

## بررسی تشکیل ترکیبات بین فلزی در پوشش کامپوزیتی Ni-Ti ایجاد شده به روش پاشش سرد

رقیه نیکبخت

دانشجوی دکتری، مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه علم و صنعت ایران، تهران، ایران

شهرام خیراندیش

استاد، مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه علم و صنعت ایران، تهران، ایران

سیدحسین سیدین\*

استاد، مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه علم و صنعت ایران، تهران، ایران

## چکیده

هدف این پژوهش امکان‌سنجی ایجاد پوشش کامپوزیتی Ni-Ti به روش پاشش سرد و بررسی تشکیل ترکیبات بین‌فلزی از عملیات حرارتی این پوشش‌ها می‌باشد. برای ایجاد پوشش کامپوزیتی، دو پودر نیکل و تیتانیوم با نسبت حجمی برابر به صورت فیزیکی مخلوط شدند و با پاشش این مخلوط پودری، پوشش کامپوزیتی با نسبت اتمی ۶۴/۸Ti - ۳۵/۲Ni بدست آمد. این پوشش تحت آنیل در دماهای ۷۴۰ °C، ۹۰۰ °C و یک عملیات حرارتی ترکیبی دو مرحله‌ای در دماهای ۷۴۰ °C و ۹۶۰ °C و در زمان‌های مختلف قرار گرفت و تشکیل ترکیبات بین فلزی مطالعه شد. مطالعات ریزساختار نشان داد که در این پوشش هر سه ترکیب تعادلی بین‌فلزی Ni<sub>3</sub>Ti، Ti<sub>2</sub>Ni و NiTi در همه دماهای عملیات حرارتی تشکیل می‌شوند و با اتمام واکنش‌ها میزان Ni<sub>3</sub>Ti کاهش می‌یابد. همچنین نتایج مطالعات نشان داد که تشکیل ترکیبات بین فلزی در پوشش پاشش شده با روش پاشش سرد، سینتیک سریعتری نسبت به نمونه‌های متداول پرس در شرایط مشابه آنیل دارد که این موضوع با روند تسهیل شده نفوذ درهم، ناشی از عیوب ریزساختاری و تغییر شکل شدید در پاشش سرد مرتبط است. **واژه‌های کلیدی:** پاشش سرد، پوشش کامپوزیتی، Ni-Ti، ترکیبات بین فلزی، نفوذ درهم تسهیل شده با تغییر شکل.

## A Study on the Intermetallics Formation of Cold Sprayed Ni-Ti Composite Coating After Post Spray Heat-treatment

R. Nikbakht

School of Metallurgy and Materials Engineering, Iran University of Science and Technology, Tehran, Iran

Sh. Kheirandish

School of Metallurgy and Materials Engineering, Iran University of Science and Technology, Tehran, Iran

S. H. Seyedein

School of Metallurgy and Materials Engineering, Iran University of Science and Technology, Tehran, Iran

## Abstract

Offering deposition of dense coating at solid state, cold spray consolidating method can be used for deposition of a wide variety of composite coatings including metal-matrix composite coatings. In this research, deposition of Ni-Ti composite coating using cold spraying and formation of intermetallics after post spray heat-treatment were investigated. Ni and Ti powders were physically blended with equivalent volume ratio (68.3% at. Ni-31.7%at. Ti), sprayed as the feedstock powder and composite coating with 35.2 at. % Ni- 64.8 at. % Ti composition was obtained. Post heat-treatments were conducted at 740 °C, 900 °C, and two-step heat-treatment 740 °C and 960 °C for different times. Microstructural investigation showed that all three equilibrium intermetallics of binary Ni-Ti phase diagram including Ni<sub>3</sub>Ti, Ti<sub>2</sub>Ni and NiTi phases were formed at all heat-treatment experiments and fraction of Ni<sub>3</sub>Ti phase decreased with consumption of the Ni precursor. Additionally, it was found that cold sprayed composite coatings had fast intermetallics formation and growth kinetics compared with those of common press and sinter samples which was addressed through deformation enhanced interdiffusion and particle/particle bonding of cold sprayed coatings.

**Keywords:** Cold spray, Composite Coating, Ni-Ti, intermetallic, deformation enhanced interdiffusion.

## ۱- مقدمه

می‌شود) این است که ذرات پاشیده شده در کل فرآیند پاشش در حالت جامد باقی می‌مانند. این ویژگی امکان پاشش کامپوزیت‌های فلزی گرماده مانند Fe-Al، Ni-Al، Ti-Al و Ni-Ti با کمترین میزان واکنش در حین فرآیند پوشش‌دهی را فراهم می‌کند. این مزیت در کنار قابلیت روش پاشش سرد در ایجاد پوشش‌های کاملاً متراکم (با تخلخل کمتر از ۱٪) و با استحکام پیوند بالا، پتانسیل ایجاد پوشش‌های محافظتی از ترکیبات بین‌فلزی به روش عملیات حرارتی این نمونه‌های کامپوزیتی را مطرح می‌کند [۳، ۴].

در میان ترکیبات بین‌فلزی، ترکیبات NiTi با دارا بودن خواص حافظه‌داری، خواص سوپرالاستیسیته، خواص مقاومت به سایش، خوردگی و زیست‌سازگاری دارای اهمیت ویژه ای هستند [۵]. بنابراین، این آلیاژها به عنوان یک پوشش مناسب برای بهبود خواص سایشی و

روش پاشش سرد مدرن حدود سه دهه پیش در روسیه توسط پاپیرین [۱] در حین مطالعه جریان دو فازی جامد و گاز در تونل باد، به صورت تصادفی ابداع شد. در روش پاشش سرد، ذرات میکرونی توسط یک گاز منبسط‌شده شتاب می‌گیرند و با سرعت بالا (۳۰۰-۱۲۰۰ m/s) به زیرلایه برخورد می‌کنند. بخشی از انرژی جنبشی ذرات برخوردکننده موجب تغییر شکل پلاستیک شدید می‌شود و بخشی به گرما تبدیل می‌شود. در اثر تغییر شکل پلاستیک شدید و شکستن لایه‌های اکسیدی مواد پاشش‌شده/زیرلایه و با ایجاد سطوح عاری از اکسید، شرایط اتصال بین ذره/زیرلایه و ذره/ذره فراهم می‌شود [۱، ۲]. مهم‌ترین مزیت پاشش سرد در مقایسه با بقیه خانواده پاشش حرارتی (که پاشش سرد نیز زیرمجموعه‌ای از آن در نظر گرفته

\* نویسنده مکاتبه کننده، آدرس پست الکترونیکی: seyedein@iust.ac.ir

و در نتیجه واکنش‌پذیری بالا، حاوی مقادیر بالاتری از اکسیژن هستند که این موضوع در فرآیند ایجاد پوشش و تشکیل ترکیبات بین فلزی در مرحله عملیات حرارتی تداخل ایجاد می‌کند.

در این پژوهش، تشکیل ترکیبات بین‌فلزی در پوشش کامپوزیتی نیکل و تیتانیوم ایجاد شده به روش پاشش سرد، مد نظر قرار گرفت. بدین منظور پودر نیکل و تیتانیوم با نسبت‌های حجمی برابر به صورت فیزیکی مخلوط شدند و پوشش‌های کامپوزیتی پاشش شدند. سپس این پوشش‌ها در دماهای مختلف تحت عملیات حرارتی قرار گرفتند تا ترکیبات بین فلزی در اثر نفوذ درهم تشکیل شود.

