

بررسی مقاومت به رفتگی دما بالای پوشش‌های دو لایه SiC/ZrB₂ با ساختار تدریجی اعمال شده به روش پاشش پلاسمایی محافظت شده با گاز آرگون تحت شعله‌ی پروپان

نوع مقاله: علمی پژوهشی

شهلا ترابی^۱، ناصر احسانی^۲، ضیاء والفی^{*}^۳^۱ دانشجوی دکتری مهندسی مواد، مجتمع مواد و فناوریهای ساخت دانشگاه صنعتی مالک اشتر، تهران^۲ استاد، مجتمع مواد و فناوریهای ساخت دانشگاه صنعتی مالک اشتر، تهران^۳ دانشیار، مجتمع مواد و فناوریهای ساخت دانشگاه صنعتی مالک اشتر، تهران

*valefi@mut.ac.ir

اطلاعات مقاله:

دربافت: ۱۷ اردیبهشت ۱۳۹۸

پذیرش: ۰۱ مهر ۱۳۹۹

کلیدواژه:

رخته‌دهی، ساختار تدریجی، دیبورید زیرکونیم، پاشش پلاسمایی، رفتگی

در این پژوهش پوشش دو لایه SiC/ZrB₂ به روش رخنه دهی و پاشش پلاسمایی بر روی گرافیت اعمال شد و رفتگی آن در شرایط شعله پروپان مورد بررسی قرار گرفت. پوشش میانی SiC با استفاده از روش رخنه دهی و در بسترهای از پودرهای Al₂O₃, C, Si در دمای ۱۶۰۰ °C و در اتمسفر گاز آرگون بر روی زیر لایه گرافیتی اعمال گردید. بررسی میکروسکوپی و فازی تشکیل پوشش تدریجی SiC با خامت تقریبی ۶۰۰ μm همراه با شبی غلظتی عنصر Si و C در خحامت پوشش را تأیید می‌نماید. لایه دوم ZrB₂ به کمک فرآیند پاشش پلاسمایی تحت دوش محافظت گاز آرگون بر روی زیر لایه گرافیتی حاوی پوشش تدریجی SiC لا یعنی نشانی شد. مشخصه‌های ساختاری پوشش ZrB₂ 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 $g/cm^2 \cdot s^{-1} = 10^{-3} \times 10^{39.3} \pm 0.0$ محاسبه شد.

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



سرامیکی دیگر با تحمل حرارت بالا به همراه SiC مطرح شده است.

با توجه به خواص منحصر به فرد سرامیک‌های فوق دمای بالا (UHTC) در مقابل رفتگی و اکسیداسیون تا دماهای بالاتر از ۲۰۰۰°C، در سال‌های اخیر مطالعاتی در زمینه استفاده از این سرامیک‌ها به عنوان پوشش‌های مقاوم در برابر اکسیداسیون بر روی مواد کربنی انجام شده است [۷-۵]. در بین سرامیک‌های فوق دما بالا، دیبورید زیرکونیوم (ZrB₂) یکی از مناسب‌ترین گزینه‌ها برای کاربردهای دمای بالا می‌باشد. (ZrB₂) دارای دمای ذوب بالا (۳۲۴۶°C)، هدایت حرارتی بالا ($58/2 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$) مقاومت به شوک حرارتی خوب، ضریب انبساط حرارتی پایین ($10^{-9} \times 5/8$)، حفظ استحکام در دماهای بالا، سختی بالا و پایداری شیمیایی در محیط‌های خورنده است و نسبت به دیگر سرامیک‌های فوق دما بالا دانسته‌ای پایین در حدود $6/1 \text{ g/cm}^3$ دارد [۸].

مشکل اصلی پوشش‌های سرامیکی، عدم تطابق ضریب انبساط حرارتی آن‌ها با زیر لایه کربنی و ایجاد تنش‌های حرارتی می‌باشد که منجر به ایجاد ترک در فصل مشترک زیرلایه و پوشش می‌شود. برای کاهش تنش‌های حرارتی (ناشی از اختلاف ضریب انبساط حرارتی) و در نتیجه جلوگیری از ایجاد ترک می‌توان از پوشش‌های چندلایه و پوشش‌های 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 می‌یابد و بدین ترتیب خواص دما بالا و مقاومت در برابر اکسیداسیون و شوک‌های حرارتی افزایش

کاربردهای دمای بالا شده است. از جمله می‌توان به استفاده از آن‌ها در هوایپیماها، فضایپیماهای مافوق صوت، المان‌های کوره، پره‌های توربین، نازل موشک و راکتها، دماغه شاتل‌های فضایی و ... اشاره نمود. اما با این وجود مشکل عمده قطعات کربنی اکسیداسیون شدید آن‌ها در دماهای بالاتر از ۴۰۰°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 ۴۰۰°C، استفاده از پوشش‌هایی که قادر به ممانعت از اکسیداسیون زیرلایه‌های کربنی برای مدت زمانهای طولانی باشد، ضروری و الزامی است [۱، ۲].

