

Research Paper

Synthesis and characterization of copper based spinel coating on alumina substrate for spark plug aero-engine application

RaziyehArabahmadi*¹, Navid Rezaie², Mojtaba Ghatee²

1-Chemistry Department, Payame Noor University (PNU), Tehran 19395-3697, Iran

2-Department of Chemistry and Materials Engineering, Shahrood University of technology

Received: 2021/12/31

Revised: 2022/01/11

Accepted: 2022/02/16

Use your device to scan and read the article
online



DOI:

[10.30495/jnm.2022.29685.1950](https://doi.org/10.30495/jnm.2022.29685.1950)

Keywords:

Agriculture, Water well, Conflict perception, Conflict management

Abstract

Introduction: The present study aims to synthesis and characterization of spinel coating for spark plug aero-engine application.

Methods: At first spinel coatings were synthesized by mechanical alloying. The different spinel coatings with spinel different composition and modulation were applied on alumina substrate. The phase content of the samples was characterized by X-ray diffraction (XRD) method. The microstructure and thickness of the coatings were analyzed by scanning electron microscopy. Nano-hardness and Young's modulus of the coating were measured by nano-indentation method. The electrical resistance of the coating was studied at different temperatures. The electrical wear resistance of the coating was evaluated by spark method. The XRD method confirmed the synthesis of copper based spinels.

Findings: The coatings had a thickness of 19-22 μm with proper density. The average nano-hardness of the coatings was 10 GPa. The wear rate after 140000 of spark was less than 1% of coating weight. It was also found that the optimum modulation of the multilayer coating is 4 successive layers composed of $\text{CuFe}_2\text{O}_4 + \text{CuCr}_2\text{O}_4$, followed by two layer of CuCr_2O_4 and again $\text{CuFe}_2\text{O}_4 + \text{CuCr}_2\text{O}_4$ layer. The ratio of the components in the composite layers were 50:50 wt.%

Citation: RaziyehArabahmadi, Navid Rezaie, Mojtaba Ghatee. Synthesis and characterization of copper based spinel coating on alumina substrate for spark plug aero-engine application. Quarterly Journal of New Materials. 2021; 12(45): 65- 76.

*Corresponding author: RaziyehArabahmadi

Address: Chemistry Department, Payame Noor University (PNU), Tehran 19395-3697, Iran

Tell: +982123320000

Email: Arabahmadi_r@yahoo.com

Extended Abstract

Introduction

Spinel ceramic materials have important applications in protective coatings, gas sensors, catalysts, aero-engine spark plugs and etc. Spark plugs are the main part of the engines for creation of combustion. Spinel and semi-conductors coating concentrate surface charge and facilitates the combustion process under harsh working condition of aero-engines. Different coatings have been developed for spark plugs including spinel coatings and SiC. Spinel coating for aero-engines are complex combination of different spinel and there is no report about the composition and structure of these coatings. The aim of this research is the synthesis and characterization of spinel coating on alumina substrate for spark plug application. Different spinels are synthesized and coated on alumina substrate. Different spinel materials and modulation of coatings are studied and the optimum coating is presented.

Materials and Methods

Alumina substrate was manufactured by cold isostatic pressing. The different spinel coating were synthesized by solid oxide mixing process followed by firing at high temperature. The coatings with different modulation was applied on the substrate by screen printing method. The coating were then fired at different temperatures. The phase content and microstructure of the coatings were studied by XRD and SEM analysis. The electrical properties of the spinel coating was measured by non-indentation method. The electrical erosion of the coating was evaluated by spark test

Findings

It was found that the two spinel including CuCr2O4 and CuFe2O4 would be suitable for spark engine application. The proper coating modulation with good adhesion and desired electrical and wear properties is CuCr2O4+CuFe2O4/CuCr2O4/CuCr2O4/CuCr2O4+CuFe2O4. The ratio of components in the coating was 50/50 wt.%. The thickness of the coating is 19-22 μm . The

average nano-hardness of the coatings was 10 GPa. The wear rate after 140000 of spark was less than 1% of coating weight.

Discussion

The spinel materials was successfully synthesized by solid oxide mixing followed by firing at 1200 °C. The uniform coating with good adhesion can be obtained by screen printing method. The first layer of the coating must be CuCr2O4+CuFe2O4 to obtain good adhesion to the alumina substrate. Two successive CuCr2O4 layer are required to increase the electrical resistance. Increasing the thickness of the coating causes the cracking of the coating.

Conclusion

The spinel coating can be synthesized by solid oxide mixing followed by firing at 1200 °C. The coating have good adhesion and the thickness of 19-22 μm .

The coating with modulation of CuCr2O4+CuFe2O4/CuCr2O4/CuCr2O4/CuCr2O4+CuFe2O4 has the best performance. The coating hardness was 10 GPa and the erosion of the coating after 80000 cycles of discharge is less than 1wt.% of the coating weight.

Ethical Considerations compliance with ethical guidelines

The cooperation of the participants in the present study was voluntary and accompanied by their consent.

Funding

No funding.

Authors' contributions

Design and conceptualization: Razieharab Ahmadi, MojtabaGhatee, NavidRezaei.

Methodology and data analysis: Razieharab Ahmadi, MojtabaGhatee,

NavidRezaei Supervision and final writing: Razieharab Ahmadi, MojtabaGhatee, NavidRezaei

Conflicts of interest

The authors declared no conflict of interest.

مقاله پژوهشی

سنتز و بررسی خصوصیات پوشش‌های اسپینل‌های پایه مس بر روی زیرلایه آلومینا به منظور کاربرد در جرقه زن‌های توربین موتوهای هوایی

راضیه عرب احمدی^{۱*}، نوید رضایی^۲، مجتبی قطعی^۳
 ۱- شیمی، دانشگاه پیام نور، صندوق پستی ۴۶۹۷-۱۹۳۹۵، تهران، ایران
 ۲- مهندسی شیمی و مواد، دانشگاه صنعتی شاهرود، شاهرود
 ۳- مهندسی شیمی و مواد، دانشگاه صنعتی شاهرود، شاهرود

چکیده

مقدمه:

هدف از این مقاله سنتز و بررسی خصوصیات پوشش‌های اسپینلی جهت استفاده در جرقه زن‌های شمع موتورهای هوایی است.

روش:

در ابتدا اسپینل پایه مس به روش آلیاژ سازی مکانیکی سنتز شده اند. سپس لایه‌های پوشش‌های مختلف با ترکیب و چیدمان‌های مختلف به روش چاپ توری بر روی سطح اعمال شد. پوشش‌های موجود به روش تفرق اشعه ایکس (XRD) شناسایی شده اند. مورفولوژی و ریزساختار سطح و مقطع نمونه‌های پوشش داده شده به وسیله میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مطالعه شد. نانوسختی و مدول الاستیک پوشش به وسیله آزمون نانوفروروندگی مورد بررسی قرار گرفت. مقاومت الکتریکی پوشش‌ها در دماهای مختلف اندازه گیری شد. فرسایش الکتریکی بوسیله کاهش وزن پوشش‌ها در حین آزمون جرقه بررسی شد.