## ۲- مبانی و روشها

### ۲-۱- مواد اولیه

پودرهای مورد استفاده در این پژوهش شامل پودر نیکل و پودر تیتانیوم با خلوص تجاری و صنعتی هستند. پودر نیکل (CP-Ni, Atlantic Equipment Engineers, USA) مورفولوژی کروی و دارای متوسط اندازه ذره  $24/53 \mu\text{m}$  است. پودر Ti (Advanced Powder and coatings, Canada) توسط گاز خنثی اتمایز شده است و دارای مورفولوژی کروی با متوسط اندازه  $30/66 \mu\text{m}$  است. مورفولوژی پودرهای نیکل و تیتانیوم در شکل 1 و ترکیب شیمیایی آن‌ها در جدول ۱ آمده است.

آلیاژ Ti6Al4V (ASTM B265) با رویکرد کاربردی به عنوان زیرلایه انتخاب شد. چون در کاربردهای مختلف از پوشش NiTi برای بهبود خواص سایش و بهبود خواص مقاومت به کاویتاسیون این ماده استفاده شده است [۱۹-۲۱]. زیرلایه‌های به  $25\text{mm} \times 80\text{mm} \times 15\text{mm}$  برای پوشش‌دهی مورد استفاده قرار گرفتند. زیرلایه‌ها قبل از پوشش‌دهی سمباده زده شدند و در حمام اتانول به صورت اولتراسونیک تمیز شدند و توسط جریان هوای فشرده خشک شدند.

### ۲-۲- پاشش سرد

سیستم پاشش سرد سری EP (Centerline Ltd., Canada) برای پوشش‌دهی نمونه‌ها مورد استفاده قرار گرفته است. این سیستم شامل یک گرمکن گاز  $15 \text{ kW}$  است. در این سیستم پاشش سرد، بیشینه دما و فشار کاری گاز تا  $500^\circ\text{C}$  و  $3/4 \text{ MPa}$  قابل افزایش است. یک نازل همگرا-واگرا از جنس فولاد زنگ‌نزن برای پاشش پودرها استفاده شد. قطر گلوله‌ی این نازل  $2 \text{ mm}$ ، طول قسمت واگرای آن  $120 \text{ mm}$  و خروجی نازل  $6/6 \text{ mm}$  است. گاز حامل نیتروژن برای پاشش سرد مورد استفاده قرار گرفته است.

برای تغذیه پودرها از دستگاه تغذیه کننده پودر AT-1200HP (Thermach Inc., Appleton, WI, USA) استفاده شده است. این سیستم تغذیه کننده، جریان سیال شده پودرها را در مرحله انبساط گاز، به جریان گاز وارد می‌کند بنابراین ذرات می‌توانند به حدود سرعت  $700\text{m/s}$  -  $300\text{m/s}$  برسند [۲]. پودرها فقط به صورت فیزیکی مخلوط شدند و با پارامترهای پاشش در جدول ۲ پاشش شدند.

مقاومت به کاویتاسیون تیتانیوم و آلیاژهای تیتانیوم و فولادهای زنگ نزن مورد توجه هستند [۶، ۷]. در مورد سیستم دوتایی Ni-Ti، بررسی زیادی در مورد ایجاد پوشش کامپوزیتی به روش پاشش سرد انجام نشده است. گزارش‌های موجود در این زمینه محدود به گزارش ژو و همکارانش [۸] و تریا و همکارانش [۹] از پوشش کامپوزیتی نیکل و تیتانیوم از پودر نیکل و تیتانیوم فعال شده (به روش آلیاژسازی مکانیکی) است. ژو و همکارانش فعال شدن سنتز احتراقی در اثر برخورد ذرات به زیر لایه (ضربه) را مورد بررسی قرار دادند و بررسی جزئیات تشکیل ترکیبات بین فلزی مد نظر آن‌ها نبوده است. در حالی که گروه دیگر امکان پاشش پوشش نانو ساختار از Ni-Ti بالمیل شده را مورد بررسی قرار دادند. بنابراین به جزء معدود موارد ذکر شده، مطالعات دیگری در مورد ایجاد پوشش از ترکیبات بین‌فلزی Ni-Ti به روش پاشش سرد ارائه نشده است.

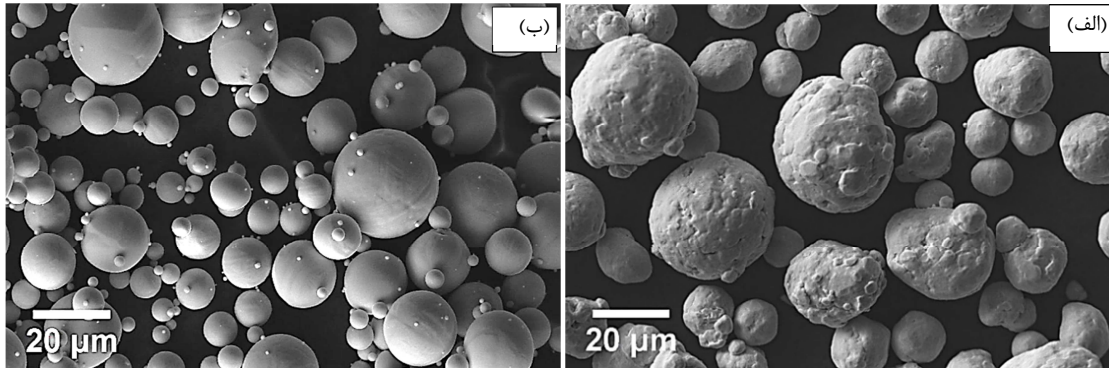
از طرفی، مطالعات انجام شده در زمینه تشکیل ترکیبات بین فلزی از پوشش ایجاد شده به روش پاشش سرد نشان داده است که تغییر شکل شدید ذرات در فرآیند پوشش‌دهی و پیوند ذره/ذره بین اجزاء پوشش، ممکن است مکانیزم و سینتیک تشکیل فازها را از روش‌های متداول متالورژی پودر مانند پرس و سینتر متمایز کند. اولین مطالعه در این حوزه توسط نوسلوا و همکارانش [۳، ۱۰] در زمینه پاشش Ti-Al به منظور سنتز آلومیناید های تیتانیوم انجام شده است. در پژوهش مذکور، یک پوشش کامپوزیتی Ti-Al متراکم با تخلخل کمتر از ۱٪ به روش پاشش سرد ایجاد شده و با انجام عملیات حرارتی یک مرحله‌ای و دومرحله‌ای در زمان‌های مختلف فاز  $\text{TiAl}_3$  به همراه مقادیر کمی از فازهای دیگر تشکیل شده است. بررسی اکسیداسیون این پوشش به عنوان لایه محافظتی برای آلیاژ Ti-22Al-26Nb نشان می‌دهد که پوشش فوق با ایجاد اکسید غیرفعال از  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ، به خوبی از زیرلایه محافظت کرده است و هیچ گونه اکسیدی در زیر این لایه مشاهده نمی‌شود [۱۰]. لی و همکارانش [۱۱] با پاشش سرد مخلوط Ni/Al در فشارهای مختلف و عملیات حرارتی بعدی پوشش، گزارش کردند که فشارهای پایین در حین پاشش سرد، منجر به ایجاد عیوب و تخلخل در پوشش می‌شود و همچنین مسیر مصرف شدن آلومینیم و به عبارتی سینتیک تشکیل ترکیبات بین‌فلزی را تحت تاثیر قرار می‌دهد. در مطالعه‌ای دیگر، ژانگ و همکارانش [۱۲] با پاشش سرد مخلوط Ni/Al آلیاژسازی شده به روش مکانیکی و عملیات حرارتی پوشش، موفق به ایجاد ترکیب بین فلزی NiAl متراکم و پیوسته بر روی زیرلایه اینکونل ۷۳۸ شدند. سنتز احتراقی خودپیشرونده نمونه Ni-Al ایجاد شده با پاشش سرد توسط باکوچینی و همکارانش [۱۳، ۱۴] و همچنین دین و همکارانش [۱۵، ۱۶] نشان داده است که سرعت سنتز احتراقی خودپیشرونده در نمونه‌های متراکم بدست آمده از پاشش سرد در مقایسه با نمونه فشرده شده از Ni/Al بیشتر است. وانگ و همکارانش [۱۷] موفق به ایجاد ترکیبات بین‌فلزی آلومیناید های آهن از پاشش پوشش‌های کامپوزیتی آهن و آلومینیم و عملیات حرارتی آن‌ها شدند. کو و همکارانش [۱۸] در مطالعه اثر اندازه دانه ذرات Sn در تشکیل ترکیبات بین فلزی پوشش‌های کامپوزیتی پاشش شده Ni-Sn و Cu-Sn گزارش کردند که ذرات بسیار ریز Sn به دلیل سطح ویژه‌ی بالا

