



مقایسه و ارزیابی خواص اکسایشی قطعات کربنی با اعمال پوشش SiC/Mo-Si-B به روش های پاشش پلاسمایی اتمسفری و دوغابی

مهدی احمدی^۱، سعید رضا بخشی^۲

^۱. اصفهان، شاهین شهر، دانشگاه صنعتی مالک اشتر، دانشکده مهندسی مواد (کارشناس ارشد مهندسی مواد)

^۲. اصفهان، شاهین شهر، دانشگاه صنعتی مالک اشتر، دانشکده مهندسی مواد (استادیار)

چکیده

هدف از این تحقیق ارزیابی رفتار اکسایشی دما بالای پوشش های SiC/Mo-Si-B اعمال شده روی زیرلایه های گرافیتی به روش های پاشش حرارتی و دوغابی در دمای ۱۰۰۰ درجه سانتیگراد است. به همین منظور در ابتدا پوشش اولیه ی SiC به روش سمانتاسیون فشرده روی زیرلایه ی گرافیتی ایجاد شد و در ادامه پوشش ثانویه ی Mo-Si-B با دو روش پاشش پلاسمایی اتمسفری و دوغابی به صورت جداگانه روی آن اعمال شد و تحت آزمون اکسایش در هوا قرار گرفت و هم زمان تغییرات وزن آنها ثبت گردید. نتایج نشان داد که پوشش های ثانویه اعمال شده با هر دو روش با تشکیل لایه های شیشه ای SiO₂ و B₂O₃، مقاومت به اکسایش را بهبود بخشیده اند. این در حالی است که پوشش پاشش حرارتی بیشترین مقاومت را از خود نشان می دهد و پوشش حاصل از روش دوغابی باید در دماهای بالاتری مورد ارزیابی قرار بگیرد تا ضمن سنتز بیشتر و ایجاد پوشش متراکم تر، لایه های شیشه ای مقاوم به اکسایش سیالیت بیشتری بدست آورد و عملیات محافظت بهتر انجام پذیرد.

واژه های کلیدی: پوشش SiC/Mo-Si-B؛ پاشش پلاسمایی؛ پوشش دوغابی؛ اکسایش.

^۱. ahmadi.metallurgist@gmail.com

مقدمه

مواد کربنی شامل گرافیت و کامپوزیت کربن-کربن به علت داشتن خواصی مطلوب، در چند دهه اخیر کاربردهای بسیار مهم و متعددی در زمینه‌ی تکنولوژی‌های مختلف از جمله پره‌های توربین، نازل موشک، راکتورهای دما بالا، ترمزهای پیشرفته مورد استفاده در هواپیماها و ماشین‌های مسابقه‌ای و قطارهای سریع‌السیر یافته‌اند [۱]. به طور کلی در موادی که به استحکام ویژه (نسبت استحکام به وزن) بالا، مقاومت در برابر سایش ناشی از جریان شدید گازهای خورنده و بسیار گرم و عدم امکان استفاده از سیستم‌های خنک کننده نیاز باشد، این مواد کاندیدای بسیار خوبی می‌باشند [۲]. قطعه‌ای از جنس کربن می‌تواند دماهای بیش از ۲۵۰۰ درجه سانتیگراد را به خوبی تحمل کرده در این دماها احتیاج به سیالات خنک کننده ندارد. ضمن اینکه این مواد ذوب نمی‌شوند و نقطه تصعید آن‌ها ۳۸۰۰ درجه سانتیگراد می‌باشد [۳]. وزن مخصوص ایت مواد در حدود ۱/۶ تا 2.2 g/cm^3 می‌باشد؛ در حالی که این مقدار در سوپرآلیاژها به 8 g/cm^3 می‌رسد و به همین دلیل قطعاتی از این جنس نسبت به قطعاتی مشابه از جنس سوپرآلیاژها بسیار سبک تر هستند.

این مواد، از نظر کاربرد در دو گروه عمر محدود^۱ و عمر طولانی^۲ طبقه بندی می‌شوند. گروه اول دارای زمان عملیات کوتاه در دماهای بالای ۱۶۵۰ درجه سانتیگراد به همراه تحمل کم‌ترین سیکل حرارتی و گروه دوم شامل صدها ساعت عملیات در دماهای زیر ۱۶۵۰ درجه سانتیگراد، به همراه تحمل سیکل حرارتی زیاد است. با این وجود، اکسایش این مواد در دماهای بالاتر از ۴۵۰ درجه سانتیگراد، به همراه تحمل سیکل حرارتی زیاد است. با محتوی اکسیژن محدود کرده است [۵-۷]. شیوه‌های گوناگون محافظت از قطعات کربنی در برابر اکسایش را می‌توان در دو گروه کلی طبقه بندی نمود:

۱. ممانعت کننده‌ها^۳ و درزگیرها^۴: افزودن برخی ممانعت کننده‌ها (نظیر Si و B) به منظور از کار انداختن مکان‌های فعال و کاهش نرخ اکسایش؛ که هم‌زمان موجب افت کارایی این قطعات در کاربردهای طولانی مدت در دماهای بیش از ۱۰۰۰ درجه سانتیگراد می‌شوند [۸ و ۹].

