

بررسی ایجاد پوشش کامپوزیتی NiAlCr اعمال شده به روش HVOF بر روی زیر لایه فولاد St37

مهران روستایی^۱، کامران امینی*^۲، احسان صائب نوری^۴

۱- کارشناس ارشد، مرکز تحقیقات مواد پیشرفته، دانشکده مهندسی مواد، واحد نجف آباد، دانشگاه آزاد اسلامی، نجف آباد،

ایران

۲- دانشیار، مرکز تحقیقات مواد پیشرفته، دانشکده مهندسی مواد، واحد نجف آباد، دانشگاه آزاد اسلامی، نجف آباد، ایران

۳- دانشیار، دانشکده مکانیک، واحد تیران، دانشگاه آزاد اسلامی، تیران، ایران

۴- استادیار، مرکز تحقیقات مواد پیشرفته، دانشکده مهندسی مواد، واحد نجف آباد، دانشگاه آزاد اسلامی، نجف آباد، ایران

*kamran_amini1978@hotmail.com

(تاریخ دریافت: ۱۳۹۵/۰۴/۱۱، تاریخ پذیرش: ۱۳۹۵/۰۶/۲۳)

چکیده

ترکیبات بین فلزی نیکل-آلومینیم-کروم (Ni-Al-Cr) بدلیل خواص منحصر بفرد مانند افزایش مقاومت سایشی، خوردگی و اکسیداسیون بالا در سال‌های اخیر مورد توجه مهندسين مواد و طراحان صنعتی به عنوان پوشش قطعات قرار گرفته‌اند. در این تحقیق به بررسی مورفولوژی و همچنین رفتار سایشی پوشش‌های کامپوزیتی NiAlCr اعمال شده بر روی زیرلایه فولادی به روش پاشش حرارتی سوخت اکسیژن سرعت بالا (HVOF) پرداخته شده است. بدین منظور از پودرهای آلومینوم، کروم و نیکل با نسبت استکیومتری $Al_{50}Cr_{25}Ni_{25}$ استفاده شده و پس از فرایند آلیاژ سازی مکانیکی به مدت ۵۰ ساعت، پودر حاصله با استفاده از فرایند HVOF بر روی زیر لایه فولادی اعمال شد. جهت بررسی فازهای ایجاد شده از آزمایش پراش پرتو ایکس (XRD) و میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) استفاده شده است. نتایج نشان می‌دهد که پس از انجام ۵۰ ساعت فرایند آلیاژ سازی مکانیکی، ترکیب بین فلزی (NiAl)Cr بصورت کامل با اندازه دانه‌های کریستالی ۱۰ نانومتر تشکیل می‌گردد که پس از انجام فرایند HVOF اندازه دانه‌های کریستالی پوشش تولیدی به کمتر از ۳۰ نانومتر می‌رسد. همچنین نتایج نشان می‌دهد با اعمال پوشش کامپوزیتی، سختی و سایش به ترتیب در حدود ۳ برابر و ۴ برابر مقدار اولیه خود رسیده‌اند. همچنین مکانیزم سایش از نوع سایش چسبان، خراشان و کندگی با ضریب اصطکاکی در حدود ۰/۲ می‌باشد.

کلمات کلیدی:

HVOF، ترکیب بین فلزی (NiAl)Cr، سایش.

۱- مقدمه

بالا و دانسته معمولاً پایین برای کاربرد در دمای بالا در سال‌های اخیر بسیار مورد توجه مهندسين مواد قرار گرفته‌اند. برخی از این

ترکیبات بین فلزی بدلیل دارا بودن خصوصياتی مانند مقاومت سایشی و مقاومت اکسیداسیون بالا، استحکام مناسب در دمای

و این مشکل باعث محدودیت استفاده از این مواد در ساخت قطعات صنعتی گردیده است. در سال های اخیر تحقیقات وسیعی برای غلبه بر مشکل تردی دو ترکیب $NiAl$ و Ni_3Al انجام شده است. کنترل ریز ساختار، کاهش اندازه دانه ها و تصحیح ترکیب شیمیایی از جمله راه حل های ارائه شده می باشند. یکی از روش های تولید مواد نانو کریستال استفاده از روش آلیاژ سازی مکانیکی (MA) بوده که برای تولید ترکیبات بین فلزی نیز استفاده می گردد. آلیاژسازی مکانیکی روش جدیدی است که در آن از آسیاب کردن مخلوط پودر عناصر سازنده برای تولید آلیاژ با ساختار مطلوب استفاده می شود. فرایند آلیاژسازی مکانیکی معمولاً در آسیاب های گلوله ای پرانرژی و تحت یک گاز خنثی انجام می شود [۵]. از پودر حاصل از آلیاژ سازی مکانیکی می توان در روشهایی مانند پاشش حرارتی برای تولید پوشش استفاده نمود. فرایندهای پاشش حرارتی، فرایندهایی هستند که در آنها قطرات ریز مذاب یا نیمه-مذاب به روی سطح پاشیده شده و تشکیل یک پوشش را می دهند. ماده اولیه می تواند به شکل سیم یا پودر و جنس آن می تواند سرامیکی، فلزی، آلیاژی، پلیمری و یا کامپوزیتی باشد. از بین فرایندهای پاشش حرارتی، فرایند پاشش حرارتی سوخت اکسیژن با سرعت بالا^۱ (HVOF)، فرایندی است که در آن از ترکیب اکسیژن و یک سوخت (مایع یا گاز) به همراه یک گاز حامل (مانند نیتروژن یا هیدروژن) استفاده می شود. این مخلوط توسط یک جرقه منفجر شده و گاز حامل، پودر تغذیه شده به داخل محفظه را با سرعتی بیش از سرعت صوت به سطح قطعه پرتاب می کند [۶-۸].

بر روی تولید آلیاژ های Ni-Al به وسیله فرایند آلیاژ سازی مکانیکی پودر عناصر نیکل و آلومینیوم تحقیقات مختلفی انجام شده است و اثر عوامل مختلف بر نوع و ساختار محصول نهایی و سرعت تشکیل آلومینیدهای نیکل مورد مطالعه قرار گرفته اند [۹-۱۰]. آزمایش ها نشان داده است ترکیب بین فلزی Ni_3Al را می توان با تنظیم نسبت های مناسب پودر های نیکل و آلومینیوم بوسیله آلیاژسازی مکانیکی تولید نمود. به عنوان مثال مشرقی و

مواد مانند برنج زرد از زمان باستان شناخته شده و برای مصارف تزئینی و یا به صورت سکه بکار می رفته است. به علاوه آمالگام های دندانانی که در چند قرن پیش در دندانپزشکی استفاده می شدند ترکیبات بین فلزی مانند Sn_8Hg و $CuHg_3$ بودند [۱]. ترکیبات بین فلزی منظم معمولاً نسبت های استوکیومتری ساده ای دارند و در محدوده نسبتاً باریکی از ترکیب شیمیایی تشکیل می شوند هرچند که درجه نظم شبکه با افزایش انحراف از ترکیب استوکیومتری کاهش می یابد [۲]. تاکنون ترکیبات بین فلزی متعددی با دمای ذوب بالا شناخته شده است، اما در سال های اخیر آلومینیدها به عنوان مواد ساختمانی، مورد توجه بیشتری قرار گرفته اند. آلومینیدها بطور کلی دانسته نسبتاً پایین و نسبت استحکام به وزن بالایی دارند. به علاوه این ترکیبات بدلیل دارا بودن آلومینیوم و تشکیل پوسته اکسیدی محافظ در دمای بالا اغلب مقاومت اکسیداسیون مناسبی از خود نشان می دهند [۳]. با این وجود این ترکیبات عموماً در دمای محیط چقرمگی پایینی دارند و این مشکل باعث محدودیت استفاده از این مواد در ساخت قطعات صنعتی گردیده است. در سال های اخیر تحقیقات وسیعی برای غلبه بر مشکل تردی ترکیبات بین فلزی انجام شده است. کنترل ریز ساختار، کاهش اندازه دانه ها، تصحیح ترکیب شیمیایی و همچنین تغییر و کنترل فرایندهای تولید، از جمله راه حل های ارائه شده می باشند [۱-۲ و ۴]. تولید ترکیبات بین فلزی مختلف از عناصر اولیه آن ها با استفاده از روش آلیاژسازی مکانیکی، در سال های اخیر مورد توجه قرار گرفته است. پنج ترکیب بین فلزی مشاهده شده در دیاگرام فازی Ni-Al شامل $NiAl$ ، Ni_3Al ، $NiAl_3$ ، Ni_2Al_3 و Ni_5Al_3 می باشند که در بین این ترکیبات دو ترکیب $NiAl$ و Ni_3Al به دلیل خواص ویژه ای همچون مقاومت سایشی بالا، مقاومت اکسیداسیون بالا، استحکام، نقطه ذوب، سختی و مقامت به خوردگی بالا کاربرد وسیعی در صنایع مختلف دارند. همین ترکیبات ویژه آلومینایی باعث گردیده که در سال های اخیر به عنوان مواد ساختمانی مورد توجه بیشتری قرار گیرند. با این وجود این ترکیبات عموماً در دمای محیط چقرمگی پایینی داشته

کمتری اتفاق می افتد. همچنین آنها نشان دادند که ترکیب بین فلزی $(Ni-Cr)_3Al$ پس از انجام عملیات حرارتی در ۸۰ درجه سانتی گراد تشکیل می گردد.