جدول ۱- ترکیب شیمیایی پودرها

Ti	Ni	بیشینه عناصر دیگر	H	N	O	S	Fe	C	عناصر (wt. %)
Balanc	-	۰/۴	۰/۰۱	۰/۰۲	۰/۱۰-۰/۱۸	-	۰/۰۵-۰/۱	۰/۰۲	پودر تیتانیوم
-	Balance	-	-	-	۰/۰۵۱	۰/۰۰۰۳	۰/۰۱	۰/۰۴۵	پودر نیکل

جدول ۲- پارامترهای پاشش نمونه‌های کامپوزیتی

فشار گاز (MPa)	دمای گاز (C)	سرعت روبش (mm/s)	فاصله نازل زیرلایه (mm)	گاز حامل	زیرلایه
۳/۴	۵۰۰	۵	۱۵	N <sub>2</sub>	Ti6Al4V



شکل ۱- مورفولوژی پودرهای نیکل و تیتانیوم به ترتیب در الف) و ب)

### ۳- نتایج و بحث

#### ۳-۱- ریزساختار پوشش‌های ایجاد شده

در شکل ۲، تصاویری از سطح مقطع نمونه پوشش کامپوزیتی ایجاد شده در دو بزرگنمایی مختلف ارائه شده است. شکل ۲-الف تصویر الکترون بازگشتی از پوشش و زیرلایه را در بزرگنمایی کوچک نشان می‌دهد که در آن ذرات تیتانیوم با رنگ خاکستری تیره و ذرات نیکل با رنگ خاکستری روشن (متماایل به سفید) در نمونه دیده می‌شوند. ساختار کامپوزیتی پوشش (کنتراست ناشی از حضور دو ماده در کنار هم) مورفولوژی تغییر شکل ذرات را به خوبی آشکار کرده است که این نوع پوشش با این رویکرد نیز می‌تواند برای مطالعه مورفولوژی تغییر شکل ذرات مورد توجه قرار گیرد. در شکل ۲-ب توزیع یکنواخت ذرات نیکل و تیتانیوم در پوشش دیده می‌شود. این شکل نشان می‌دهد که ذرات نیکل نسبت به تیتانیوم تغییر شکل بیشتری داشته‌اند. پوشش حاصله تخلخل بسیار کمی دارد. از آنالیز EDS سطح پوشش برای بدست آوردن مقدار کمی ترکیب شیمیایی استفاده شد. اندازه سطح روبش شده برای آنالیز EDS پوشش شکل ۲ در شکل ۳ نشان داده شده است. این آنالیز نشان می‌دهد که پوشش در حدود ۳۵/۲٪ اتمی نیکل دارد. در جدول ۴ ترکیب شیمیایی پوشش کامپوزیتی با ترکیب شیمیایی پودر اولیه مقایسه شده است. این مقایسه نشان می‌دهد که پوشش کامپوزیتی مقدار نیکل کمتری نسبت به ترکیب اولیه دارد.

جدول ۴- مقایسه نسبت اتمی مخلوط پودر و ترکیب شیمیایی پوشش

عناصر	مخلوط پودر اولیه at. %	پوشش کامپوزیتی at. %
Ni	۶۸/۲۸	۳۵/۲
Ti	۳۲/۷۲	۶۴/۸

جدول ۳- دما و زمان عملیات حرارتی نمونه‌های کامپوزیتی

مرحله اول		مرحله دوم	
زمان (min)	دما (C)	زمان (min)	دما (C)
۶۰	۷۴۰		
۱۲۰	۷۴۰		
۹۰۰	۷۴۰	۳۰	۹۶۰
۶۰	۹۰۰		

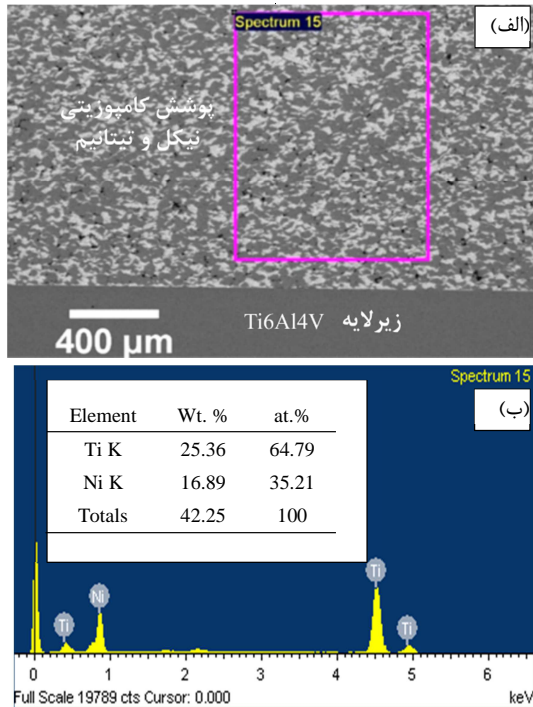
#### ۳-۲- عملیات حرارتی

عملیات حرارتی نمونه‌ها در کوره خلاء تیوبی با خلا بالاتر از  $10^{-7}$  torr و دقت دمایی  $\pm 10^\circ\text{C}$  انجام شد و نمونه‌ها در کوره خنک شدند. خلاصه دماها و زمان‌های عملیات حرارتی برای نمونه‌های کامپوزیتی در جدول ۳ آمده است. عملیات حرارتی پوشش‌ها به صورت یک مرحله‌ای و دو مرحله‌ای انجام شدند. عملیات حرارتی دو مرحله‌ای به منظور کنترل میزان تخلخل‌ها در دستور کار قرار گرفتند.

#### ۳-۲-۲- مطالعه ریزساختار

نمونه‌های پاشش شده و عملیات حرارتی شده، مانت شدند و توسط روش متالوگرافی استاندارد برای آنالیز ریزساختار آماده شدند. ریزساختار نمونه‌های پاشش شده و عملیات حرارتی شده توسط میکروسکوپ نوری (VHX-1000, Keyence Corporation, Japan) با قابلیت فوکوس دیجیتال و میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مجهز به EDS (EVO MA-10, Carl Zeiss AG, , Germany) از لحاظ مورفولوژی، ترکیب شیمیایی و ترکیبات بین‌فلزی تشکیل شده، بررسی شدند.

