

۱۶ و ۱۷ شهریور ماه ۱۳۹۴ دانشگاه یزد

## بررسی میکروساختاری پوشش کاربید تیتانیم ایجاد شده بر روی فولاد فریتی مورد استفاده در گداخت هسته‌ای به روش پلاسما اسپری

حسن رضائی\*، افشین بابانژاد، محسن اسدی، مهرداد عجب‌شیری، مهرداد تیمورزاده

سازمان انرژی اتمی، پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای، پژوهشکده مواد

### چکیده:

پوشش کاربید تیتانیم (TiC) به دلیل دارا بودن خواص فیزیکی و مکانیکی مناسب بعنوان یکی از پوشش‌های سرامیکی مورد استفاده در گداخت هسته‌ای مطرح می‌باشد. در این تحقیق پوششی از پودر کاربید تیتانیم با خلوص بالا با اندازه متوسط دانه  $20-25\mu m$  با ضخامت  $200-300$  میکرون بر روی زیرلایه‌ای از جنس فولاد فریتی AISI430 به روش پلاسما اسپری در هوا (APS) در فواصل مختلف ایجاد گردید و بررسی‌های میکروساختاری بر روی پوشش‌های ایجاد شده مورد مطالعه قرار گرفت. نتایج بدست آمده نشان داد که میکروساختار ایجاد شده شدیداً به فاصله پوشش‌دهی وابسته بوده و بنابراین بایستی فاصله پوشش‌دهی بهینه جهت ایجاد پوشش با خواص مطلوب برای کاربردهای هسته‌ای در نظر گرفته شود.

**کلمات کلیدی:** پوشش کاربید تیتانیم، پلاسما اسپری، فولاد فریتی، میکروساختار پوشش

### ۱- مقدمه

کاربید تیتانیم دارای خواص مکانیکی و فیزیکی مناسبی از جمله استحکام دما بالای مناسب، نقطه ذوب بالا، پایداری شیمیایی بالا، پایداری خواص تحت تأثیر تشعشعات اتمی، مقاومت سایشی مناسب در دماهای بالا، سطح اصطکاکی پایین و غیره می‌باشد. همچنین می‌تواند بعنوان یک پوشش مقاوم در مقابل شوک‌های حرارتی مطرح باشد، البته برای این منظور بایستی ضخامت پوشش ایجاد شده در محدوده  $300$  تا  $400$  میکرون باشد [۱ و ۲]. با توجه به اینکه منحرف‌کننده‌ها و کندکننده‌های مورد استفاده در تجهیزات گداخت بایستی هم دارای مقاومت حرارتی بالایی باشند و همچنین ستون پلاسما را از آلودگی ایجاد شده در اثر سایش محافظت کنند، در مطالعات صورت گرفته در زمینه پوشش‌های TiC ایجاد چنین پوشش‌هایی با ضخامت  $200$  میکرون و بیشتر جهت پوشش کندکننده‌ها در راکتورهای توکامک مورد بررسی قرار گرفته است [۲-۴]. در گداخت هسته‌ای دیواره اولیه ممکن است تحت تأثیر پدیده‌هایی مانند فروپاشی و تجزیه پلاسما قرار گرفته و مشکلاتی را ایجاد نماید. این دیواره می‌تواند از جنس فولادهای زنگ‌نزن باشد که تحت شرایط ذکر شده امکان عیوبی مانند ترک، ذوب سطحی و فرسایش وجود دارد، بنابراین می‌توان از پوشش‌های سرامیکی از جمله TiC برای محافظت