در تحقیق دیگری که توسط ماهیش و همکاران [۱۸] انجام شد. به بررسی تاثیر فرایند HVOF در تولید پوشش NiCrAl بر روی سوپر آلیاژ پرداخته شد. آنها از پودر آلیاژی -NiCrAl(MEC-1047) با ترکیب شیمیایی $Ni-17.92Cr-6.66Al-0.29Fe-0.66Mn-0.054C-0.90Si$ (wt.%) جهت فرایند پاشش حرارتی استفاده کردند. پوشش بدست آمده با درصد تخلخل کمتر از ۱/۷٪ بدست آمده و زبری سطح پوشش در حدود ۱۰-۱۲ میکرو متر گزارش شده است. همچنین این محققان نشان دادند که استحکام چسبندگی پوشش با زیر لایه در حدود 57 MPa بوده که چسبندگی بسیار مناسبی با زیر لایه ایجاد کرده است. همچنین مشاهده شد که بر روی سطح پوشش اسپلیت های از جنس کروم وجود داشته که لایه اکسید آلومینیوم در اطراف آن وجود دارد. در تحقیق دیگری که توسط ماهیش و همکاران [۱۹] انجام گرفت، به بررسی مقاومت به خوردگی داغ پوشش NiCrAl در محیط نمکی ($Na_2SO_4-60\% V_2O_5$) در دمای ۹۰۰ درجه سانتی گراد پرداخته شد. مقاومت به خوردگی فلز پایه با پوشش اعمالی تفاوت چندانی نداشته و بیشترین محصولات خوردگی عمدتاً از جنس Cr_2O_3 و Al_2O_3 بوده است. میزان کاهش وزن ناشی از خوردگی در نمونه دارای پوشش و سوپر آلیاژ بسیار نزدیک به هم بوده و تفاوت چندانی ندارند.

هدف از این تحقیق تولید آلیاژ NiCrAl به وسیله پودر این عناصر به وسیله فرآیند آلیاژ سازی مکانیکی با بهترین نسبت استوکیومتری و اعمال آن بر روی یک زیر لایه فولادی جهت ایجاد یک پوشش کامپوزیتی و در نهایت بررسی خواص سایشی و مورفولوژی پوشش حاصل شده می باشد.

همکاران [۱۱] مخلوط پودرهای Al و Ni با ترکیب $Ni_{75}Al_{25}$ را با استفاده از آسیاب گلوله ای سیاره ای با سرعت چرخش محفظه 300rpm مورد آلیاژسازی مکانیکی قرار دارند. براساس مشاهدات موردی با افزایش زمان آسیاب کردن پیک های نیکل به سمت زوایای کمتر جا به جا شده اند، در حالیکه در موقعیت پیک های آلومینیوم تغییری دیده نمی شود. این مطلب بدلیل نفوذ تدریجی آلومینیوم در نیکل توجیه شده است، در حالیکه نیکل نفوذ قابل ملاحظه ای در آلومینیوم ندارد و در نتیجه پیک های مربوط به آلومینیوم بدون تغییر باقی مانده است. در زمان های طولانی تر از ۲۰ ساعت موقعیت پیک های موجود در الگوی پراش پرتو ایکس ثابت باقی می ماند و اثری از آلومینیوم مشاهده نشده است. بنابراین ساختار تشکیل شده پس از ۲۰ ساعت آلیاژسازی مکانیکی را ترکیب بین فلزی Ni_3Al نامنظم^۲ تشخیص داد. این محققین بر اساس این نتایج پیشنهاد کردند که ترکیب بین فلزی Ni_3Al بتدریج در اثر نفوذ آلومینیوم در نیکل در حین آلیاژسازی مکانیکی تشکیل می شود [۱۲-۱۵].

همچنین تا بحال تحقیقات زیادی بر روی پودر ترکیبات Al-Ni-X انجام نگرفته است. اما لی و همکارانش [۸] در تحقیقی که بر روی آلیاژ سازی Al-Ni-Ti انجام شد، نشان دادند که وجود Al-Ni باعث بوجود آمدن فاز آمورف شده و نانو کریستال های از جنس $Ni_3(Al, Ti)$ ، Ni_2AlTi و $Ni(Al, Ti)$ تشکیل می دهد. همچنین آنها نشان دادند که انعطاف پذیری پایین این ترکیب بدلیل وجود فاز B2 و گیر افتادن پنج سیستم لغزشی در آن می باشد که به وسیله اضافه کردن ماده سوم به ترکیبات Al-Ni می توان این مشکل را بهبود بخشید. در تحقیق دیگری که توسط شیرانی و همکارانش انجام شد [۱۷] به بررسی ویژگی های ترمودینامیکی سیستم سه فازی Ni-Cr-Al پرداخته شده است. آنها به بررسی دو ترکیب $Al_{50}Cr_{25}Ni_{25}$ و $Al_{25}Cr_{25}Ni_{50}$ در زمانهای مختلف آسیاب کاری و تحت عملیات حرارتی پرداخته و دریافتند که پس از گذشت ۱۰۰ ساعت آسیاب کاری در هر دو ترکیب، ترکیب بین فلزی تشکیل شده است و با انجام عملیات حرارتی تشکیل این ترکیب بین فلزی در زمانهای

جنس فولاد پرکرم سخت شده و جنس گلوله‌های آسیاب نیز فولاد پرکربن می باشد. فرایند آلیاژسازی مکانیکی در اتمسفر گاز خنثی (آرگون) و در دمای محیط انجام شد. در همه آزمایشات سرعت چرخش دستگاه آسیاب ۳۵۰ rpm، تعداد گلوله‌ها ۱۶ عدد و نسبت وزنی گلوله به پودر ۱۰ به ۱ انتخاب شدند. شرایط آلیاژسازی مکانیکی در جدول ۱ ارائه گردیده است.

۲- مواد و روش انجام تحقیق

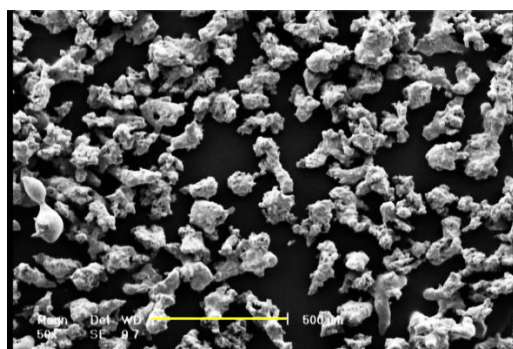
۲-۱- تولید آلیاژ NiCrAl به روش آلیاژسازی مکانیکی

جهت تولید آلیاژ NiCrAl از پودر آلومینیوم با خلوص ۹۹/۷ درصد از شرکت متالورژی پودر خراسان و اندازه ذرات حدود ۷۰-۱۰ میکرومتر و پودر نیکل و کروم خالص (۹۹/۹ درصد) از شرکت مرک با اندازه ذرات حدود ۱۰۰ میکرومتر استفاده شده است. تصویری از مرفولوژی این پودرها در شکل ۱ نشان داده شده است.

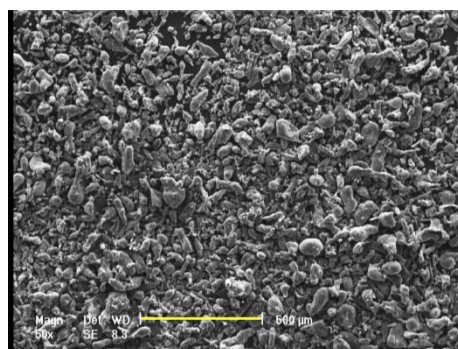
به منظور تولید آلیاژ NiCrAl از یک دستگاه آسیاب گلوله‌ای سیاره‌ای (مدل Retsch PM100) استفاده شد. محفظه آسیاب از

جدول (۱): شرایط مورد استفاده در حین آسیاب کاری

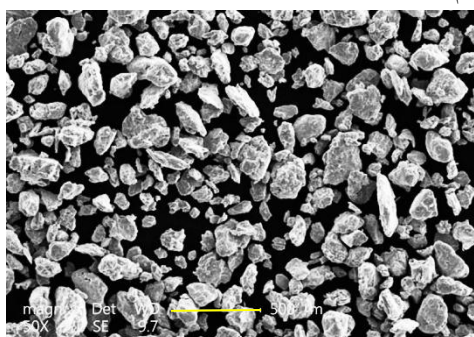
سرعت چرخش آسیاب (rpm)	عامل کنترل کننده فرایند	نسبت وزنی گلوله به پودر	اتمسفر
۳۵۰	۰/۳ درصد وزنی	۱۰ به ۱	آرگون



پودر نیکل



پودر آلومینیوم



پودر کروم

شکل (۱): تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از مرفولوژی ذرات پودر های مصرفی

در این مطالعه از فولاد ساده کربنی St-37 با ترکیب 0.17C-0.28Si-0.35Mn-BaseFe به عنوان زیر لایه برای اعمال پوشش استفاده شده است. برای عملیات پاشش نمونه های مستطیلی شکل با ابعاد $3 \times 10 \times 0.5$ سانتی متر انتخاب شد. پیش از انجام عملیات پاشش حرارتی لازم است، یک مرحله شن پاشی بر روی سطح انجام شود. پس از انجام آزمون های اولیه پاشش و ارزیابی اولیه پوشش های حاصل و همچنین استفاده از منابع اطلاعاتی موجود، شرایط پوشش دهی مناسب تعیین شد. شرایط پوشش دهی مورد استفاده در این تحقیق در جدول ۲ ارائه شده است

جدول (۲): پارامترهای پوشش دهی مورد استفاده در این پروژه.