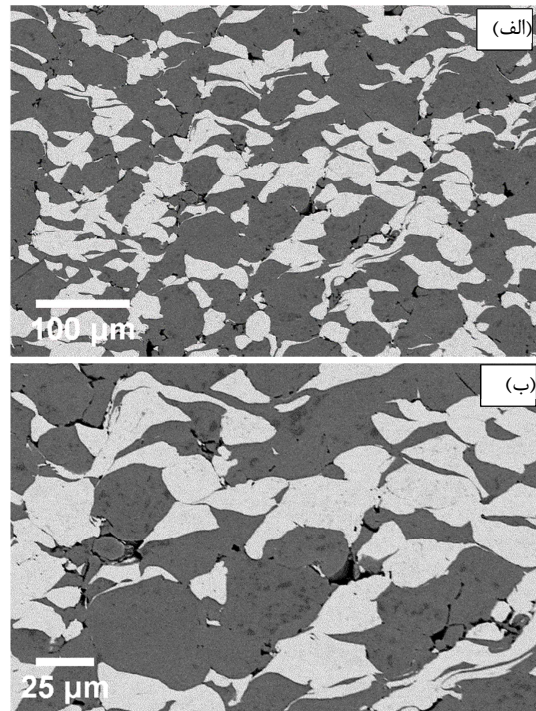
منابع [۲۲، ۲۳] انتظار می‌رود که این لایه NiTi یا Ti<sub>2</sub>Ni و یا مخلوطی از این دو فاز باشد.



شکل ۳- سطح اسکن شده برای آنالیز EDS در شکل الف) و نتایج آنالیز EDS پوشش در ب)

در ادامه، پوشش در همین دما (۷۴۰°C) و به مدت زمان ۲ ساعت عملیات حرارتی شد که تصویر میکروسکوپ نوری ریزساختار آن در شکل ۶ نشان داده شده است. با افزایش زمان آنیل، میزان بیشتری از نیکل و تیتانیوم مصرف شده است. لایه‌های ترکیبات بین‌فلزی تشکیل شده مشابه نمونه‌ی قبلی است با این تفاوت که میزان ترکیبات بین‌فلزی افزایش پیدا کرده است. تصویر SEM از سطح مقطع پوشش شکل ۶ در شکل ۷ نشان داده شده است. ریزساختار این پوشش در بزرگنمایی بالاتر در شکل ۷-ب به وضوح نشان می‌دهد که سه ترکیب بین‌فلزی با کنتراست‌های مختلف تشکیل شده است. آنالیز EDS این ترکیبات در جدول ۵ آمده است. نتایج آنالیز EDS نشان می‌دهد که فاز NiTi و Ni<sub>3</sub>Ti به ترتیب در سمت غنی از نیکل و غنی از تیتانیوم و فاز NiTi بین آن دو تشکیل می‌شود که به خوبی با گزارش‌های موجود در منابع همخوانی دارد [۲۴، ۲۵].

ریزساختار نمونه‌های عملیات حرارتی شده در ۷۴۰°C نشان می‌دهد که در پوشش کامپوزیتی ایجاد شده به روش پاشش سرد، حتی در دماهای نسبتاً پایین و زمان‌های کوتاه عملیات حرارتی (شکل ۴ و ۵)، مقادیر قابل توجهی (حدوداً ۳۰٪) ترکیبات بین‌فلزی تشکیل می‌شود. علاوه بر سه ترکیب بین‌فلزی نیز در ریزساختار دیده می‌شود در حالی که در شرایط تقریباً مشابه عملیات حرارتی (۶۵۰°C به مدت ۳ ساعت [۲۶] و ۷۵۰°C به مدت ۶ ساعت [۲۷]) در نمونه‌های متداول

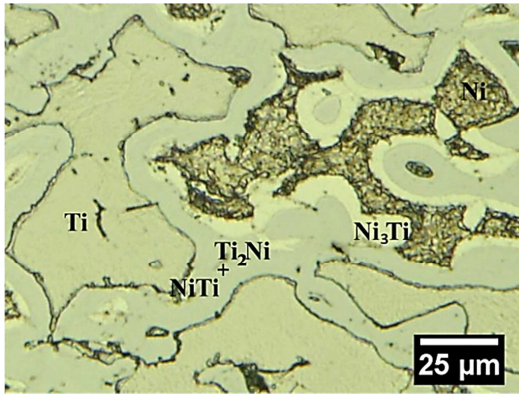


شکل ۲- تصاویر SEM از پوشش کامپوزیتی پاشش شده در دو بزرگنمایی مختلف به ترتیب در الف) و ب)، (T<sub>gas</sub>= ۵۰۰°C, P<sub>gas</sub>= ۳/۴ MPa)

این موضوع به بازدهی (وزن پودر پاشش شده به وزن پوشش ایجاد شده) ایجاد پوشش هر کدام از پودرها ارتباط دارد. بازدهی ایجاد پوشش پودر Ti بر روی زیر لایه نیکل و پوشش Ni بر روی زیر لایه تیتانیوم به ترتیب برابر ۴۰٪ و ۱۵٪ اندازه‌گیری شده است. بنابراین در این پوشش‌های کامپوزیتی نیز همین رویه مورد انتظار است.

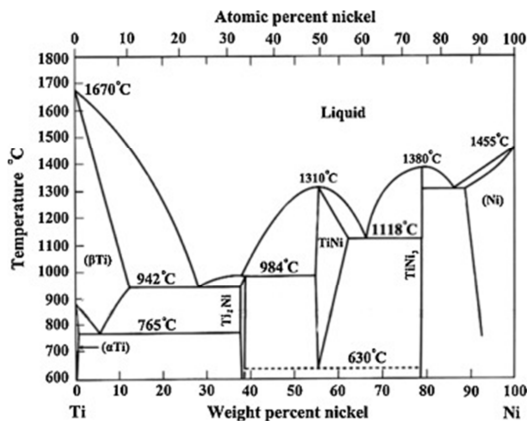
### ۳-۲- اثر دما و زمان آنیل بر تشکیل ترکیبات بین‌فلزی

تصویر میکروسکوپی نوری پوشش در شکل ۴-الف نشان داده شده است. در این شکل، ذرات نیکل و تیتانیوم به ترتیب در رنگ‌های روشن و تیره دیده می‌شوند. تصاویر ریزساختار آنیل شده پوشش در دمای ۷۴۰°C به مدت ۱ ساعت در شکل ۴-ب و ج نشان می‌دهد که ترکیبات بین‌فلزی در پوشش تشکیل شده‌اند. برای ایجاد تمایز بین لایه‌های فازها و اجزاء اولیه، نمونه‌های آنیل شده به ترتیب با محلول‌های حکاکی Kroll و Kaling حکاکی شدند. در شکل ۴-ب مرز بین تیتانیوم واکنش نکرده به خوبی از ترکیبات بین‌فلزی تشکیل شده قابل تفکیک است. در شکل ۴-ج علاوه بر مرز تیتانیوم و ترکیبات بین‌فلزی، نیکل واکنش نکرده حکاکی شده و به رنگ تیره‌تر در آمده است که به خوبی از ترکیب بین‌فلزی غنی از نیکل اطراف آن، قابل تمیز است. پیگیری همین فصل مشترک از شکل ۴-ب نشان می‌دهد که در این فصل مشترک حفره‌ها بسیار ریزی تشکیل شده‌اند که بر اساس گزارش منابع این حفره‌ها ریز در نفوذ درهم نیکل و تیتانیوم در فصل مشترک Ni/Ni<sub>3</sub>Ti تشکیل می‌شوند [۲۲]. علاوه بر این لایه، لایه‌ای دیگر از ترکیبات بین‌فلزی در اطراف فاز تیتانیوم دیده می‌شود. با توجه به دیاگرام فازی و گزارش