یکی از مؤثرترین روش‌ها برای حفاظت اکسیداسیون مواد کربنی، استفاده از پوشش‌های سرامیکی است. از میان سرامیک‌های مختلف کاربید سیلیسیم یک انتخاب مناسب می‌باشد که دارای مزایای زیادی جهت استفاده در دماهای بالا می‌باشد بهطوری که کاربیدسیلیسیم تا دمای ۲۷۰۰°C در اتمسفر خنثی‌پایدار است و در اتمسفر اکسیدی، لایه ای از SiO_2 بر روی سطح تشکیل شده و محافظت اکسیداسیون خودبه‌خودی ایجاد می‌کند که تا حد قابل توجهی از نفوذ اکسیژن به درون زیرلایه کربنی جلوگیری می‌کند. ضمن آنکه SiC تطابق فیزیکی، شیمیایی و ضریب انبساط حرارتی مناسبی با زیر لایه کربنی دارد. با این حال این لایه محافظ فقط تا زیر دمای ۱۶۰۰°C توانایی مقاومت SiO در برابر اکسیداسیون را دارد و در دماهای بالاتر به گازی تبدیل و در نتیجه با خروج از لایه منجر به ایجاد تخلخل می‌شود [۳، ۴]. بدین ترتیب جهت جلوگیری از اکسیداسیون در دماهای بالاتر، ایده استفاده از ماده

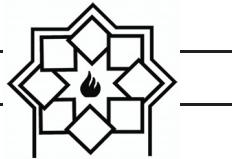


این روش از تماس ذرات مذاب در جت پلاسما با اتمسفر هوا ممانعت به عمل می‌آید تا از اکسیداسیون آنها جلوگیری شود. به عنوان مثال Tului و همکارانش [۲۴] پوشش $\text{ZrB}_2\text{-SiC}$ (با نسبت وزنی $75\% \text{ ZrB}_2$ و $25\% \text{ SiC}$) را با استفاده پاشش پلاسمایی در یک اتمسفر کنترل شده بر روی گرافیت اعمال کردند و به بررسی خواص مکانیکی و حرارتی آنها پرداختند. اگرچه تاکنون تحقیقاتی در زمینه تاثیر گاز محافظه 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 محافظه آرگون و بهینه‌سازی پارامترهای پاشش به ویژه نرخ گاز محافظه پرداخته نشده است. به همین دلیل در این پژوهش برای کاهش هزینه‌های اعمال پوشش‌های دمای بالا به جای فرآیند LPPS و VPS از فرآیند پاشش پلاسمایی تحت دوش گاز محافظه استفاده شد.

هدف از انجام این پژوهش بھبود مقاومت به رفتگی گرافیت در دماهای بالاتر از 1800°C ، با اعمال پوشش‌های چند لایه $\text{ZrB}_2 / \text{SiC}$ 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_2 به روش پاشش پلاسمایی تحت دوش محافظه آرگون بر روی گرافیت دارای پوشش تدریجی SiC لایه نشانی شد. هدف از اعمال لایه دوم در این تحقیق ایجاد یک لایه حرارتی محافظه 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.

پیدا می‌کند [۹]. برای اعمال پوشش‌های تدریجی SiC و UHTC بر روی مواد کربنی از روش‌های مختلفی مانند پاشش پلاسمایی [۱۰، ۱۱]، رخنه‌دهی و پیرولیز (PIP) [۵]، روش‌های دوغایی [۱۲]، لایه نشانی الکتروفورتیک (CVD) [۱۳]، رسوب شیمیایی فاز بخار (EPD) [۱۴]، واکنش شیمیایی فاز بخار (CVR) [۱۵]، پوشش‌دهی با استفاده از الکترود تنگستن تحت گاز محافظه [۱۶]، رخنه‌دهی فاز مذاب (RMI) [۱۷] 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 برقاییه 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 خلا (LPPS) یا در فشار پایین (VPS) و پاشش پلاسمایی تحت گاز محافظه یا غلاف جامد (SSPS) توسعه یافته اند [۲۳]. با توجه به هزینه بسیار بالای روش‌های LPPS و VPS برای پوشش‌دهی قطعات از روش پاشش پلاسمایی محافظت شده استفاده می‌شود. در



تحقیق نوع و نرخ گاز محافظه‌بند عنوان متغیر پلاسما منظور شد. در جدول ۱ پارامترهای پلاسما اسپری برای پوشش‌های بیرونی ZrB₂ آورده شده است.

جدول ۱ - پارامترهای فرآیند پاشش برای اعمال پوشش

ZrB₂ بیرونی

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 پاشش
150 (l/min)	فشار گاز محافظه‌بند خارجی
Ar	گاز محافظه

برای اعمال پوشش بیرونی، از پودر دیبورید زیرکونیوم با خلوص بیش از ۹۹٪ و اندازه ذرات کمتر از ۱۰ میکرومتر استفاده شد. قبل از فرایند پوشش‌دهی ابتدا پودر ZrB₂ با چسب PVA مخلوط و سپس حرارت داده شد. جرم حاصل آسیاب و سرنده شد تا پودری در محدوده ابعادی ۱۵۰-۳۵۰ میکرومتر که برای عملیات پاشش مناسب باشد، به دست آید.

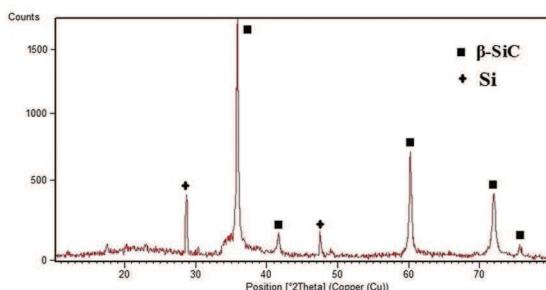
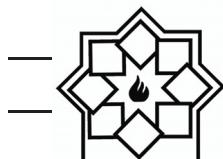
جهت ارزیابی عملکرد پوشش در دمای بالا، آزمون رفتگی با استفاده از شعله پروپان در دمای حدود ۲۲۰۰°C به مدت ۶۰ ثانیه مورد استفاده قرار گرفت. دمای سطح نمونه در هین انجام آزمون به وسیله ترمومتر مادون قرمز اندازه‌گیری شد. در شکل ۱ تصویر مشعل پروپان در هین انجام آزمون رفتگی نشان داده شده است. وزن نمونه‌ها قبل و بعد از آزمون ثبت شد و درصد تغییر آن طبق معادله (۱) محاسبه شد:

۲- فعالیت‌های تجربی

در این تحقیق نمونه‌های گرافیتی با ابعاد ۱۰×۲۵×۲۵ mm³ و دانسیته ۱/۸۲ g/cm³ به عنوان ZrB₂ زیرلایه مورد استفاده قرار گرفتند. در مرحله اول، پوشش SiC با ساختار تدریجی به عنوان لایه میانی بر سطح گرافیت به روش رخنه‌دهی 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 گلوله‌های آلومینا به مدت ۲ ساعت با یکدیگر مخلوط شدند. سپس زیرلایه‌های گرافیتی پس از برش و سنباده زنی در این بستر پودری قرار گرفتند. سپس بوته حاوی نمونه‌ها تحت عملیات حرارتی در محیط آرگون قرار گرفت. نمونه‌ها ابتدا تا دمای K ۱۷۲۳ با نرخ گرمایش ۱۰°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 K ۱۸۷۳ رسیده و برای پوشش دهی به مدت ۲ ساعت در این دما قرار گرفتند.

در مرحله دوم به منظور اعمال پوشش بیرونی ZrB₂، از دستگاه پاشش پلاسمای اتمسفری PlasmaTechnik A-3000 S مالک اشتراک با تفنگ F4 استفاده شد.

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



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

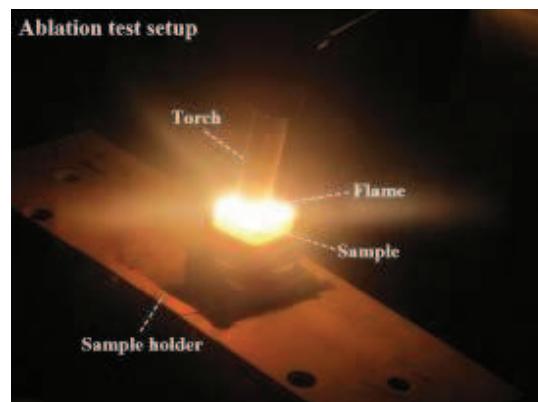
در شکل ۳ تصویر سطح مقطع و آنالیز توزیع عناصر از مقطع پوشش میانی SiC تولید شده به روش رخنه‌دهی نشان داده شده است. با توجه به این شکل میانگین ضخامت پوشش ایجاد شده در حدود $600 \mu\text{m}$ بوده و هیچگونه ترک نفوذی و حفرات بزرگ در فصل مشترک پوشش / زیرلایه مشاهده نمی‌شود همچنین تشکیل فصل مشترک تدریجی و ایجاد 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 ترک 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 (Rm) نیز با استفاده از رابطه (۲) محاسبه شد:

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

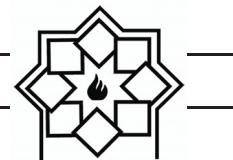
در این روابط، m_0 وزن نمونه قبل از آزمون رفتگی، m_1 وزن نمونه بعد از آزمون، Δm اختلاف وزن نمونه‌ها قبل و بعد از آزمون رفتگی، t مدت زمان آزمون و S مساحت سطحی از نمونه که در معرض شعله قرار گرفته است، می‌باشد.



شکل ۱- دستگاه آزمون رفتگی شعله پروپان

۳- نتایج و بحث

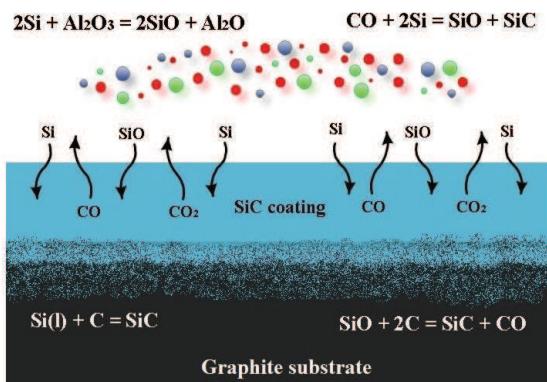
در شکل ۲ الگوی پراش اشعه X پوشش میانی تولید شده به روش رخنه‌دهی، نشان داده شده است. همانطور که مشاهده می‌شود پیک‌های متناظر با $\beta\text{-SiC}$ ، به عنوان فاز اصلی پوشش به همراه مقداری Si آزاد ظاهر شده اند. نتایج حاصل بیانگر این مطلب است که واکنش‌های شیمیایی در حین فرآیند پوشش دهی به خوبی انجام شده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



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

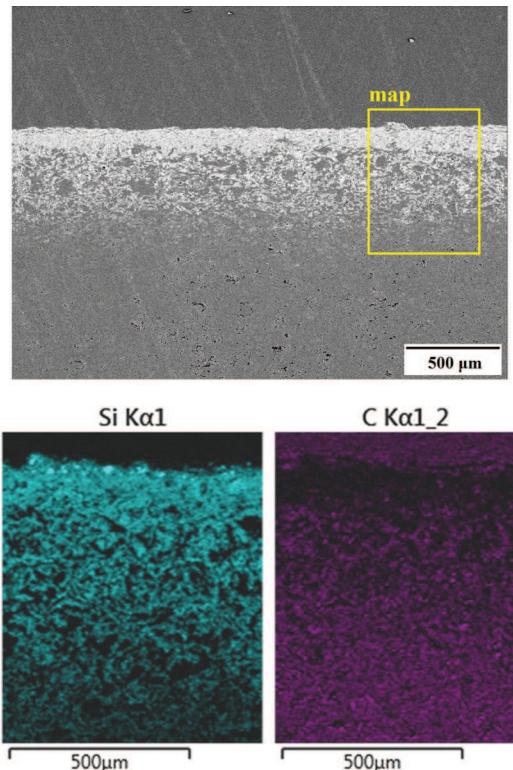


همچنین همانطور که گفته شد سیلیسیم مذاب می‌تواند از طریق تخلخل‌ها و حفرات و با استفاده از پدیده مویینگی به داخل زیرلایه نفوذ کند. سپس کربن زیرلایه در داخل مذاب سیلیسیم حل شده و در نهایت طبق واکنش ۵ کاربید سیلیسیم در مکان‌های مناسبی شروع به جوانه زنی (رسوب) می‌کند [۲۷]:



