



## ایجاد پوشش $\text{SiC}/\text{MoSi}_2$ بر روی گرافیت به روش‌های سمانتاسیون فشرده و پاشش حرارتی پلاسمایی و ارزیابی خواص اکسایشی آن‌ها

سید محسن مدرس<sup>۱</sup>، سعیدرضا بخشی<sup>۲</sup>

<sup>۱</sup>. اصفهان، شاهین شهر، دانشگاه صنعتی مالک اشتر، دانشکده مهندسی مواد (کارشناس ارشد مهندسی مواد)

<sup>۲</sup>. اصفهان، شاهین شهر، دانشگاه صنعتی مالک اشتر، دانشکده مهندسی مواد (استادیار)

### چکیده

پوشش دو لایه  $\text{SiC}/\text{MoSi}_2$  به کمک روش‌های سمانتاسیون فشرده و پاشش پلاسمایی، جهت افزایش مقاومت به اکسایش گرافیت بر روی آن اعمال شده است. ریز ساختار و خصوصیات فازی پوشش‌ها توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی به همراه نتایج آنالیز طیف سنج اشعه ایکس و آنالیز XRD بررسی شدند. نتایج آزمون اکسایش انجام شده نشان می‌دهد که گرافیت پوشش داده شده با  $\text{SiC}/\text{MoSi}_2$  مقاومت به اکسایش بهتری نسبت به نمونه‌های بدون پوشش و پوشش داده شده با  $\text{SiC}$  تنها از خود نشان می‌دهد. تصاویر SEM نشان می‌دهد که فاز شیشه‌ای  $\text{SiO}_2$  در دمای بالای اکسایش بر روی سطح پوشش ایجاد شده و باعث درزگیری مناسب ترک‌ها و باعث بهبود مقاومت به اکسایش گرافیت می‌شود.

**واژه‌های کلیدی:** پوشش  $\text{SiC}/\text{MoSi}_2$ ، سمانتاسیون فشرده، پاشش حرارتی پلاسمایی، اکسایش در دمای بالا

<sup>۱</sup>. Sm.modares90@yahoo.com

## مقدمه

قطعات کربنی به دلیل ضریب انبساط حرارتی پایین، دانسیته‌ی کم ( $1.7 \text{ g.cm}^{-3}$ ) [۱]، استحکام ویژه (نسبت استحکام به وزن) بالا، پایداری خواص مکانیکی (استحکام، مدول الاستیک) در دمای بالا، به عنوان یک ماده مهندسی کاربردهای زیادی از جمله در صنایع هوا فضا، نازل‌های موشک و تجهیزات راکتورهای هسته‌ای را دارا می‌باشند [۲]. البته نقطه ضعف قطعات کربنی که کاربرد آنها را به تنهایی غیرممکن کرده است، اکسایش آنها در دماهای بالاتر از  $500^\circ\text{C}$  است که با افزایش دما سرعت این اکسایش نیز افزایش می‌یابد [۳].

روش‌های محافظت از اکسایش قطعات کربنی را می‌توان به دو دسته تقسیم بندی کرد [۴]:

- ممانعت کننده‌ها<sup>۱</sup> و درزگیرها<sup>۲</sup>: برای از کار انداختن مکانهای فعال و کاهش نرخ اکسایش.
- پوشش‌ها: به منظور جلوگیری از ورود اکسیژن و خروج کربن.

سمانتاسیون فشرده به دلیل ایجاد انتقال گرادیانی از عناصر و ساختارها در زیرلایه کربنی و چسبندگی خوب پوشش با زیرلایه، یک روش مناسب جهت پوشش دهی قطعات کربنی می‌باشد. پوشش دهی ترکیب SiC به کمک روش سمانتاسیون فشرده بر روی قطعات کربنی مورد استقبال محققین قرار گرفته است [۵]. این ترکیب مقاومت به اکسایش مناسب و سازگاری فیزیکی شیمیایی خوبی با کربن دارد [۶].