۸۲۰	سرعت جریان گاز اکسیژن (لیتر بر دقیقه)
۲۲۰	سرعت جریان سوخت (ATK) (میلی لیتر بر دقیقه)
۰/۲۷	نسبت سوخت به اکسیژن
۳۶۰	فاصله پاشش (میلی متر)
۸۰	سرعت تغذیه پودر (گرم بر دقیقه)
۳	تعداد پاس پاشش

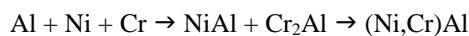
۳- نتایج و بحث

همانگونه که ذکر گردید ابتدا برای تهیه پودر کامپوزیتی از روش آلیاژ سازی مکانیکی استفاده گردید. ابتدا به نسبت استکیومتری $Al_{50}Cr_{25}Ni_{25}$ از پودر آلومینیوم، نیکل و کروم وارد محفظه آسیاب گردید و فرایند آلیاژ سازی مکانیکی در زمانهای مختلف ۱۰، ۳۰ و ۵۰ ساعت بر روی نمونه ها انجام گردید. در حین آلیاژ سازی مکانیکی ذرات پودر آلومینیوم، نیکل و کروم که هر سه فلزات نرمی هستند طی برخورد مکرر گلوله ها به شکل ورقه ای (لایه ای) در می آیند. با ادامه فرایند و تکرار برخورد گلوله ها، اتصال بین لایه های نیکل، آلومینیوم و کروم برقرار شده و در ادامه ضخامت این لایه ها کم و کمتر می شوند. این مسأله باعث می شود مساحت سطح تماس ذرات با یکدیگر افزایش یابد. شکل ۲ الگوهای پراش پرتو ایکس نمونه

آزمایش های پراش پرتو ایکس با دستگاه پرتو ایکس Philips مدل XPERT به منظور تعیین فازهای بوجود آمده و همچنین اندازه گیری اندازه دانه های پودر تولیدی انجام گردید. به منظور بررسی مرفولوژی ذرات پودرهای مواد اولیه و محصول تولیدی پس از زمان های مختلف آلیاژ سازی مکانیکی از دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی (مدل Philips XL30) استفاده گردید.

۲-۲- اعمال پوشش با پاشش حرارتی HVOF

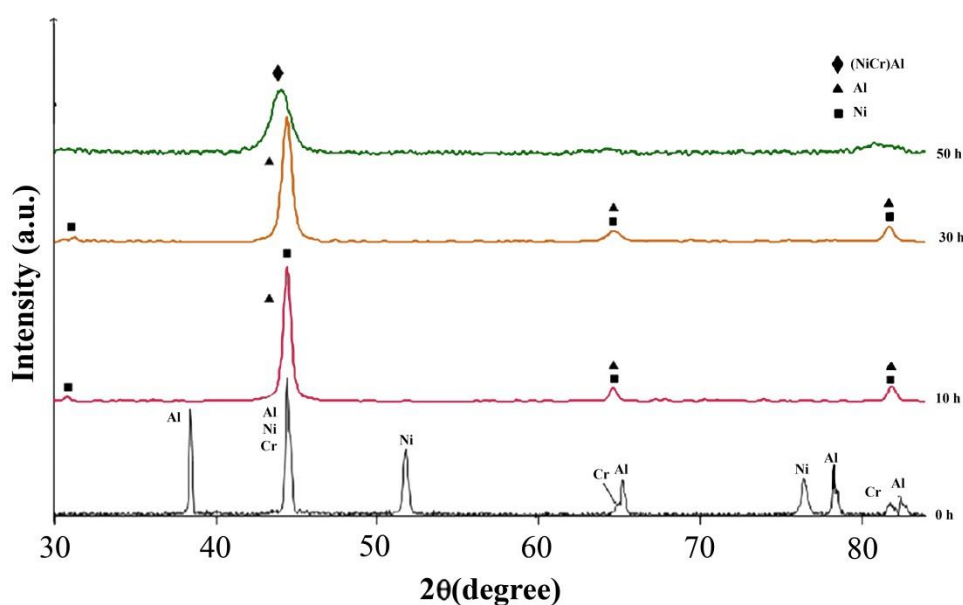
مورفولوژی ذرات پودر و پوشش های تولیدی و همچنین بررسی های مربوط به سطوح سایش توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی مورد بررسی قرار گرفت. آزمون سختی سنجی (میکرو هاردنس) با بار ۵۰ گرم انجام شد و هر سختی حداقل ۳ بار تکرار شده و میانگین آنها گزارش شده است. آزمایش های سایش با استفاده از یک دستگاه سایش رفت و برگشتی انجام گرفت. در این آزمون از یک پین فولاد بلبرینگ AISI ۵۲۱۰۰ به عنوان پین استفاده شد. طول مسیر رفت و برگشت پین ۸۰ میلی متر و سرعت خطی معادل $0.8/1$ متر بر ثانیه تعیین شد. بر روی هر نمونه سه آزمایش سایش تحت بارهای ۵۰، ۸۰ و ۱۱۰ نیوتن انجام گرفت.



در اولین ساعات عملیات آلیاژسازی مکانیکی ساختار لایه‌ای از آلومینیوم و نیکل ایجاد می‌شود. تشکیل ساختار لایه‌ای باعث می‌شود مساحت فصل مشترک بین آلومینیوم و نیکل افزایش یابد. با ادامه فرآیند آلیاژسازی مکانیکی و بدلیل جوش سرد و شکستن مکرر ذرات پودر ساختار لایه‌ای ظریف تر شده و مساحت فصل مشترک آلومینیوم و نیکل بیشتر می‌شود.

پودرهای اولیه و پودر تولیدی پس از گذشت زمان‌های مختلف ۱۰، ۳۰ و ۵۰ ساعت را نشان می‌دهد.

همانگونه که مشاهده می‌شود پس از گذشت ۵۰ ساعت پیک‌های مربوط به پودر عناصر حذف و پیک مربوط به ترکیب بین فلزی (Ni,Cr)Al در ساختار مشاهده می‌گردد. واکنش آلومینیوم، نیکل و کروم به منظور تشکیل ترکیب Ni-Al-Cr مطابق با واکنش زیر انجام می‌گیرد.



شکل (۲): الگوهای پراش پرتو ایکس مخلوط پودری آلومینیوم، کروم و نیکل با نسبت $\text{Al}_{50}\text{Cr}_{25}\text{Ni}_{25}$ پس از گذشت ۰، ۱۰، ۳۰ و ۵۰ ساعت آلیاژسازی مکانیکی

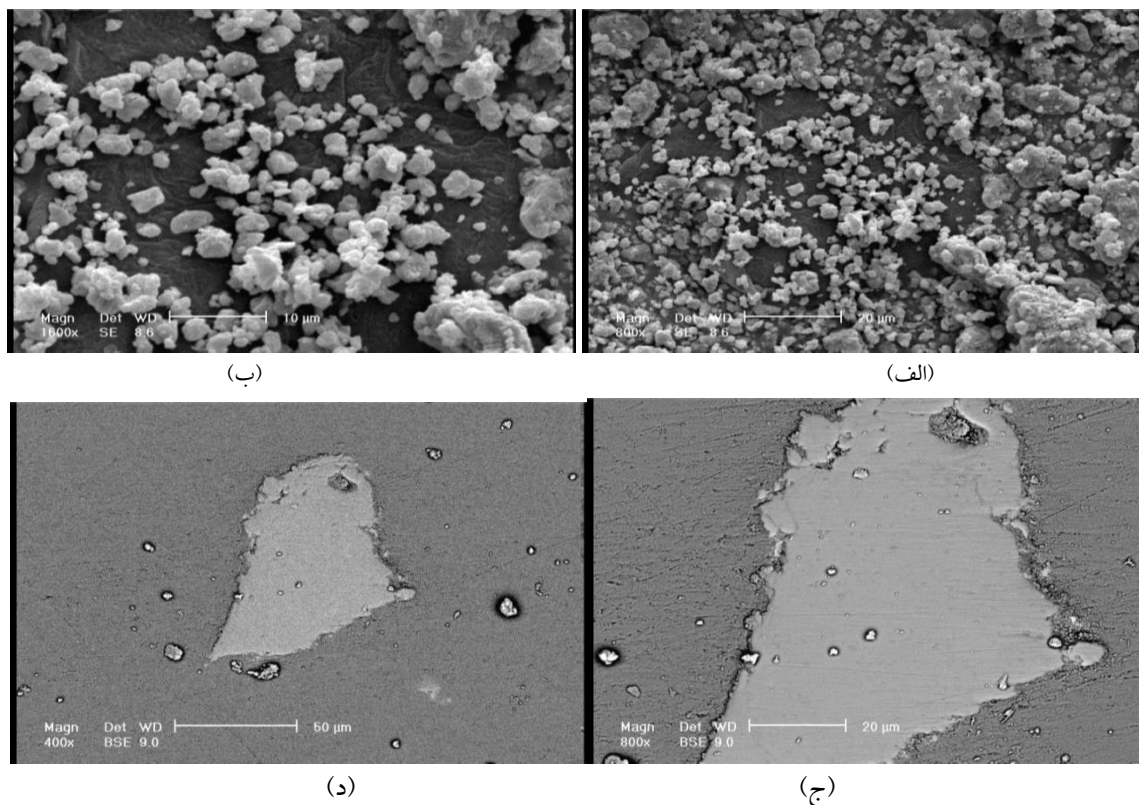
مکانیکی تا ۵۰ ساعت مشاهده می‌گردد که پیک‌ها به دلیل نفوذ Cr به داخل زمینه NiAl و تشکیل ترکیب بین فلزی (Ni,Cr)Al جابجا می‌گردد.

