود. به نظر می‌رسد که برخی از ذرات پودر با برخورد به جت پلاسما متلاشی می‌شوند و از نواحی مختلف جت پلاسما عبور می‌کنند. حال این ذرات کوچک متلاشی شده وابسته به اینکه از کدام ناحیه عبور کنند به صورت جامد، خمیری و ذوب نشده به سطح زیرلایه

لایه منجمدشده در فرآیند پاشش پلاسمایی را نشان می‌دهد.



شکل ۵- تصویر الکترون‌های ثانویه از سطح پوشش  $\text{ZrB}_2$  تولیدشده به روش پاشش پلاسمایی در دو بزرگنمایی مختلف

در فرآیند پاشش حرارتی، ذرات پودری پس از تزریق به درون جت پلاسما، بسته به اندازه ذرات، میزان آنتالپی پلاسما (که خود تابعی از ترکیب گاز مورد استفاده و توان مصرفی است) و مدت زمان قرارگیری ذرات در جت پلاسما، ممکن است به صورت کامل و یا جزئی ذوب شده و یا به حالتی مشابه با پیش ماده اولیه (به صورت جامد) به زیرلایه



همانطور که مشاهده می شود با توجه به این شکل می توان گفت پیوندهای مکانیکی در فصل مشترک پوشش زیرلایه به خوبی برقرار شده و هیچگونه ترک و ناپیوستگی در فصل مشترک پوشش ها مشاهده نمی شود.

نتایج حاصل از آزمون شعله شامل درصد تغییر وزن پس از آزمون شعله ( $\Delta W\%$ ) و نرخ تغییرات جرمی ( $R_m$ ) برای پوشش های تک لایه  $\text{SiC}$  و دو لایه  $\text{SiC}/\text{ZrB}_2$  در جدول ۲ ارائه شده است. نتایج آزمون نشان می دهند که اعمال پوشش بیرونی  $\text{ZrB}_2$  تأثیر چشمگیری در بهبود مقاومت به رفتگی نمونه ها داشته است. مطابق جدول ۲ پوشش تک لایه  $\text{SiC}$  نرخ فرسایش بسیار بالایی داشته است. اما با اعمال پوشش  $\text{ZrB}_2$  درصد کاهش وزن و نرخ تغییرات جرمی کاهش یافته است.

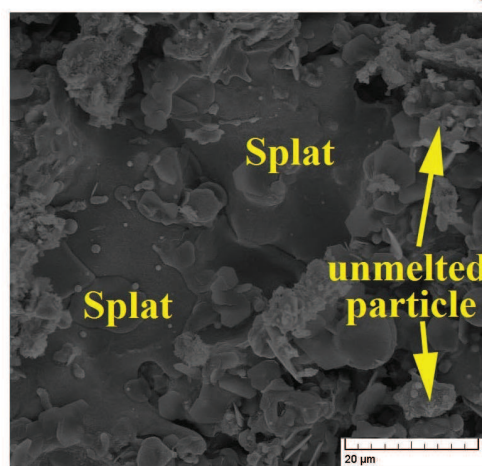
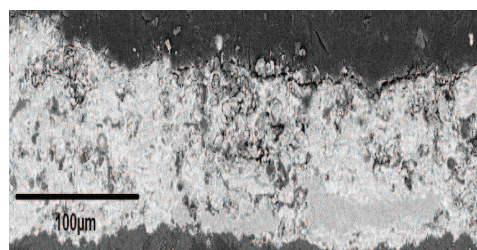
نرخ رفتگی منفی بیانگر افزایش وزن نمونه پس از آزمون رفتگی است که دلیل اصلی آن تشکیل فازهای اکسیدی  $\text{SiO}_2$  و  $\text{ZrO}_2$  در حین آزمون می باشد. از طرف دیگر مقدار اندک نرخ رفتگی به دست آمده بیانگر مقاومت خوب پوشش دو لایه  $\text{SiC}/\text{ZrB}_2$  در محیط های رفتگی است. در شکل ۷ تصویر SEM و آنالیز EDS پوشش  $\text{SiC}$  پس از تست رفتگی نشان داده شده است.