یافته‌ها:

آنالیز XRD تشکیل فاز اسپینل پایه مس را تایید کرد. ضخامت پوشش‌ها در محدوده ۲۲-۱۹ میکرومتر بود که دانسیته آنها نیز مناسب گزارش گردید.

نتیجه گیری:

متوسط سختی پوشش‌ها ۱۰ GPa برای پوشش داده شده نتیجه شد. نرخ فرسایش سطح بعد از ۱۴۰۰۰۰ جرقه کمتر از ۱ درصد وزن کل پوشش بود. به علاوه هم‌شخصیت تیتانیا به مناسبت پوشش شامل ۴ لایه متوالی از $\text{CuFe}_2\text{O}_4 + \text{CuCr}_2\text{O}_4$ ، دو لایه CuCr_2O_4 و مجدداً لایه $\text{CuCr}_2\text{O}_4 + \text{CuFe}_2\text{O}_4$ بود که نسبت فازها در لایه‌های کامپوزیتی ۵۰:۵۰ درصد وزنی است.

تاریخ دریافت: ۱۴۰۰/۱۰/۱۰

تاریخ داوری: ۱۴۰۰/۱۰/۲۱

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۰/۱۱/۲۷

از دستگاه خود برای اسکن و خواندن مقاله به صورت آنلاین استفاده کنید



DOI:

[10.30495/jnm.2022.29685.1950](https://doi.org/10.30495/jnm.2022.29685.1950)

واژه‌های کلیدی:

پوشش اسپینل، جرقه زن، موتورهای هوایی، خواص مکانیکی، خواص الکتریکی.

* نویسنده مسئول: راضیه عرب احمدی

نشانی: شیمی، دانشگاه پیام نور، تهران، ایران

تلفن: ۰۲۱۲۳۲۲۰۰۰۰

پست الکترونیکی: Arabahmadi_r@yahoo.com

مقدمه

اسپینل‌ها به علت خواص ویژه‌های همچون خواص مغناطیسی، الکتریکی، حرارتی، مکانیکی، مقاومت به خوردگی یکی از مواد مهم به کار رفته در پوشش‌ها و قطعات کاربردی می‌باشند. ساختار اسپینل با فرمول عمومی AB_2O_4 شامل کاتیون‌های A و B می‌باشد که در مکان‌های تتراهدرال و اکتاهدرال در سلول واحد قرار می‌گیرند (1). نحوه توزیع و قرارگیری این کاتیون‌ها در شبکه، خواص اسپینل را تعیین می‌کند. به علت تعداد زیاد و متنوع اسپینل‌ها و همچنین امکان دوپ کردن عناصر مختلف در ساختار اسپینل، این امکان وجود دارد که اسپینل‌ها با خصوصیات بسیار متنوع در طیف وسیعی از کنترل خواص ساختاری ایجاد نمود (2). اسپینل پایه مس در محدوده وسیعی از کاربردهای متفاوت، همچون کاربردهای کاتالیزوری، حس گرهای گازی، فروفلوئید و غیره به کار می‌رود. فریت‌های اسپینلی با فرمول شیمیایی AFe_2O_4 (A: Fe, Co, Mg, Cu, Ni, Zn, ...) از جمله مواد مغناطیسی مهم به شمار می‌آیند که نانوساختارهای آنها به عنوان یکی از مناسبترین گزینه‌ها برای استفاده در حوزه پزشکی شناخته شده‌اند. گزارشهای متعددی وجود دارند که نتایج مربوط به آنها نشان میدهد که با اضافه کردن عناصر مختلف در ساختار یک فریت اسپینلی، به دلیل این که نوع و میزان یونها در ساختار تغییر میکند و با توجه به این که یونهای عناصر مختلف ویژگیهای ذاتی متفاوتی دارند، در نتیجه ویژگی ساختاری و مغناطیسی هم دستخوش تغییر می‌شود.

جرقه زن‌های موتورهای به کاررفته در صنایع هوافضا از اجزای مهم در ایجاد احتراق و کارکرد ایمن موتور در شرایط سخت کارکرد موتورها می‌باشند (3). در این جرقه زن‌ها از ایجاد یک فرایند شبه پلاسمای سطحی از الکترونهای داغ جهت ایجاد جرقه و انجام فرایند احتراق استفاده می‌شود. میدان الکتریکی ایجاد شده در این جرقه زن‌ها در حدود $1-5 \text{ kV/mm}$ بوده و انرژی موضعی تخلیه در طیف $5-1 \text{ J}$ ایجاد می‌شود. استفاده از جرقه زن‌ها با استفاده از گپ هوایی در موتورهای هوایی قابل استفاده نیست زیرا جرقه‌های ایجاد شده پایداری لازم را ندارند. از اینرواز قطعات سرامیک‌ها در نقش جرقه زن استفاده می‌شود. این قطعات سرامیک انرژی جرقه را متمرکز کرده و با ایجاد عملیات تخلیه سطحی موجبات احتراق، حتی تحت شرایط که نسبت استوکیومتری هوا به سوخت مطلوب نمی‌باشد، را فراهم می‌سازد (4). جرقه زن‌هایی که با ایجاد تخلیه سطحی موجبات ایجاد جرقه را فراهم می‌آورند اصطلاحاً جرقه زن‌های تخلیه سطحی با انرژی بالا (high energy surfacedischarge ignitor) نامیده می‌شوند. این جرقه زن‌ها در ولتاژهای پایین کار می‌کنند و جرقه‌های پایدار تولید می‌نمایند. کارکرد در ولتاژهای پایین به این دلیل است که قطعات سرامیک مورد استفاده در این جرقه زن‌ها باعث تمرکز بار الکتریکی روی سطح می‌شوند (5).

بنابراین جزء کلیدی در شمع‌های جرقه زن با انرژی بالا و ولتاژ پایین، قسمت نیمه‌رسانای سرامیکی می‌باشد که وظیفه آن تسهیل در انجام فرایند یونیزاسیون در مقادیر ولتاژ پایین می‌باشد. از مزایای این نوع از شمع‌ها می‌توان به وابستگی کم عملکرد آن‌ها به شرایط موجود در محفظه احتراق و همچنین عملکرد قابل اطمینان آن‌ها در سیکل‌های احتراق پیوسته اشاره کرد. با این وجود مواد نیمه‌رسانا باید در شرایط سخت کارکرد موتور که ترکیبی از فشار و دمای بالا با اثرات شیمیایی ناشی از نوع سوخت مورد استفاده، پایداری لازم را داشته باشند (5). همچنین به دلیل وجود اجزا مختلف فلزی و سرامیکی در ساختمان شمع، تنش‌های حرارتی و مکانیکی از دیگر مواردی است که باید در هنگام انتخاب مواد نیمه‌رسانا مورد توجه قرار گیرد. محدوده مقاومت الکتریکی سطح $20 - 200 \text{ K}\Omega$ می‌باشد که در بیشینه دمای کارکرد موتور (1000°C) مقاومت الکتریکی سطح باید در محدوده $25 \text{ K}\Omega - 50$ قرار بگیرد (6).