همانگونه که در شکل ۲ دیده می‌شود پهنای پیک‌های پراش پرتو ایکس پس از انجام عملیات آلیاژسازی مکانیکی افزایش عمده‌ای از خود نشان می‌دهد. پهنای پیک‌های پراش پرتو ایکس پس از گذشت ۳۰ و ۵۰ ساعت از عملیات آلیاژسازی مکانیکی تغییر عمده‌ای از خود نشان می‌دهد. این افزایش پهنای

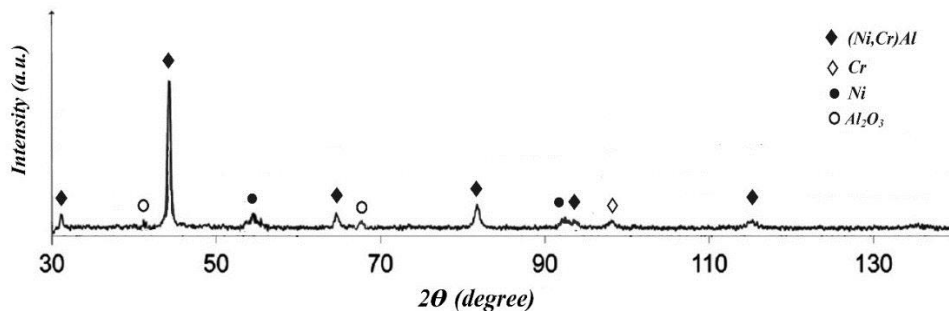
این عامل بعلاوه افزایش چگالی نواقص کریستالی و افزایش مساحت مرزخانه‌ها باعث افزایش انرژی سیستم می‌شود. به دلیل ایجاد چگالی بالایی از مسیرهای نفوذ سریع مانند مرزخانه‌ها و نابیایی‌ها در ذرات آلومینیوم و نیکل در حین آلیاژسازی مکانیکی و کوتاه بودن طول مسیرهای نفوذ در لایه‌های بسیار نازک آلومینیوم و نیکل و افزایش موضعی دما در ذرات پودر، انتقال جرم به صورت دیفیوژیون و در نتیجه واکنش بین آلومینیوم و نیکل انجام می‌شود. با افزایش زمان آلیاژسازی

میکروسکوپ الکترونی ریزساختار سطح مقطع ذرات مخلوط پودر آلومینیوم-نیکل-کروم و توزیع اندازه و مرفولوژی ذرات پودر را در حین آلیاژسازی مکانیکی پس از ۵۰ ساعت را نشان می‌دهد.

دلیل ریز شدن اندازه دانه‌ها و افزایش کرنش‌های الاستیک داخلی می‌باشد ولی به مرور زمان، نرخ افزایش پهنای پیک‌ها کاهش یافته و بتدریج به یک حد مشخص و ثابتی می‌رسند. متوسط اندازه کریستالها پس از انجام فرایند آلیاژسازی مکانیکی در حدود ۱۰ nm می‌باشد. شکل ۳ تصاویر



شکل (۳): تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از: (الف) و (ب): ذرات مخلوط پودر (Ni,Cr)Al در بزرگنمایی‌های مختلف و (ج) و (د): سطح مقطع مخلوط پودر (Ni,Cr)Al در بزرگنمایی‌های مختلف



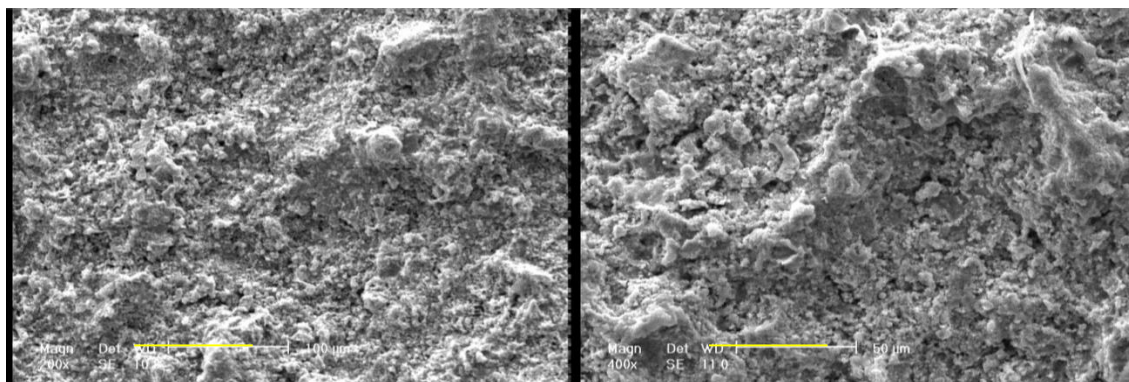
شکل (۴): الگوی پراش پرتو ایکس مربوط به پوشش Ni-Al-Cr (پس از پاشش حرارتی)

در حدود ۲۵ الی ۶۳ میکرون هستند که برای پاشش بسیار ایده‌آل است. با الک نمودن پودر تولیدی ذرات در محدوده ۲۵

توزیع اندازه ذرات پودر ترکیب بین فلزی (Ni,Cr)Al نشان می‌دهد که درصد عمده‌ای از ذرات پودر تولیدی دارای اندازه‌ای

HVOF بسیار بالا است و لذا زمان قرارگیری پودر در معرض حرارت بسیار کم است. این زمان کوتاه حرارت دهی باعث می شود دانه‌های کریستالی در پوشش فرصت رشد پیدا نکنند. یکی دیگر از نکات قابل توجه در مورد فرآیند پاشش حرارتی، سرعت بالای سرد شدن ذرات ذوب و یا نیمه ذوب در هنگام نشستن بر روی سطح است و می‌توان انتظار داشت که اندازه دانه‌های کریستالی ساختار نهایی کم باشد. متوسط اندازه کریستالی ذرات پودر (Ni,Cr)Al پس از فرآیند آلیاژسازی مکانیکی ۱۰ نانومتر اندازه گیری شد. اندازه دانه‌های کریستالی پوشش‌های HVOF نیز با استفاده از پهنای پیک‌های الگوی پراش پرتو ایکس اندازه گیری شد. نتایج نشان داد که اندازه دانه‌های کریستالی پوشش‌های حاصل کمتر از ۳۰ نانومتر است. یکی از پارامترهای مؤثر در پوشش‌ها به خصوص در صورتی که پوشش قبل از استفاده تحت فرآیند سنگ زنی قرار نگیرد، زبری سطح و مرفولوژی سطح پوشش است. علاوه بر این هر چه زبری سطح پوشش کمتر و مرفولوژی پوشش یکنواخت‌تر باشد، هزینه‌های مربوط به عملیات سنگ زنی نیز کاهش خواهد یافت. در شکل ۵ و ۶ تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از سطح پوشش و نتایج زبری سنجی آن آورده شده است. همانگونه که مشاهده می‌شود مرفولوژی پوشش تقریباً یکنواخت است. زبری سطح نیز بین ۵-۱۳ میکرومتر قرار دارد که برای یک پوشش پاشش حرارتی شده عدد مناسبی است.

