



## اعمال پوشش های سرامیکی بر روی کامپوزیت های کربن-کربن

محبوبه مسلمی<sup>۱</sup>، علی صداقت اهنگری<sup>۲</sup>، نسرين ابراهیمی<sup>۳</sup>

<sup>۱</sup>. پژوهشگاه مواد و انرژی (دانشجو کارشناسی ارشد)

<sup>۲</sup>. پژوهشگاه مواد و انرژی (عضو هیئت علمی)

<sup>۳</sup>. پژوهشگاه مواد و انرژی (دانشجو کارشناسی ارشد)

### چکیده

کامپوزیت کربن-کربن ویژگی های منحصر به فردی دارد و در زمینه های مختلفی مانند هوا فضا، ساخت دماغه، بال و سیستم ترمز هواپیما استفاده می شود. برای رفع مقاومت کم کامپوزیت کربن-کربن در مقابل اکسیداسیون به اعمال پوشش های سرامیکی روی آورده شده است. در این مقاله با مروری بر پژوهش های انجام شده در سال های گذشته روش رسوب دهی فاز بخار و سمانتاسیون فشرده بررسی شده است. میزان تغییرات مقاومت به اکسیداسیون و همچنین دیگر تغییرات رخ داده در اثر اعمال پوشش ها از قبیل تغییرات در خواص مکانیکی بیان می شود.

**واژه های کلیدی:** کامپوزیت کربن-کربن، رسوب دهی فاز بخار، سمانتاسیون فشرده، مقاومت به اکسیداسیون

<sup>۱</sup> M.moslemi@merc.ac.ir

## مقدمه

- ۱-۱- کامپوزیت های کربن-کربن ویژگی های منحصر به فردی دارد مانند:
  - (۱) دانسیته در محدوده  $2-1/6 \text{ gr/cm}^3$  (پایین تر از دانسیته فلزات و سرامیک ها)
  - (۲) وزن کم
  - (۳) استحکام در دمای بالا ( $3000^\circ\text{C}$ )
  - (۴) ضریب انبساط حرارتی کم
  - (۵) هدایت حرارتی بالاتر از مس و نقره
  - (۶) مقاومت در برابر شوک های حرارتی
  - (۷) فرسایش کم در محیط های با فشار سایشی بالا [۲].

## ۲-۱- کاربردها

از جمله کاربردهای مهم کامپوزیت های کربن-کربن در صنایع هوافضا، ساخت دماغه، بال و سیستم ترمز هواپیما است. از جمله کاربردهای تجاری آن می توان به ساخت کانال های گرمایی، ساخت تجهیزات راکتورهای هسته ای، اتصالات الکتریکی، آب بندهای گرم، سپرهای حرارتی و کاربرد های بیولوژیکی اشاره کرد [۲-۶].

## ۳-۱- نقطه ضعف کامپوزیت کربن-کربن

نقطه ضعف این کامپوزیت ها مقاومت کم به اکسیداسیون است. کامپوزیت های کربن-کربن در حدود دمایی  $500^\circ\text{C}$  اکسید می شوند [۱].

## ۴-۱- روش های بهبود مقاومت به اکسیداسیون

- (۱) افزودن برخی از ممانعت کننده ها نظیر (P,Si,B) به ترکیب قطعه کربنی
- (۲) استفاده از پوشش های سرامیکی مقاوم در برابر اکسیداسیون بر سطح قطعه کربنی [۶].

## ۲- اعمال پوشش سرامیکی

کاربرد سیلیسیم<sup>۱</sup> به دلیل خواص مکانیکی خوب، دانسیته کم، سازگاری فیزیکی و شیمیایی خوب با کربن و مقاومت به اکسیداسیون یکی از بهترین پوشش ها است [۷].

## ۳- روش های اعمال پوشش

روش های متعددی نظیر رسوب دهی شیمیایی فاز بخار<sup>۲</sup> و سمانتاسیون فشرده<sup>۳</sup> جهت اعمال پوشش های SiC بر روی سطح قطعات کربنی استفاده می شود که هر کدام ویژگی خاص خود را دارند. به طور مثال در روش رسوب دهی شیمیایی فاز بخار پوشش حاصل شده کیفیت و خلوص خوبی دارد ولی تجهیزات گران قیمتی هم احتیاج دارد. این روش ها نه تنها برای پوشش SiC بلکه برای پوشش های دیگر به صورت تک لایه / چند لایه استفاده می شود [۶].