۲. سدهای نفوذی مانند پوشش‌ها: استفاده از پوشش‌های مقاوم در برابر اکسایش، به منظور جلوگیری از ورود اکسیژن و خروج کربن [۸ و ۹].

سیلیساید‌های مولیبدن شامل عنصر بور به دلیل مقاومت به اکسیداسیون بالا تا دماهای حدود ۱۴۵۰ درجه سانتیگراد، چقرمگی شکست نسبتاً بالا در دمای اتاق و همچنین ضریب انبساط حرارتی متوسط اخیراً توجه زیادی را به خود جلب کرده‌اند [۱۰]. خواص منحصر به فرد ترکیبات بین فلزی ایجاد شده در سیستم Mo-Si-B، موجب شده است که این ترکیبات گزینه‌ی مناسبی برای کار در دماهای بالا و فرآیندهای مهندسی به حساب

^۱ . Limited life

^۲ . Extended life

^۳ . Inhibitors

^۴ . Sealants

آیند. نقاط ذوب بوراید‌ها، بورسیلیساید‌های مولیبدن و همچنین محلول جامد مولیبدن در سیستم Mo-Si-B، غنی از مولیبدن همگی دارای مقاومت حرارتی بالاتر از ۲۰۰۰ درجه سانتیگراد بوده و از پایداری حرارتی بالایی نیز برخوردار هستند [۱۱].

مواد و روش تحقیق

در این تحقیق به منظور افزایش زبری و ضریب ترشوندگی سطح قطعات کربنی [۱۲ و ۱۳] پوشش اولیه ی SiC، به کمک روش سمانتاسیون فشرده و با استفاده از پودر فعال کننده NH₄Cl جهت کاهش زمان فرایند و افزایش نفوذ سیلیسیم، با مخلوط پودری ۵۵wt% Si، ۱۵wt% Al₂O₃، ۱۵wt% NH₄Cl و ۱۵wt% گرافیت در دمای ۱۶۰۰ درجه سانتیگراد در مدت زمان ۲ ساعت، روی گرافیت‌هایی با چگالی ۱٫۷g.cm⁻³ (مورد استفاده در صنایع هوایی امیرالمونین) اعمال گردید. در ادامه برای تشکیل پوشش ثانویه، پودرهای خالص مولیبدن، سیلیسیم و بور با نسبت‌های ۶wt% B، ۳۰wt% Si، ۶۴wt% Mo به مدت ۵ ساعت تحت آلیاژسازی مکانیکی به کمک آسیاب کاری سیاره‌ای قرار گرفتند و در دمای ۱۴۰۰ درجه سانتیگراد عملیات حرارتی و در بازه ۹۰-۲۰ میکرون دانه‌بندی شدند و به دو روش پاشش پلاسمایی اتمسفری با استفاده از دوش محافظ آرگون و تشکیل مخلوط دوغابی پودرها درون اتانول با نسبت ۲ به ۱ به صورت جداگانه روی نمونه‌ها پوشش داده شدند. به منظور انجام آزمون اکسایش، از دستگاه اکسایش منطبق با استاندارد ASTM E1131-03 استفاده شد [۱۴] و هم‌زمان تغییرات وزن ثبت گردید. حساسیت دمایی دستگاه مورد نظر ۵°C± در دمای ۱۰۰۰ درجه سانتیگراد بود، از نظر دقت توزین نمونه ۰٫۱mg± در حداکثر وزن ۵۰ گرم و از لحاظ ثبت فواصل زمانی ۱ ثانیه در زمان‌های نامحدود، دارای حساسیت بالایی بود. نمونه‌های آماده شده از دمای محیط درون نگهدارنده‌ی آلومینایی کوره قرار گرفته و طبق برنامه پس از ۹۰ دقیقه به دمای ۱۰۰۰ درجه سانتیگراد می‌رسیدند و در این دما به مدت مشخصی باقی می‌ماندند. اتمسفر داخل کوره نیز هوای معمولی بوده و نمونه‌ها از طریق اکسیژن هوا تحت اکسایش قرار می‌گرفتند.