الی ۶۳ میکرون را از دیگر ذرات جدا و پودر یکنواخت تری برای فرآیند پاشش حرارتی آماده می‌گردد. همانگونه که قبلاً بیان شد پارامترهای بهینه جهت پاشش حرارتی HVOF با اجرای چند آزمایش اولیه تعیین گردید. به این منظور با تغییر فاصله نازل، سرعت جریان گاز و سوخت بهترین پوششی که می‌توان از لحاظ کیفیت ظاهری دریافت کرد را گرفت. در شکل ۴ الگوی پراش پرتو ایکس پوشش Ni-Al-Cr آورده شده است. با مقایسه الگوهای پراش مربوط به پودر و پوشش مشاهده می‌شود که علاوه بر پیک‌های مربوط به (Ni,Cr)Al، پیک‌های دیگری مربوط به Ni, Cr و Al_2O_3 نیز در الگوی پراش پرتو ایکس پوشش ظاهر شده است. طی فرآیند پاشش حرارتی، پودر Ni-Al-Cr وارد محفظه احتراق می‌گردد که در داخل آن شرایط احیایی حاکم است. اما پس از خروج ذرات پودر از تفنگ پاشش حرارتی و قبل از برخورد ذرات به سطح زیرلایه، ذرات پودر ذوب و یا نیمه ذوب شده در معرض هوا قرار می‌گیرند و شرایط برای اکسیداسیون آن فراهم است. به این ترتیب مقداری از ذرات پودر اکسید می‌گردد. تحت شرایط حاکم بر HVOF و با توجه به فعالیت شیمیایی بالاتر آلومینیوم نسبت به نیکل و کروم، مقداری از آلومینیوم موجود در ساختار ذرات پودر (Ni,Cr)Al اکسید می‌شود و نیکل و کروم معادل آن باقی می‌ماند. فرآیند پاشش حرارتی HVOF فرآیندی است که در آن به دلیل موج شدید ناشی از انفجار، سرعت ذرات پودر در شعله



(ب)

(الف)

شکل (۵): تصاویر حاصل از میکروسکوپ الکترونی روبشی از سطح پوشش در دو بزرگنمایی مختلف



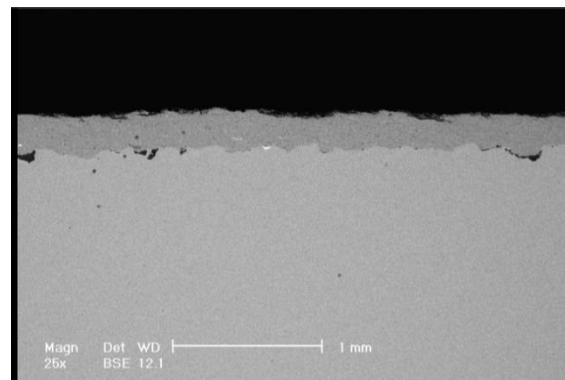
شکل (۶): میکروگراف زبری پوشش

تفاوت ترکیب شیمیایی نیست. در حین حرکت ذرات پودر، درصدی از ذرات پودر ذوب بوده و مقداری نیز به صورت جامد و بدون ذوب شدن به سطح برخورد می‌نمایند که باعث ایجاد تفاوت رنگ در لایه‌های پوشش می‌گردد. نقاط سفید رنگ مجزای موجود در پوشش می‌تواند مربوط به اکسید آلومینیوم باشد که در حین پاشش ایجاد می‌گردد. علاوه بر این نقاط سیاه رنگ موجود در پوشش که به خصوص در محل اتصال سطح و زیرلایه حضور دارند ناشی از تخلخل در ساختار پوشش است، که برخی از نقاط فرورفته در زیرلایه توسط مواد پوششی پر نشده و در نهایت به شکل حفره خود را نشان می‌دهد. این مشکل با در نظر گرفتن این موضوع که در زمان‌های اولیه پاشش سطح زیر لایه سرد است، تشدید می‌شود.

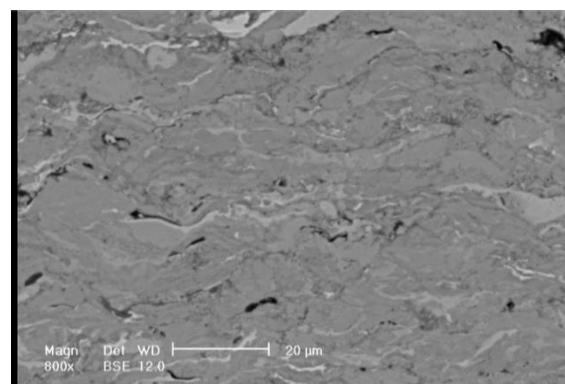
علاوه بر این در بین لایه‌ها نیز امکان تشکیل حفره و خلل و فرج‌هایی وجود دارد. با وجود اینکه طی فرآیند HVOF درصد این حفره‌ها در پایین‌ترین حد خود وجود دارد، حضور این حفره‌ها در پوشش اجتناب ناپذیر است. ذوب شدن کامل ذرات ریز و گرم شدن بیش از اندازه آن‌ها در حین قرارگیری بر روی زیرلایه در اثر دمای بالای شعله، باعث تبخیر جزئی ذرات گردیده و به این صورت تخلخل‌های گازی در پوشش شکل می‌گیرد. به علاوه در حین قرارگیری لایه‌های پوشش بر روی یکدیگر احتمال حبس حباب‌های هوای نیز در بین لایه‌های پوششی وجود دارد. به منظور تعیین درصد تخلخل در پوشش و به دلیل ریز بودن تخلخل‌های موجود در ساختار از تصاویر حاصل از میکروسکوپ الکترونی روبشی و استفاده از نرم

تصاویر حاصل از میکروسکوپ الکترونی روبشی از سطح مقطع پوشش حاصل از فرآیند HVOF در شکل ۷ آورده شده است. همانگونه که مشاهده می‌شود ریزساختار پوشش به صورت لایه‌ای شکل می‌باشد. علت تشکیل چنین ساختاری در پوشش‌های پاشش حرارتی به نحوه قرارگیری ذرات در حین پاشش مربوط می‌باشد. در عمل در فرآیندهای پاشش حرارتی ابتدا ذرات پودر به داخل شعله تغذیه می‌شود. به خاطر حرارت بسیار بالای شعله، ذرات سریعاً به صورت مذاب یا نیمه مذاب تبدیل می‌شوند. جریان شعله این ذرات را با سرعت به سمت زیرلایه پرتاب می‌نماید [۳]. اختلاف بالای دمای بین ذرات و سطح زیرلایه باعث سرد شدن ذرات می‌گردد. در نتیجه یک لایه جامد بر روی سطح زیرلایه شکل می‌گیرد. این فرآیند به طور متناوب ادامه می‌یابد تا پوششی با ضخامت مورد نظر ایجاد شود [۳-۵]. مرز بعضی از لایه‌هایی که در اثر نفوذ بوجود آمده اند باندهای متالورژیکی هستند که در اثر برخورد ذرات مذاب و نفوذ اجزاء آن در یکدیگر حاصل شده‌اند. ایجاد پیوند متالورژیکی بین ذرات و لایه‌ها می‌تواند باعث اتصال بهتر لایه‌های پوشش شود و پیوستگی بیشتر پوشش را به همراه داشته باشد. به طور کلی در تصاویر حاصل از میکروسکوپ الکترونی روبشی از سطح مقطع پوشش چندین ناحیه قابل مشاهده است: نواحی تیره و روشن موجود، فازهای سفید رنگ پراکنده در پوشش و نقاط سیاه رنگ (به خصوص در محل اتصال پوشش و زیرلایه). از آنجایی که انتظار انجام واکنشی طی پاشش حرارتی وجود ندارد می‌توان گفت ساختار لایه‌های تیره و روشن ساختار یکنواختی از پوشش (Ni,Cr)Al بوده و تفاوت رنگ به معنی

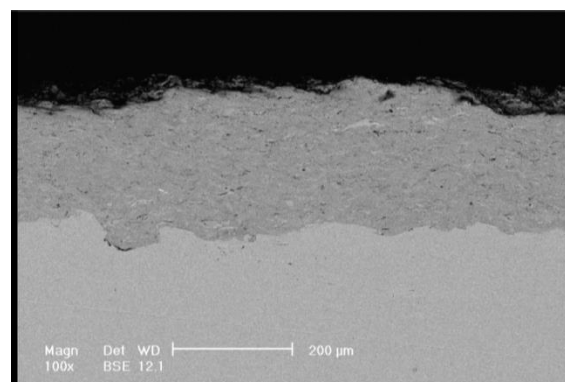
افزارهای تحلیلگر تصویر استفاده شد (شکل ۸). درصد تخلخل حاصل از پاشش بسیار کم (کمتر از ۲٪) است.