شکل ۴- تصویر شماتیک ایجاد پوشش SiC بر روی گرافیت به روش رخنه‌دهی واکنشی مذاب

در شکل ۵ مورفولوژی پوشش ZrB₂ ایجاد شده به روش پاشش پلاسمایی نشان داده شده است. این شکل آخرین



شکل ۳- آنالیز عنصری نقاط ۱ و ۲ در پوشش میانی SiC تولیدشده به روش رخنه‌دهی

مذاب سیلیسیم در حین نفوذ به عمق زیرلایه به تدریج با کربن واکنش کرده و به این ترتیب پوشش تدریجی SiC بر روی گرافیت شکل می‌گیرد [۲۶].

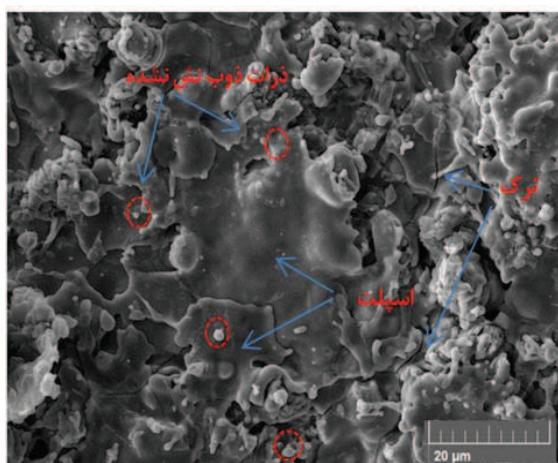
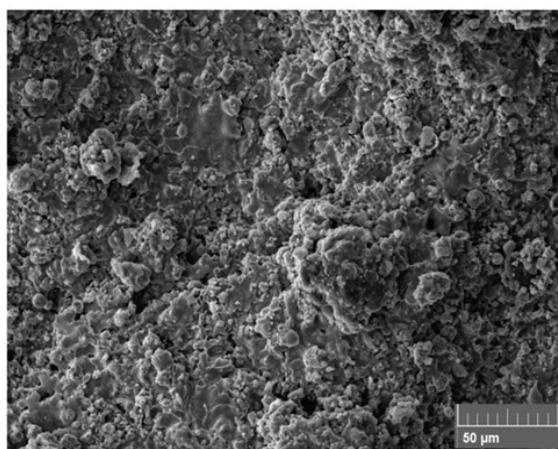
مکانیزم تشکیل پوشش SiC بر روی گرافیت به طور شماتیک در شکل ۴ نشان داده شده است. این شکل، Si موجود در بستر پودری می‌تواند توسط آلمینا اکسید شده و گاز SiO تولید کند. گاز SiO تولید شده به داخل حفرات و تخلخل‌های زیرلایه نفوذ کرده و در اثر انجام واکنش با کربن، به SiC تبدیل می‌شود. در اثر انجام این واکنش، گاز CO نیز تولید می‌شود که به تدریج از طریق حفرات موجود در زیرلایه از سیستم خارج خواهد شد [۹]:





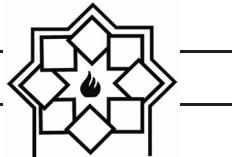
بررسند. در این شرایط به واسطهٔ نیروی ضربه‌ای، ذرات پس از برخورد به زیرلایه دچار تغییر شکل شده و با سرعتی بسیار بالا منجمد خواهند شد [۲۸، ۲۹]. مورفولوژی ذرات ذوب شده پس از پهن و منجمد شدن تحت عنوان اسپلت شناخته می‌شود. در واقع اسپلت‌ها محصول انجامداد مجدد ذراتی هستند که به واسطهٔ جذب حرارت کافی به صورت 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 پلاسمای وجود گرadiان دمایی از مرکز به سمت نواحی جانبی است، لذا پلاسما در راستای جهت‌های شعاعی و محوری دارای دمای‌های متفاوتی است. از سوی دیگر، ذرات پودری مورد استفاده از توزیع اندازه‌ی گستره‌های برخوردارند ($10\text{--}150\text{ }\mu\text{m}$). بنابراین روش‌ن است که ذرات تزریق‌شده 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 این‌رو، 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 ۲ 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 متجمدشده در فرآیند پاشش پلاسمایی را نشان می‌دهد.



شکل ۵- تصویر الکترون‌های ثانویه از سطح پوشش ZrB2 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 پیش‌ماده اولیه (به صورت جامد) به زیرلایه



همانطور که مشاهده می‌شود با توجه به این شکل می‌توان گفت پیوندگان مکانیکی در فصل مشترک پوشش زیرلایه به خوبی برقرار شده و هیچگونه ترک و ناپیوستگی در فصل مشترک پوشش‌ها مشاهده نمی‌شود.