جدول ۲- نتایج آزمون رفتگی پس از ۶۰ ثانیه در شرایط شعله پروپان

| پوشش                                                                | $\text{SiC}$ | $\text{ZrB}_2/\text{SiC}$ |
|---------------------------------------------------------------------|--------------|---------------------------|
| درصد تغییرات وزن ( $\Delta W\%$ )                                   | ۲۴/۲۴        | ۰/۱۲                      |
| نرخ فرسایش جرمی ( $10^{-3} \times \text{g.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$ ) | ۶/۶۴         | ۰/۰۳۹۳                    |

می رسند. در بخش میانی اسپلت نشان داده شده در شکل ۵، ترک های درون اسپلتی مشاهده می شوند. مطالعات انجام گرفته نشان می دهند که در اثر سرمایش سریع و نیز به واسطه ی تفاوت ضریب انبساط حرارتی  $\text{ZrB}_2$  و زیرلایه، تنش های قابل توجهی در اسپلت ایجاد می شود. برای رهاسازی این تنش ها در اسپلت ها ترک هایی ایجاد می گردد. [۲۸].

شکل ۶ تصاویر SEM از سطح مقطع گرافیت با پوشش دو لایه  $\text{SiC}/\text{ZrB}_2$  را نشان می دهد پوشش  $\text{ZrB}_2$  با ضخامت حدود  $100 \mu\text{m}$  بر روی پوشش تدریجی  $\text{SiC}$  اعمال شده است.



شکل ۶- تصویر الکترون های ثانویه از الف) سطح مقطع و ب) سطح پوشش  $\text{ZrB}_2$  تولید شده به روش پاشش پلاسمایی تحت اتمسفر گاز آرگون بر روی گرافیت دارای پوشش  $\text{SiC}$