---

<sup>1</sup>.SiC

<sup>2</sup>.Chemical vapore deposition-CVD

<sup>3</sup>.Pack cementation

### ۳-۱- روش رسوب دهی شیمیایی فاز بخار

در فرآیند رسوب دهی شیمیایی فاز بخار یک لایه از ماده در معرض یک یا چند ماده تبخیر شده قرار می گیرد و طی آن مواد اولیه با لایه مذکور واکنش داده و تجزیه شده، در نهایت محصول رسوبی مورد نظر را به وجود می آورند، البته محصولات جانبی نیز تشکیل شده که به وسیله ی گاز خارج می شوند. از لایه های جامد نازکی که به وسیله این روش اعمال می شوند می توان به لایه های نازک هادی فلزی (Cu, Al)، سیلیساید ها ( $TiSi_2, MoSi_2$ )، لایه های هادی شفاف ( $In_2O_3$ )، ابر رساناها ( $Tl-Ba-Ca-Cu-O$ )، لایه های نیمه هادی ( $Si, GaInP$ )، لایه های اپتوالکترونیک ( $GaAs, InP$ ) اشاره کرد [۵].

### ۳-۲- روش سمانتاسیون فشرده

روش سمانتاسیون فشرده یک تکنیک جهت تثبیت رسوب شیمیایی فاز بخار است که به طور گسترده ای برای اعمال پوشش محافظ نفوذی در دمای بالا برای آلیاژهای دیرگداز مورد استفاده در توربین گازی کاربرد دارد. فرآیند های سمانتاسیون فشرده شامل آلومینایزینگ، کرومایزینگ و سیلیکونایزینگ می باشد [۸]. به طور مثال فولاد ۳۱۶L آلومینایز شده به روش سمانتاسیون فشرده در دمای بالا مقاومت به اکسایش بالایی دارد [۹].

### ۴- اعمال پوشش SiC روی کامپوزیت کربن-کربن به روش رسوب شیمیایی فاز بخار

محل قرارگیری نمونه در راکتور بر روی ویژگی های میکروساختاری و مکانیکی پوشش SiC تاثیر دارد. همان طور که در شکل ۱ دیده می شود با بررسی نمونه کربن-کربن قرار گرفته در سه مکان ۳۴۰، ۳۸۰، ۴۲۰ میلی متر از ورودی راکتور در دمای  $1200^{\circ}C$  و فشار  $50 \pm 5 Pa$  مشخص می گردد، سرعت لایه نشانی به صورت خطی با دور شدن محل قرار گیری نمونه از ورودی راکتور کاهش پیدا می کند [۱].

### ۴-۱- ویژگی های میکروساختاری پوشش

همانطور که در شکل ۲ دیده می شود، پوشش SiC در سه موقعیت متفاوت، مورفولوژی متفاوتی پیدا کرده است. در موقعیت ۳۴۰ میلی متر (شکل ۲ (a)) ریز ساختاری با شکل های کوچک و گوناگون مشاهده می شود که به خوبی توسعه یافته اند. مطابق شکل ۲ (b)، این ریز ساختار با تغییر موقعیت از ۳۴۰ میلی متر به ۳۸۰ میلی متر تغییر می کند و به صورت دانه های عدسی شکل در می آید که در یکدیگر جمع شده اند. در موقعیت ۴۲۰ میلی متر (شکل ۲ (c)) دوباره دانه هایی با شکل های گوناگون دیده می شود که در مقایسه با شکل ۲ (a) درشت تر است دلیل اینکه چرا سطح پوشش در ۳۸۰ میلی متر به این صورت دیده می شود در XRD مشخص می گردد. همانطور که در شکل ۳ دیده می شود در موقعیت ۳۴۰ و ۴۲۰ میلی متر جهت رشد ترجیحی (۱۱۱) است

ولی در ۳۸۰ میلی متر یک جهت رشد مشخصی دیده نمی شود و در جهت های تصادفی رشد می کند. بنابراین جهت رشد ترجیحی پوشش SiC به محل قرار گیری نمونه در راکتور وابسته است [۱].