الف

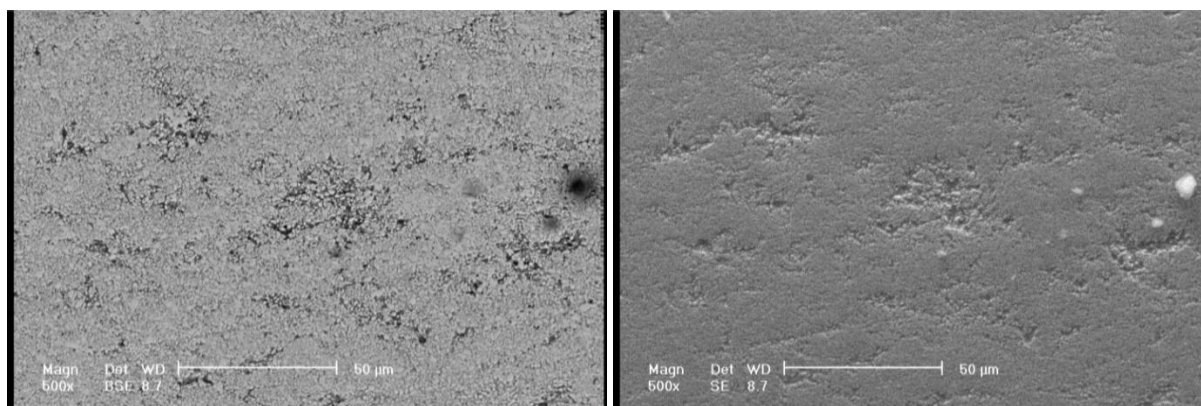


ب



ج

شکل (۷): تصاویر تهیه شده توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی از سطح مقطع پوشش در سه بزرگنمایی های مختلف



(ب)

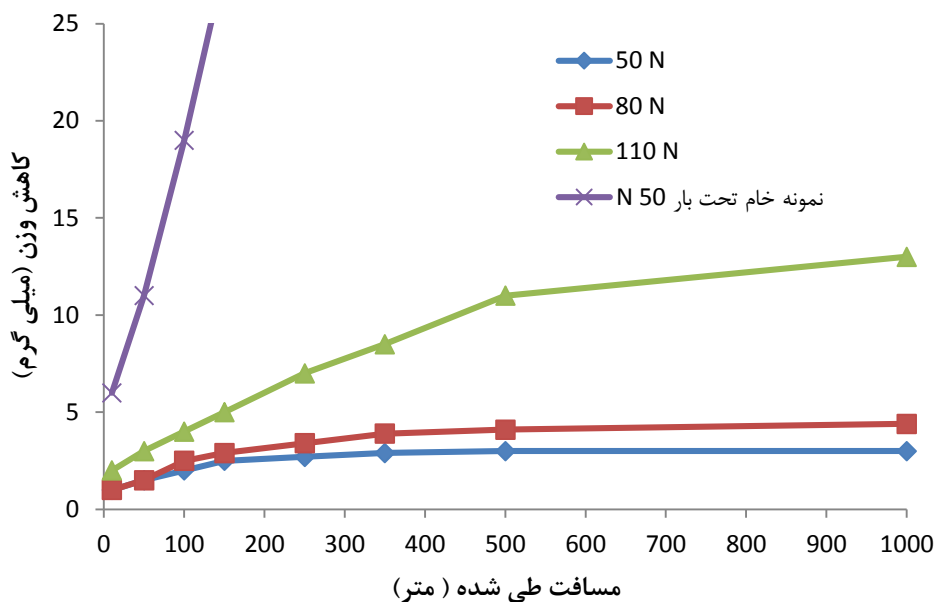
(الف)

شکل (۸): تصاویر تهیه شده توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی از سطح پوشش در حالت: (الف): SE و (ب): BSE

بحث دیگر در مورد این منحنی‌ها، نرخ سایش بسیار ناچیز پوشش در سه بار اعمالی و به خصوص بارهای ۵۰ و ۸۰ نیوتن است. این مقدار کاهش وزن ناچیز نشان دهنده ایستادگی و مقاومت سایشی بالای پوشش‌های (Ni,Cr)Al نانو ساختار حاصل از فرایند پاشش حرارتی HVOF است. در هر حال همانگونه که انتظار می‌رود با افزایش مقدار بار اعمالی، نرخ سایش نیز افزایش یافته است اما در مقابل نمودار سایش بر روی نمونه خام، بیانگر سایش شدید در این نمونه است که با توجه به نرم بودن فلز پایه این روند بسیار منطقی می‌باشد. جدول ۲ تغییرات وزن مربوط به پین در سه بار اعمالی پس از طی مسافت ۱۰۰۰ متر را در نمونه های دارای پوشش نشان می‌دهد. این نتایج نشان می‌دهد که در طی آزمون سایش بتدریج پین دچار سایش می‌شود. تحت هر سه بار اعمالی پین کاهش وزن نشان می‌دهد که مقدار این کاهش وزن نیز قابل ملاحظه است. کاهش وزن مربوط به پین با سختی ۶۵ راکول (۸۵۰ ویکرز) به این معنی است که تحت شرایط آزمون سایش همزمان با سایش پوشش، پین نیز دچار سایش شده است. این نتایج نیز می‌تواند نشان دهنده سختی بالا و توان سایشی پوشش حاصل باشد.

سختی نمونه قبل از اعمال پوشش و بعد از اعمال پوشش اندازه گیری شد. سختی نمونه بدون اعمال پوشش در حدود ۱۷۰-۱۸۰ ویکرز اندازه گیری شد. این در حالی است که سختی پوشش در حدود ۵۵۰-۶۲۰ ویکرز اندازه گیری شده است. این رنج اختلاف در سختی پوشش ناشی از تشکیل فازهای مختلف در سطح پوشش بوده که باعث این اختلاف رنج سختی در نمونه دارای پوشش کامپوزیتی شده است.

منحنی مشخصه سایش مربوط به نمونه خام اولیه و نمونه های دارای پوشش در سه بار ۵۰، ۸۰ و ۱۱۰ نیوتن و در مسافت ۱۰۰۰ متر در شکل ۹ رسم شده است. استفاده از سه بار یاد شده با توجه به منحنی‌های بارپذیری پوشش انجام پذیرفته است. براساس آزمون بارپذیری، حداکثر بار اعمالی بر پوشش به شرط عدم انهدام آن معادل ۱۲۰ نیوتن تعیین شد. با توجه به شکل ۹ نرخ سایش مربوط به این پوشش در هر سه بار اعمالی در مسیرهای ابتدایی سایش زیاد بوده و به تدریج کم می‌شود. در حقیقت در مراحل ابتدایی اعمال بار به دلیل حضور برجستگی‌ها و ناهمواری‌ها بر روی سطح پین و پوشش درگیری مکانیکی سطوح در تماس بالاست که این مسأله نرخ سایش بالاتری را به همراه دارد. پس از گذشت مراحل اولیه سایش و حذف تدریجی برجستگی‌های سطحی به تدریج سطح پین و پوشش صاف شده و درگیری مکانیکی آنها کاهش می‌یابد. نکته قابل



شکل (۹): منحنی مشخصه سایش مربوط به پوشش، تحت سه بار ۵۰، ۸۰ و ۱۱۰ نیوتن طی مسافت سایش ۱۰۰۰ متر

جدول (۲): تغییرات وزن پین در طی آزمون سایش تحت سه بار اعمالی ۵۰، ۸۰ و ۱۱۰ نیوتن

نام نمونه	میزان بار (نیوتن)	میزان کاهش وزن (میلی گرم)
پوشش	۵۰	۳۹
پوشش	۸۰	۴۲
پوشش	۱۱۰	۵۸
نمونه خام با بار	۵۰	۱۱۲

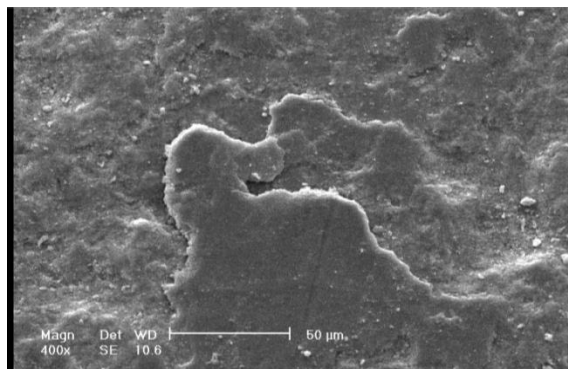
کندگی لایه‌ها و حذف تدریجی آن‌ها نیز وجود دارد. همانگونه که مشاهده می‌شود مکانیزم سایش با تغییر بار اعمالی عوض نمی‌شود. در نمونه بدون پوشش (شکل ۱۱) علاوه بر سایش خراشان که مکانیزم اصلی و عمده‌ی سایش فولاد بدون پوشش بود و مکانیزم ورقه‌ای شدن که به مقدار بسیار کمی رخ داده بود، مکانیزم سایش چسبان هم در مناطق محدودی از نمونه به چشم خورد.