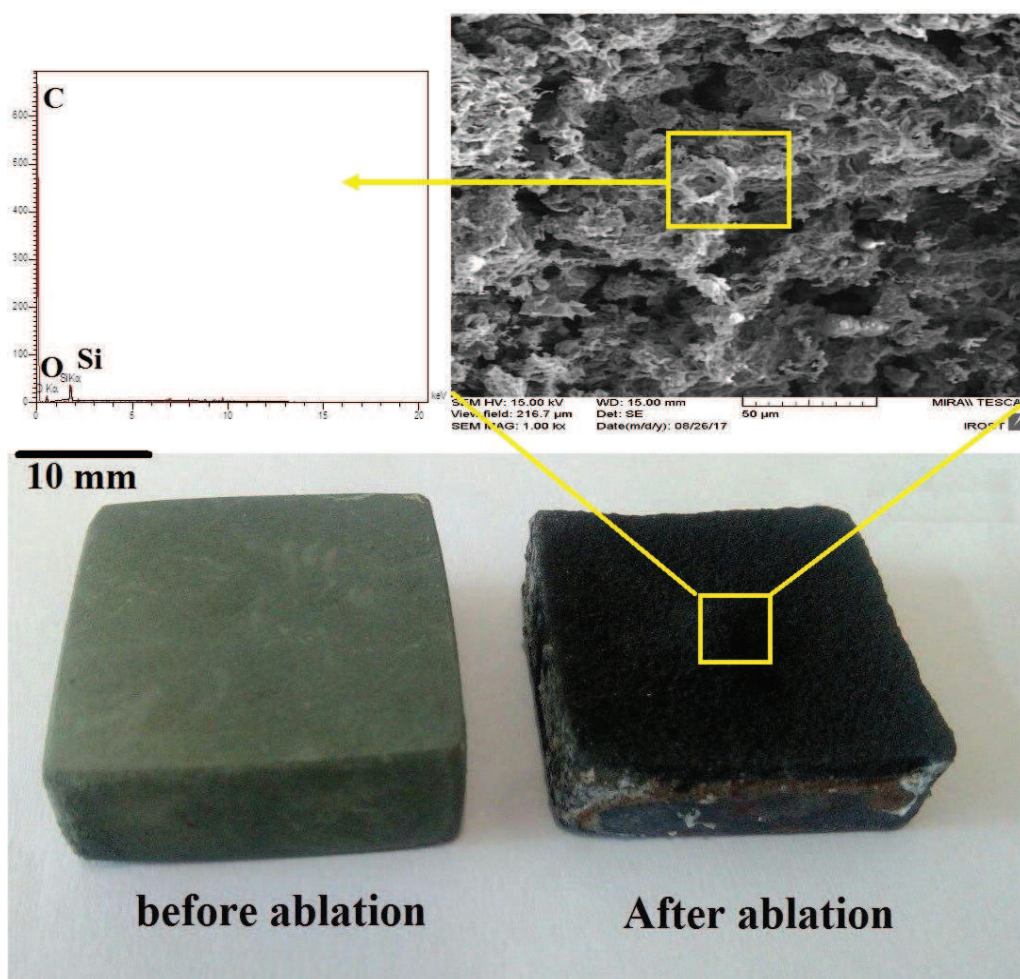


شعله طبق واکنش‌های ۶ و ۷ تبدیل به فاز شیشه‌ای  $\text{SiO}_2$  می‌شود. تشکیل فاز  $\text{SiO}_2$  می‌تواند تا حدودی باعث پرشدن عیوب سطحی و بسته شدن مسیرهای نفوذ اکسیژن به داخل نمونه شود اما در قسمت مرکزی نمونه که در معرض مستقیم شعله قرار دارد به دلیل فشار شعله، فاز شیشه‌ای به بیرون از این ناحیه رانده شده (شکل ۹) و بنابراین نقش حفاظتی خود را در این ناحیه از دست می‌دهد.

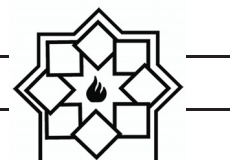
همانطور که مشاهده می‌شود، پوشش  $\text{SiC}$  تحت تأثیر شعله پروپان به طور کامل از بین رفته و زیر لایه گرافیتی بدون محافظت در معرض شعله قرار گرفته است.

این مسئله نشان دهنده مقاومت اندک پوشش تک لایه  $\text{SiC}$  در برابر رفتگی است. مکانیزم رفتگی پوشش تک لایه  $\text{SiC}$  بطور شماتیک در شکل ۸ نشان داده شده است.

مطابق این شکل در مراحل اولیه رفتگی،  $\text{SiC}$  در اثر دمای

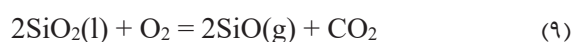


شکل ۷- تصویر ماکروسکوپی و تصویر SEM به همراه آنالیز EDS از پوشش تک لایه  $\text{SiC}$  بعد از آزمون رفتگی.



نمونه که حدود ۲۴۷۳ K اندازه گیری شده است، فاز شیشه SiO<sub>2</sub> طبق واکنش ۸ و ۹ تمایل به تبخیر یا تجزیه دارد. در نتیجه پوشش نقش حفاظتی خود را از دست داده و نرخ فرسایش افزایش می یابد.

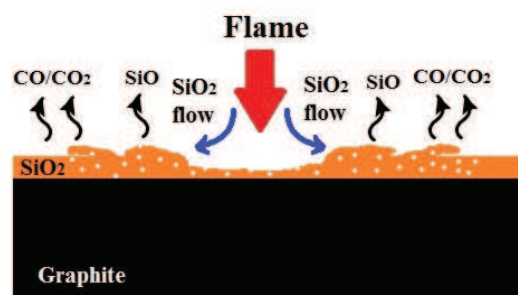
گازهای تولید شده در اثر اکسیداسیون نیز می توانند مطابق شکل ۸ منجر به ایجاد تخلخل و تخریب سریعتر پوشش شوند.



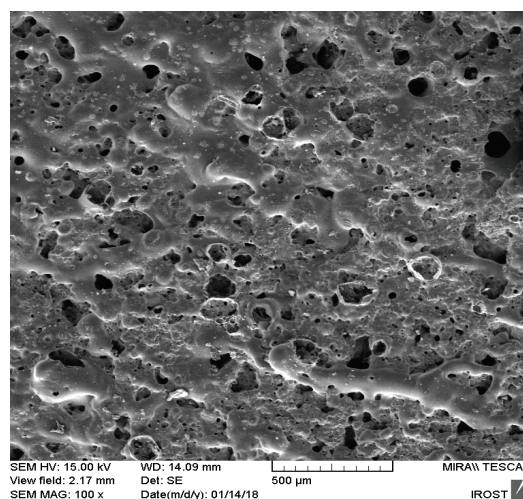
در شکل ۱۰ تصویر ماکروسکوپی گرافیت با پوشش دولایه SiC/ZrB<sub>2</sub> پس از آزمون رفتگی نشان داده شده است. همانطور که دیده می شود سطح نمونه توسط یک لایه سفید رنگ نسبتاً پیوسته پوشیده شده است و ترک های ماکروسکوپی نیز در سطح رفتگی قابل مشاهده است.