نیمه رساناهای سرامیک می‌توانند به عنوان لایه سطحی و پوشش وظیفه تمرکز بار الکتریکی روی سطح را فراهم نمایند. کامپوزیت‌های سرامیکی از جمله مواد مورد استفاده در این قطعات می‌باشند و این نوع پوشش‌ها هم اکنون برای زمانهای طولانی مورد استفاده قرار گرفته‌اند (7). این قطعات شامل یک زیرلایه از جنس آلومینا و یکپوشش نازک سرامیکی نیمه رسانا می‌باشد. اخیراً پوشش‌های SiC روی آلومینا به عنوان پوشش‌ها در جرقه زن‌های موتورهای هوایی استفاده شده‌اند (8).

ساختار این شمع‌ها شامل بدنه سرامیکی یا پوشش نیمه‌رسانا در امتداد شکاف بین دو الکترود می‌باشد. الکترود بیرونی به صورت حلقه و با الکترود مرکزی در یک راستا قرار می‌گیرد. سیستم جرقه‌زنی در شمع مشابه یک خازن است که با افزایش میزان ولتاژ شارژ می‌شود. زمانی که ولتاژ در خازن به اندازه کافی بالا می‌رود تخلیه جرقه بر روی سطح سرامیک اتفاق می‌افتد. سوخت در تماس با سطح سرامیک می‌باشد که با تخلیه انرژی به صورت جرقه، مشتعل می‌شود (9). لایه پوشش در جرقه زن‌های معمول از جنس اسپینل‌های عمدتاً پایه مس می‌باشد.

طول عمر شمع‌های با انرژی بالا برای کاربردهای مختلف از 40 تا 4000 ساعت متغیر می‌باشد. عواملی از جمله تنش‌های حرارتی و فرسایش لایه پوششی، اکسیداسیون، فشار گاز، انرژی جرقه و دمای بالا و نوع موتور و سوخت مورد استفاده طول عمر یک شمع را تحت تاثیر قرار می‌دهند. با توجه به شرایط کارکرد موتور، لایه نیمه‌رسانا

نظر گرفته شد. لازم به ذکر است شرایط بهینه پارمترهای آسیاب کاری مورد اشاره با بررسی پارمترهای مختلف آسیاب کاری تعیین شد. پس از پایان آسیاب کاری، مخلوط در آن به مدت ۱۲۰ دقیقه در دمای 100°C حرارت داده شد تا الکل آن خارج شود. پودر حاصله سپس در یک قالب فلزی به قطر ۲۵mm تحت فشار ۱۵۰MPa پرس گردید. سپس قرص‌های تولید شده جهت تشکیل فاز اسپینل در دمای 1200°C به مدت ۴ ساعت حرارت داده شد. بعد از سنتز، اسپینل ساخته شده آسیاب مجدداً خورد شده تا در تهیه پوشش به روش چاپ توری (screen printing) استفاده شود. در جدول ۱ دو اسپینل تهیه شده به همراه کدهای اختصاص یافته به آن‌ها آورده شده است.

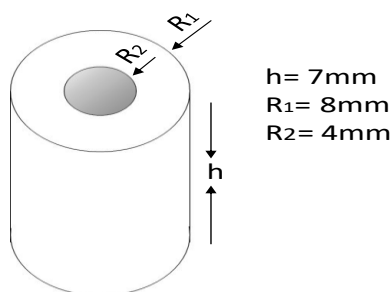
جدول ۱- اسپینل‌های تهیه شده به همراه کد بندی

اسپینل	کد
$\text{CuO} + \text{Cr}_2\text{O}_3 \Rightarrow \text{CuCr}_2\text{O}_4$	A
$\text{CuO} + \text{Fe}_2\text{O}_3 \Rightarrow \text{CuFe}_2\text{O}_4$	B

ساخت زیرلایه

برای تولید زیرلایه پودر آلومینای گرانوله شده با خلوص ۹۲٪ (KMS92, Nabaltech) (شکل ۱) مورد استفاده قرار گرفت.

جهت بررسی خصوصیات مکانیکی نمونه‌هایی به شکل دیسک (شکل ۱) به وسیله پرس تک محوره تحت فشار ۱۵۰MPa تهیه شد. ترکیب شیمیایی پودر آلومینای مورد استفاده در تهیه زیرلایه در جدول (۲) آورده شده است. به علاوه به منظور آزمون عملکردی قطعات در شرایط واقعی موتورهای هوایی نمونه‌هایی به شکل نمونه‌های به صورت شکل اصلی شمع موتور هواپیما به کمک روش پرس ایزواستاتیک سرد با فشار ۲۰۰MPa نیز تهیه شد (شکل ۲).



شکل ۱- شماتیک شکل زیرلایه به همراه ابعاد آن

باید در دمای 1000°C و در فشار ۱۰-۴۰ bar برای مدت زمان طولانی کار کند (5,10).

هدف از این پژوهش ساخت لایه‌های جرقه زندهای معمول مورد استفاده در شمع موتورهای هوایی کنونی است. این پوشش‌ها برای مدت زمان زیادی مورد استفاده قرار گرفته اند ولی متأسفانه اطلاعات مدونی در مورد خصوصیات این نوع پوشش‌ها وجود ندارد. به این دلیل در این تحقیق ابتدا پوشش‌های مورد استفاده در این شمع‌ها مورد بررسی قرار گرفته و سپس سعی شده پوشش با ترکیب و نحوه چیدمان بهینه ارائه گردد. روش‌های مختلفی نظیر سل ژل، غوطه وری و اسپاترینگ به منظور اعمال پوشش‌های اسپینلی مورد استفاده قرار گرفته اند (11-13).

زیرلایه مورد استفاده در این مطالعه اکسید آلومینیوم (Al_2O_3) می‌باشد. آلومینا در ساختمان جرقه زن‌ها به عنوان عایق الکتریکی بین دو الکترود مرکزی و کناری قرار می‌گیرد. برخی خواص برجسته آلومینا که استفاده از آن را در تکنولوژی شمع‌های جرقه تایید می‌کند شامل استحکام فشاری بالا، سختی بالا، مقاومت به سایش بالا، مقاوم در برابر عوامل شیمیایی حتی در دماهای بالا، مقاومت در برابر شوک‌های حرارتی بالا، مقاومت الکتریکی بالا حتی در دماهای بالا و در دسترس بودن ماده اولیه آن می‌باشد (14, 15).