شکل ۱۲ تصویر SEM براده‌های سایش مربوط به بار ۱۱۰ نیوتن به همراه آنالیز EDX آن را نشان می‌دهد. همانگونه که مشاهده می‌شود دو نوع براده‌های سایش به چشم می‌خورد. یک سری

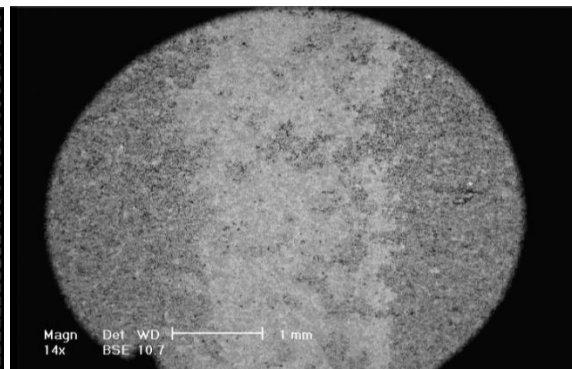
شکل ۱۰ و ۱۱ مرفولوژی سطح سایش مربوط به پوشش (Ni,Cr)Al، تحت سه بار ۵۰، ۸۰ و ۱۱۰ نیوتن و نمونه بدون پوشش را در بزرگنمایی‌های مختلف را نشان می‌دهد. همانگونه که در این شکل‌ها مشاهده می‌شود سطح سایش شامل یک سری شیارهای موازی و مناطق کنده شده می‌باشد. در بعضی از مناطق پوشش نیز کندگی و آثار سایش چسبان نیز مشاهده می‌شود. با حرکت پین بر روی سطح پوشش به دلیل سختی بالاتر پین، پوشش با مکانیزم سایش خراشان دچار آسیب شده و در ادامه سایش چسبان و در نتیجه کندگی مشاهده می‌شود. علاوه بر این به دلیل چسبندگی ضعیف لایه‌های پوشش بر روی هم، احتمال

پوشش بر روی هم به تدریج لایه‌ها از روی هم جدا شده و به دلیل شکل مسطح لایه‌های پوشش، ذرات حاصل از سایش پوشش پولکی شکل است. همچنین با توجه به آنالیز EDX براده‌ها، پیک‌های مربوط به کروم، نیکل و آلومینیوم مشاهده می‌شود. همچنین پیک اکسیژن نیز بدلیل اکسید شده این ذرات سایشی با هوا و در حین سایش در نمودار EDX وجود دارد.

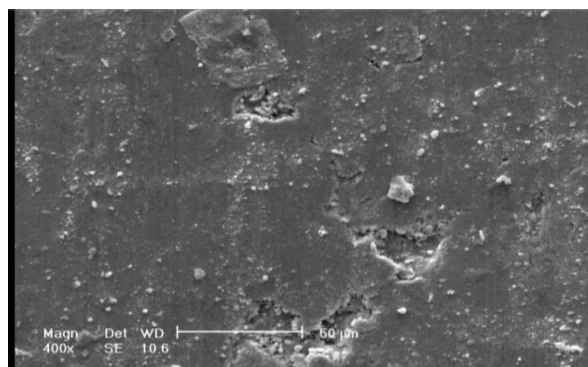
براده‌های سایشی بسیار ریز که عمدتاً هم شکل بوده و ظاهری تقریباً کروی دارند و سری دیگر براده‌هایی پولکی شکل که ابعاد آنها در محدوده ۱۰ تا ۵۰ میکرون قرار دارد. در حقیقت به دلیل سایش توام پین و پوشش، براده‌های ریز را می‌توان به سایش پین نسبت داد [۲۰-۲۱]. براده‌های پولکی موجود نیز مربوط به سایش سطح پوشش است. به این ترتیب که با حرکت پین در مقابل سطح پوشش و به دلیل چسبندگی کم لایه‌های



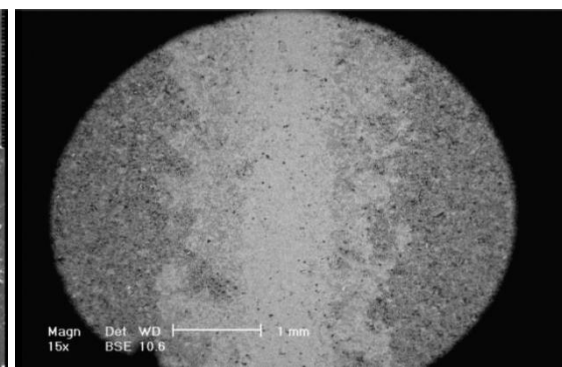
(ب)



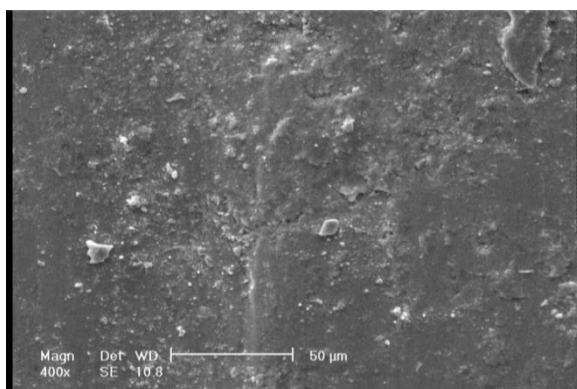
(الف)



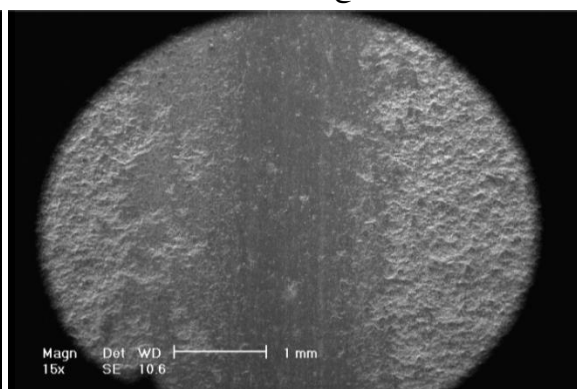
(د)



(ج)

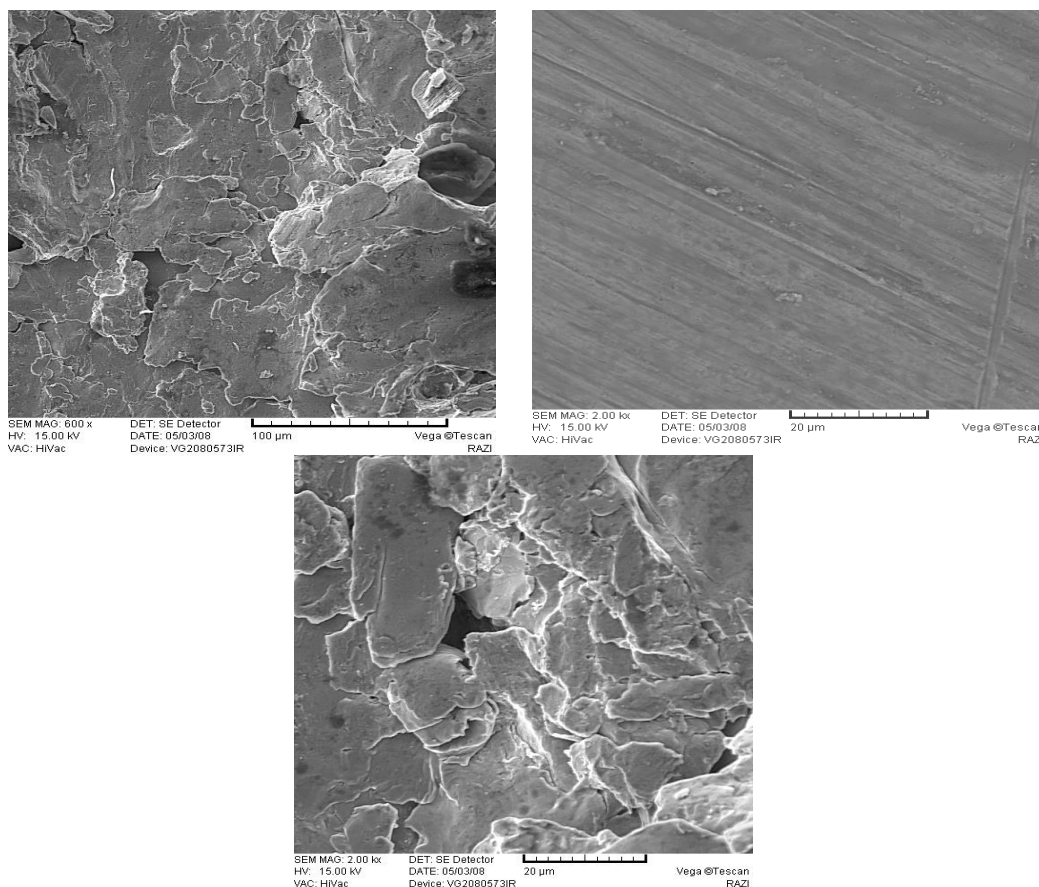


(ی)

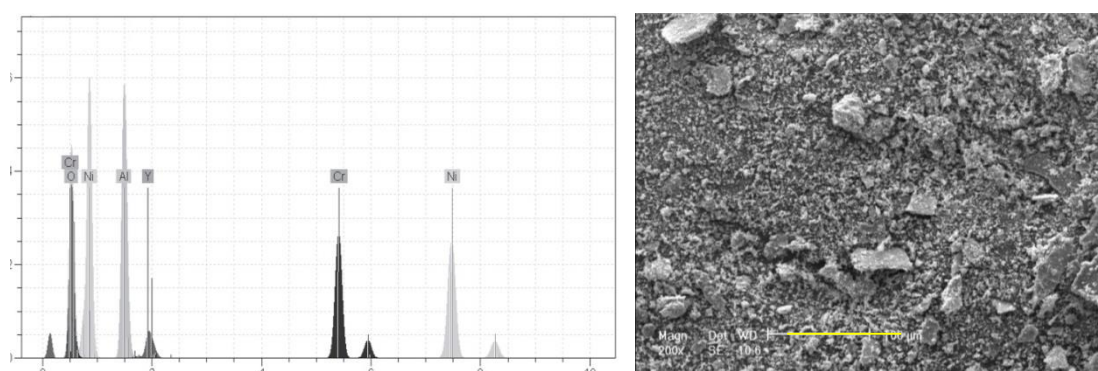


(و)

شکل (۱۰): سطح سایش مربوط به پوشش (Ni, Cr)Al: (الف و ب): تحت بار ۵۰ نیوتن، (ج و د): تحت بار ۸۰ نیوتن و (ه و ی): تحت بار ۱۱۰ نیوتن



شکل (۱۱): مرفولوژی سطح سایش مربوط به نمونه بدون پوشش تحت بار ۵۰ نیوتن در بزرگنمایی های مختلف



شکل (۱۲): براده های سایش مربوط به پوشش در بار ۱۱۰ نیوتن.