به‌منظور شناسایی فازهای ایجاد شده در پوشش‌ها از دستگاه پراش سنج پرتو ایکس مدل MPD-Xpert ساخت شرکت فیلیپس^۱ دارای آند مسی با طول موج $K\alpha = 1,542\text{\AA}$ ، ولتاژ ۴۰ کیلو ولت، جریان ۳۰ میلی آمپر، اندازه گام ۰٫۰۵ درجه، زمان هر گام ۲ ثانیه و در محدوده 2θ از ۲۰ تا ۹۰ درجه استفاده شد. ارزیابی‌های ریزساختاری و بررسی مورفولوژی نمونه‌ها با استفاده دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی تی‌ای اسکن مدل VEGA3 با فیلمانی از جنس LaB₆ به کار گرفته شد. ضمن این که جهت آنالیز عنصری سطوح، آنالیز طیف-سنجی تفکیک انرژی با استفاده از دستگاه اکسفورد^۲ مدل X-MAX50 نصب شده روی میکروسکوپ الکترونی روبشی انجام گرفت.

¹. Philips

². Oxford

نتایج و بحث

به منظور بررسی و مقایسه رفتار اکسایشی، نمونه‌ی گرافیتی بدون پوشش، پوشش داده شده با SiC و پوشش SiC/Mo-Si-B، با هر دو روش پاششی و دوغابی تحت آزمون اکسایش در دمای بالا در محیط هوا قرار گرفتند. شکل ۱ نشان می‌دهد که اکسایش گرافیت خام (G) طبق روابط زیر [۱۵]، تقریباً از دمای ۶۰۰ درجه سانتیگراد شروع شده و با یک نرخ افزایشی این روند ادامه یافته است و نهایتاً در ۶۰۰۰ ثانیه اکسایش آن در دمای ۱۰۰۰ درجه سانتیگراد پایان پذیرفته است.



با اعمال پوشش SiC روی نمونه‌ی گرافیتی، مقاومت به اکسایش آن بهبود یافته است و کاهش وزن رخ داده در نمونه از دمای به مراتب بالاتری آغاز می‌شود. دلیل این موضوع اکسید شدن ترکیب SiC موجود روی سطح پوشش می‌باشد که منجر به تشکیل یک لایه‌ی آمورف SiO₂ روی سطح پوشش از طریق واکنش زیر می‌گردد [۱۶-۱۷]:

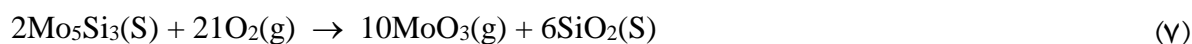


مطابق تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی از سطح پوشش و آنالیز طیفسنجی تفکیک انرژی (شکل ۲) ترکیب شیشه‌ای SiO₂ تشکیل شده، نفوذپذیری کمی در برابر اکسیژن از خود نشان می‌دهد. به همین دلیل مقاومت به اکسایش پوشش افزایش می‌یابد. با توجه به واکنش، گاز CO₂ تشکیل شده از پوشش خارج می‌گردد و باعث ایجاد حفراتی روی سطح و هم‌چنین عدم ایجاد لایه شیشه‌ای SiO₂ یکنواخت روی سطح پوشش می‌شود. این حفرات باعث نفوذ راحت‌تر اکسیژن به داخل زیرلایه و اکسایش آن می‌شود [۱۸].

نمودار APS در شکل ۱ مربوط به نمونه‌ی پاششی است؛ با توجه الگوی پراش پرتو ایکس نمونه قبل از اکسایش و پس از آن (شکل ۳) و حضور فازهای MoB و MoSi₂ در پوشش، واکنش‌های غالب اکسایش در مراحل اولیه، واکنش‌های ۵ و ۶ هستند [۱۰ و ۱۵].



می‌توان دریافت که فاز MoSi₂(β) که پس از فرایند پاشش حرارتی در پوشش اعمالی مشاهده شده بود، در طول آزمون اکسایش و در اثر قرار گرفتن در دمای بالا به فاز پایدار MoSi₂(α) تبدیل شده است. همچنین مطابق با واکنش‌های ۶ و ۷ به دلیل اکسایش فازهای MoSi₂ و Mo₅Si₃، فاز SiO₂ در الگوی پراش اشعه‌ی ایکس پوشش بعد از اکسایش مشاهده می‌شود.