نتایج حاصل از آزمون شعله شامل درصد تغییر وزن پس از آزمون شعله ($\Delta W\%$) و نرخ تغییرات جرمی (R_m) برای پوشش‌های تک لایه SiC و دو لایه SiC/ZrB₂ در جدول ۲ آرائه شده است. نتایج آزمون نشان می‌دهند که اعمال پوشش بیرونی ZrB₂ تأثیر چشمگیری در بهبود مقاومت به رفتگی نمونه‌ها داشته است. مطابق جدول ۲ پوشش تک لایه SiC نرخ فرسایش بسیار بالایی داشته است. اما با اعمال پوشش ZrB₂ درصد کاهش وزن و نرخ تغییرات جرمی کاهش یافته است.

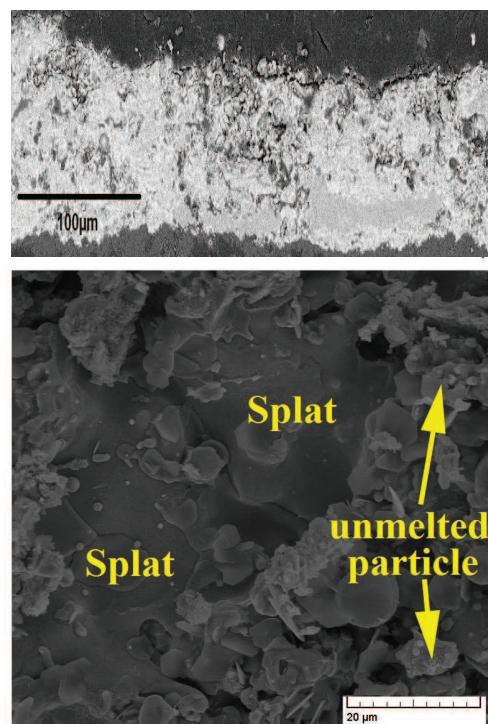
نرخ رفتگی منفی بیانگر افزایش وزن نمونه پس از آزمون رفتگی است که دلیل اصلی آن تشکیل فازهای اکسیدی ZrO₂ و SiO₂ در حین آزمون می‌باشد. از طرف دیگر مقدار اندک نرخ رفتگی به دست آمده بیانگر مقاومت خوب پوشش دو لایه SiC/ZrB₂ در محیط‌های رفتگی است. در شکل ۷ تصویر SEM و آنالیز EDS پوشش SiC پس از تست رفتگی نشان داده شده است.

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

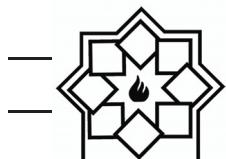
ZrB ₂ /SiC	SiC	پوشش
۰/۱۲	۲۴/۲۴	درصد تغییرات وزن ($\Delta W\%$)
۰/۰۳۹۳	۶/۶۴	نرخ فرسایش جرمی ($10^{-3} \times g \cdot cm^{-2} \cdot s^{-1}$)

می‌رسند. در بخش میانی اسپلت نشان داده شده در شکل ۵ ترک‌های درون اسپلتی مشاهده می‌شوند. مطالعات انجام گرفته نشان می‌دهند که در اثر سرمایش سریع و نیز به واسطهٔ تفاوت ضریب انبساط حرارتی ZrB₂ و زیرلایه، تنش‌های قابل توجهی در اسپلت ایجاد می‌شود. برای رهاسازی این تنش‌ها در اسپلت‌ها ترک‌هایی ایجاد می‌گردد. [۲۸].

شکل ۶ تصاویر SEM از سطح مقطع گرافیت با پوشش ZrB₂ دو لایه SiC/ZrB₂ را نشان می‌دهد پوشش با ضخامت حدود ۱۰۰ μm بر روی گرافیت تدریجی اعمال شده است. SiC