۴- نتیجه گیری

۱- آلیاژ سازی مکانیکی با پودرهای آلومینیوم، نیکل و کروم با نسبت استکیومتری $Al_{50}Cr_{25}Ni_{25}$ با موفقیت انجام شد و پس از انجام آلیاژ سازی مکانیکی پس از گذشت ۵۰ ساعت پیک های مربوط به پودر عناصر حذف و پیک مربوط به ترکیب بین فلزی $(Ni,Cr)Al$ در ساختار مشاهده می گردد. متوسط اندازه کریستالها پس از انجام فرایند آلیاژ سازی مکانیکی در حدود ۱۰ nm اندازه گیری شد.

۲- توزیع اندازه ذرات پودر ترکیب بین فلزی $(Ni,Cr)Al$ تولیدی برای انجام پاشش دارای اندازه ای در حدود ۲۵ الی ۶۳

۱- آلیاژ سازی مکانیکی با پودرهای آلومینیوم، نیکل و کروم با نسبت استکیومتری $Al_{50}Cr_{25}Ni_{25}$ با موفقیت انجام شد و پس از انجام آلیاژ سازی مکانیکی پس از گذشت ۵۰ ساعت پیک های مربوط به پودر عناصر حذف و پیک مربوط به ترکیب بین فلزی

- [5] C. San marchi & A. Mortensen, "Reactive infiltration processing of aluminum-nickel intermetallic compound", Metallurgical and Materials Transactions, Vol. 29A, pp. 2819-2828, 1998.
- [6] M. Tahari, M. Shamanian Esfahani & M. Salehi, "Investigation of oxidation behavior and Thermal spray of mechanically milled CoNiCrAlY-YSZ powders", Journal of Advanced Materials and processing, Vol. 3, pp. 51-58, 2015.
- [7] H. H. Sheu, L. Ch. Hsiung & J. R. Sheu, "Synthesis of multiphase intermetallic compounds by mechanical alloying in Ni-Al-Ti system", Journal of Alloys and Compounds, Vol. 469, pp. 483-487, 2009.
- [8] K. W. Liu, F. Mucklich, W. Pitschke, R. Birringer & K. Wetzig, "Formation of nanocrystalline B2-structured (Ru,Ni)Al in the ternary Ru-Al-Ni system by mechanical alloying and its thermal stability", Materials Science and Engineering, Vol. 313A, pp. 187-197, 2011.
- [9] F. H. Froes, S. Suryanarayana, K. Russell, C. G. Li, "Synthesis of intermetallics by mechanical alloying", Materials Science and Engineering, Vol. 192-193A, pp. 612-623, 2010.
- [10] M. Abdelloui & E. Gaffet, "The physics of mechanical alloying in a planetary ball mill: mathematical treatment", Acta Metallurgical et Material, Vol. 43, No. 3, pp. 1087-1098, 2008.
- [11] Mashreghi & M. M. Moshksar, "Partial martensitic transformation of nanocrystalline NiAl intermetallic during mechanical alloying", Journal of Alloys and Compounds, Vol. 482, pp. 196-198, 2009.
- [12] G. B. Schaffer & J. S. Forrester, "The influence of collision energy and strain accumulation on the kinetics of mechanical alloying", Journal of Materials Science, Vol. 32, pp. 3157-3162, 1997.
- [13] E. Hellstern, H. G. Fecht, C. Garland & W. L. Johnson, "Mechanism of mechanical alloying in Ni-Al and Cu-Zn systems", Journal of Applied Physics, No. 65, pp. 305, 2011.
- [14] Takasaki & Y. Furuya, "Mechanical alloying of the Ti-Al system in atmosphere of hydrogen and argon", Nanostructured Materials, Vol. 11, No. 8, pp. 1205-1217, 1999.
- میکرون بوده، همچنین مطالعات ساختاری انجام شده توسط پراش پرتو ایکس از پوشش بر روی زیر لایه فولادی از جنس St37 نشان داد که مقداری از آلومینیوم موجود از ساختار (Ni,Cr)Al خارج شده و اکسید گردیده است. این در حالی است که تحت این شرایط امکان اکسیداسیون نیکل و کروم وجود نداشته است.
- ۳- بررسی های انجام گرفته در مورد اندازه دانه های کریستالی پوشش های تولیدی حاکی از آن است که اندازه دانه های کریستالی پوشش های حاصل پاشش کمتر از ۳۰ نانومتر است. در فرآیند پاشش حرارتی HVOF بدلیل سرعت بسیار بالای شعله، زمان قرارگیری پودر در معرض حرارت بالا بسیار کم است. این زمان اقامت کوتاه و سرعت بالای سرد شدن ذرات پودر در هنگام نشستن بر روی زیر لایه باعث عدم رشد دانه های کریستالی پوشش می شود.
- ۴- سختی نمونه ها نسبت به زیر لایه در حدود ۳ برابر افزایش داشته و به حدود ۶۰۰ ویکرز در نمونه دارای پوشش رسیده است.
- ۵- مکانیزم سایش بصورت سایش خراشان پوشش و بین فولادی به طور همزمان برآورد شد. علاوه بر این در نقاطی مکانیزم سایش چسبان و کندگی به وضوح قابل مشاهده می باشد. مقاومت سایش نمونه دارای پوشش نسبت به زیر لایه، افزایشی در حدود ۴ برابر از خود نشان می دهد.

۵- مراجع

- [1] G. Sauthouff, "Intermetallics Material", Weinheim New York, 1995.
- [2] ASM international, "Structural intermetallics", Heat resistant materials Ed. 1, 1995.
- [3] Bahadur & O. N. Mohanty, "The development of Fe-Al intermetallics", Journal of Materials Science, Vol. 26, pp. 2685-2693, 1991.
- [4] J. H. Westbrook & R. L. Fleischer, "Intermetallic compounds: structural applications", John Wiley, New York, Vol. 3, 2000.

- [19] R. A. Mahesh, R. Jayaganthan & S. Prakash, "Evaluation of hot corrosion behaviour of HVOF sprayed NiCrAl coating on superalloys at 900 °C", *Journal of Materials Chemistry and Physics*, Vol. 111, pp. 524–533, 2008.
- [20] K. Amini, S. Nategh, A. Shafyei & A. Rezaeian, "Effect of deep cryogenic treatment on the properties of 80CrMo12 5 tool steel", *International Journal of Minerals, Metallurgy, and Materials*, Vol. 19, No. 1, pp. 30-7, 2012.
- [21] K. Amini, M. R. Hoda & A. Shafyei, "Investigation of the effect of heat treatment on the mechanical properties and microstructure of DIN 1.4057 martensitic stainless steel", *Metal Science and Heat Treatment*, Vol. 50, No. 9-10, pp. 499-503, 2014.
- [15] J. P. Lebrat, A. Varma & A. E. Miller, "Combustion synthesis of Ni₃Al and Ni₃Al-matrix composites", *Metallurgical Transactions*, Vol. 23A, pp. 69-76, 2012.
- [16] Albiter, E. Bedolla & R. Perez, "Microstructure characterization of the NiAl intermetallic compound with Fe, Ga and Mo additions obtained by mechanical alloying", *Materials Science and Engineering*, Vol. 328A, pp. 80–86, 2012.
- [17] A. R. Shirani Bidabadi, M. H. Enayati, R. A. Varine, "Nanocrystalline intermetallic compounds in the Ni–Al–Cr system synthesized by mechanical alloying and their thermodynamic analysis", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 581, pp. 91–100, 2013.
- [18] R. A. Mahesh, R. Jayaganthan & S. Prakash, "Microstructural characteristics and mechanical properties of HVOF sprayed NiCrAl coating on superalloys", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 468, pp. 392–405, 2009.

۶- پی نوشت

- [1] High Velocity Oxygen Fuel (HVOF)
[2] Disordered