پاشش پلاسمایی روشی برای لعاب دادن به سطح و افزایش طول عمر قطعات می‌باشد. از این روش به منظور بهبود خواص فیزیکی و مکانیکی سطح قطعات از قبیل مقاومت سایشی، مقاومت به اکسایش و مقاومت به حرارت استفاده می‌شود. پاشش پلاسمایی یک روش مشهور برای پوشش دهی ترکیبات سرامیکی دیرگداز و مقاوم به سایش و خوردگی با کیفیت مناسب می‌باشد. در فرایند پاشش پلاسمایی ذرات ماده اولیه ذوب و از طریق جریان گاز پلازما به طرف زیرلایه شتاب داده می‌شوند. در این روش پوشش از چندین لایه نازک تشکیل شده است که در اثر انجماد سریع قطرات مذاب و خمیری در برخورد با زیرلایه، به وجود می‌آید. پوشش MoSi<sub>2</sub> بر روی زیرلایه SiC به عنوان یک لایه مقاوم در برابر اکسایش به کار رفته است. پوشش MoSi<sub>2</sub> به واسطه دارا بودن خواصی نظیر مقاومت به اکسایش و خوردگی عالی در دمای بالا (تا  $1600^\circ\text{C}$ ) که ناشی از تشکیل لایه محافظ و چسبنده SiO<sub>2</sub> می‌باشد، مقاومت سایشی خوب به دلیل سختی و مدول الاستیک بالا، ضریب انبساط حرارتی نزدیک به زیرلایه SiC و پایداری در دماهای بالا، مورد توجه می‌باشد [۷ و ۸].

هدف از این پروژه ایجاد پوشش دولایه SiC و MoSi<sub>2</sub> به ترتیب به کمک روش‌های سمانتاسیون فشرده و پاشش پلاسمایی بر روی گرافیت به منظور افزایش مقاومت به اکسایش آن می‌باشد.

<sup>۱</sup>. Inhibitors

<sup>۲</sup>. Sealants

## مواد و روش تحقیق

جهت انجام آزمون اکسایش، نمونه‌های گرافیتی به صورت مکعب‌هایی در ابعاد  $10 \times 10 \times 10$  میلیمتر بریده شدند. زیرلایه گرافیتی مورد استفاده در این پروژه دارای چگالی  $1.8 \text{ g.cm}^{-3}$  می‌باشد. قبل از انجام فرایند سمانتاسیون فشرده و پوشش دهی SiC، نمونه‌ها با استفاده از سنباده شماره ۴۰۰ پولیش و سپس با استون شستشو داده و در دمای  $100^\circ\text{C}$  خشک شدند.

جهت پوشش دهی SiC به روش سمانتاسیون فشرده، نمونه‌های گرافیتی در بین مخلوط پودری  $55\text{wt}\% \text{ Si}$ ،  $15\text{wt}\% \text{ Al}_2\text{O}_3$ ،  $15\text{wt}\% \text{ NH}_4\text{Cl}$  و  $15\text{wt}\%$  گرافیت قرار گرفته و در دمای  $1400^\circ\text{C}$  به مدت ۴ ساعت تحت عملیات حرارتی قرار گرفتند. برای تشکیل پوشش  $\text{MoSi}_2$  بر روی لایه میانی SiC، ابتدا پودرهای خالص مولیبدن، سیلیسیم با درصد وزنی  $37\text{wt}\% \text{ Si}$  و  $63\text{wt}\% \text{ Mo}$  به مدت ۵ ساعت تحت آلیاژسازی مکانیکی به کمک آسیاب سیاره‌ای قرار گرفتند و در دمای  $1200^\circ\text{C}$  به مدت ۲ ساعت عملیات حرارتی و در بازه ۹۰-۲۰ میکرون دانه‌بندی شدند و در نهایت به روش پاشش پلاسمایی اتمسفری و با استفاده از تفنگ مجهز به دوش آرگونی، پاشش داده شدند. بهترین مجموعه پارامتر به منظور پاشش پوشش  $\text{MoSi}_2$  در جدول شماره ۱ آورده شده است [۹].

به منظور ارزیابی دقیق رفتار اکسایش نمونه‌های گرافیتی بدون پوشش و پوشش داده شده با SiC و  $\text{SiC}/\text{MoSi}_2$  و مقایسه خواص اکسایشی آنها، از دستگاه اکسایش پیوسته استفاده گردید. برای این منظور از دستگاه اکسایش پیوسته در دمای بالا منطبق با استاندارد ASTM E1131-03 [۱۰]، استفاده شد و هم زمان تغییرات وزن رخ داده در نمونه‌ها ثبت گردید.