بر اساس نوع انرژی مورد نیاز و مقادیر ولتاژ در دسترس، طراحی‌های مختلفی در این شمع‌ها بکار گرفته می‌شود (5).

مواد و روش‌ها

مواد و دستگاه‌ها

در این تحقیق برای تهیه اسپینل‌های پایه مس از روش مخلوط سازی اکسیدها استفاده شد. اکسید آهن (Fe_2O_3)، اکسید مس (CuO) و اکسید کروم (Cr_2O_3) از شرکت مرک خریداری و جهت تهیه اسپینل‌ها مورد استفاده قرار گرفت.

تهیه اسپینل‌های پایه مس به روش مخلوط سازی

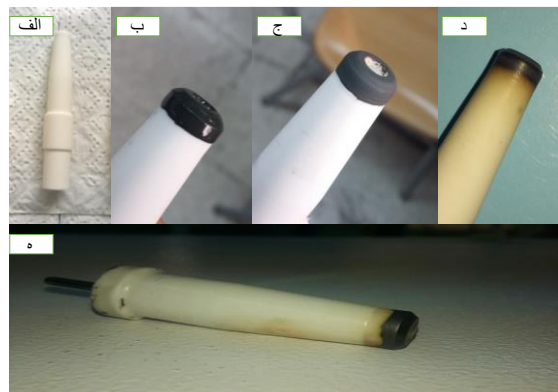
اکسیدها

برای تهیه دو اسپینل CuCr_2O_4 و CuFe_2O_4 ابتدا اکسیدهای مورد نظر به نسبت‌های استوکیومتری مخلوط و در آسیاب سیارهای عملیات آلیاژسازی مکانیکی انجام شد. آلیاژسازی در محیط اتانول و به مدت ۳ ساعت و سرعت ۳۵۰rpm در محفظه از جنس تفلون و گلوله از جنس آلومینا انجام شد. نسبت گلوله به و پودر ۳:۱ در

جدول ۲- ترکیب شیمیایی پودر KMS92

عنصر	K2O	MgO	Na2O	CaO	Fe2O3	SiO2	Al2O3	Wt%
	0.02	0.16	0.55	2.35	0.13	2.96	92.78	

های مختلف است. نسبت اجزا در لایه های کامپوزیتی ۵۰:۵۰ درصد وزنی بود.



شکل ۲- الف) نمونه سرامیکی بدون پوشش (ب) پوشش‌دهی نوک بدنه سرامیکی به وسیله خمیر چاپ (ج) پوشش بعد از خروج چسب (د) پوشش بعد از پخت نهایی (ه) نمونه شمع استفاده شده در موتورهای هوایی

۴	CuCr2O4+CuFe2O4
۳	CuCr2O4
۲	CuCr2O4
۱	CuCr2O4+CuFe2O4
KMS92	

شکل ۳- چیدمان لایه‌های پوشش

بررسی خصوصیات پوشش

فازهای موجود در پودرهای سنتر شده و پوشش‌های اعمالی به روش تفرق اشعه (XRD, Unisantis, Germany) انجام شد. مورفولوژی سطح به همراه خصوصیات مقطع نمونه‌های پوشش داده شده به وسیله آزمون میکروسکپ الکترونی روبشی (SEM- Tescan, CheckRepublic) مورد بررسی قرار گرفت. خواص مکانیکی پوشش به وسیله آزمون نانوفرورندگی (NHT3, Anton paar, Austria) بوسیله فرورونده برکویچ مورد بررسی قرار گرفت. جهت تعیین نیروی بهینه ابتدا آزمون نانوفرورندگی در نیروهای مختلف انجام شد. زمان نگهداری نیرو ۱۰ ثانیه انتخاب شد و هر آزمون حداقل ۵ بار تکرار گردید. رسانایی الکتریکی پوشش به وسیله مگا اهم متر (Megger) اندازه گیری شد. به وسیله اعمال چسب نقره و با استفاده دو سیم نقره و دستگاه میگر مقاومت الکتریکی پوشش‌ها در محدوده دمایی °C

نمونه‌های پرس شده سپس در دمای °C ۶۰۰ به مدت دو ساعت به منظور خروج چسب پلی ونیل الکل (PVA)، حرارت داده شد. بعد از خارج شدن چسب نمونه‌ها در دمای °C ۱۵۵۰ به مدت دو ساعت برای انجام فرآیند تفجوشی پخت می‌شوند. بعد از انجام پخت نهایی نمونه‌ها برای فرآیند پوشش‌دهی آماده می‌باشند.

ساخت خمیر چاپ و پوشش‌دهی

برای ساخت خمیر چاپ پوشش و اعمال آن بر روی زیرلایه، پودر اسپینل تهیه شده نظر با نسبت ۱:۱ وزنی با سیال حامل (شامل مخلوط ۹۴wt.% تریپتول و ۶wt.% پودر اتیل سلولز) مخلوط می‌شود. سیال حامل خصوصیات رئولوژیکی لازم جهت اعمال پوشش به روش چاپ توری را فراهم می‌کند (16). مخلوط پودر اسپینل ها همراه سیال حامل، به همراه گلوله آلومینایی به قطر ۱۰mm به مدت ۳ ساعت مخلوط شدند تا خمیر چاپ با خصوصیات یکنواخت و همگن تهیه شود. بعد از اتمام زمان آسیاب کاری خمیر بر روی زیرلایه چگال آلومینا به وسیله چاپ توری با استفاده از توری با اندازه درجه ۰/۱ mm پوشش داده شد (16). سپس نمونه‌های پوشش داده شده درون آن در دمای °C ۸۰ به مدت ۱۸۰ دقیقه خشک شدند. سپس نمونه‌های پوشش‌دهی شده به منظور بهبود اتصال مکانیکی پوشش‌ها بر روی زیرلایه پودر در °C ۱۴۰۰ به مدت یک ساعت پخت شدند تا پوشش نفوذی حاصل شود. در شکل ۲ فرآیند پوشش‌دهی از ابتدا تا پخت نهایی بر روی بدنه سرامیکی آلومینا مشاهده می‌شود. به علاوه در شکل ۳-۵ نمونه واقعی شمع مورد استفاده در موتورهای هوایی را نشان داده شده است. لازم به ذکر است پوشش‌های ایجاد شده به منظور کاربرد در جرقه زن‌های موتورهای هوایی باید خصوصیات الکتریکی، مکانیکی و چسبندگی لازم را داشته باشند. از اینرو در این تحقیق پوشش‌های متعدد تک لایه، چندلایه و کامپوزیتی به منظور تعیین نوع و ترتیب پوشش بهینه مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که پوشش ایجاد شده با ترتیب چیش نشان داده شده در شکل ۳، بهترین کاری از لحاظ خصوصیات الکتریکی، مکانیکی و چسبندگی دارد. به این منظور در ادامه این پژوهش، خصوصیات این پوشش‌ها مورد بررسی قرار گرفته است. لازم به ذکر است که ترتیب چیش انتخاب شده برای لایه‌های مختلف با مقایسه خواص مختلف انواع چیش ممکن لایه‌ها به دست آمده است و به عبارتی حالت بهینه‌تر بین ترتیب چیش