شکل ۴- الف) ریزساختار پوشش کامپوزیتی پوشش شده، ب) پوشش کامپوزیتی عملیات حرارتی شده در  $740^{\circ}\text{C}$  به مدت ۶۰ دقیقه و حکاکی شده با محلول حکاکی Kroll و ج) نمونه حکاکی شده با محلول حکاکی Kaling و Kroll

پوشش نشان می‌دهد که ذرات تیتانیم عمدتاً مصرف شده‌اند و فقط مقادیر کمی از این عنصر باقی مانده است. نیکل باقیمانده نیز به راحتی با کنتراست روشن و با حفره‌ها کرکندال در مرز این فاز با  $\text{Ni}_3\text{Ti}$ ، از بقیه زمینه قابل تشخیص است. نقاط مشخص شده از شکل ۸-الف در بزرگنمایی بالاتر در شکل ۸-ب و ج نشان داده شده است. آنالیز EDS تیتانیم باقیمانده نشان می‌دهد که این فاز در حدود ۶٪ نیکل در خود حل کرده است که در حین سرمایش و عبور از خط یوتکتوئید  $765^{\circ}\text{C}$ ، به تیتانیم آلفا و  $\text{Ti}_2\text{Ni}$  تبدیل شده است.



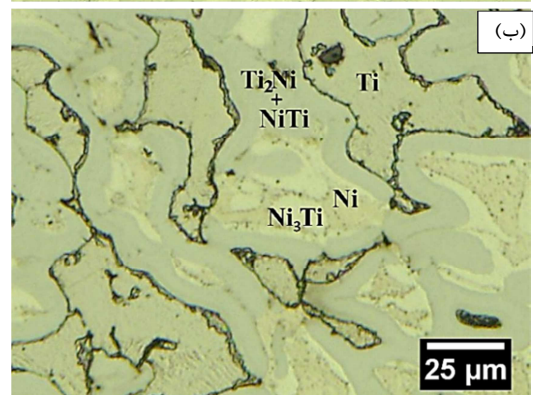
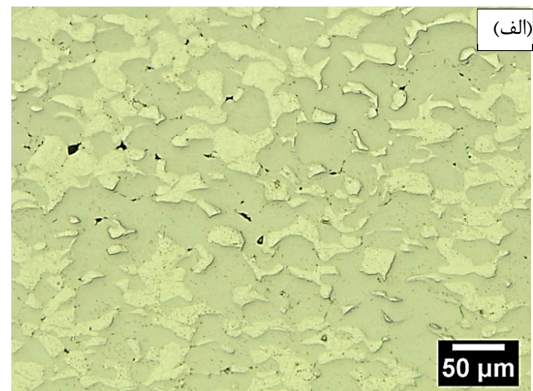
شکل ۵- دیاگرام دوتایی تیتانیم و نیکل

پرس پودر Ni-Ti مقدار ناچیزی (کمتر از ۰.۵٪) از اجزاء اولیه به ترکیبات بین‌فلزی تبدیل شده‌اند ضمن این که فاز  $\text{Ni}_3\text{Ti}$  در ریزساختار دیده نشده است [۲۶، ۲۷]. این موضوع موید این مطلب است که سینتیک تشکیل و رشد ترکیبات بین‌فلزی نسبت به نمونه‌های متداول پرس شده بیشتر است. این موضوع

به میزان تغییر شکل، عیوب ریزساختاری مانند نابجاییها و انرژی ذخیره شده در ریزساختار نسبت داده می‌شود که می‌تواند سرعت نفوذ درهم را افزایش دهند [۲۸]. بعلاوه، مکانیزم اتصال ذره به ذره و سطوح عاری از اکسید ذره‌ها در محل پیوند [۲۹] مسیرهای کوتاهتری را برای نفوذ درهم مهیا می‌کنند که دوره نهفتگی تشکیل ترکیبات بین‌فلزی را کاهش می‌دهد. همچنین در پژوهش دیگری از همین نویسندگان نشان داده است که شرایط اتصال فلزی ذرات مورفولوژی تشکیل فاز  $\text{Ni}_3\text{Ti}$  را تحت تاثیر قرار می‌دهد [۲۸].

شکل ۸، تصویر SEM ریزساختار پوشش کامپوزیتی بعد از انجام عملیات

حرارتی در دمای  $90^{\circ}\text{C}$  به مدت ۶۰ دقیقه را نشان می‌دهد. ریزساختار



ج)

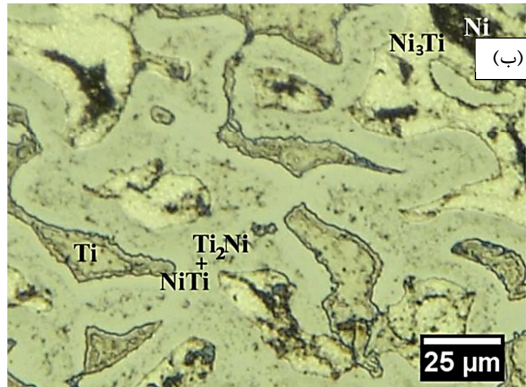
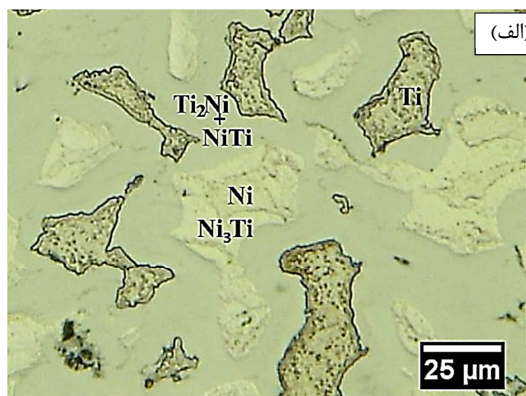
جدول ۵- آنالیز EDS نقاط مشخص شده در شکل ۷

نقاط	Ni at. %	Ti at. %	فاز
۱	۹۸/۹	۱/۱	Ni (Ti) محلول جامد
۲	۷۵/۱	۲۴/۹	Ni <sub>3</sub> Ti
۳	۴۹/۷	۵۰/۳	NiTi
۴	۳۳/۵	۶۶/۵	Ti <sub>2</sub> Ni
۵	۰/۹	۹۹/۱	Ti (Ni) محلول جامد