به منظور شناسایی فازهای ایجاد شده در پوشش‌های مورد نظر، از دستگاه پراش سنج پرتو ایکس مدل MPD-Xpert ساخت شرکت فیلیپس<sup>۱</sup> که دارای ولتاژ ۴۰ کیلوولت و جریان ۳۰ میلی آمپر می‌باشد، استفاده شد. ارزیابی‌های ریزساختاری و بررسی مورفولوژی پوشش‌ها و نمونه‌ها با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی مدل AIS-2100 انجام شد.

## نتایج و بحث

آنالیز XRD گرفته شده از سطح پوشش SiC اعمال شده در شکل ۱ نشان داده شده است. پیک‌های موجود در این طیف مربوط به پوشش SiC و کربن زیرلایه می‌باشد. در مراحل اولیه پوشش دهی SiC موجود در بستر پودری  $\text{Al}_2\text{O}_3$  واکنش داده و ترکیب  $\text{SiO}$  گازی ایجاد شده و باعث نفوذ به داخل زیرلایه گرافیتی و ایجاد پوشش SiC می‌شود. همچنین ترکیب  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ، که به عنوان فعال کننده به مخلوط پودری اضافه شده است، با Si واکنش داده و باعث تولید گاز  $\text{SiCl}_4$  می‌شود، بنابراین فشار گاز Si در محفظه سمانتاسیون فشرده افزایش می‌یابد و باعث نفوذ Si به داخل زیرلایه در دماهای کمتری می‌شود، که به ایجاد پوشش SiC کمک

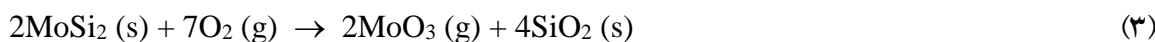
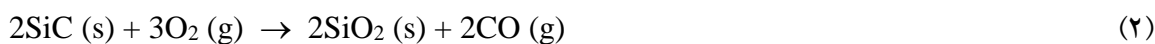
<sup>۱</sup>. Philips

می‌کند. شکل ۲ تصاویر میکروسکوپی الکترون برگشتی و شکل ۳ نتایج طیف سنج انرژی اشعه ایکس از سطح مقطع پوشش SiC ایجاد شده را نشان می‌دهند. با توجه به این تصاویر می‌توان شکل‌گیری ترکیب SiC در زمینه‌ی زیرلایه گرافیتی را مشاهده نمود. همچنین با بررسی نتایج طیف سنج انرژی اشعه ایکس گرفته شده از مناطق تیره و روشن مشخص شده، می‌توان دریافت که مناطق روشن مربوط به فاز SiC تشکیل شده و مناطق تیره مربوط به زمینه‌ی گرافیتی می‌باشند.

شکل ۴ الگوی پراش پرتو ایکس گرفته شده از پودر اولیه MoSi<sub>2</sub> تولیدی و شکل ۵ الگوی پراش پرتو ایکس پودر پاشیده شده بر روی لایه میانی SiC را نشان می‌دهد. پیک‌های موجود در این طیف‌ها مربوط به ترکیبات MoSi<sub>2</sub> و مقدار کمی Mo<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> می‌باشند. ملاحظه می‌شود که ترکیب MoSi<sub>2</sub>(β) پس از پاشش پلاسمایی پودر در ترکیب پوشش ظاهر شده است که این به دلیل دمای بالای شعله پلاسمای می‌باشد (واکنش ۱).



شکل ۶ نمودارهای اکسایش پیوسته در دمای ۱۰۰۰°C برای زیرلایه گرافیتی بدون پوشش و پوشش داده شده با SiC و SiC/MoSi<sub>2</sub> را نشان می‌دهد. با توجه به این نمودارها مشخص می‌شود که نمونه‌ی گرافیتی بدون پوشش (نمودار A) از دماهای کمتری (۵۸۲°C) نسبت به نمونه‌های پوشش داده شده شروع به اکسایش و کاهش وزن نموده است. نمودار A از شیب بیشتری نسبت به نمودارهای B و C برخوردار است. در واقع نمونه‌ی گرافیتی خام با افزایش دما در طول آزمون اکسایش، با کاهش وزن شدیدی مواجه می‌شود. این در حالی است که با پوشش دهی زیرلایه گرافیتی با ترکیب SiC و پوشش دو لایه SiC/MoSi<sub>2</sub>، شیب نمودارهای B و C (نرخ کاهش وزن) و میزان تغییرات وزن نمونه کاهش می‌یابد و این نشان دهنده‌ی افزایش مقاومت به اکسایش گرافیت در اثر پوشش دهی می‌باشد. دلیل این موضوع اکسید شدن ترکیبات SiC و MoSi<sub>2</sub> موجود روی سطح پوشش می‌باشد که منجر به تشکیل یک لایه‌ی آمورف SiO<sub>2</sub> بر روی سطح پوشش از طریق واکنش‌های ۲ و ۳ می‌گردد:



مطابق تصویر میکروسکوپی الکترونی روبشی (شکل ۷) و الگوی پراش پرتو ایکس (شکل ۸) گرفته شده از سطح پوشش SiC/MoSi<sub>2</sub> بعد از حدود ۵ ساعت اکسایش، ترکیب شیشه‌ای SiO<sub>2</sub> تشکیل شده و نفوذپذیری کمی در برابر اکسیژن از خود نشان می‌دهد، به همین دلیل مقاومت به اکسایش پوشش افزایش می‌یابد. با توجه به واکنش‌های بالا، گازهای CO و MoO<sub>3</sub> تشکیل شده از پوشش خارج می‌گردند و باعث ایجاد حفراتی بر روی سطح و هم‌چنین عدم ایجاد لایه شیشه‌ای SiO<sub>2</sub> یکنواخت روی سطح پوشش می‌شوند. همچنین به دلیل گرانیوی بالای لایه‌ی شیشه‌ای SiO<sub>2</sub> به وجود آمده بر روی سطح پوشش در دمای ۱۰۰۰°C، درزگیری ترک‌ها و حفرات به خوبی انجام نگرفته و باعث نفوذ اکسیژن به داخل زیرلایه و اکسایش آن می‌شود.

## نتیجه گیری

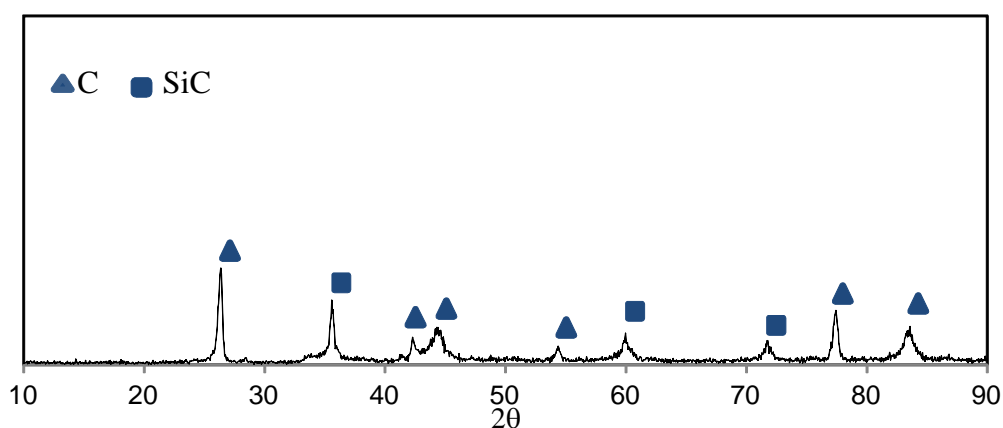
- ۱) عملیات حرارتی پودرهای آسیاب شده در دمای  $1200^{\circ}\text{C}$  به مدت ۲ ساعت، باعث ایجاد ترکیب  $\text{MoSi}_2(\alpha)$  و مقدار کمی از فاز  $\text{Mo}_5\text{Si}_3$  شده است.
- ۲) اعمال پوشش دولایه  $\text{SiC}/\text{MoSi}_2$  باعث بهبود مقاومت به اکسایش گرافیت خام و همچنین گرافیت پوشش داده شده با  $\text{SiC}$  در دماهای بالا می شود.
- ۳) گرانونوی بالای لایه ی شیشه ای  $\text{SiO}_2$  به وجود آمده بر روی سطح پوشش در دمای  $1000^{\circ}\text{C}$ ، درزگیری ترک ها و حفرات به خوبی انجام نگرفته و باعث نفوذ اکسیژن به داخل زیرلایه و اکسایش آن می شود.