است. مقادیر تخلخل موجود در پوشش با استفاده از نرم افزار J-image حدود ۲۰vol.% تخمین زده شد. وجود مقدار بهینه تخلخل برای پوشش های جرقه زن مناسب است. وجود تخلخل در پوشش باعث ایجاد جرقه های پایدار در شرایط محیط کارکرد موتورهای هوایی می شود. از طرف دیگر وجود مقادیر زیاد تخلخل در پوشش باعث ایجاد ناپایداری مکانیکی یا الکتریکی در پوشش می شود [۵]. در شکل ۶ نتایج آزمون EDX نمایش داده شده است. جدول ۳ درصد وزنی عناصر موجود در پوشش را نشان می دهد. همانطور که مشاهده می شود عناصر کروم و مس بیشترین درصد وزنی را دارا می باشند. به علاوه نتایج حاصل از آنالیز EDX نشان دهنده این است تا حدودی نفوذ کاتیونها در زمینه آلومینا هم صورت گرفته است مقدار نفوذ هر عنصر در ساختار آلومینای زمینه نیز مشاهده شد که به ضریب نفوذ اجزای پوشش بستگی دارد. انرژی اکتیواسیون برای نفوذ این کاتیون های چند ظرفیتی در آلومینا در حدود ۳۰۰KJ/mol می باشد. مقدار بالای کروم در زمینه را می توان به فراهم بودن شرایط نفوذ برای این عنصر مرتبط دانست.

نفوذ آهن در آلومینا اندکی به فشار اکسیژن محیط وابسته می باشد همچنین مقدار جزئی انحلال Mg و Si در شبکه آلومینا بر روی مقادیر ضریب نفوذ بدست آمده برای Fe تاثیر می گذارد. از اینرو انحلال کم آهن در نتایج بدست آمده را می توان به حضور منیزیم در ساختار مرتبط دانست (18). سرعت نفوذ کاتیونی بسیار بیشتر از نفوذ اکسیژن در شبکه آلومینا می باشد (19).

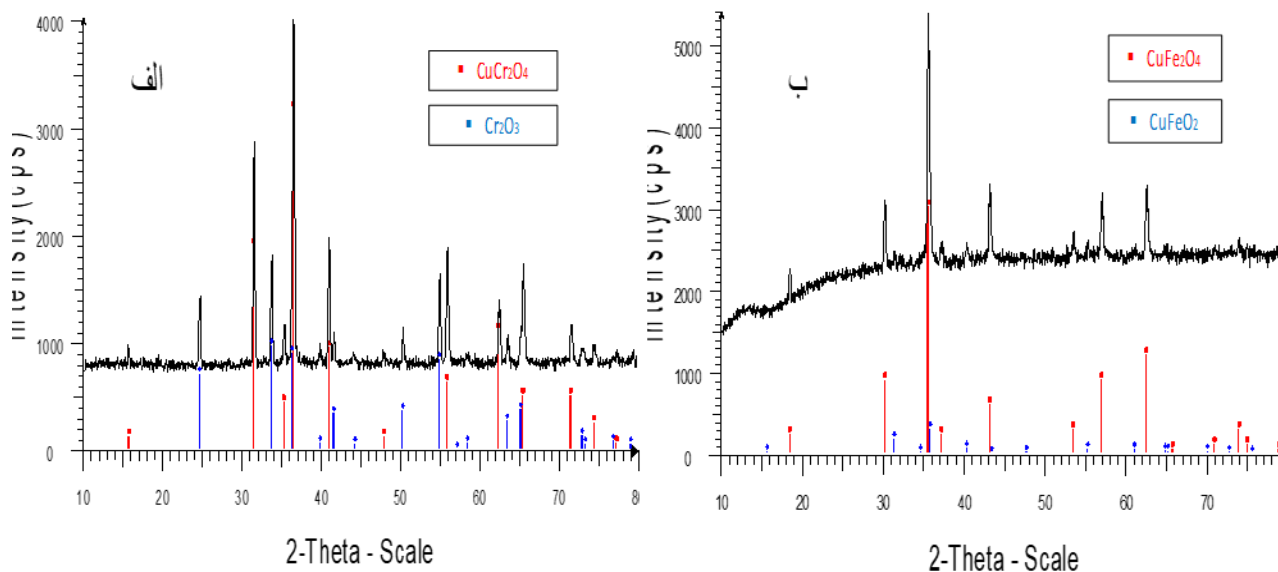
۲۵-۸۰۰ اندازه گیری شد. آزمون جرقه و سایش الکتریکی در ولتاژ ۱kV و سطوح انرژی ۱J و ۲/۵J در دمای محیط انجام گرفت و کاهش وزن پوشش ها در طی سیکل های یک ساعته اندازه گیری شد.