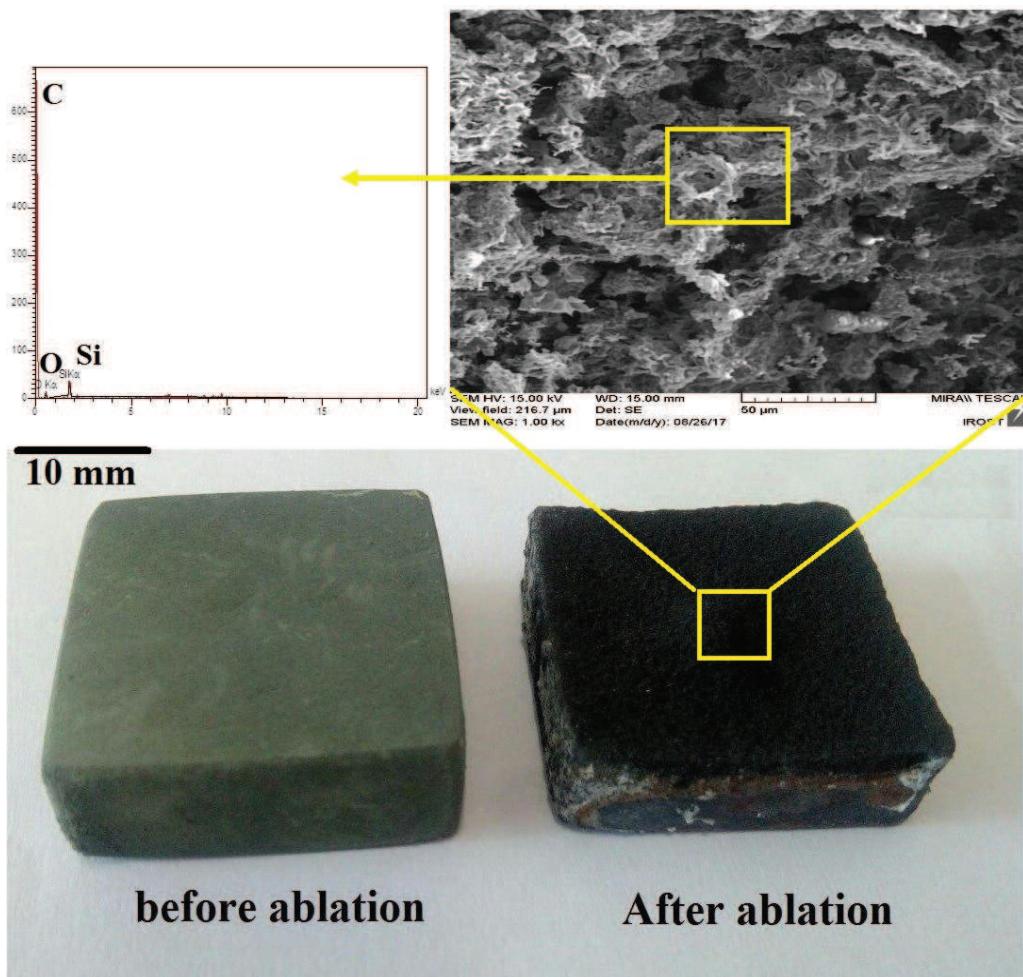


شکل ۶- تصویر الکترون‌های ثانویه از (الف) سطح مقطع و (ب) سطح پوشش ZrB₂ تولیدشده به روش پاشش پلاسمایی تحت اتمسفر گاز آرگون بر روی گرافیت دارای SiC پوشش

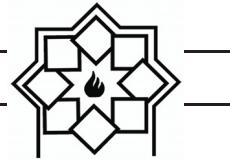


شعله طبق واکنش‌های ۶ و ۷ تبدیل به فاز شیشه‌ای SiO_2 می‌شود. تشکیل فاز SiO_2 می‌تواند تا حدودی باعث پرشدن عیوب سطحی و بسته شدن مسیرهای نفوذ اکسیژن به داخل نمونه شود اما در قسمت مرکزی نمونه که در معرض مستقیم شعله قرار دارد به دلیل فشار شعله، فاز شیشه‌ای به بیرون از این ناحیه رانده شده (شکل ۹) و بنابراین نقش حفاظتی خود را در این ناحیه از دست می‌دهد.

همانطور که مشاهده می‌شود، پوشش SiC تحت تأثیر شعله بروپان 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 SiC در برابر رفتگی است. مکانیزم رفتگی پوشش تک لایه SiC بطور شماتیک در شکل ۸ نشان داده شده است. مطابق این شکل در مراحل اولیه رفتگی، SiC در اثر دمای

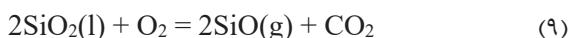


شکل ۷- تصویر ماکروسکوپی و تصویر SEM به همراه آنالیز EDS از پوشش تک لایه SiC بعد از آزمون رفتگی.



نمونه که حدود ۲۴۷۳ K اندازه گیری شده است، فاز شیشه SiO₂ طبق واکنش $\text{SiO}_2 \rightarrow \text{SiO} + \text{CO}/\text{CO}_2$ تمایل به تبخیر یا تجزیه دارد. در نتیجه پوشش نقش حفاظتی خود را از دست داده و نرخ فرسایش افزایش می‌یابد.

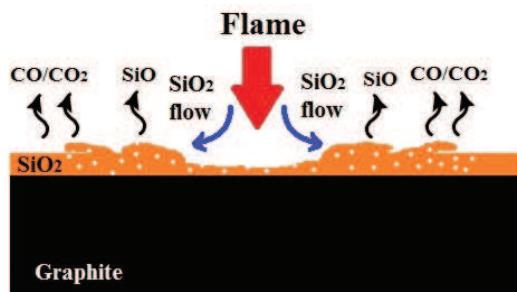
گازهای تولید شده در اثر اکسیداسیون نیز می‌توانند مطابق شکل ۸ منجر به ایجاد تخلخل و تخریب سریعتر پوشش شوند.



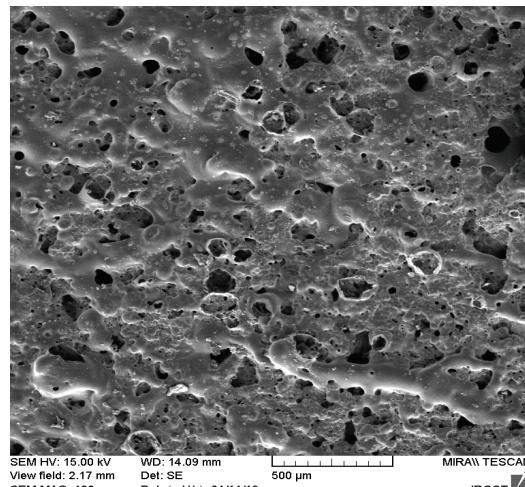
در شکل ۱۰ تصویر مکروسکوپی گرافیت با پوشش دو لایه SiC/ZrB₂ پس از آزمون رفتگی نشان داده شده است. همانطور که دیده می‌شود سطح نمونه توسط یک لایه سفید رنگ نسبتاً پیوسته پوشیده شده است و ترک‌های مکروسکوپی نیز در سطح رفتگی قابل مشاهده است.