## مراجع

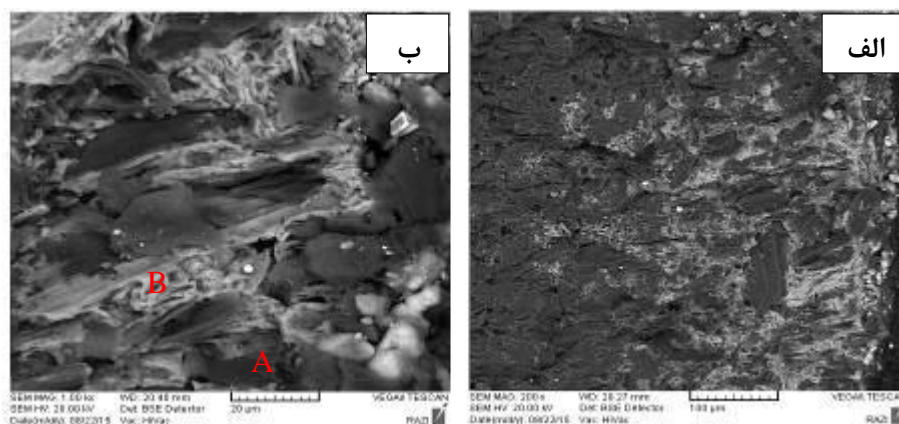
1. Askeland, "the Science and Engineering of Materials, second edition", Chapman&HallLondon. Glasgow. New York. Tokyo. Melbourne, Madras, 1990.
۲. ا. ابراهیمی، ح. عبدالله پور، م. کلاته، "بررسی خواص کامپوزیت های کربن - کربن و کاربرد آن ها در صنایع"، مجله مهندسی مکانیک، شماره ۸۰، سال بیستم، ۱۳۹۰.
3. Q.Gang Fu,  $\text{B}_2\text{O}_3$  modified  $\text{SiC}-\text{MoSi}_2$  oxidation resistant coating for carbon/ carbon composites by a two-step pack cementation, Corrosion Science 51, (2009) , 2450-2454.
۴. س. ه. هاشمی، اعمال و بررسی پوشش های مقاوم به اکسایش بر سطح قطعات کربنی، پایان نامه مقطع کارشناسی ارشد رشته مهندسی مواد مرکب، دانشگاه صنعتی مالک اشتر، ۱۳۸۷.
5. D.W.Mckee, "Borate treatment of carbon fibers and carbon/carbon composites for improved oxidation resistance", Pergamum journals, Carbon 24 (1986) 737-741.
6. Q. Zhu, X. Qiu and C. Ma, "Oxidation resistant  $\text{SiC}$  coating for graphite materials Carbon" , Vol 37, Issue 9, 1999, Pages 1475-1484.
۷. م. عرفان منش، سنتز و ارزیابی خواص پوشش های پاشش حرارتی  $\text{MoSi}_2$ ، پایان نامه دوره کارشناسی ارشد مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی مالک اشتر، ۱۳۹۰.
8. K. Bundschuh, Selection of materials for use at temperatures above  $1500^{\circ}\text{C}$  in oxidizing atmospheres, journal of the European Ceramic Society, 18 (1998) 2389-2391.
۹. م. عرفان منش، سنتز و ارزیابی خواص پوشش های پاشش حرارتی  $\text{MoSi}_2$ ، پایان نامه دوره کارشناسی ارشد مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی مالک اشتر، ۱۳۹۰.
10. ASTM E 1131-03, Standard test method for compositional analysis by thermogravimetry, ASTM International (2003).

جدول ۱: پارامترهای استفاده شده برای فرایند پاشش پلاسمایی اتمسفری [۹].

پارامترهای پاشش	مقدار
توان (kW)	۳۶
آمپراژ (A)	۷۵۰
ولتاژ (V)	۴۸
گاز آرگون (lit/min)	۳۰
گاز نیتروژن (lit/min)	۵
گاز آرگون حامل (lit/min)	۳
فاصله پاشش (mm)	۱۰۰
نرخ تغذیه پودر (gr/min)	۱۲ تا ۱۰