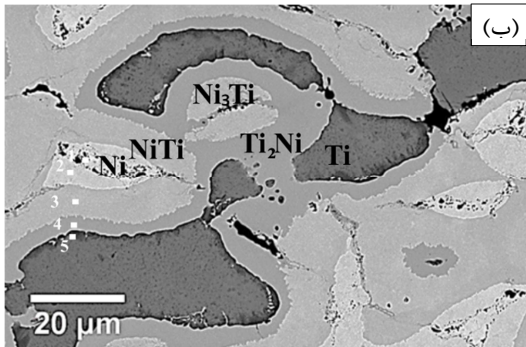
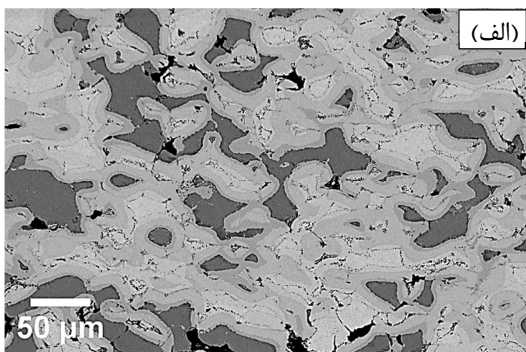
حفره‌های مشاهده شده در فصل مشترک Ni/Ni<sub>3</sub>Ti (شکل ۴ و ۶- به صورت واضح‌تری در شکل ۸ قابل مشاهده هستند. طبق گزارش منابع این حفره‌ها [۲۳] به علت سرعت بالای نفوذ نیکل در تیتانیوم نسبت به حالت برعکس آن تشکیل می‌شوند. این به این معنی است که در حین نفوذ درهم، نیکل با ایجاد فلاکس اتمی برآیند به سمت تیتانیوم، حفره‌هایی در سمت نیکل به جا می‌گذارد که این حفره‌ها اصطلاحاً حفره‌های کرکندال نامیده می‌شوند. وجود حفره‌های کرکندال که در در مرز Ni/Ni<sub>3</sub>Ti تشکیل شده‌اند در مطالعات زیادی مشاهده شده است [۲۲، ۲۷، ۳۰]. با مقایسه ریزساختار پوشش عملیات حرارتی شده در دماهای ۷۴۰°C و ۹۰۰°C (شکل ۴، ۶- و ۸) مشاهده می‌شود که با افزایش دما علاوه بر افزایش میزان ترکیبات بین فلزی، میزان حفره‌ها نیز بیشتر می‌شود. در این ریزساختار بر خلاف نمونه‌های قبلی، حفره‌های نسبتاً بزرگتر علاوه بر حفره‌های کرکندال دیده می‌شود که به نظر می‌رسد در زمان آماده سازی نمونه در نقاط آسیب‌پذیر ریزساختار به وجود آمده‌اند. مثلاً در نواحی از فصل مشترک Ni/Ni<sub>3</sub>Ti که به دلیل تشکیل حفره‌های کرکندال، اتصال نیکل ترکیبات بین فلزی ضعیف شده است. یعنی در این نواحی نیکل، مستعد است که در زمان آماده سازی از ریزساختار کنده شده و حفره‌ی خالی به جا بگذارد. بنابراین افزایش حفره‌ها موید این مطلب است که اختلاف سرعت نفوذ در دمای ۹۰۰°C بیشتر می‌شود. این موضوع می‌تواند به استحاله تیتانیوم آلفا خالص با ساختار HCP در دمای ۸۸۲°C به تیتانیوم بتا با ساختار BCC نسبت داده شود، به این مفهوم که اختلاف ضریب نفوذ نیکل و تیتانیوم بتا با ساختار بازتر در مقایسه با تیتانیوم آلفا با ساختار فشرده، بیشتر از حالت قبل می‌شود.

از طرفی در دماهای عملیات حرارتی بالا و در حدود دمای یوتکتیک  $\beta\text{Ti}+\text{Ti}_2\text{Ni}=\text{L}$  (۹۴۲°C) با تشکیل موضعی مذاب و جذب شدن آن در ریزساختار جامد، حفره‌های خالی از تیتانیوم نیز می‌تواند منبع دیگری برای تشکیل حفره‌ها در ریزساختار باشد [۳۱، ۳۲]. حتی در مواردی که دمای عملیات حرارتی حدود ۹۰۰°C است گرمایش موضعی بواسطه واکنش گرمای ناشی از تشکیل ترکیبات بین‌فلزی، می‌تواند حادث شود [۲۷].

در ادامه، پوشش تحت عملیات حرارتی ترکیبی دو مرحله‌ای قرار گرفت. در مرحله اول پوشش به مدت ۹۰۰ دقیقه در دمای ۷۴۰°C آئیل شد و بعد آن دمای کوره به ۹۶۰°C افزایش داده شد و نمونه به مدت ۳۰ دقیقه در این دما ماند و سپس در کوره خنک شد. ریزساختار پوشش عملیات حرارتی شده در دو مرحله در شکل ۹ نشان داده شده است. تصویر SEM نشان می‌دهد که عمده ریزساختار به ترکیبات بین فلزی تبدیل شده است و NiTi عمده‌ترین فاز ترکیبات بین‌فلزی است هر چند که فاز Ti<sub>2</sub>Ni و مقادیر جزئی از فاز Ni<sub>3</sub>Ti در ریزساختار نمونه عملیات حرارتی شده دیده می‌شود. مقایسه میزان Ni<sub>3</sub>Ti در دو دمای



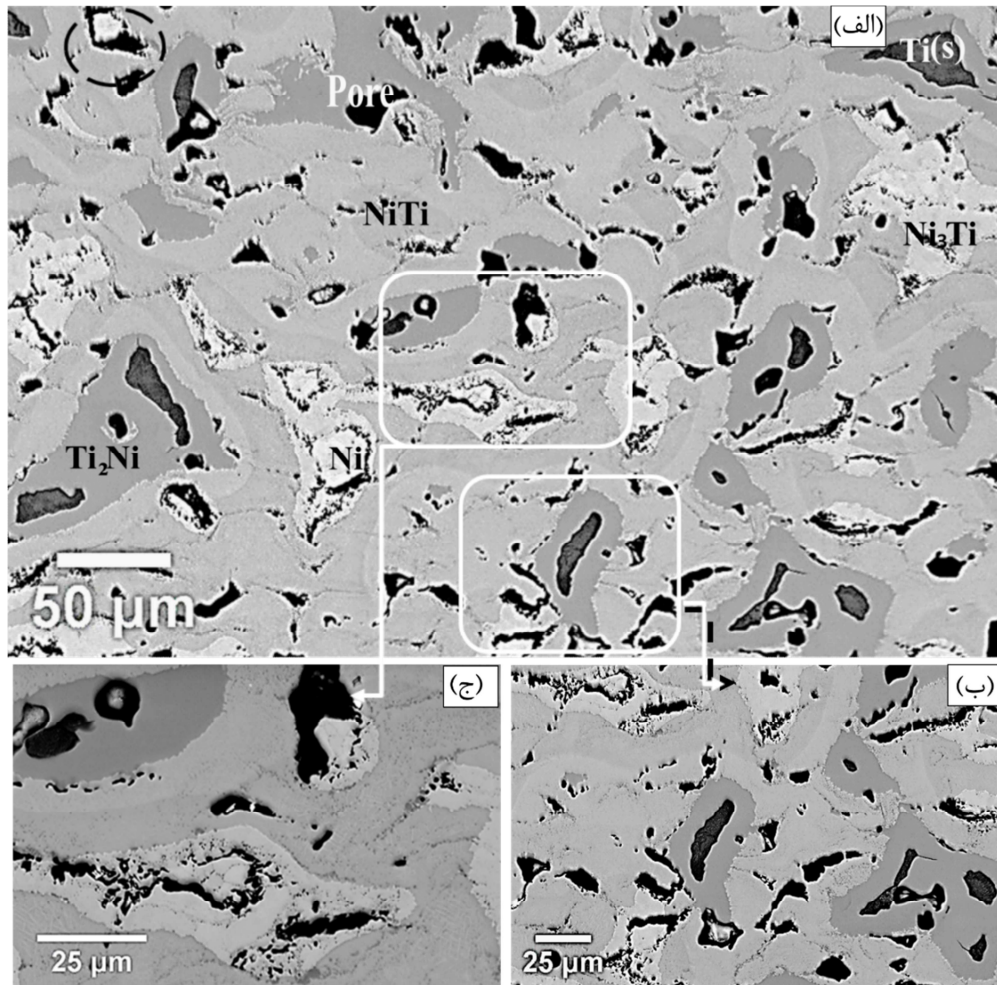
شکل ۶- ریزساختار پوشش کامپوزیتی آئیل شده، (الف) پوشش کامپوزیتی عملیات حرارتی شده در ۷۴۰°C به مدت ۱۲۰ دقیقه و حکاکی شده با محلول حکاکی Kroll و (ب) نمونه حکاکی شده با محلول حکاکی Kaling و Kroll