#### ۴-۲- ویژگی های مکانیکی

سختی بدست آمده در سطح بالایی پوشش بیشتر از سطح مقطع است و مدول یانگ در سطح بالایی و سطح مقطع برابر است. بیشترین سختی و مدول یانگ در موقعیت ۳۴۰ میلی متر بدست می آید. در نهایت می توان گفت تنها با تغییر جایگاه زیر لایه در محفظه دستگاه رسوب دهی شیمیایی فاز بخار می توان به ویژگی های مکانیکی بهتری دست پیدا کرد [۱].

#### ۵- اعمال پوشش SiC بر روی کامپوزیت کربن-کربن به روش سمانتاسیون فشرده

پوشش SiC به روش سمانتاسیون فشرده بر روی نمونه اعمال می شود. برای بستن ترک های ایجاد شده روی پوشش، نمونه در تترا اتیل ارتوسیلیکات<sup>۱</sup> در فشار و خلاء غوطه ور شده، سپس تحت عملیات حرارتی قرار می گیرد. با قرار دادن نمونه با پوشش فوق در کوره مقاومت الکتریکی در دمای ۱۰۰۰ °C تحت اتمسفر اکسیدی کاهش وزن حدودا ۷-۱۰٪ محاسبه شده است در صورتی که نمونه مشابه بدون پوشش حدودا متلاشی شده است [۷].

#### ۶- اعمال پوشش Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> modified ZrB<sub>2</sub>-SiC-Si به روش دو مرحله ای سمانتاسیون فشرده بر روی کامپوزیت کربن-کربن

در این کار پژوهشی [۴] پوشش به روش سمانتاسیون فشرده در دو مرحله بر روی نمونه اعمال شده است. پوشش Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> modified ZrB<sub>2</sub>-SiC-Si می تواند به خوبی از کامپوزیت کربن-کربن در مقابل اکسید شدن محافظت کند. میزان کاهش جرم کامپوزیت کربن-کربن پوشش داده شده با ZrB<sub>2</sub>-SiC-Si در دمای ۱۵۰۰ °C در کوره الکتریکی با اتمسفر هوا به مدت ۵۰ ساعت بیشتر از ۳/۳۶ mg/cm<sup>2</sup> است در صورتی که پوشش Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> modified ZrB<sub>2</sub>-SiC-Si به طور موثر از اکسید شدن نمونه در شرایط مشابه به مدت ۱۵۰ ساعت محافظت می کند و میزان کاهش جرم کمتر از ۰/۷۶ mg/cm<sup>2</sup> است.

#### ۷- اعمال پوشش CVD-SiC/MoSi<sub>2</sub>-CrSi<sub>2</sub>-Si/B-modified SiC به روش سمانتاسیون فشرده و رسوب دهی شیمیایی فاز بخار

پوشش B-modified SiC به روش سمانتاسیون فشرده بر روی کامپوزیت کربن-کربن اعمال می شود که پوششی چگال، همراه با مقداری میکرو ترک است. دو لایه پوشش MoSi<sub>2</sub>-CrSi<sub>2</sub>-Si/B-modified SiC در

<sup>1</sup>. Tetraethyl orthosilicate

شانزدهمین سمینار ملی مهندسی سطح

کنار یکدیگر ضریب انبساط حرارتی نهایی بالایی دارند. در نتیجه تعداد و ابعاد ترک در پوشش افزایش پیدا می کند. با اعمال پوشش SiC به روش رسوب دهی شیمیایی فاز بخار تراکم ساختاری تمامی لایه ها افزایش پیدا می کند به علاوه هیچ فاصله ای بین لایه های پوشش دیده نمی شود [۳].

#### ۷-۱ اعمال پوشش CVD-SiC/MoSi<sub>2</sub>-CrSi<sub>2</sub>-Si/B-modified SiC به دو روش سماتاسیون فشرده و رسوب دهی شیمیایی فاز بخار

پوشش B-modified SiC به روش سماتاسیون فشرده بر روی کامپوزیت کربن-کربن اعمال می شود که پوششی چگال همراه با مقداری میکرو ترک است. دو لایه پوشش MoSi<sub>2</sub>-CrSi<sub>2</sub>-Si/B-modified SiC در کنار یکدیگر ضریب انبساط حرارتی نهایی بالایی دارند. در نتیجه تعداد و ابعاد ترک در پوشش افزایش پیدا می کند. با اعمال پوشش SiC به روش رسوب دهی شیمیایی فاز بخار تراکم ساختاری تمامی لایه ها افزایش پیدا می کند به علاوه هیچ فاصله ای بین لایه های پوشش دیده نمی شود [۳].