نتایج و بحث

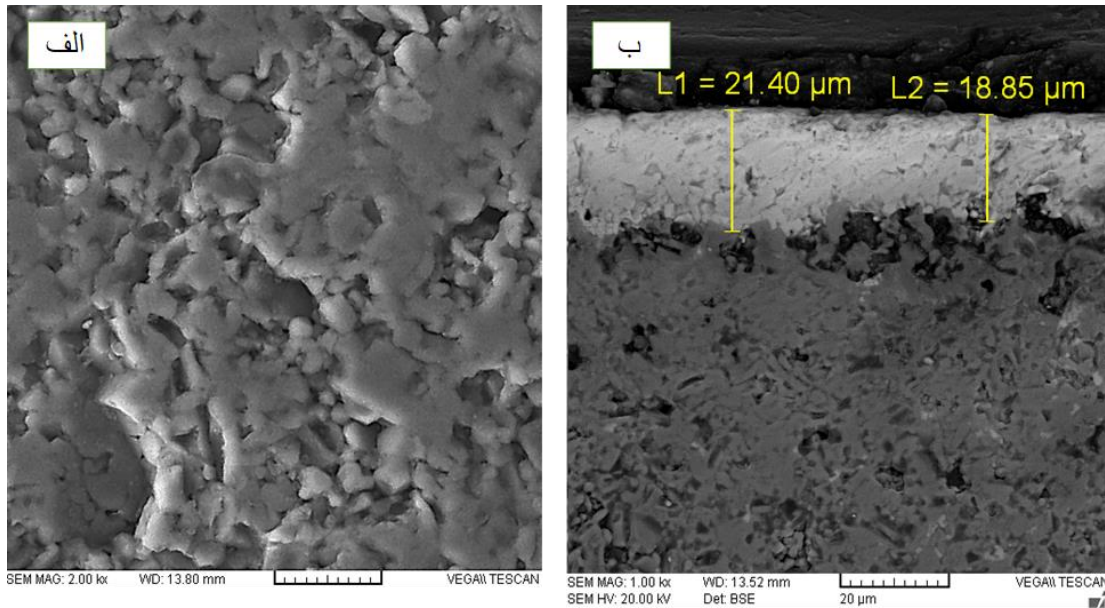
خواص ساختاری

نتایج بدست آمده از آزمون XRD برای دو اسپینل A و B در شکل ۴ آورده شده است. نمونه های A و B به ترتیب پودر اسپینل های CuCr_2O_4 و CuFe_2O_4 می باشد که در دمای 1200°C در اتمسفر محیط سنتز شده اند. در الگوی XRD شکل ۴-الف فاز اسپینل CuCr_2O_4 به صورت کامل تشکیل شده است و مقادیر بسیار کمی از فاز Cr_2O_3 مشاهده می شود که از اکسید های اولیه به جا مانده است. مقدار بسیار کم فاز اکسید کرم باقی مانده نشان دهنده شرایط بهینه تشکیل فاز اسپینل مورد نظر است. همچنین الگوی شکل ۴-ب تشکیل فاز CuFe_2O_4 با ساختار هگزاگونال را نشان می دهد. اگر سنتز اسپینل در دماهای پایین تر (به عنوان مثال 800°C) انجام شود.

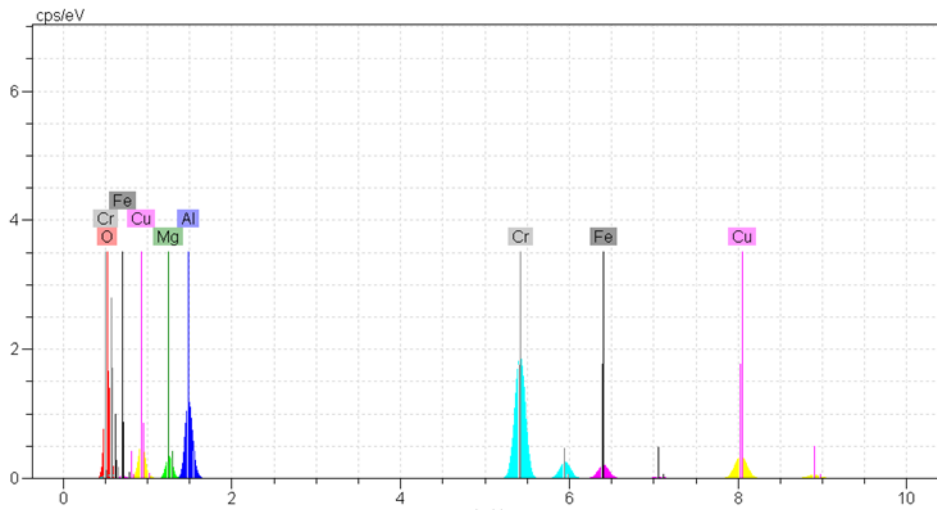
فازهای ناخالصی نظیر $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ و CuO در نمونه های اسپینل سنتز شده مشاهده می شود که این موضوع در سایر مطالعات نیز گزارش شده است (17). فازهای ناخالص $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ و CuO در نمونه های CuFe_2O_4 که زیر 800°C ساخته می شوند مشاهده می شود (17). مورفولوژی سطح نمونه پوشش داده شده و مقطع آن به ترتیب در تصاویر SEM (شکل ۵-الف و ۵-ب) مشاهده می شود. ضخامت متوسط پوشش با توجه به شکل ۵-ب حدود ۱۹ تا ۲۲ میکرون تخمین زده شد که در سرتاسر نمونه یکنواخت می باشد. به علاوه ساختار سطح پوشش نشان می دهد که پوشش داری دانسیته مناسبی



شکل ۴- الگوهای XRD برای اسپینل های الف) اسپینل A بدست آمده در دمای 1200°C ب) اسپینل B بدست آمده در دمای 1200°C



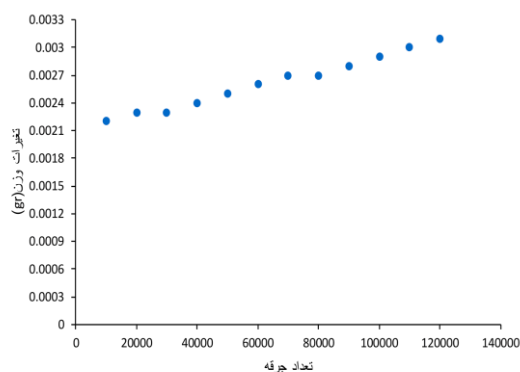
شکل ۵- الف) مورفولوژی سطح نمونه پوشش داده شده با بزرگنمایی ۲۰۰۰ ب) مقطع پوشش با بزرگنمایی ۱۰۰۰



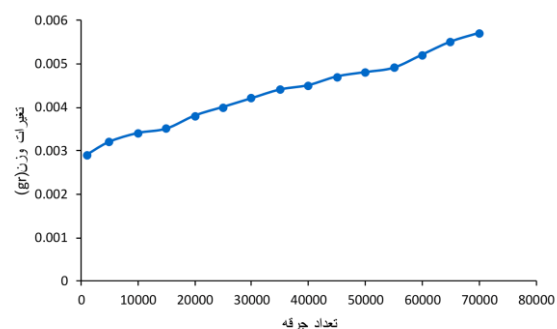
شکل ۶- آنالیز EDX از مقطع پوشش

جدول ۳- درصد وزنی عناصر موجود در پوشش

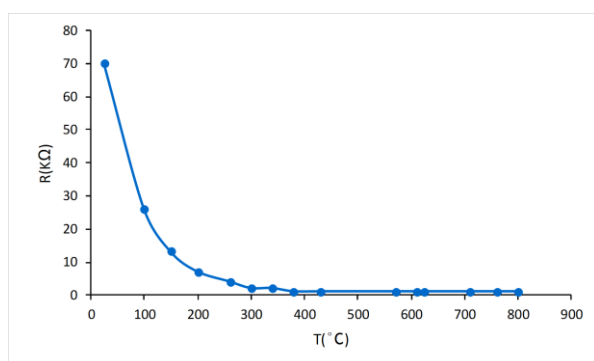
عنصر	درصد وزنی (Wt%)
O	25.43
Mg	2.79
Al	8.54
Cr	30.50
Fe	4.46
Cu	14.08
جمع	85.8



شکل ۸ - تغییرات وزن نمونه بر حسب تعداد جرقه در سطح انرژی ۱ در دما و اتمسفر محیط



شکل ۹ - تغییرات وزن نمونه بر حسب تعداد جرقه در سطح انرژی ۲/۵ ژول در دما و اتمسفر محیط