شکل ۱۰- تصویر ماکروسکوپی از نمونه با پوشش SiC /ZrB<sub>2</sub> پس از آزمون رفتگی



شکل ۸- تصویر شماتیک مکانیزم فرسایش پوشش تک لایه SiC در شرایط شعله پروپان



شکل ۹- تصویر SEM از سیلان فاز شیشه ای در اثر فشار شعله

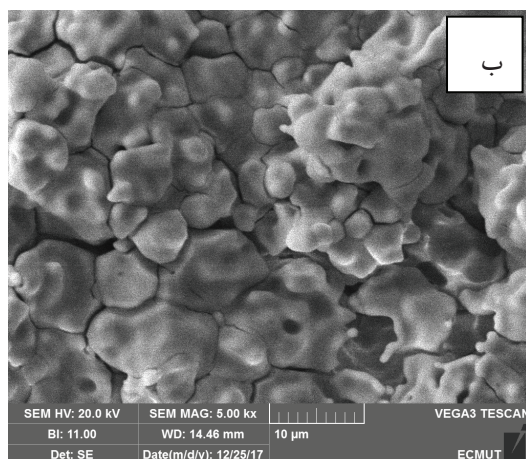
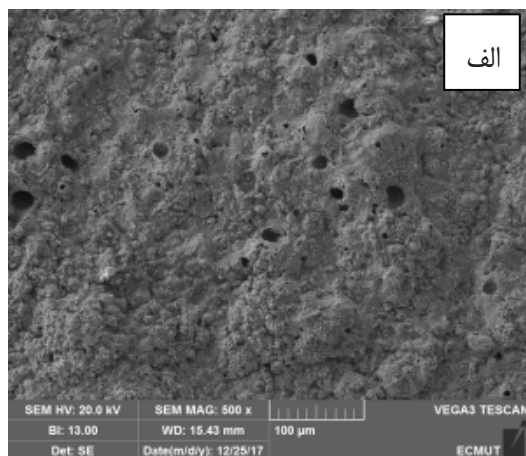
با ادامه فرآیند تمام پوشش و لایه محافظ به تدریج از سطح جدا شده و در نهایت گرافیت زیرلایه در اثر رفتگی پوشش محافظ، در معرض حرارت مستقیم شعله و گازهای خورنده قرار می گیرد (شکل ۷).



از طرف دیگر، با افزایش زمان آزمون با توجه به دمای سطح



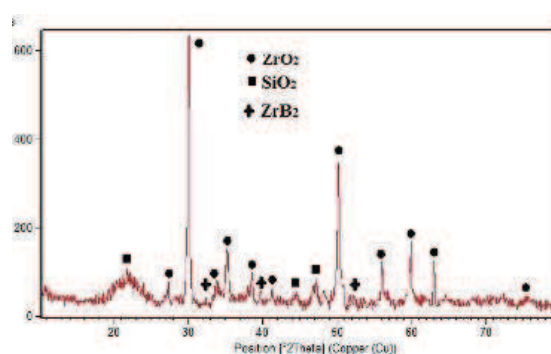
XRD در شکل ۱۱ می‌توان نتیجه فاز  $ZrO_2$  هستند.



شکل ۱۲- تصویر FE-SEM از سطح پوشش  $SiC/ZrB_2$  پس از آزمون رفتگی تحت شعله پروپان در بزرگنمایی: (الف) ۵۰۰ و (ب) ۵۰۰۰ برابر.

گرفت که فازهای مرزدانه‌ای فاز شیشه‌ای  $SiO_2$  و دانه‌ها فاز شیشه‌ای  $SiO_2$  در اثر اکسیداسیون لایه میانی فاز  $SiC$  به وجود می‌آید و به دلیل خاصیت موئینگی از لایه‌های زیرسطحی به طرف لایه بیرونی نفوذ کرده و می‌تواند ترک‌های ایجاد شده در سطح را پر کرده و از نفوذ اکسیژن به طرف زیرلایه ممانعت کند. فاز  $ZrO_2$  مقاومت رفتگی خوبی داشته و نرخ تبخیر آن در دماهای بالا نیز پایین است.