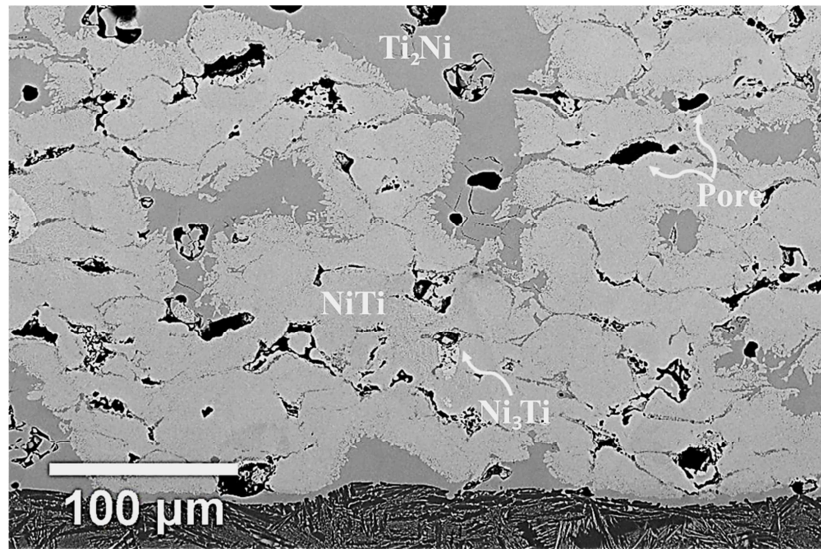
شکل ۷- تصویر SEM پوشش کامپوزیتی عملیات حرارتی شده در ۷۴۰°C به مدت ۱۲۰ دقیقه. به ترتیب در دو بزرگنمایی در (الف) و (ب)

همچنین به خوبی مشاهده می‌شود که ریزساختار نمونه آتیل شده در دو مرحله، حفره‌های کمتری نسبت به نمونه عملیات حرارتی شده در  $900^{\circ}\text{C}$  از خود نشان می‌دهد در حالی که عمده ریزساختار نیز به NiTi تبدیل شده است. در عملیات حرارتی دو مرحله‌ای با مرحله اول طولانی مدت، سینترینگ و پیوستگی بیشتری در ریزساختار نمونه به وجود آمده است. در ضمن با مصرف شدن اجزاء اولیه از جمله تیتانیم در دمای پایداری آلفا تیتانیم با اجتناب یا کاهش تشکیل حفره‌های ناشی از ذوب یوتکتیک و هم حفره‌های کرکندال مقدار تخلخل‌های نمونه کاهش می‌یابد. بنابراین ساختار متراکم‌تری حاصل می‌شود.

عملیات حرارتی و عملیات حرارتی دو مرحله‌ای نشان می‌دهد که مقدار این فاز در مراحل اولیه‌ی عملیات حرارتی، مقدار این فاز به مراتب بیشتر است. به عنوان مثال مجموع درصد نیکل و فاز Ni<sub>3</sub>Ti از ۹/۵٪ در شکل ۶ به ۷٪ در شکل ۸ کاهش یافته است. این به این معنی است که با اتمام واکنش‌گرها این فاز به عنوان منبع نیکل مصرف شده است و سیستم به سمت تعادل ترمودینامیکی حرکت می‌کند. بر اساس ترکیب شیمیایی پوشش که در منطقه دو فاز NiTi و Ti<sub>2</sub>Ni واقع شده است (دیاگرام شکل ۵)، ترکیب فازی مشاهده شده مطابق با انتظارات است.



شکل ۸ - پوشش کامپوزیتی Ni-Ti عملیات حرارتی شده در  $900^{\circ}\text{C}$  به مدت ۶۰ دقیقه. (ب) و (ج) نقاط مشخص شده شکل الف) با بزرگنمایی بالاتر



شکل ۹- تصویر SEM از ریزساختار پوشش کامپوزیتی عملیات حرارتی شده دو مرحله ای به مدت ۹۰۰ دقیقه در ۷۴۰°C به مدت ۳۰ دقیقه در ۹۶۰°C

#### ۴- نتیجه گیری

در این پژوهش، پوشش کامپوزیتی متراکم با ترکیب شیمیایی حدود ۳۵٪ اتمی نیکل با پاشش سرد مخلوط فیزیکی دو پودر نیکل و تیتانیوم با نسبت حجمی برابر ایجاد شد. سپس پوشش کامپوزیتی بدست آمده تحت عملیات حرارتی یک مرحله‌ای در دمای ۷۴۰°C و ۹۰۰°C و دو مرحله‌ای در ۷۴۰°C و ۹۶۰°C به مدت زمان‌های مختلف قرار گرفت و تشکیل ترکیبات بین‌فلزی در هر دما و زمان مورد مطالعه قرار گرفت. نتایج بدست آمده از این پژوهش به صورت خلاصه به شرح زیر بیان می‌شود:

- هر سه ترکیب بین فلزی تعادلی شامل  $Ni_3Ti$ ،  $Ti_2Ni$  و  $NiTi$  در هر دو دمای عملیات حرارتی ۷۴۰°C و ۹۰۰°C و همچنین عملیات حرارتی دو مرحله‌ای تشکیل می‌شوند هر چند با گذشت زمان و کاهش یا اتمام نیکل، میزان  $Ni_3Ti$  کاهش می‌یابد.

- مقایسه سینتیک تشکیل فازها نشان می‌دهد که تشکیل و رشد ترکیبات بین‌فلزی در پوشش کامپوزیتی ایجاد شده در پاشش سرد، به مراتب بالاتر از نمونه‌های متداول پرس در شرایط عملیات حرارتی مشابه می‌باشد که این موضوع با مکانیزم تسهیل شده نفوذ درهم، ناشی از عیوب ریزساختاری و تغییر شکل شدید و همچنین پیوند ذره‌ذره در این نوع پوشش‌ها توضیح داده شد.

- حفره‌های کرکندال ناشی از اختلاف ضریب نفوذ نیکل و تیتانیوم در نمونه‌های عملیات حرارتی در مرز بین  $Ni/Ni_3Ti$  مشاهده شد. با گذشت زمان و افزایش دما میزان این حفره‌ها افزایش می‌یابد که پیوستگی این حفره‌ها، منجر به ایجاد تخلخل در ریزساختار می‌شوند.

#### ۵- سپاسگزاری

کارهای تجربی این پژوهش در آزمایشگاه پاشش سرد دانشگاه اتاوا (کانادا) در دوره فرصت مطالعاتی خانم رقیه نیکبخت انجام شده است. بدین وسیله نویسندگان مراتب سپاسگزاری خود را از گروه پاشش سرد دانشگاه اتاوا جهت همکاری در انجام آزمایشات اعلام می‌نمایند.