شکل ۷ - تغییرات مقاومت الکتریکی بر حسب دما

خواص الکتریکی و مقاومت فرسایش الکتریکی

شکل ۷ تغییر مقاومت الکتریکی پوشش با دما را ارائه می دهد. به علاوه مقاومت هر لایه از پوشش در دمای اتاق در جدول ۴ ارائه شده است. از داده های جدول ۴ نتیجه می شود که مقاومت پوشش با افزودن لایه های بعدی کاهش یافته و به حد مطلوب $70-80 \text{ K}\Omega$ می رسد. دلیل این پدیده وجود زیرلایه عایق آلومینا که باعث می شود لایه های اول به علت اثر ناشی از زیرلایه و نفوذ دو جانبه اجزای پوشش در هم باعث افزایش مقاومت الکتریکی پوشش شود. با افزوده شدن لایه های بعدی مقاومت الکتریکی پوشش کاهش یافته و به حد مطلوب می رسد. لازم به ذکر است که چسبندگی پوشش به زیر لایه مناسب و خواص الکتریکی آن مطلوب می باشد. هر کدام از تک لایه های به تنهایی قادر به ایجاد همزمان چسبندگی و مقاومت الکتریکی مناسب نیستند و مجدداً تاکید می شود که پوشش ارائه شده با ترتیب از بین ترکیب های مختلف تک لایه، چند لایه و ترکیب لایه ها خواص بهینه مورد نظر را دارد. این ترکیب بهینه و ترتیب پوشش بهینه پوشش ناشی از خواص الکتریکی پوشش ها، تفاوت ضریب انبساط حرارتی لایه های مختلف و بر هم کنش های شیمیایی بین لایه های مختلف است که ارائه نتایج آن مورد نظر این مقاله نیست و در پژوهش های بعدی ارائه خواهد شد.

همانطور که در نتایج جدول ۴ مشاهده می شود بعد از چهار مرحله پوشش دهی، مقاومت الکتریکی پوشش در محدوده مناسب ($80-120 \text{ K}\Omega$) برای استفاده در شمع جرقه زن قرار می گیرد. لازم به ذکر است نسبت درصد وزنی اجزا در پوشش های کامپوزیتی (لایه اول و چهارم) $50:50$ می باشد. مقاومت الکتریکی پوشش در مرحله ۱ از $30 \text{ K}\Omega$ به $300 \text{ K}\Omega$ بعد از اصلاح سطح افزایش می یابد. این در حالی است که در مراحل ۲ و ۳ مقاومت الکتریکی پوشش بعد و قبل از اصلاح سطح تغییرات وسیعی از خود نشان نمی دهد. نتایج ارائه شده در شکل ۷ نشان می دهد که مقاومت الکتریکی نمونه ها با افزایش دما کاهش می یابد.

در شکل های ۸ و ۹ تغییرات وزن نمونه بر حسب تعداد جرقه های زده شده در حین تست جرقه به ترتیب برای سطوح با انرژی ۱ و ۲/۵ ژول آورده شده است. نمونه در هر دو سطح انرژی به مدت ۲۶ ساعت تحت آزمون جرقه قرار گرفت. بر اساس نتایج بدست آمده با افزایش زمان تست با تعداد جرقه ها درصد کاهش وزن پوشش بسیار ناچیز و در حد کمتر از ۱ درصد وزن کل پوشش است. این امر نشان دهنده مقاومت بالای فرسایش الکتریکی پوشش است. به علاوه نرخ فرسایش در نمونه در سطح انرژی $2/5 \text{ J}$ بیشتر است که ناشی از قدرات بالاتر جرقه های تخلیه شده در سطح می باشد. بعد از سیکل های یک ساعته اندازه گیری می شود. تعداد جرقه در هر دقیقه بعد از ۲۶ سیکل زمانی یک ساعته از ۷۰ به ۶۵ کاهش یافت (20).

جدول ۴- مقادیر مقاومت الکتریکی بعد از هر لایه پوشش‌دهی

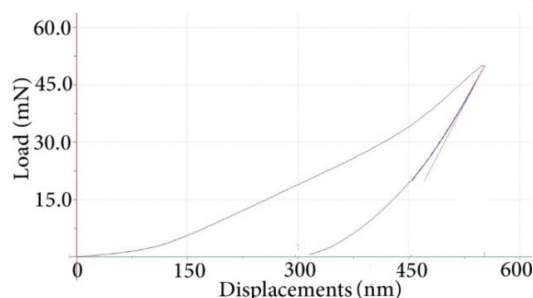
مرحله	ترکیب	kΩ
1	CuFe ₂ O ₄ +CuCr ₂ O ₄	300
2	CuCr ₂ O ₄	130
3	CuCr ₂ O ₄	100
4	CuFe ₂ O ₄ +CuCr ₂ O ₄	95

جدول ۵- نتایج تست نانوفروروندگی برای نمونه پوشش داده شده

سختی (GPa)	مدول یانگ (GPa)	نیرو (mN)	بیشینه فروروندگی (nm)
10.6±2.3	167±33	50	551
6.1±1.5	137±28	100	970
13±3.2	221±26	200	995

خواص مکانیکی پوشش

در این مقاله از آزمون نانوفروروندگی برای بررسی خواص مکانیکی پوشش استفاده شد که در تعیین خواص پوشش‌های نازک بسیار کاربردی می‌باشد. در جدول ۵ نتایج حاصل از تست نانوفروروندگی برای نمونه پوشش داده شده ارائه شده است. با افزایش میزان بارگذاری از ۵۰ mN به ۲۰۰ mN بیشینه فروروندگی و همچنین میزان مدول الاستیک افزایش می‌یابد. ضخامت پوشش ۱۹-۲۲ میکرون می‌باشد و بیشینه عمقی که فرورنده دستگاه با توجه به جدول ۵، مقادیر ۰/۵ تا ۱ میکرون می‌باشد. و این نشان می‌دهد که نتایج مربوط به پوشش بوده و ایندنت دستگاه به زیرلایه برخوردی نداشته است. مقدار سختی و مدول یانگ برای آلومینای چگال زیرلایه به طور معمول ۲۰-۱۸ GPa می‌باشد که با مقایسه این مقادیر با نتایج بدست آمده می‌توان نتیجه گرفت که نتایج بدست آمده مربوط به پوشش روی سطح است. وابستگی تغییرات سختی و مدول یانگ به عمق فروروندگی به دلیل افزایش عمق نفوذ فرورنده بر کوپچ در پوشش و تاثیر خصوصیات پوشش‌های زیرین و بر هم کنش بین لایه‌های مختلف بر خصوصیات مکانیکی پوشش است. در مقادیر بالاتر نیروی فروروندگی، علت افزایش سختی می‌تواند به علت تاثیرات زیرلایه آلومینا نیز باشد. به علاوه با افزایش نیروی فروروندگی تا حد ۲۵۰ mN سختی غیر وابسته به عمق پوشش می‌باشد و در این طیف عمق فروروندگی در مجاز کمتر از ۱۰ درصد ضخامت پوشش است. شکل ۱۰ تغییرات نیرو بر حسب جابجایی برای پوشش را نشان می‌دهد. رفتار pop-in (افزایش عمق در نیروی ثابت) و ناپیوستگی‌های ایجاد شده در نمودار به علت خصوصیات متفاوت در لایه‌های مختلف است.