۱۶ و ۱۷ شهریور ۱۳۹۴ دانشگاه یزد

دیواره اولیه استفاده نمود. پوشش TiC را می‌توان بر روی زیرلایه‌هایی نظیر فولادهای زنگ‌نزن ۳۱۶، فولادهای زنگ‌نزن فریتی و آلیاژهای پایه نیکل که دارای کاربردهای هسته‌ای متنوعی هستند بکار برد. تنها مشکل عمده در این زمینه عدم چسبندگی مناسب میان لایه سرامیکی و فلز پایه با توجه به عدم تطابق مناسب ضریب انبساط حرارتی پوشش و زیرلایه می‌باشد که این موضوع مقاومت به شوک حرارتی این پوشش‌ها را نیز تحت تأثیر قرار می‌دهد، برای رفع این مشکل بایستی از یکسری پوشش بعنوان لایه واسط جهت بهبود تطابق ضریب انبساط حرارتی استفاده نمود [۵ و ۶]. پوششهای محافظ دیواره باید دارای عدد اتمی متوسط، نقطه ذوب بالای  $1400^{\circ}\text{C}$ ، گرمای بخار زیر  $1 \text{ kg}^{-1} \times 10^3 \text{ kJ}$  و دارای تطابق خوب شیمیایی با فلز پایه در محدوده دمای اتاق تا  $900^{\circ}\text{C}$  باشند. با توجه به این نکات پوشش TiC یک ماده مناسب برای چنین کاربردهایی است [۶-۸]. در ایجاد پوشش سرامیکی کاربرد تیتانیم جهت استفاده در تجهیزات گداخت به روشهای پلاسما اسپری در فشاراتمسفر (APS)، پلاسما اسپری در فشارهای پایین (LPPS) و پلاسما اسپری تحت خلاء (VPS) صورت گرفته است. اما روش پلاسما اسپری در هوا یکی از روشهای مرسوم در تولید چنین پوششهایی بوده و نتایج بدست آمده نشان داده است که ایجاد چنین پوششهایی به روش پلاسما اسپری به دلیل سهولت ایجاد و هزینه نسبتاً پایین آن بهتر از سایر روشهای پوشش دهی می‌باشد [۵-۷].

## ۲- روش تحقیق

در راستای انجام این تحقیق، پوشش کاربرد تیتانیم بر روی زیرلایه‌ای از جنس فولاد فریتی AISI430 ایجاد گردید. با توجه به مشخصات سیستم پلاسما اسپری موجود، زیرلایه‌هایی دایره‌ای شکل به قطر ۲۴ میلیمتر و به ضخامت ۶ میلیمتر برای پوشش دهی آماده شدند. جهت آماده‌سازی سطحی زیرلایه هر دو فرآیند تمیزکاری سطحی و زبرسازی سطحی (Grit Blasting) صورت گیرد. بهمین منظور زیرلایه‌ها از طریق پاشش ماسه‌ای در فشارهای پایین مورد عملیات تمیزکاری سطحی قرار گرفتند و به منظور زبرسازی سطحی از پاشش پودر آلومینا ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) تحت فشار ۵ bar استفاده گردید. در شکل (۱) نمونه‌ای از زیر لایه‌های آماده شده جهت پوشش دهی نشان داده شده است.



شکل (۱): نمایی از زیرلایه آماده شده جهت پوشش دهی کاربرد تیتانیم

۱۶ و ۱۷ شهریور ۱۳۹۴ دانشگاه یزد

برای انطباق ضریب انبساط حرارتی زیر لایه و پوشش بایستی از لایه‌های میانی بعنوان Bond Coat استفاده شود. با توجه به مطالعات صورت گرفته در زمینه پوشش‌دهی کاربید تیتانیم بر روی فولادهای زنگ‌نزن به روش APS برای ایجاد پوشش مذکور از لایه میانی MCrAlY استفاده شد که در آن  $M = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Co/Ni}$  می‌باشد، لایه میانی مورد استفاده شامل ترکیب نیکل بوده و بصورت NiCrAlY می‌باشد. مشخصات لایه میانی مورد استفاده در جدول (۱) ارائه شده است.

جدول (۱): مشخصات لایه میانی مورد استفاده برای پوشش‌دهی

نوع پودر	لایه میانی (NiCrAlY)
اندازه متوسط ذرات	$45-90 \mu\text{m}$
نام تجاری	Metco417
شکل ذره	کروی

پس از پوشش‌دهی لایه میانی نمونه‌هایی با ظاهری سالم و عاری از عیوب سطحی مانند ترک جهت ایجاد پوشش کاربید تیتانیم مورد استفاده قرار گرفتند. مشخصات پودر کاربید تیتانیم مورد استفاده در جدول (۲) ارائه شده است.