#### ۷-۱- مقاومت به اکسیداسیون

کاهش جرم نمونه پوشش داده شده در دمای ۹۰۰°C در کوره الکتریکی با اتمسفر هوا به مدت ۳۰ ساعت ۳٪ بوده است، همچنین میزان کاهش جرم این پوشش در دمای ۱۶۰۰°C به مدت ۲۰۰ ساعت ۰/۰۱٪ بوده است. در مراحل اول اکسیداسیون نمونه پوشش داده شده بیشترین جرم را دارد زیرا علاوه بر جرم خود کامپوزیت جرم شیشه نیز اضافه شده است. با ادامه ی اکسیداسیون در نهایت جرم نمونه ی پوشش داده شده به دلیل خروج ترکیباتی مانند CO<sub>2</sub>, MoO<sub>3</sub> و Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> کاهش می یابد. میکرو ترک ها روی لایه ی شیشه ای تشکیل می شوند که دلیل تشکیل این میکرو ترک ها سریع سرد شدن، اختلاف ضریب انبساط حرارتی لایه ی شیشه و کامپوزیت است. بعد از اکسیداسیون در دمای ۱۶۰۰°C پوشش چند لایه مذکور همچنان حالت متراکم خود را حفظ می کند ولی به دلیل شوک های حرارتی، عدم انطباق ضریب انبساط حرارتی بین پوشش و کامپوزیت کربن-کربن ترک هایی به وجود می آید که این ترک ها در دمای بالا با فاز شیشه ای SiO<sub>2</sub> و در دماهای میانی با فاز B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> پر می شوند و در نهایت با جلوگیری از نفوذ اکسیژن به داخل پوشش، مانع از اکسیداسیون کامپوزیت کربن-کربن می شود [۳].

#### ۷-۲ مقاومت به شوک حرارتی

در شکل ۴ نشان داده می شود که پوشش چند لایه CVD-SiC/MoSi<sub>2</sub>-CrSi<sub>2</sub>-Si/B-modified SiC مقاومت به شوک حرارتی بهتری نسبت به پوشش MoSi<sub>2</sub>-CrSi<sub>2</sub>-Si/SiC دارد به طوری که کاهش جرم نمونه پوشش داده شده به روش فوق پس از طی کردن ۳۰ سیکل در بازه دمایی ۱۶۰۰°C و دمای اتاق برابر با ۰/۹۵٪ است [۳].

## ۸- نتایج و بحث

با اعمال پوشش سرامیکی می توان کامپوزیت کربن-کربن را در مقابل اکسید شدن به مقدار زیادی محافظت کرد. با اعمال پوشش SiC به روش سمانتاسیون فشرده بر روی نمونه، نمونه در دمای  $1000^{\circ}\text{C}$  و در اتمسفر اکسیدی دارای کاهش جرم حدودی  $7-10\%$  می باشد و با اعمال پوشش  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  modified  $\text{ZrB}_2\text{-SiC-Si}$  بر روی نمونه در دمای  $1500^{\circ}\text{C}$  در کوره الکتریکی با اتمسفر هوا به مدت ۱۵۰ ساعت کاهش جرم کمتر از  $0.76\text{ mg/cm}^2$  می شود. اعمال پوشش به روش رسوب دهی شیمیایی فاز بخار نیز امکان پذیر است که در این روش محل قرار گیری نمونه در راکتور بر ویژگی های مکانیکی نمونه و مورفولوژی سطح تاثیر می گذارد. با کمک گرفتن از هر دو روش سمانتاسیون فشرده و رسوب دهی شیمیایی فاز بخار می توان پوشش CVD-  $\text{SiC/MoSi}_2\text{-CrSi}_2\text{-Si/B-modified SiC}$  را روی نمونه اعمال کرد که کاهش جرم آن در دمای  $900^{\circ}\text{C}$  در کوره الکتریکی با اتمسفر هوا به مدت ۳۰ ساعت  $3\%$  و در دمای  $1600^{\circ}\text{C}$  به مدت ۲۰۰ ساعت  $0.1\%$  می باشد که در نتیجه مقاومت به اکسیداسیون افزایش می یابد و کاهش جرم نمونه با این پوشش پس از طی ۳۰ دوره دمایی در بازه دمایی  $1600^{\circ}\text{C}$  و دمای اتاق برابر با  $0.95\%$  است که نشان دهنده ی بهبود مقاومت به شوک حرارتی است.