حضور فازهای SiO_2 ، MoO_2 ، B_2O_3 و MoO_3 تا دماهای نزدیک به 750°C درجه سانتیگراد فقط باعث افزایش وزن نمونه می‌شوند. ولی با افزایش دما به علت تبخیر سریع MoO_3 ، از میزان افزایش وزن مقداری کاسته شده و در ادامه موجب می‌شود که نمودار اکسایش شیب منفی پیدا کند. با افزایش زمان اکسایش در دمای ثابت، لایه پیوسته و محافظ بوروسیلیکاتی تشکیل شده و از تجزیه بیشتر مولیبدن جلوگیری به عمل می‌آورد (عامل اصلی افزایش وزن اولیه در نمودار). وجود بور در پوسته محافظ (B_2O_3) افزایش مقاومت به اکسایش را در پی دارد. B_2O_3 در دمای 450°C درجه سانتیگراد ذوب خواهد شد [۱۵ و ۱۶]. مذاب B_2O_3 با جریان یافتن در داخل پوسته اکسیدی باعث بسته شدن حفرات ایجاد شده در اثر تبخیر MoO_3 می‌شود و پوسته اکسیدی را مقاوم تر می‌کند. با ادامه فرایند اکسایش و غنی تر شدن مقدار SiO_2 پوسته اکسیدی، مانع قوی تری در برابر اکسایش ایجاد می‌شود و نمودار دوباره افزایش وزن را تجربه می‌کند. حضور B_2O_3 به همراه SiO_2 به عنوان مانع مؤثر در برابر اکسایش و عامل اصلی افزایش وزن در نتایج محققین دیگر نیز اثبات شده است [۱۸ و ۱۹]. شکل ۴ سطح پوشش SiC/Mo-Si-B پوشش پاششی را بعد از ۱۰ ساعت اکسایش نشان می‌دهد که در آن حفرات ریز و درشت و بعضاً عمیق و ریز ترک‌های ایجاد شده در اثر اکسایش دیده می‌شود و همچنین لایه‌ی تقریباً صاف و شیشه‌ای، بسیاری از قسمت‌ها را پوشانیده است که مطابق آنالیز طیف سنج تفکیک انرژی و پراش پرتو ایکس تهیه شده از پوشش بعد از اکسایش وجود فازهای SiO_2 و B_2O_3 تایید می‌شود.

اکسایش نمونه‌ی دوغابی که در شکل ۱ با BP مشخص شده است، از زمانی در حدود 500°C ثانیه آغاز می‌گردد و نرخ کاهش وزن آن از گرافیت خام نیز بیشتر است و رفتار یکنواختی نیز از خود نشان نمی‌دهد. دلیل این امر می‌تواند عدم خشک شدن نمونه و نفوذ اتانول به پوشش SiC و گرافیت باشد که با رسیدن به دمای بالا شروع به تبخیر کرده و باعث از بین رفتن هر دو لایه‌ی دوغابی و SiC شده است. بایستی دقت داشت که در حدود زمان 800°C ثانیه شیب نمودار کمتر شده و نمونه به نوعی افزایش وزن را تجربه می‌کند که این امر به علت وجود عنصر بور و واکنش آن با اکسیژن و تشکیل لایه‌ی شیشه‌ای محافظ می‌باشد و پس از آن نرخ کاهش وزن یکنواخت شده و از پوشش SiC نیز کمتر می‌گردد و شیب نمودار به وضوح کاهش پیدا می‌کند و پس از گذشت ۱۰ ساعت در حدود 4 g/cm^2 از وزن خود را از دست می‌دهد. سطح این پوشش پس از ۱۰ ساعت اکسایش در شکل ۵ مشاهده می‌شود. با در نظر گرفتن آنالیز طیف سنج تفکیک انرژی، تنها در قسمت‌هایی که عنصر بور و سیلیسیم وجود داشته است، لایه‌ی شیشه‌ای SiO_2 و B_2O_3 به میزان ناچیزی تشکیل شده است. دلیل این امر عدم سنتز پوشش در دمای 1000°C درجه سانتیگراد است و باید فرایند اکسایش در دمای بالاتری انجام پذیرد تا با سنتز پوشش، لایه‌ای یکپارچه بوجود آید و پس از آن لایه‌ی شیشه‌ای تشکیل شده و پوشش قادر به محافظت از گرافیت گردد [۲۰].

نتیجه گیری

- ۱) بهبود مقاومت به اکسایش و درصد کاهش وزن گرافیت خام با ایجاد پوشش های SiC به میزان ۵۰٪، SiC/Mo-Si-B حاصل از پاشش پلاسمایی به میزان ۹۰٪ و SiC/Mo-Si-B ایجاد شده به روش دوغابی به میزان ۷۰٪، پس از ۵ ساعت اکسایش در دمای ۱۰۰۰ درجه سانتیگراد.
- ۲) با تشکیل لایه های شیشه ای از جنس SiO₂ و B₂O₃ با گرانیوی مناسب، تمامی ریز ترک ها و حفرات پر شده و این امر باعث کاهش نرخ اکسایش قطعات کربنی می شود.
- ۳) پوشش های دوغابی باید در دماهای بالاتری مورد ارزیابی قرار گیرد تا ضمن سنتز بیشتر و ایجاد پوشش متراکم تر، لایه های شیشه ای مقاوم به اکسایش سیالیت بیشتری بدست آورند و عملیات محافظت بهتر انجام پذیرد.