آنالیز XRD گرفته شده از سطح نمونه پس از آزمون رفتگی (شکل ۱۱) نشان می‌دهد که این لایه سفید رنگ فاز  $ZrO_2$  می‌باشد که در اثر اکسیداسیون  $ZrB_2$  به وجود آمده است. ترک‌های به وجود آمده در پوشش به احتمال زیاد به دلیل استحاله فازی  $ZrO_2$  در حین سرد شدن سریع پوشش از دمای  $2200^\circ C$  تا دمای اتاق ایجاد شده‌اند.

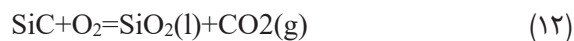
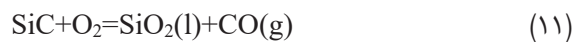


شکل ۱۱- الگوی پراش پرتو ایکس از سطح پوشش  $SiC/ZrB_2$  پس از آزمون رفتگی

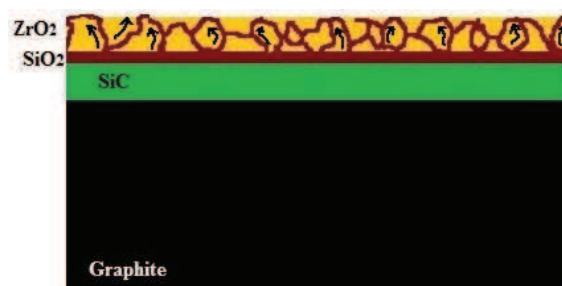
نتایج آزمون رفتگی در جدول ۲ نشان می‌دهد اعمال پوشش  $ZrB_2$  توانسته است مقاومت رفتگی پوشش را افزایش دهد که دلیل اصلی آن ایجاد لایه محافظ  $ZrO_2$  بر روی سطح است که می‌تواند مانع رسیدن اکسیژن به زیرلایه شود. در شکل ۱۲ تصویر FE-SEM از سطح لایه  $ZrO_2$  ایجاد شده بعد از آزمون شعله در دو بزرگنمایی مختلف نشان داده شده است. در این تصویر ساختار نسبتاً متراکم پوشش  $ZrO_2$  قابل مشاهده است. در تصویر ۱۲ ساختاری با دانه‌بندی فازهایی مشخص در سطح نمونه مشاهده می‌شود. نتایج آنالیز EDS از مرزدانه‌ها در شکل ۱۳ الف بیانگر حضور عناصر Si و O در این نواحی است. شکل ۱۳ ب نیز نشان می‌دهد که دانه‌ها حاوی عناصر Zr و O هستند. با توجه به این نتایج و نتایج آنالیز



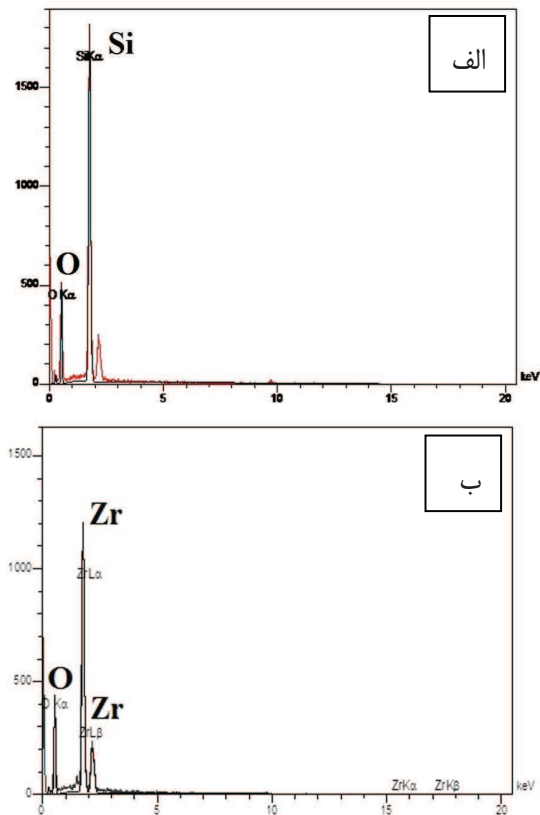
از آنجاییکه  $\text{B}_2\text{O}_3$  فشار بخار بالایی دارد در دماهای بیش از ۱۰۰۰ درجه سانتیگراد به سرعت تبخیر شده و از سیستم خارج می شود که در نتیجه خروج آن، حفرات در سطح پوشش به وجود می آیند. حفرات ایجاد شده در حین آزمون رفتگی نیز در سطح پوشش در شکل ۱۲ الف دیده می شوند. با ایجاد این حفرات نفوذ اکسیژن و رسیدن آن به لایه  $\text{SiC}$  امکانپذیر بوده که در نتیجه آن احتمال اکسید شدن لایه  $\text{SiC}$  و تولید گازهای  $\text{CO}$  و  $\text{CO}_2$  (طبق واکنش های ۱۱-۱۳) نیز افزایش می یابد:



فاز شیشه ای  $\text{SiO}_2$  که در اثر اکسیداسیون لایه میانی به وجود آمده است به دلیل خاصیت موینگی از لایه های زیرسطحی به طرف لایه بیرونی نفوذ می کند و ترک های ایجاد شده در سطح را پر می کند. این مسئله باعث تشکیل لایه محافظ شیشه ای با ترکیب  $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$  بر روی سطح می شود که مانع نفوذ اکسیژن به داخل زیرلایه می شود. این فرآیند بطور شماتیک در شکل ۱۴ نشان داده شده است.

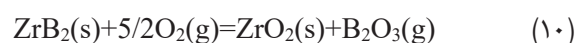


شکل ۱۴- تصویر شماتیک از مکانیزم رفتگی پوشش  $\text{SiC}/\text{ZrB}_2$  و تشکیل فیلم محافظ اکسیدی  $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$  بر روی سطح.



شکل ۱۳- آنالیز EDS از: الف) فاز مرزدانه ای و ب) دانه های مشاهده شده در شکل ۱۲

اما چنانچه به تنهایی روی سطح وجود داشته باشد چسبندگی خوبی با لایه های زیرسطحی نداشته و در اثر فشار شعله به راحتی از سطح جدا می شود. به همین دلیل لازم است تا با ایجاد ساختار دوفازی، چسبندگی آن به زیرلایه افزایش یابد [۱۸]. این ساختار دوفازی با ترکیب  $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$  در سطح رفتگی یافته پوشش در شکل ۱۲ ب قابل مشاهده است. مکانیزم تشکیل این لایه محافظ با ساختار دوفازی را می توان به اینصورت توضیح داد: در حین آزمون رفتگی فاز  $\text{ZrB}_2$  طبق واکنش ۱۰ اکسید شده و فازهای  $\text{ZrO}_2$  و  $\text{B}_2\text{O}_3$  تولید می شوند:





## مراجع

- [1] E. Fitzer., L.M. Manocha, "Carbon reinforcements and carbon/carbon composites", Springer Science & Business Media, 2012
- [2] J.D. Buckley, D.D. Edie, "Carbon-carbon materials and composites", William Andrew, 1993.
- [3] M. Bacos, "Carbon-carbon composites: oxidation behavior and coatings protection", Le Journal de Physique IV, C7-1895-C1897-1903, 1993
- [4] D. McKee, "Oxidation behavior and protection of carbon/carbon composites", Car, Vol. 25, pp.551-557, 1987
- [5] E.L. Corral., R.E. Loehman, "Ultra-High-Temperature Ceramic Coatings for Oxidation Protection of Carbon-Carbon Composites", Journal of the American Ceramic Society, Vol. 91, pp. 1495-1502, 2008
- [6] G. Pulci., M. Tului, J. Tirillò, F. Marra, S. Lionetti, T. Valente, "High temperature mechanical behavior of UHTC coatings for thermal protection of re-entry vehicles", Journal of thermal spray technology, Vol.20, pp. 139-144, 2011
- [7] R.E. Loehman., E.L. Corral, "Multilayer ultra-high-temperature ceramic coatings", in, Google Patents, 2012
- [8] C. Verdon., O. Szwedek, S. Jacques, A. Allemand, Y. Le