جدول (۲): مشخصات پودر کاربید تیتانیم مورد استفاده برای پوشش‌دهی

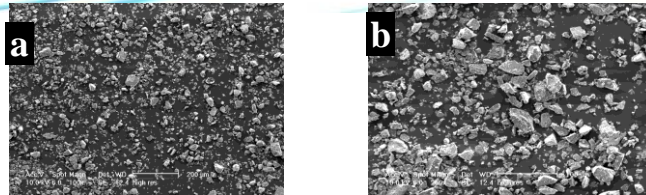
نوع پودر	کاربید تیتانیم
نقطه ذوب	$3170^\circ\text{C}$
خلوص	٪۹۹
اندازه متوسط ذرات	$20-25 \mu\text{m}$
نام تجاری	Paton electric welding Co
شکل ذره	گوشه‌دار

در این تحقیق بررسی‌های ریزساختاری توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) بر روی پوشش‌های که دارای ظاهری سالم و بدون ترک بودند صورت گرفت.

### ۳- نتایج و بحث

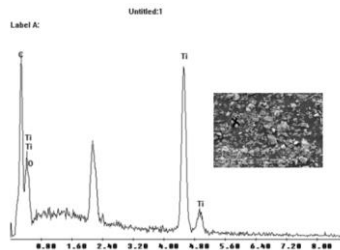
در شکل (۲) تصویر میکروسکوپ الکترونی از پودر کاربید تیتانیم مورد استفاده جهت پوشش‌دهی در دو بزرگنمایی متفاوت نشان داده شده است.

۱۶ و ۱۷ شهریور ۱۳۹۴ دانشگاه یزد



شکل (۲): تصویر SEM مربوط به پودر کاربید تیتانیوم در بزرگنماییهای مختلف (a) بزرگنمایی ۱۰۰x (b) بزرگنمایی ۲۵۰x

پودر پلاسما اسپری بایستی دارای سیالیت مناسبی باشد تا برای اسپری شدن مناسب باشد. بنابراین لازم می‌باشد که از نظر ساختاری نیز مورد بررسی قرار گیرد. پودر بایستی دارای شکلی به حالت چندگوشه‌ای و یا ستاره مانند باشد بنابراین همانطوریکه از شکل‌های بالا قابل مشاهده می‌باشد پودر کاربید تیتانیومی مورد استفاده بیشتر به شکل چند ضلعی (گوشه‌دار) می‌باشد و مناسب برای پلاسما اسپری هستند. به منظور تشخیص وجود اکسیداسیون در پودر از پودر آنالیز EDAX گرفته شد که نتایج آن در شکل (۳) نشان داده شده است.

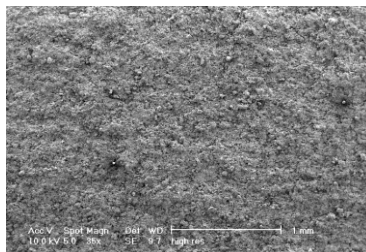


Element	Wt%	At%
C	13.78	37.89
O	1.96	4.03
Ti	84.16	58.08
Total	100	100

شکل (۳): آنالیز EDAX از دانه‌های پودر کاربید تیتانیوم

همانطوریکه در شکل (۳) قابل مشاهده می‌باشد و با توجه به درصد وزنی اکسیژن می‌توان نتیجه گرفت که در پودر مورد استفاده احتمال اینکه اکسیداسیون کمی رخ داده باشد وجود دارد چون با توجه به نتایج آنالیز EDAX در برخی از نقاط مقداری اکسیژن وجود دارد بنابراین وجود اکسیژن در پودر را نیز بایستی مورد توجه قرار داد. با توجه به مطالعات صورت گرفته در زمینه فاصله پلاسما اسپری چندین فاصله بعنوان فواصل اسپری انتخاب شدند (۹۰-۱۱۰-۱۵۰-۱۸۰-۲۵۰ میلیمتر). پوشش ایجاد شده بر روی نمونه‌های با فاصله ۹۰-۱۱۰ و ۱۵۰ میلیمتر از نظر ظاهری سالم نبوده و دارای عیوبی مانند ترکهای سطحی بودند که باعث شد تنها نمونه‌هایی که با فاصله ۱۸۰ و ۲۵۰ میلیمتر پوشش دهی شده بودند بخاطر داشتن ظاهری سالم و عاری از عیوب جهت انجام بررسیهای ریزساختاری مورد استفاده قرار گیرند. در شکل (۴) تصویر SEM از این پوششها قابل مشاهده می‌باشد.