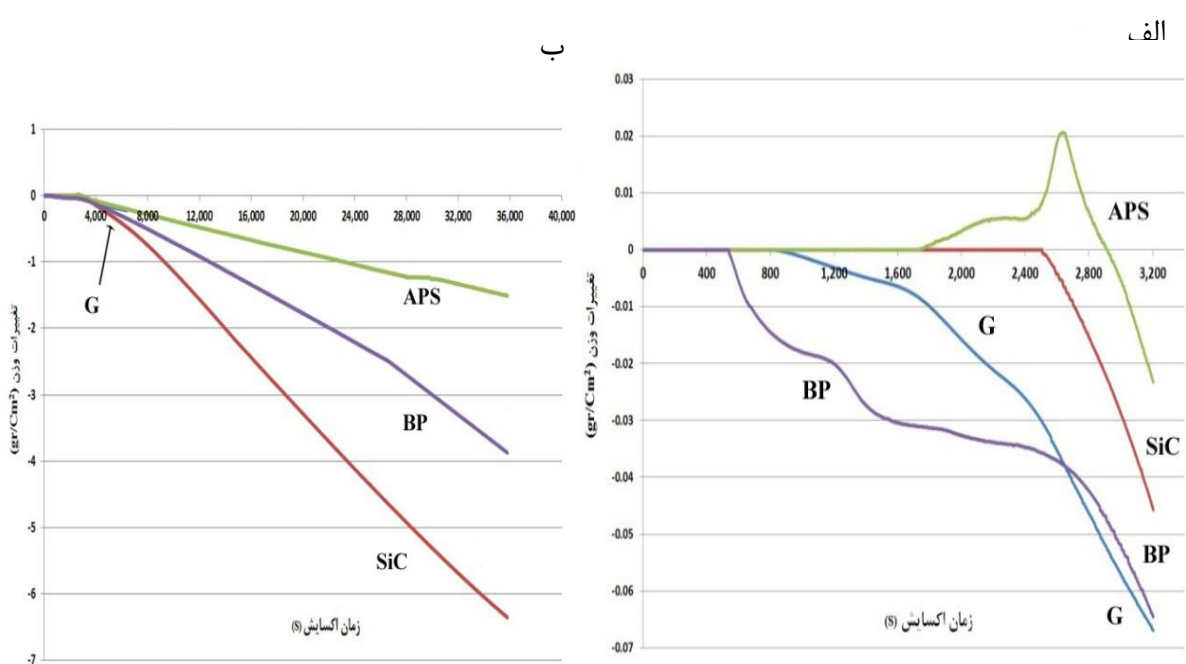
مراجع

۱. ا. ابراهیمی، ح. عبدالله پور، م. کلاته، بررسی خواص کامپوزیت های کربن-کربن و کاربرد آنها در صنایع، مجله مهندسی مکانیک، شماره ۸۰، سال بیستم، ۱۳۹۰.
۲. م. طباطبایی مجد، م. آزادابه، تاثیر پوشش سیلیکون کاربید بر رفتار مقاومت به اکسیداسیون کامپوزیت کربن-کربن و گرافیت، دهمین کنگره دو سالانه انجمن سرامیک ایران، پژوهشگاه مواد و انرژی، ۱۴-۱۶ اردیبهشت ماه ۱۳۹۴.
3. M.P. Bacos, "Carbon-carbon composites: oxidation behavior and coatings protection", Journal De Physique IV, Colloque C7, supplment au Journal de Physique 111 Volume 3 novembre (1993).
4. D.W.Mckee, "Oxidation behavior of matrix inhibited C/C composites", Pergamum journals, Carbon 26 (1998) 659-665.
۵. ع.ا. عزتی، بررسی ریز ساختار و تاثیر دانسیته بر خواص مکانیکی کامپوزیت های کربن-کربن سه بعدی، پایان نامه کارشناسی ارشد، دانشگاه صنعتی مالک اشتر، ۱۳۸۶.
۶. و. حیدری، پوشش دهی لایه نازک سرامیکی نیتريد کربن بر روی زیرلایه های هادی مانند گرافیت، پایان نامه کارشناسی ارشد، دانشگاه صنعتی مالک اشتر، ۱۳۹۲.
۷. ه. هاشمی فندق لویی، اعمال و بررسی پوشش های مقاوم به اکسایش بر سطح قطعات کربنی، پایان نامه کارشناسی ارشد، دانشگاه صنعتی مالک اشتر، ۱۳۸۷.
8. Ehrburger .P, Buranne .P, Lahaye .J, "Inhibition of the oxidation of carbon carbon composite by boron oxide", Pergamum journals, Carbon 24 (1986) 495-499.