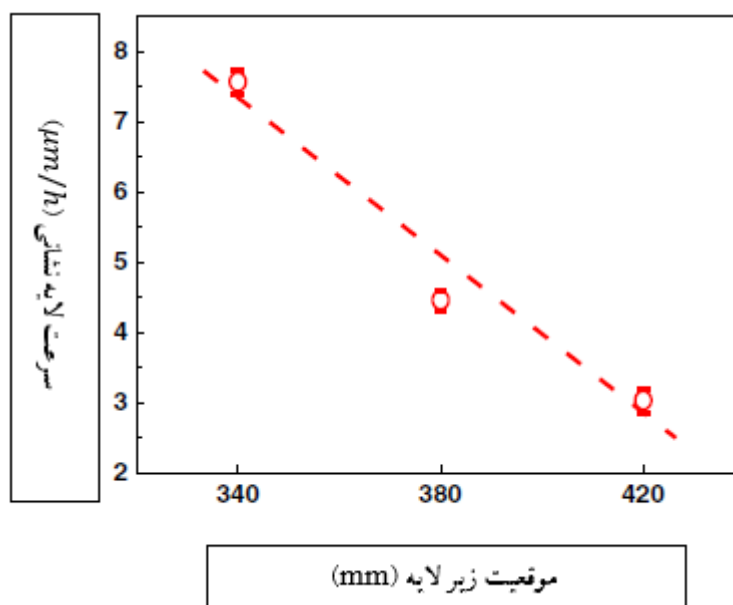
## مراجع

1. Ying Long, Athar Javed, Ian Shapiro, et al. , "The effect of substrate position on the microstructure and mechanical properties of SiC coatings on carbon/carbon composites" , Surface & Coatings Technology 206 (2011) 568–574.
۲. ابوالفضل ابراهیمی، "بررسی خواص کامپوزیت های کربن - کربن و کاربرد آنها در صنایع"، نشریه مهندسی مکانیک، شماره ۸۰، سال بیستم ۱۳۹۰.
3. Tao Feng, Hejun Li, Xiaohong Shi, et al. , " Multi-layer CVD-SiC/MoSi<sub>2</sub>-CrSi<sub>2</sub>-Si/B-modified SiC oxidation protective coating for carbon/carbon composites" , Vacuum 96 (2013) 52e58.
4. Tao Feng, He-JunLi, Man-HongHu, et al. , "Oxidation and ablation resistance of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> modified ZrB<sub>2</sub>-SiC-Si coating for carbon/carbon composites", Ceramics International 42(2016)270–278.
۵. محمود قرآن نویس، مجید مجتهد زاده، مجید عشق آبادی، علی شکوهی، پروین علیزاده، سعید نصیری "طراحی و ساخت دستگاه پوشش دهی شیمیایی در حالت بخار با فیلامان گرم و کاربرد آن در رشد نانوساختارها"، مجله علوم پایه دانشگاه آزاد اسلامی، سال ۱۸، شماره ۶۷، بهار ۱۳۸۷.

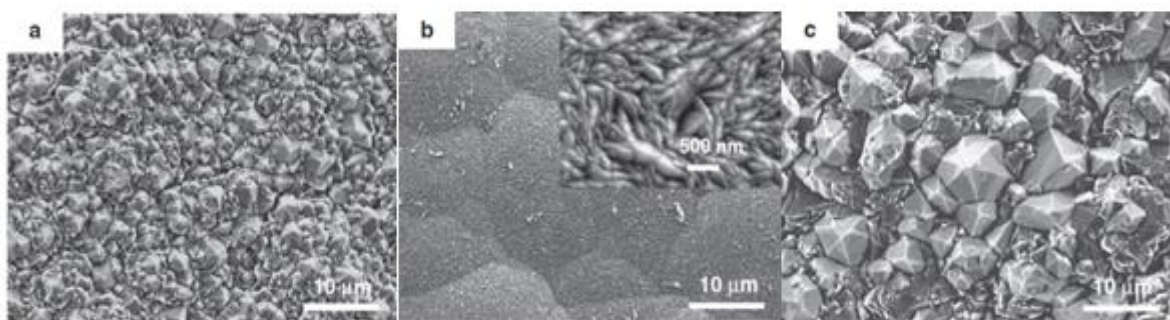
۶. سید علی خلیفه سلطانی، احسان طاهری نساچ، فرهاد گلستانی فرد، ناصر احسانی قمیش لو، "ایجاد و بررسی پوشش سرامیکی SiC بر سطح قطعات گرافیتی به منظور افزایش مقاومت به اکسیداسیون در دماهای بالا"، هفتمین کنگره سرامیک ایران، شیراز، ۸ و ۹ اردیبهشت ۱۳۸۸.