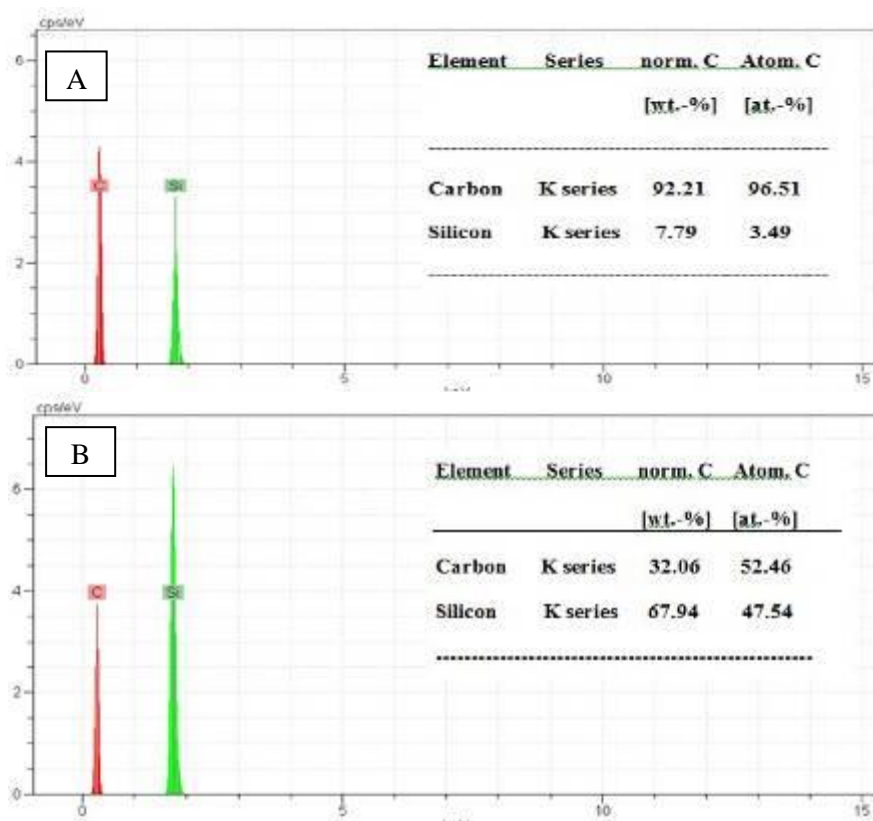


شکل ۱: الگوی پراش پرتو ایکس پوشش SiC اعمال شده بر روی زیرلایه گرافیتی

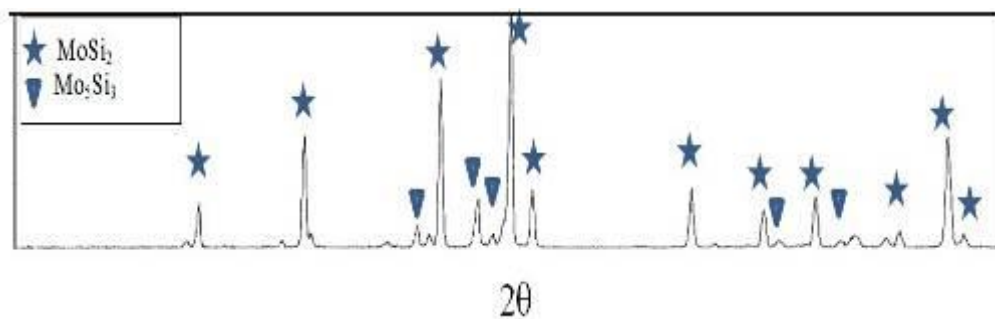


شکل ۲: تصاویر میکروسکوپی الکترون برگشتی از سطح مقطع پوشش SiC در بزرگنمایی الف) ۲۰۰ برابر و ب) ۱۰۰۰ برابر