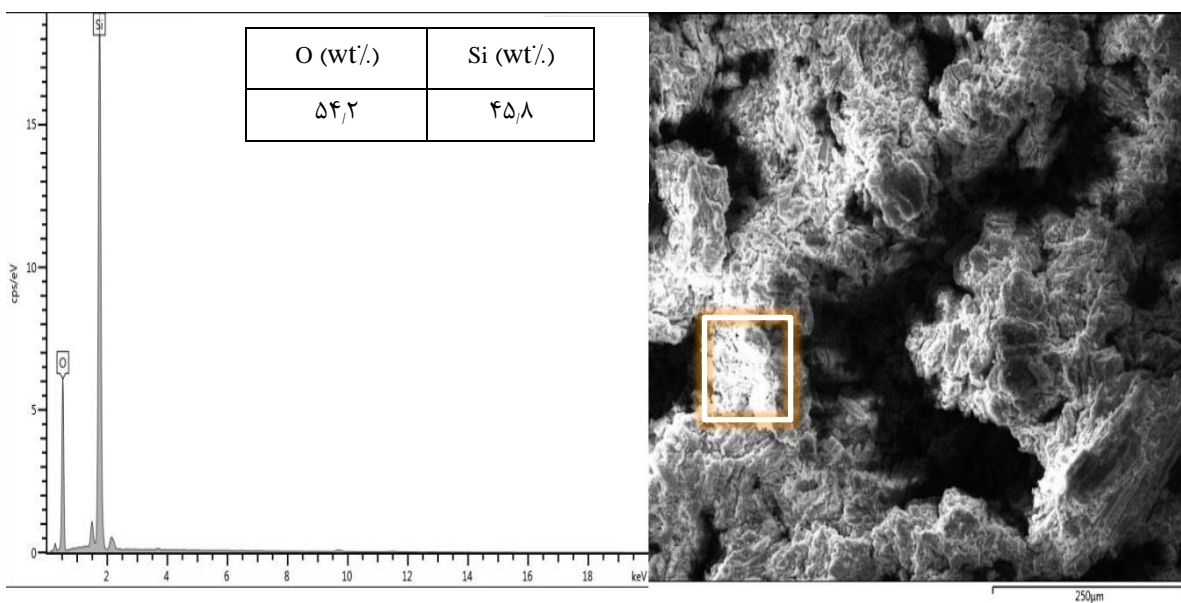
شانزدهمین سمینار ملی مهندسی سطح

9. D.W.McKee, "Borate treatment of carbon fibers and carbon/carbon composites for improved oxidation resistance", Pergamum journals, Carbon 24 (1986) 737-741.
۱۰. پ. رضایی طالقانی، تهیه قطعات آزمایشگاهی از ترکیبات Mo-Si-B و ارزیابی خواص تریبولوژیکی و اکسایش، پایان نامه کارشناسی ارشد، دانشگاه صنعتی مالک اشتر، ۱۳۹۰.
11. K.U. padhya, "High temperature and high performance materials for rocket engines and space applications", Metals and Materials Society, Vol.87 (1995) 121-129.
12. C. Sun, H.J. Li, Q.G. Fu, "ZrSiO₄ Oxidation protective coating for SiC-coated carbon/carbon composites prepared by supersonic plasma spraying", Springer, JTTEE5 22, (2012),525–530.
13. H. Wu, H.J. Li, Q.G. Fu, "Microstructures and ablation resistance of ZrC coating for SiC-coated carbon/carbon composites prepared by supersonic plasma spraying", Springer, JTTEE5 20, (2011), 1286–1291.
14. ASTM E 1131-03, "Standard test method for compositional analysis by thermogravimetry", ASTM International (2003).
15. Q.G. FU, H.J li, Y.J. Wang, "B₂O₃ modified SiC–MoSi₂ oxidation resistant coating for carbon/carbon composites by a two-step pack cementation", Corrosion Science 51, (2009) 2450–2454.
16. P. Ritt, R. Sakidja, J. H. Perepezko, "Mo–Si–B based coating for oxidation protection of SiC–C composites", Surface & Coatings Technology 206 (2012) 4166–4172.
17. J. F. Huang, H. J. Li , X. R. Zeng , K. Z. Li, "Yttrium silicate oxidation protective coating for SiC coated carbon/carbon composites", Ceramics International 32 2006.
18. T. Feng, H.J. Li, X. H. Shi, X. Yang, "Sealing role of B₂O₃ in MoSi₂–CrSi₂–Si/B-modified SiC coating for C/C composites", Corrosion Science 60 (2012) 4-9.
19. Y.L. Zhang, H.J. Li, Z. X. Hu, J.C. Ren, K. Z. Li, "Microstructure and oxidation resistance of Si–Mo–B coating for C/SiC coated carbon/carbon composites", Corrosion Science 72 (2013).
20. H. J. Feng, Z. X. Rong, L. H. Jun, X. X. Boa, H. Mina, "Mullite-Al₂O₃ -SiC oxidation protective coating for carbon/carbon composites", Carbon 41 (2003).