۷. ندا عامری مهاباد، محمد مجتبی جوادی، "ایجاد پوشش محافظ اکسیدی SiC بر روی کامپوزیت های کربن-کربن"، هشتمین کنگره سرامیک ایران، دانشگاه علم و صنعت تهران، ۱۳ و ۱۴ اردیبهشت ۱۳۹۰.

8. R. Mevrel, C. Duret, R. Pichoir, "Pack cementation processes", The Institute of Metals, Volume 2, Issue 3 (01 March 1986), pp. 201-206.

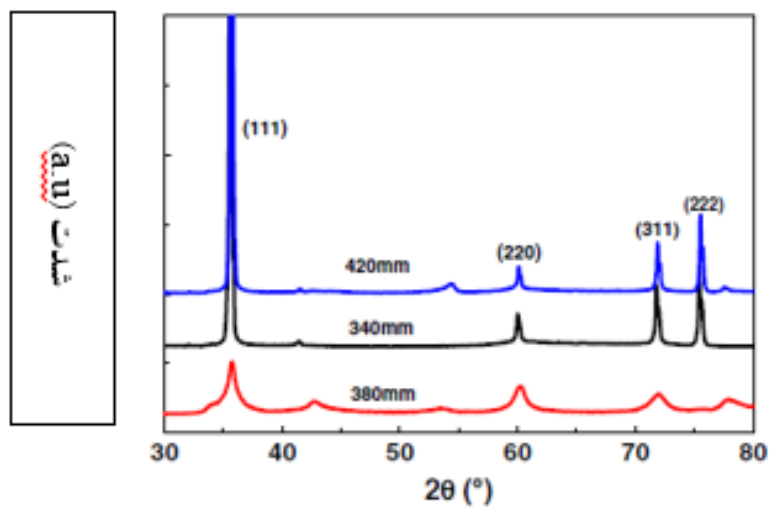


شکل ۱: تاثیر موقعیت زیر لایه در راکتور CVD بر سرعت لایه نشانی [۱]

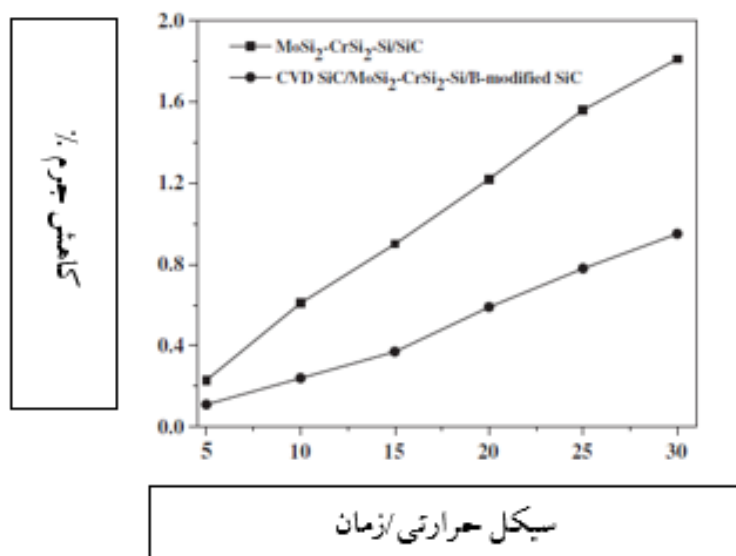


شکل ۲: تصاویر SEM پوشش SiC تولید شده در موقعیت های مختلف زیر لایه

(a) ۳۴۰ میلی متر (b) ۳۸۰ میلی متر (c) ۴۲۰ میلی متر [۱]



شکل ۳: طیف پراش اشعه X پوشش SiC تولید شده در موقعیت های مختلف زیر لایه [۱]



شکل ۴: منحنی شوک حرارتی پوشش چند لایه بین دمای  $1600^\circ C$  و دمای اتاق [۳]