شکل ۱۰- تغییرات نیرو بر حسب جابجایی آنالیز نانوفروروندگی پوشش A

نتیجه‌گیری

اسپینل‌های CuFe₂O₄ و CuCr₂O₄ به روش آلیاژ سازی مکانیکی تهیه شدند. دمای ۱۲۰۰°C، دمای بهینه جهت سنتز اسپینل CuFe₂O₄ و CuCr₂O₄ می‌باشد. ترتیب چینش بهینه پوشش به منظور دستیابی به چسبندگی، مقاومت الکتریکی و مکانیکی مناسب به صورت لایه اول شامل کامپوزیت CuFe₂O₄ و CuCr₂O₄ با نسبت وزنی ۵۰/۵۰، لایه دوم و سوم شامل دو لایه پوشش CuCr₂O₄ و لایه چهارم مجدداً شامل کامپوزیت CuFe₂O₄ و CuCr₂O₄ با نسبت وزنی ۵۰/۵۰ بود. این پوشش دارای ضخامت یکنواخت ۱۹-۲۲ میکرومتر بوده و میزان فرسایش الکتریکی آن در اثر جرقه‌های متوالی در طی ۸۰۰۰۰ سیکل تخلیه الکتریکی و جرقه زنی کمتر از ۱٪ وزنی کل پوشش بود. نانوسختی پوشش و مدول یانگ پوشش به ترتیب ۱۳ GPa و ۲۲۱ GPa تخمین زده شد. به صورت کلی این پوشش‌ها کارکرد قابل قبولی در برای جرقه زن‌های موتورهای هوایی دارند ولی بهبود خصوصیات پوشش از جمله چسبندگی نیاز به مطالعات بیشتری دارد.

ملاحظات اخلاقی پیروی از اصول اخلاق پژوهش

همکاری مشارکت‌کنندگان در تحقیق حاضر به صورت داوطلبانه و با رضایت آنان بوده است.

حامی مالی

هزینه تحقیق حاضر توسط نویسندگان مقاله تامین شده است.

مشارکت نویسندگان

طراحی و ایده‌پردازی: احمد عابدی سروستانی، ناصر عزتی سروری؛ روش‌شناسی و تحلیل داده‌ها: احمد عابدی سروستانی، ناصر عزتی سروری، غلامحسین عبدالله‌زاده؛ نظارت و نگارش نهایی: احمد عابدی سروستانی.

تعارض منافع

بنابر اظهار نویسندگان، مقاله حاضر فاقد هرگونه تعارض منافع بوده است.

References

- Hill, R.J., Craig, J.R., and Gibbs, G.V., Systematics of the Spinel Structure Type. *Phys. Chem. Miner.* 1979, 4, 317-339.
- Sabato, A.G., Molin, S., Javed, H., Zanchi, E., Boccaccini, A.R., Smeacetto, F., In-situ Cu-doped MnCo-spinel coatings for solid oxide cell interconnects processed by electrophoretic deposition. *Ceram. Int.* 2019, 45, 19148-19157
- Meng, X., Yaping, Y., Youbin, X., Research on Modeling and Faults Diagnosis of Aero-engine Ignition System. *Open Autom. Control. Syst. J.*, 2014, 6, 885-893.
- Antoshkiv, O., Poojitganont, Th., Jehring, L., Berkholz, C., Main aspects of kerosene and gaseous fuel ignition in aero-engine. *The Aeronaut. J.* 2017, 121, 1779 – 1794
- Jankowiak, A., Blanchart, P., Electrical behaviour of ceramic composite materials for aero-engine igniters. *Aerosp. Sci. Technol.* 2006, 10, 207–216.
- Stephen, S. C., Straub, Eashey, W., surface gap igniter. US005187404A, 1993.
- Riddle, F.H., Ceramic spark-plug insulators. *J. Am. Ceram. Soc.* 1949, 32, 333-346.
- Yousefi, M., Ghatee, M., Rezakazemi, M., Ghaderi, S. H., The effects of adding nano-alumina filler on the properties of polymer-derived SiC coating. *Int. J. Appl. Ceram. Technol.* 2021, 18, 2197-2206.
- Blanchart, F. A. J. P., Laigneau, Collardey, D., Method For preparing A Semi-Conductive Ceramic Material And ignition Plug Using This Ceramic Material. U.S. Patent : 200600030912006.
- Burland, G. N., Goreham, K., Taunt, R., The development of the High Energy surface discharge spark igniter. *Am. Soc. Mech. Eng.* 1984, 3, 1-7.
- Bayón, R., Vicente, G.S., Maffiotte, C., Morales, Á., Preparation of selective absorbers based on CuMn spinels by dip-coating method. *Renew. Energy* 2008, 33, 348–353.
- Cui, H., Zayat, M., Levy, D., Sol-gel synthesis of Nanoscaled Spinel Using Propylene Oxide as a Gelation Agent. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 2005, 35, 175–181.
- Auerkari, P., Mechanical and physical properties of engineering alumina ceramics. VTT Technical Research Centre of Finland 1996.
- Coble, R.L., and Kingery, W.D., Effect of Porosity on Physical Properties of Sintered Alumina. *J. Am. Ceram. Soc.* 2006, 39, 377-385.
- Ghatee, M., Salari, F., Electrical and Mechanical Properties of 5YSZ Tubular Thin Film Prepared by Screen Printing Method. *Int. J. of Appl. Ceram. Tech.* 2016, 13, 373-381.
- Laokul, P., Amornkitbamrung, V., Seraphin, S., Maensiri, S., Characterization and magnetic properties of nanocrystalline CuFe₂O₄, NiFe₂O₄, ZnFe₂O₄ powders prepared by the Aloe vera extract solution. *Curr. Appl. Phys.* 2010, 11, 101–108.
- Doremusa, R. H., Diffusion in alumina. *J. Appl. Phys.* 2006, 100, 101301-101307.
- Lesage, B., Huntz, A. M., Petot-ervas, G., Transport phenomena in undoped and chromium or yttrium doped-alumina. *Radiat. Eff.* 1983, 75, 283–299.

19. Anderson, R. L., Aviation Spark Plug Operational Factors. SAE Transact. 1966, 74, 232-251.

20. Liu, G., CuCr₂O₄ Spinel Ceramic Pigments Synthesized by Sol-Gel Self-Combustion Method for Solar Absorber Coatings. J. Mater. Eng. Perform. 2016, 25, 2814-2823.