بهبود مقاومت به اکسایش قطعات کربنی با اعمال پوشش SiC/Mo-Si-B ...



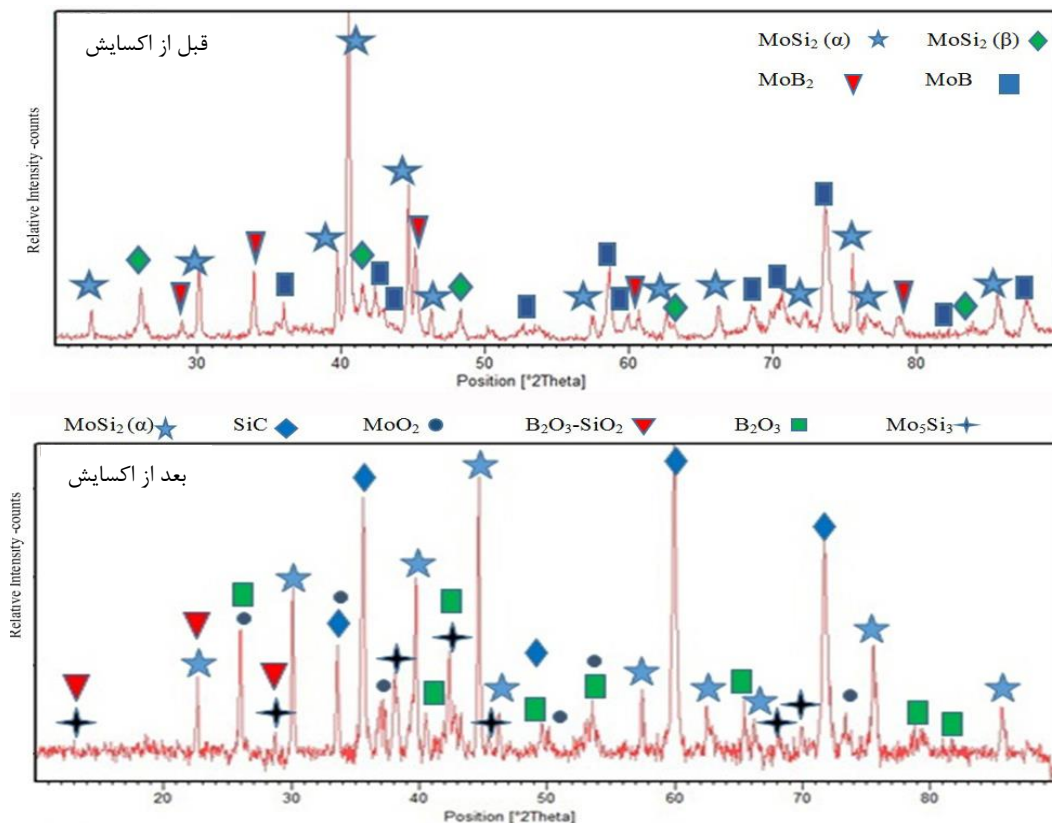
شکل ۱: نمودارهای زمان اکسایش-تغییرات وزن برای الف) ۳۲۰۰ ثانیه و ب) ۳۶۰۰۰ ثانیه.