#### ۶- مراجع

- [1] Assadi H, Kreye H, Gärtner F, and Klassen T, Cold spraying – A materials perspective, *Acta Materialia*, Vol. 116, pp. 382-407, 2016.
- [2] Koivuluoto H, Coleman A, Murray K, Kearns M, and Vuoristo P, High Pressure Cold Sprayed (HPCS) and Low Pressure Cold Sprayed (LPCS) Coatings Prepared from OFHC Cu Feedstock: Overview from Powder Characteristics to Coating Properties, *Journal of thermal spray technology*, Vol. 21, No. 5, pp. 1065-1075, 2012
- [3] Novoselova T, Fox P, Morgan R, and O'Neill W, Experimental study of titanium/aluminum deposits produced by cold gas dynamic spray, *Surface and Coating Technology*, Vol. 200, No. 8, pp. 2775-2783, 2006.
- [4] Moridi A, Hassani-Gangaraj S. M, Guagliano M, and Dao M, Cold spray coating: review of material systems and future perspectives, *Surface Engineering*, Vol. 30, No. 6, pp. 369-395, 2014.
- [5] Ansari M, Golzar M, and Behraves A. H, Experimental studies of training stress effect on NiTi SMA performance in higher and lower stress than training stress, *Modares mechanical engineering*, Vol. 13, No. 10, pp. 14-24, 2013.
- [6] Zanaboni E, *One Way and Two Way-Shape Memory Effect: Thermo-Mechanical Characterization of Ni-Ti Wires*, PhD thesis, Università degli Studi di Pavia, Pavia, Italy, 2008.
- [7] Mokgalaka M. N, Pityana S. L, Popoola P. A. I, and Mathebula T, NiTi Intermetallic Surface Coatings by Laser Metal Deposition for Improving Wear Properties of Ti-6Al-4V Substrates, *Advances in Materials Science and Engineering*, 2014.
- [8] Zhou Y, Li C. J, Yang G. J., Wang H. D, and Li G, Effect of self-propagating high-temperature combustion synthesis on the deposition of NiTi coating by cold spraying using mechanical alloying Ni/Ti powder, *Intermetallics*, Vol. 18, No. 11, pp. 2154-2158, 2010.
- [9] Tria S, Elkedim O, Hamzaoui R, Guo X, Bernard F, Millot N, and Rapaud O, Deposition and characterization of cold sprayed nanocrystalline NiTi, *Powder Technology*, Vol. 210, No. 2, pp.181-188, 2010.
- [10] Novoselova T, Celotto S, Morgan R, Fox P, and O'Neill W, Formation of TiAl intermetallics by heat treatment of cold-sprayed precursor deposits, *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 436, No. 1, pp. 69-77, 2007.



- 650 °C, *Materials Chemistry and Physics*, Vol. 155, pp. 113-121, 2015.
- [27] Laeng J, *Synthesis of Novel Structured NiTi*, PhD thesis, University of Western Australia, 2009.
- [28] Nikbakht R, Seyedein S. H, Kheirandish S., Assadi H, and Jodoin B, Asymmetrical bonding in cold spraying of dissimilar materials, *Applied Surface Science*, Vol. 444, pp. 621-632, 2018.
- [29] Chen C, Xie Y, Huang R, Deng S, Ren Z, and Liao H, On the role of oxide film's cleaning effect into the metallurgical bonding during cold spray, *Materials Letters*, Vol. 210, pp. 199-202, 2018.
- [30] Bram M, Ahmad-Khanlou A, Buchkremer H. P, and Stöver D, Powder Metallurgy of NiTi-Alloys with Defined Shape Memory Properties, na, 2001.
- [31] Corbin S. F and Cluff D, Determining the rate of ( $\beta$ -Ti) decay and its influence on the sintering behavior of NiTi, *Journal of alloys and compounds*, Vol. 487, No 1-2, pp. 179-186, 2009.
- [32] Whitney M, Corbin S. F, and Gorbet R. B., Investigation of the mechanisms of reactive sintering and combustion synthesis of NiTi using differential scanning calorimetry and microstructural analysis, *Acta Materialia*, Vol. 56, No. 3, pp. 559-570, 2008.
- [11] Lee H, Shin H, and Ko K, Effects of Gas Pressure of Cold Spray on the Formation of Al-Based Intermetallic Compound, *Journal of thermal spray technology*, Vol. 19, No. 1, pp. 102-109, 2010.
- [12] Zhang Q, Li C. J, Wang X. R, Ren Z. L, Li C. X, and Yang G.J, Formation of NiAl intermetallic compound by cold spraying of ball-milled Ni/Al alloy powder through post annealing treatment, *Journal of thermal spray technology*, Vol. 17, No. 5, pp. 715-720, 2008.
- [13] Bacciochini A, Radulescu M. I, Charron-Tousignant Y, Van Dyke J, Nganbe M, Yandouzi M, Lee J.J, and Jodoin B, Enhanced reactivity of mechanically-activated nano-scale gasless reactive materials consolidated by colds pray, *Surface and Coating Technology*, Vol. 206, No. 21, pp. 4343-4348, 2012.
- [14] Bacciochini A, Bourdon-Lafleur S, Poupard C, Radulescu M, and Jodoin B, Ni-Al Nanoscale energetic materials: phenomena involved during the Manufacturing of Bulk Samples by Cold Spray, *Journal of thermal spray technology*, Vol. 23, No. 7, pp. 1142-1148, 2014.
- [15] Dean S. W, Potter J. K, Yetter R. A, Eden T. H, Champagne V, and Trexler M, Energetic intermetallic materials formed by cold spray, *Intermetallics*, Vol. 43, pp. 121-130, 2013.
- [16] Dean S. W, *Energetic intermetallic materials formed by cold spray*, PhD thesis, The Pennsylvania State University, USA, 2015.
- [17] Wang H. T, Li C. J, Yang G. J, and Li C. A, Cold spraying of Fe/Al powder mixture: Coating characteristics and influence of heat treatment on the phase structure, *Applied Surface Science*, Vol. 255, No. 5, pp. 2538-2544, 2008.
- [18] Ko K. H, Lee H, and Choi J. O, Effect of Sn particle size on the intermetallic compound formations of cold sprayed Sn-Ni coatings, *Applied Surface Science*, Vol. 257, No. 7, 2970-2977, 2011.
- [19] Bitzer M, Rauhut N, Mauer G, Bram M, Vaßen R. X, Buchkremer HP, Stöver D, and Pohl M, Cavitation-resistant NiTi coatings produced by low-pressure plasma spraying (LPPS), *Wear*, Vol. 328-329, pp. 369-377, 2015.
- [20] Momeni S and Tillmann W, Investigation of the self-healing sliding wear characteristics of NiTi-based PVD coatings on tool steel, *Wear*, Vol. 368-369, pp. 53-59, 2016.
- [21] Sun C, Wang Y, Su Q, Guo Z, and Shi L, The tribological property and microstructure of Ni-Ti Coating Prepared by electrodeposition and heat treatment, *Advances in Materials Science and Engineering*, Vol. 6, pp. 6, 2016.
- [22] Hinotani S and Ohmori Y, The microstructure of diffusion-bonded Ti/Ni interface, *Japan Institute of Metals, Transactions*, Vol. 29, pp. 116-124, 1988.
- [23] Bastin G. F and Rieck G. D, Diffusion in the titanium-nickel system: II. Calculations of chemical and intrinsic diffusion coefficients, *Metallurgical Transactions*, Vol. 5, No. 8, pp. 1827-1831, 1974.
- [24] Khosravi G, Heydarzadeh Sohi M, Ghasemi H. M, and Vafadar A. Kh, Characterisation of Ni-Ti intermetallic coatings formed on Cp titanium by diffusion treatment, *International Journal of Surface Science and Engineering*, Vol. 9, No. 1, pp. 43-54, 2015.
- [25] Bastin G. F and Rieck G. D, Diffusion in the titanium-nickel system: I. occurrence and growth of the various intermetallic compounds, *Metallurgical Transactions*, Vol. 5 No. 8, pp. 1817-1826, 1974.
- [26] Novák P, Pokorný P, Vojtěch V, Knaislová A, Školáková A, Čapek J, Karlík M, and Kopeček J, Formation of Ni-Ti intermetallics during reactive sintering at 500-