۱۶۰۵ شماره ۱۳۹۴ و ۱۳۹۵ شماره ۱



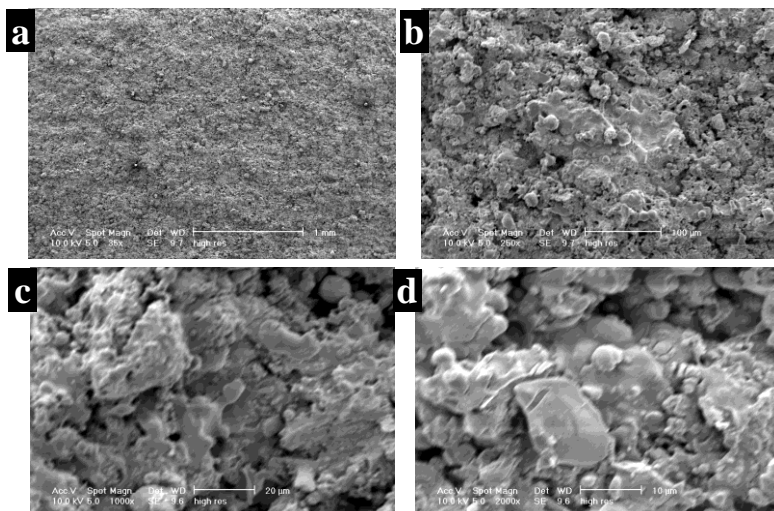
شکل (۴): تصویر SEM از پوشش کاربید تیتانیم ایجاد شده بر روی زیرلایه فولاد AISI 430

همانطوریکه از شکل (۴) قابل مشاهده می‌باشد یک پوشش یکنواخت و بدون وجود ترکهای سطحی و حالت پوسته‌ای شدن سطحی بر روی زیرلایه مورد نظر ایجاد شده است. در جدول (۳) شرایط نمونه‌هایی که برای بررسیهای ریزساختاری انتخاب شده‌اند نشان داده شده است.

جدول (۳): شرایط نمونه‌هایی که مورد بررسی ریزساختاری قرار گرفتند

نمونه	فاصله پوشش‌دهی (mm)	ضخامت پوشش ( $\mu\text{m}$ )
۱	۱۸۰	۲۸۰
۲	۲۵۰	۲۸۰

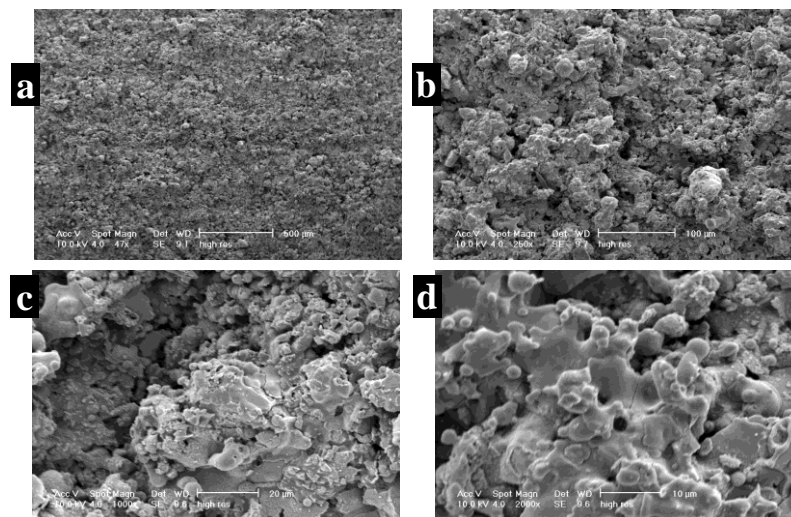
در شکل (۵) تصاویر میکروسکوپ الکترونی مربوط به پوشش کاربید تیتانیم ایجاد شده با فاصله اسپری ۱۸۰ mm در بزرگنماییهای مختلف نشان داده شده است.