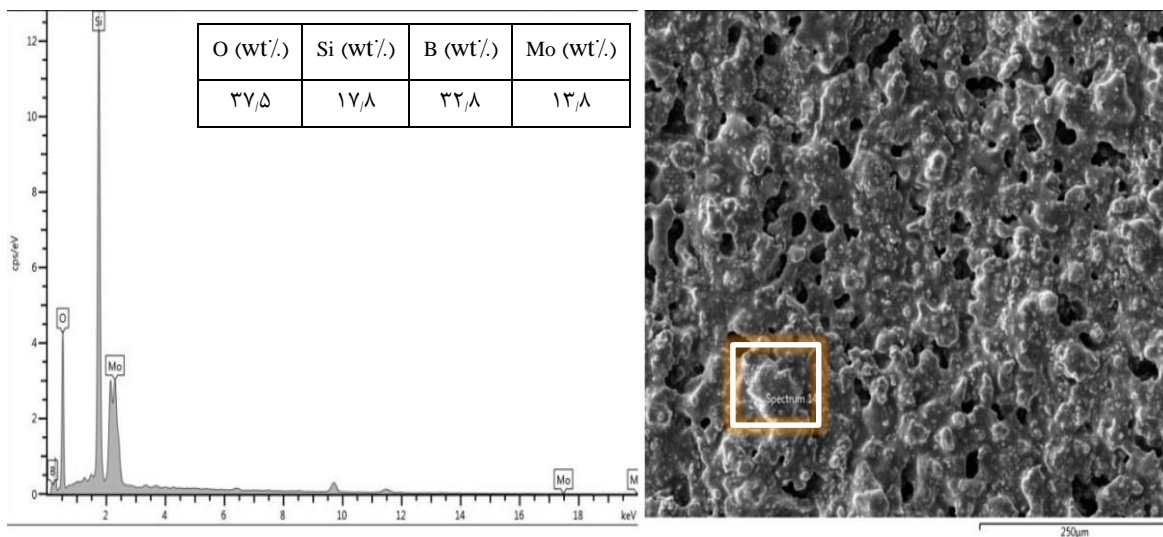
شکل ۲: تصویر میکروسکوپی الکترونی روبشی به همراه آنالیز طیف سنچ تفکیک انرژی اشعه ایکس از سطح پوشش

SiC بعد از اکسایش در دمای ۱۰۰۰ درجه سانتیگراد.

شانزدهمین سمینار ملی مهندسی سطح

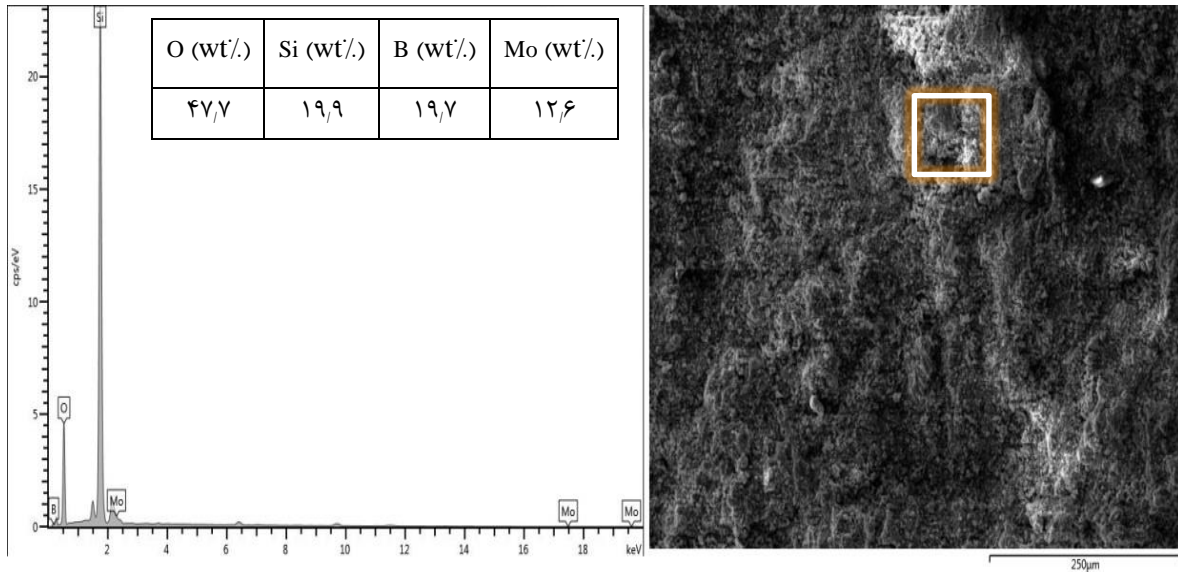


شکل ۳: نمودارهای پراش پرتو ایکس پوشش پاششی الف) قبل از اکسایش و ب) بعد از اکسایش در دمای ۱۰۰۰ درجه سانتیگراد.



شکل ۴: تصویر میکروسکوپی الکترونی روبشی به همراه آنالیز طیف سنج تفکیک انرژی اشعه ایکس از سطح پوشش پاششی بعد از اکسایش در دمای ۱۰۰۰ درجه سانتیگراد.

بهبود مقاومت به اکسایش قطعات کربنی با اعمال پوشش ... SiC/Mo-Si-B



شکل ۵: آنالیز طیف سنج تفکیک انرژی اشعه ایکس از سطح پوشش دوغابی بعد از اکسایش در دمای ۱۰۰۰ درجه سانتیگراد.