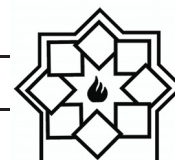
براساس این شکل فاز شیشه‌ای  $\text{SiO}_2$  اطراف ذرات  $\text{ZrO}_2$  را احاطه کرده و یک ساختار موزاییکی را به وجود می‌آورد. در واقع تشکیل ساختار موزاییکی مانع کننده شدن ذرات  $\text{ZrO}_2$  شده و به این ترتیب از نفوذ اکسیژن به داخل نمونه جلوگیری می‌کند و در نتیجه مقاومت به رفتگی را افزایش می‌دهد [۱۸]. از طرف دیگر، فاز  $\text{SiO}_2$  مانند چسب عمل کرده و ذرات  $\text{ZrO}_2$  را در کنار هم نگه می‌دارد. همچنین چسبندگی لایه محافظ را به لایه‌های زیرسطحی افزایش می‌دهد و به این ترتیب به طور مؤثری مانع تحلیل رفتن لایه محافظ در اثر رفتگی می‌شود.

## ۴- نتیجه‌گیری

(۱) لایه میانی  $\text{SiC}$  با استفاده از روش رخنه‌دهی با ضخامت حدود  $600 \mu\text{m}$  و تراکم مناسب ایجاد شد. نتایج کسب شده حکایت از ایجاد شیب غلظتی میان پوشش  $\text{SiC}$  و زیرلایه گرافیتی و تشکیل پوشش با ماهیت تدریجی دارد.

(۲) لایه نهایی  $\text{ZrB}_2$  با فرآیند پاشش پلاسمایی تحت گاز خنثی آرگون با ضخامت حدود  $100 \mu\text{m}$  بر روی  $\text{C/SiC}$  ایجاد شد. پوشش دارای اتصالی مناسب با زیرلایه و پوشش  $\text{SiC}$  بوده و ذرات خمیری و ذوب نشده و همچنین حضور ذرات اکسیدی نیز در ساختار پوشش مشاهده شد.

(۳) پوشش دولایه  $\text{SiC/ZrB}_2$  با نرخ رفتگی جرمی  $10^{-3} \times 0.393 \text{ g/cm}^2 \cdot \text{s}$  مقاومت خوبی در شرایط رفتگی شعله پروپاناز خود نشان داد. این مسئله به دلیل تشکیل لایه محافظ شیشه‌ای با ترکیب  $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$  بر روی سطح می‌باشد که مانع نفوذ اکسیژن به داخل زیرلایه می‌شود.



- Vol. 53, pp. 834-839, 2011
- [14] X. Yang., L. Wei, W. Song, Z. Bi-feng, C. Zhao-hui, "ZrB<sub>2</sub>/SiC as a protective coating for C/SiC composites: Effect of high temperature oxidation on mechanical properties and anti-ablation property", *Composites Part B: Engineering*, Vol. 45, pp.1391-1396,2013
- [15] Y. Xin, Z.-a. SU, Q.-z. HUANG, L.-y. CHAI, "Preparation and oxidation resistance of mullite/SiC coating for carbon materials at 1150° C", *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, Vol. 22, pp. 2997-3002,2012
- [16] G. Wen., S. Sui, L. Song, X. Wang, L. Xia, "Formation of ZrC ablation protective coatings on carbon material by tungsten inert gas cladding technique", *Corrosion Science*, Vol. 52, pp. 3018-3022, 2010
- [17] Y. Ye., H. Zhang, Y. Tong, S. Bai, "HfC-based coating prepared by reactive melt infiltration on C/C composite substrate", *Ceramics International*, Vol. 39, pp. 5477-5483, 2013
- [18] A. Abdollahi., N. Ehsani, Z. Valefi, "High temperature ablation-oxidation performance of SiC nanowhisker toughened-SiC/ZrB<sub>2</sub>-SiC ultra-high temperature multilayer coatings under supersonic flame", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol.745, pp. 798-809, 2018
- Petitcorps, "Hafnium and silicon carbide multilayer coatings for the protection of carbon composites", *Surface and Coatings Technology*, Vol. 230, pp. 124-129, 2013
- [9] A. Abdollahi, N. Ehsani, Z. Valefi, A. Khalifesoltani, "SiC Nanoparticles Toughened-SiC/MoSi<sub>2</sub>-SiC Multilayer Functionally Graded Oxidation Protective Coating for Carbon Materials at High Temperatures", *Journal of Materials Engineering and Performance*, Vol. 26 , pp. 2878-2889, 2017
- [10] C. Hu, Y. Niu, H. Li, M. Ren, X. Zheng, J. Sun, "SiC coatings for carbon/carbon composites fabricated by vacuum plasma spraying technology", *Journal of thermal spray technology*, Vol. 21, pp. 16-22, 2012
- [11] C. Bartuli., T. Valente, M. Tului, "Plasma spray deposition and high temperatubonre characterization of ZrB<sub>2</sub>-SiC protective coatings", *Surface and Coatings Technology*, Vol. 155, pp. 260-273, 2002
- [12] X.-Y. Yao., H.-J. Li, Y.-L. Zhang, J.-J. Ren, D.-J. Yao, J. Tao, " A SiC/ZrB<sub>2</sub>-SiC/SiC oxidation resistance multilayer coating for carbon/carbon composites", *Corrosion Science*, Vol. 57, pp. 148-153., 2012
- [13] J. F. Huang., B. Wang, H.J. Li, M. Liu, L. Y. Cao, C. Y. Yao, "A MoSi<sub>2</sub>/SiC oxidation protective coating for carbon/carbon composites", *Corrosion Science*,