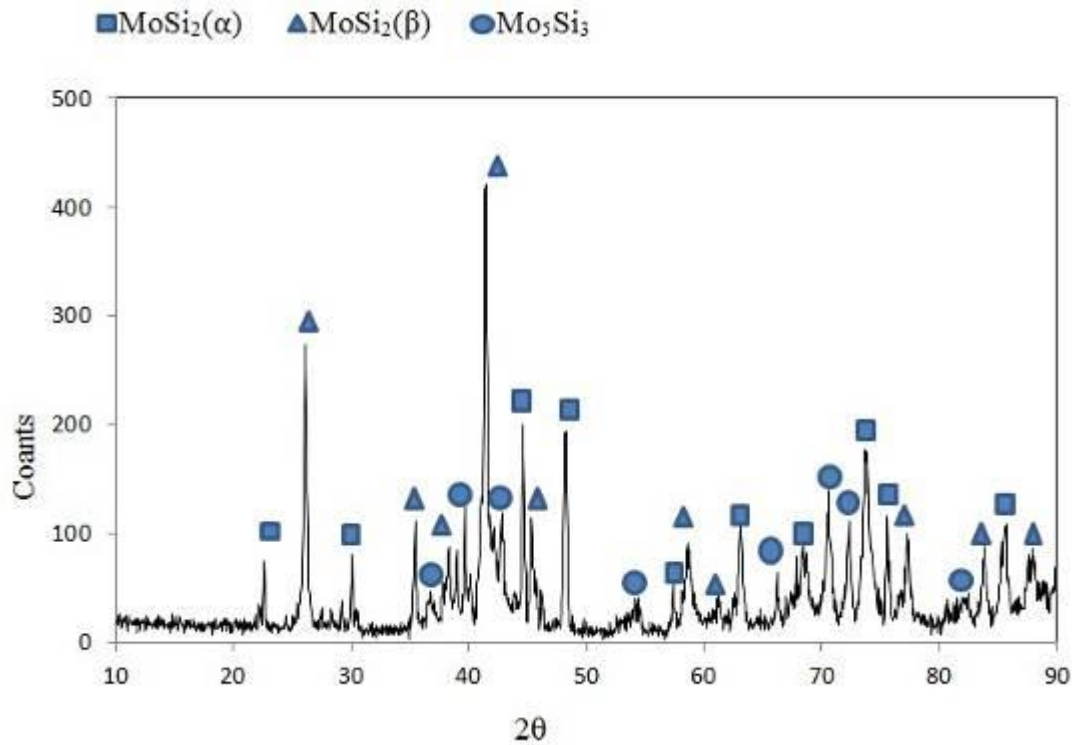
شانزدهمین سمینار ملی مهندسی سطح



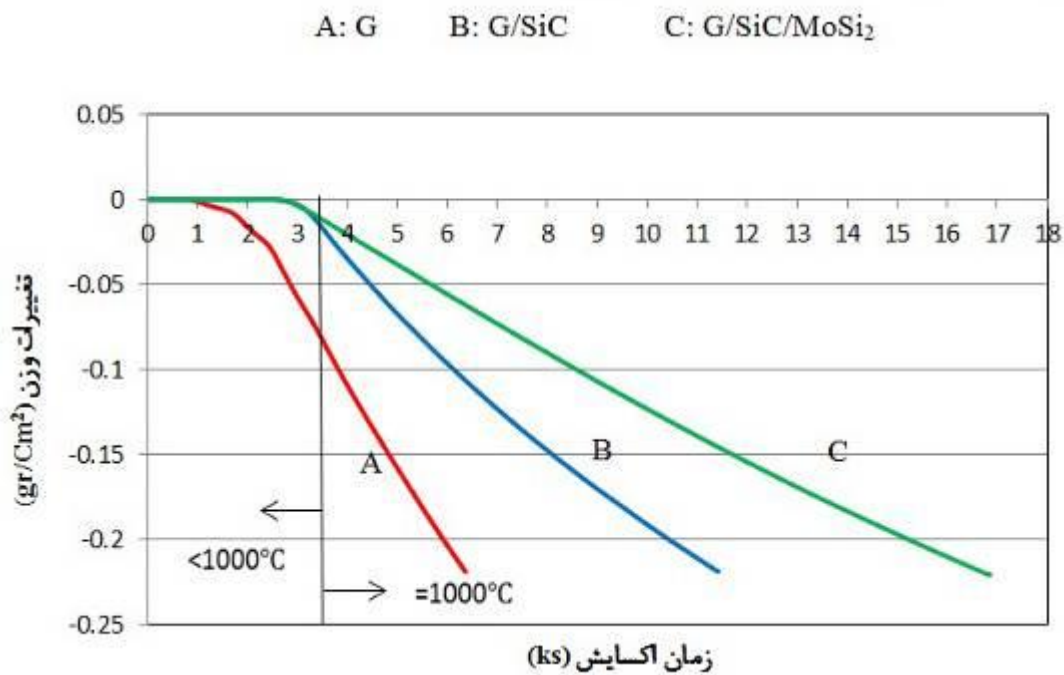
شکل ۳: آنالیز طیف سنج تفکیک انرژی اشعه ایکس قسمت A و قسمت B مشخص شده در شکل ۲