شکل (۵): تصویر SEM پوشش از فاصله ۱۸۰ mm (a) بزرگنمایی ۱۸۰x (b) بزرگنمایی ۲۵۰x (c) بزرگنمایی ۱۰۰۰x (d) بزرگنمایی ۲۰۰۰x

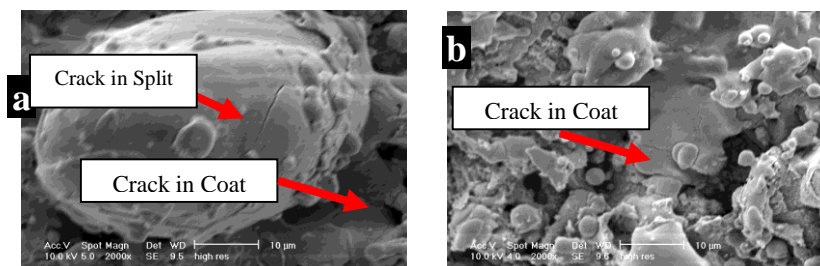
۱۶ و ۱۷ اسفندماه ۱۳۹۴ دانشگاه یزد

همانطوریکه از شکل (۵) قابل مشاهده می‌باشد در بزرگنماییهای پایین یک پوشش یکنواخت ایجاد شده است ولی در بزرگنماییهای بالا از این یکنواختی کاسته شده و وجود نقاط سفید رنگ نیز در پوشش قابل رؤیت می‌باشد. آنچه در این تصاویر حائز اهمیت است عدم وجود ترک در پوشش می‌باشد. این موضوع را می‌توان اینگونه مورد بررسی قرار داد که وجود لایه‌های اکسیدی و تنشهای باقیمانده در حین پوشش دهی در این فاصله پوشش دهی به میزانی نمی‌باشد که باعث ایجاد ترک در پوشش گردد. در شکل (۶) تصاویر SEM مربوط به پوشش کاربید تیتانیم ایجاد شده با فاصله اسپری ۲۵۰mm در بزرگنماییهای مختلف نشان داده شده است.



شکل (۶): تصویر SEM پوشش فاصله ۲۵۰mm (a) بزرگنمایی ۵۰x (b) بزرگنمایی ۲۵۰x (c) بزرگنمایی ۱۰۰۰x (d) بزرگنمایی ۲۰۰۰x

باتوجه به تصاویر نشان داده شده در شکل (۶) پوشش ایجاد شده در فاصله ۲۵۰mm در مقایسه با پوشش ایجاد شده در فاصله ۱۸۰mm از نظر ظاهری دارای لکه‌های سفیدرنگ کمتری می‌باشد. که این نشان دهنده تشکیل لایه اکسیدی کمتر در این فاصله نسبت به فاصله قبلی می‌باشد. در شکل (۷) تصاویر میکروسکوپ الکترونی مربوط به پوششهای ایجاد شده در فواصل مختلف جهت بررسی میزان ترکهای ایجاد شده در ساختار آنها نشان داده شده است.



۱۶ و ۱۷ اسفندماه ۱۳۹۴ دانشگاه یزد

شکل (۷): تصویر SEM مربوط به پوشش ایجاد شده در بزرگنمایی  $2000\times$  از فاصله (a)  $180\text{ mm}$  (b)  $250\text{ mm}$

همانطوریکه از شکل (۷) قابل مشاهده می‌باشد در هر دو فاصله در پوشش ترک ایجاد شده است با این تفاوت که در فاصله  $180\text{ mm}$  علاوه بر ترکی که در سطح پوشش ایجاد شده است در خود Split ها نیز ترک ایجاد شده است که این پدیده جهت کاهش تنشهای ایجاد شده بوده است بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که در فاصله‌های کمتر تنش ایجاد شده در پوشش نیز بیشتر می‌باشد که می‌تواند منجر به ایجاد ترک بیشتر گردد. در فاصله‌های کمتر بدلیل مدت زمان کوتاه سرد شدن، تنشهایی در پوشش بوجود می‌آید. برای رهاسازی این تنشها، ترکها در برخورد ذره اسپری منفرد بوجود می‌آید که باعث کاهش تنش در کل پوشش می‌شود، ولی با افزایش فاصله پوشش و رسیدن به یک فاصله بهینه از میزان ترکها هم در Split ها و همچنین در کل پوشش کاسته می‌شود. در نتایج بدست آمده عملاً در هر دو فاصله ترک مشاهده شده است، وجود ترک یک عیب اساسی برای ایجاد پوششها در این فواصل می‌باشد که می‌توان این اثر را با بهینه کردن سایر پارامترها از جمله با کاهش اندازه دانه و سرعت پاشش دستگاه بهبود بخشید.