- [25] J. Li, R. Luo, Y. Chen, Q. Xiang, C. Lin, P. Ding, N. An, J. Cheng, "Oxidation behavior and kinetics of SiC/alumina-borosilicate coating for carbon-carbon composites", *Applied Surface Science*, Vol. 255, pp. 1967-1974, 2008
- [26] F. Qian-Gang., L. He-Jun, S. Xiao-Hong, L. Ke-Zhi, W. Jian, H. Min, "Oxidation protective glass coating for SiC coated carbon/carbon composites for application at 1773 K", *Materials Letters*, Vol.60, pp. 431-434, 2006
- [27] A. Abdollahi, N. Ehsani, Z. Valefi, "Thermal shock resistance and isothermal oxidation behavior of C/SiC-SiC nano functionally gradient coating on graphite produced via reactive melt infiltration (RMI)", *Materials Chemistry and Physics*, Vol. 182, pp. 49-61, 2016
- [28] S. Bose, "High temperature coatings", Butterworth-Heinemann, 2011.
- [29] A. Fridman, Y.I. Cho, "Advances in Heat Transfer: Transport Phenomena in Plasma", Elsevier/Academic Press, 2007.
- [19] A. Abdollahi, N. Ehsani, "C/SiC Gradient Oxidation Protective Coating on Graphite by Modified Reactive Melt Infiltration Method: Effects of Processing Parameters on Transition Interface Thickness and High-Temperature Anti-oxidation Behavior", *Metallurgical and Materials Transactions A*, Vol. 48, pp. 265-278, 2017
- [20] J. Pourasad, N. Ehsani, Z. Valefi, S.A. Khalifesoltani, "Preparation of a nanostructured SiC-ZrO<sub>2</sub> coating to improve the oxidation resistance of graphite", *Surface and Coatings Technology*, Vol. 323, pp. 58-64, 2017
- [21] A. Kawasaki, R. Watanabe, "Concept and P/M fabrication of functionally gradient materials", *Ceramics international*, Vol.23, 73-83, 1997
- [22] X. Yang, Q. Huang, Z. Su, X. Chang, L. Chai, C. Liu, L. Xue, D. Huang, "Resistance to oxidation and ablation of SiC coating on graphite prepared by chemical vapor reaction", *Corrosion Science*, Vol. 75, 16-27, 2013
- [23] S. Matthews, "Shrouded plasma spray of Ni-20Cr coatings utilizing internal shroud film cooling", *Surface and Coatings Technology*, Vol. 249, pp. 56-74, 2014
- [24] M. Tului, G. Marino, T. Valente, "Plasma spray deposition of ultra high temperature ceramics", *Surface and Coatings Technology*, Vol. 201, pp. 2103-2108, 2006