شکل ۴: الگوی پراش پرتو ایکس گرفته شده از پودر اولیه  $MoSi_2$  تولیدی

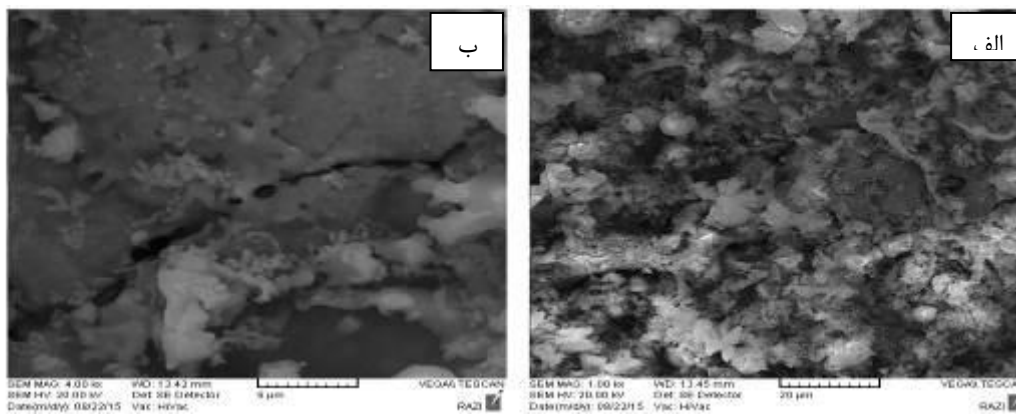


شکل ۵: الگوی پراش پرتو ایکس سطح پوشش MoSi<sub>2</sub> پاشش حرارتی شده

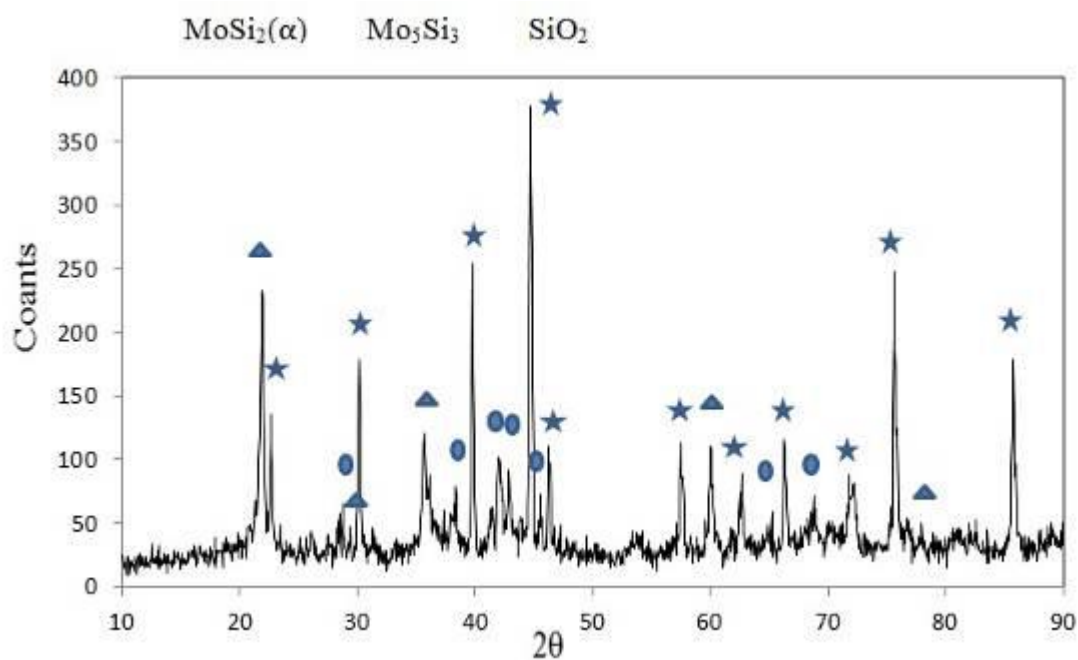


شکل ۶: نمودارهای اکسایش پیوسته در دمای ۱۰۰۰°C برای G: زیرلایه گرافیتی بدون پوشش، G-SiC: زیرلایه گرافیتی پوشش داده شده با SiC و G-SiC/MoSi<sub>2</sub>: زیرلایه گرافیتی پوشش داده شده با SiC/MoSi<sub>2</sub>





شکل ۷: تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی از سطح پوشش  $\text{SiC/MoSi}_2$  بعد از حدود ۵ ساعت اکسایش در بزرگنمایی‌های الف) ۱۰۰۰ و ب) ۴۰۰۰ برابر



شکل ۸: الگوی پراش پرتو ایکس سطح پوشش  $\text{SiC/MoSi}_2$  بعد از حدود ۵ ساعت اکسایش