## ۴- نتیجه گیری

۱- یکی از دلایلی که می‌تواند به ایجاد ترکها بر روی پوشش منجر شود ایجاد اکسید تیتانیم ( $\text{TiO}_2$ ) می‌باشد. در فواصل کم دما بالا بوده و همین امر می‌تواند باعث افزایش لایه‌های اکسیدی در پوشش گردد. همچنین در این فواصل ذرات اسپری شده در فاصله زمانی کمی سرد شده و بهمین خاطر تنش در پوشش بوجود می‌آید. برای رهاسازی این تنشها ترکها بوجود می‌آیند.

۲- پلاسما اسپری در هوا شرایط پیچیده‌ای دارد بطوریکه در بهترین حالت پاشش نیز باز هم پوشش از لحاظ ایجاد لایه‌های اکسیدی، میزان تخلخل و ترکهای ریزساختاری به شرایط بهینه و مورد انتظار نمی‌رسد.

۳- باتوجه به اینکه پوششهای ایجاد شده در فواصل کمتر از  $180\text{ mm}$  از نظر ماکروسکوپی نیز سالم و یکنواخت نمی‌باشند، در چنین شرایطی بایستی پوشش با استفاده از جت هوا بر روی زیرلایه ایجاد گردد.

۴- مطالعاتی که در زمینه بررسیهای ریزساختاری پوششها صورت گرفته است نشان می‌دهد که پوشش  $\text{TiC}$  به روش APS حاوی دو فاز اضافی  $\text{TiC}_x\text{N}_y\text{O}_z$  و فاز  $\text{TiO}_2$  می‌باشند. اسپری کردن تحت فشار اتمسفر منجر به استحاله  $\text{TiC}$  خالص به مخلوط سرامیکی با ترکیب  $\text{TiC-TiC}_x\text{N}_y\text{O}_z\text{-TiO}_2$  می‌گردد. تیتانیم تمایل بیشتری برای واکنش با اکسیژن نسبت به نیتروژن دارد و تشکیل لایه‌های اکسیدی می‌تواند دلیل بر این مدعا باشد.

## ۵- مراجع

۱۳۹۴ و ۱۶ اسفندماه ۱۳۹۵  
دانشگاه یزد

- [1] Masaru Nakamichi, "Material Design of Ceramic Coating by Plasma Spray Method" , Journal of Fusion engineering and Design 41(1998) 143-147
- [2] P. Groot, J. G. Van der Laan, M. Mack, M. Dvorak and P. Huber, " Plasma- Sprayed titanium carbide coatings for first – wall applications in fusion devices", Journal of Nuclear Materials 179-181 (1991), 370-374
- [3] S. Dallaire and R. G. Saint-Jacques, " Plasma-Sprayed TiC Protective Coatings for Fusion Devices: Coating Fabrication Criterria", Surface and Coatings Technology,33 (1987) 319-326
- [4] R. G. Saint-Jacques, F. Bordeaux, B. Stansfield, G. Veilleux, W. W. Zuzak, A. Lakhsasi, C. Boucher, " Enhanced Resistance of Plasma-Sprayed TiC Coatings to Thermal Shocks", Journal of Nuclear Materials 191-194 (1992) 465-468
- [5] D.L.Smith, "Development of Coatings for fusion power applications", Journal of Nuclear Materials 307–311(2002)1314–1322
- [6] H.-D. Steffens and M. Dvorak, "Thermal behaviour of Thick TiC layers made by plasma spraying", Surface and Coatings Technology, 49(1991) 46—49
- [7] T. ABE, "Titanium carbide coating on inconel 625 liner for JT-60 by HCD-ARE", Journal of Nuclear Materials 128 & 129 (1984) 925-928
- [8] Tatsuo Obata, "Titunium carbide coatings on molybdenum by means of reactive sputtering and electron beam techniques", Joumalof Nuclear Materials 103 & 104(1981)283-28