شکل ۱۰ - تصویر مکروسکوپی از نمونه با پوشش SiC/ZrB₂ پس از آزمون رفتگی



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

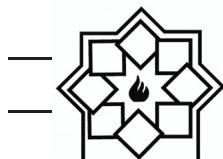


شکل ۹ - تصویر SEM از سیلان فاز شیشه‌ای در اثر فشار شعله

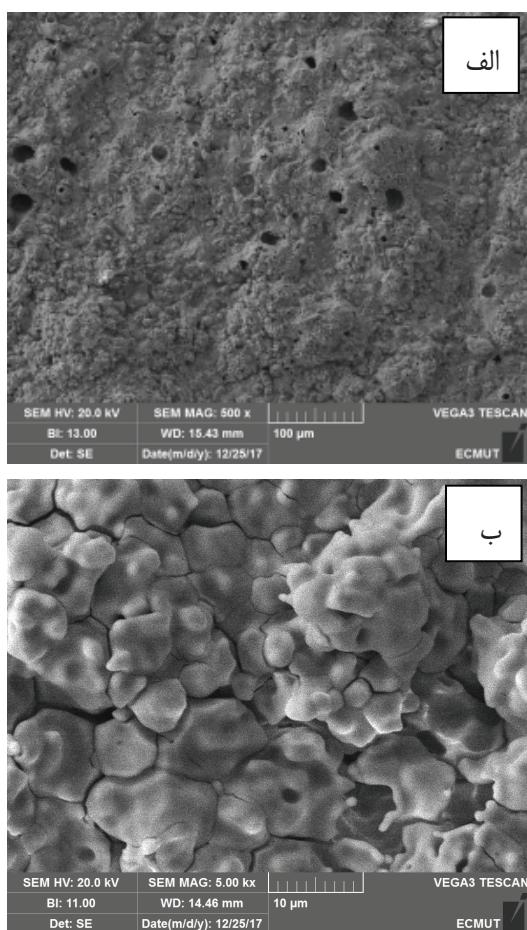
با ادامه فرآیند تمام پوشش و لایه محافظ به تدریج از سطح جدا شده و در نهایت گرافیت زیرلایه در اثر رفتگی پوشش محافظ، در معرض حرارت مستقیم شعله و گازهای خورنده قرار می‌گیرد (شکل ۷).



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



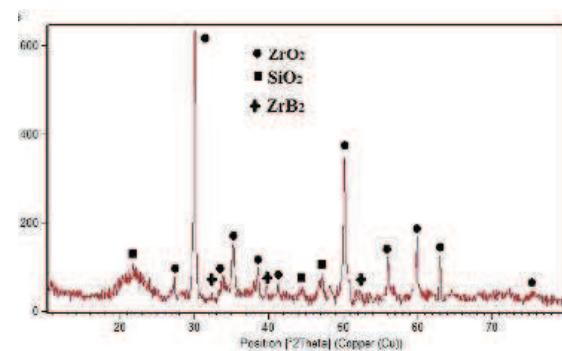
در شکل ۱۱ می‌توان نتیجه فاز ZrO_2 هستند.



شکل ۱۲ - تصویر FE-SEM از سطح پوشش 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 مویینگی 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 دمای بالا نیز پایین است.

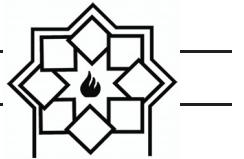
آنالیز XRD گرفته شده از سطح نمونه پس از آزمون رفتگی (شکل ۱۱) نشان می‌دهد که این لایه سفید رنگ فاز ZrO_2 می‌باشد که در اثر اکسیداسیون ZrB_2 به وجود آمده است. ترکهای به وجود آمده در پوشش به احتمال زیاد به دلیل استحاله فازی ZrO_2 در حین سرد شدن سریع پوشش از دمای $2200^{\circ}C$ تا دمای اتاق ایجاد شده‌اند.



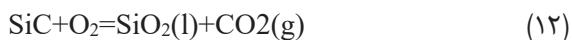
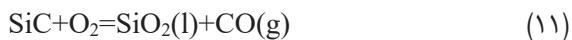
شکل ۱۱- الگوی پراش پرتو ایکس از سطح پوشش SiC/ZrB_2 پس از آزمون رفتگی

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.

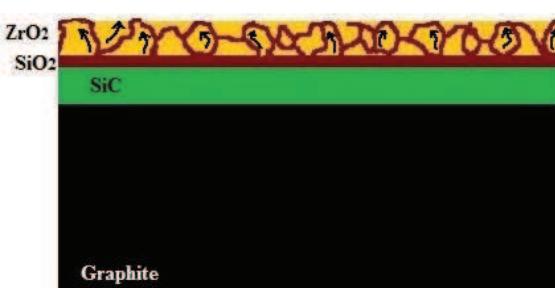
در شکل ۱۲ تصویر FE-SEM از سطح لایه ZrO_2 ایجاد شده بعد از آزمون شعله در دو بزرگنمایی مختلف نشان داده شده است. در این تصویر ساختار نسبتاً متراکم پوشش ZrO_2 قابل مشاهده است. در تصویر ۱۲ ب ساختاری با دانه‌بندی فازهایی مشخص در سطح نمونه مشاهده می‌شود. نتایج آنالیز EDS از مرزدانه‌ها در شکل ۱۳الف بیانگر حضور عناصر Si و O در این نواحی است. شکل ۱۳ب نیز نشان می‌دهد که دانه‌ها حاوی عناصر Zr و O هستند. با توجه به این نتایج و نتایج آنالیز



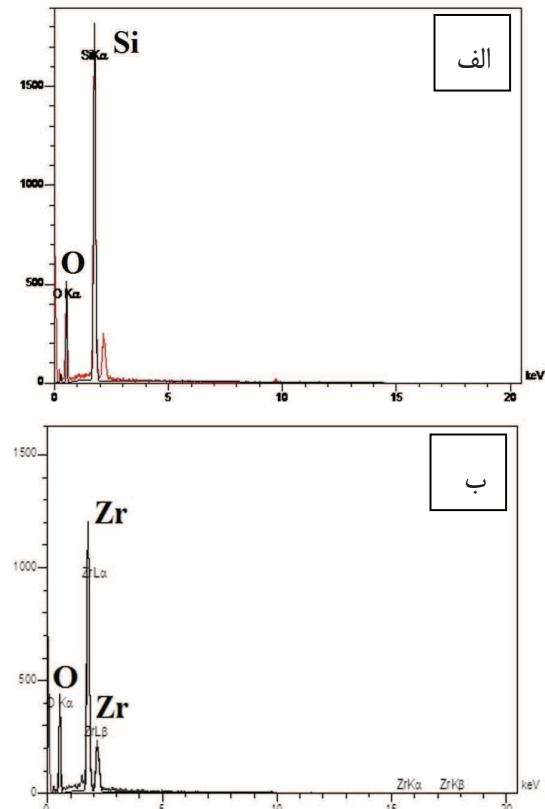
از آنجاییکه B₂O₃ فشار بخار بالای دارد در دماهای بیش از ۱۰۰۰ درجه سانتیگراد به سرعت تبخیر شده و از سیستم خارج می‌شود که در نتیجه خروج آن، حفرات در سطح پوشش به وجود می‌آیند. حفرات ایجاد شده در حین آزمون رفتگی نیز در سطح پوشش در شکل ۱۲ الف دیده می‌شوند. با ایجاد این حفرات نفوذ اکسیژن و رسیدن آن به لایه SiC امکانپذیر بوده که در نتیجه آن احتمال اکسید شدن لایه SiC و تولید گازهای CO₂ و CO (طبق واکنش‌های SiC + O₂ = SiO₂(l) + CO(g) و SiC + O₂ = SiO₂(l) + CO₂(g)) نیز افزایش می‌یابد:



فاز شیشه‌ای SiO₂ که در اثر اکسیداسیون لایه میانی به وجود آمده است به دلیل خاصیت مویینگی از لایه‌های زیرسطحی به طرف لایه بیرونی نفوذ می‌کند و ترک‌های ایجاد شده در سطح را پر می‌کند. این مسئله باعث تشکیل لایه محافظ شیشه‌ای با ترکیب SiO₂-ZrO₂ بر روی سطح می‌شود که مانع نفوذ اکسیژن به داخل زیرلایه می‌شود. این فرآیند بطور شماتیک در شکل ۱۴ نشان داده شده است.

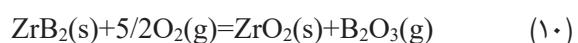


شکل ۱۴- تصویر شماتیک از مکانیزم رفتگی پوشش ZrO₂-SiO₂ و تشکیل فیلم محافظ اکسیدی ZrB₂-SiC بر روی سطح.



شکل ۱۳- آنالیز EDS از: (الف) فاز مرزدانه‌ای و (ب) دانه‌های مشاهده شده در شکل ۱۲

اما چنانچه به تنها‌ی روی سطح وجود داشته باشد چسبندگی خوبی با لایه‌های زیرسطحی نداشته و در اثر فشار شعله به راحتی از سطح جدا می‌شود. به همین دلیل لازم است تا با ایجاد ساختار دوفازی، چسبندگی آن به زیرلایه افزایش یابد [۱۸]. این ساختار دوفازی با ترکیب SiO₂-ZrO₂ در سطح رفتگی یافته پوشش در شکل ۱۲ بقابل مشاهده است. مکانیزم تشکیل این لایه محافظ با ساختار دوفازی را می‌توان به اینصورت توضیح داد: در حین آزمون رفتگی فاز ZrB₂ طبق واکنش ۱۰ اکسید شده و فازهای ZrO₂ و B₂O₃ تولید می‌شوند:





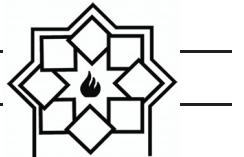
مراجع

- [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

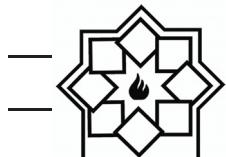
براساس این شکل فاز شیشه‌ای SiO_2 اطراف ذرات ZrO_2 را احاطه کرده و یک ساختار موزاییکی را به وجود می‌آورد. در واقع تشکیل ساختار موزاییکی مانع کنده شدن ذرات ZrO_2 شده و به این ترتیب از نفوذ اکسیژن به داخل نمونه جلوگیری می‌کند و در نتیجه مقاومت به رفتگی را افزایش می‌دهد [۱۸]. از طرف دیگر، فاز SiO_2 مانند چسب عمل کرده و ذرات 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 رفتان لایه محافظ در اثر رفتگی می‌شود.

۴- نتیجه‌گیری

- (۱) لایه میانی SiC با استفاده از روش رخنه‌دهی با ضخامت حدود $600 \mu\text{m}$ و تراکم مناسب ایجاد شد. نتایج کسب شده حکایت از ایجاد شبکه غلظتی میان پوشش SiC و زیرلایه گرافیتی و تشکیل پوشش با ماهیت تدریجی دارد.
- (۲) لایه نهایی ZrB_2 با فرآیند پاشش پلاسمایی تحت گاز C/SiC خنثی آرگون با ضخامت حدود $100 \mu\text{m}$ بر روی SiC ایجاد شد. پوشش دارای اتصالی مناسب با زیرلایه و پوشش SiC بوده و ذرات خمیری و ذوب نشده و همچنین حضور ذرات اکسیدی نیز در ساختار پوشش مشاهده شد.
- (۳) پوشش دولاپیه SiC/ZrB_2 با نخر رفتگی جرمی 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, "ZrB₂/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/ZrB₂-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/MoSi₂-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 temperaturbonre characterization of ZrB₂-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/ZrB₂-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 MoSi₂/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-ZrO₂ 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