

## نقش پوشش کامپوزیتی $\text{NiAl}-(\text{Cr}_2\text{O}_3, \text{TiO}_2)$ بر مقاومت به اکسیداسیون فولاد مقاوم به حرارت HH

الهام ستاره<sup>۱</sup>، مهدی علیزاده<sup>۲\*</sup>، حسین ادريس<sup>۴</sup>

۱ دانشجوی دکتری، پژوهشکده مواد پیشرفته، پژوهشگاه مواد و انرژی، البرز، ایران

۲ دانشیار، پژوهشکده مواد پیشرفته، پژوهشگاه مواد و انرژی، البرز، ایران

۳ دانشیار، دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی اصفهان، اصفهان، ایران

۴ استاد، دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی اصفهان، اصفهان، ایران



تاریخ دریافت:

۹۷/۱۰/۱۶

تاریخ پذیرش:

۹۸/۰۱/۱۴

چکیده

فولادهای مقاوم به حرارت نوع HH به دلیل برخورداری از استحکام در دمای بالا و داشتن مقاومت به خوردگی و اکسیداسیون مناسب، کاربرد نسبتاً گسترده‌ای در صنایع مختلف دارند. عمده تخریب و استهلاک این فولادها ناشی از اکسیداسیون در دمای بالا می‌باشد. استفاده از پوشش سد نفوذی می‌تواند عمر کاری این فولادها را افزایش دهد. یکی از پوشش‌های مورد نظر،  $\text{NiAl}$  می‌باشد که یک ترکیب بین فلزی با مقاومت به اکسیداسیون بالاست. در این پژوهش تاثیر افزودن  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  و  $\text{TiO}_2$  بر مقاومت به اکسیداسیون در دمای بالای پوشش  $\text{NiAl}$  اعمال شده به روش HVOF بررسی شد. ابتدا شرایط سنتز پودر  $\text{NiAl}$  به روش آسیا کاری مکانیکی با استفاده از پودرهای  $\text{Ni}$  و  $\text{Al}$  تعیین شده است. سپس هر کدام از پودرهای  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  و  $\text{TiO}_2$  بطور جداگانه به مقدار ۵ درصد وزنی به ترکیب  $\text{NiAl}$  اضافه و مخلوط شدند. پودرهای حاصله به روش HVOF بر سطح زیر لایه فولاد HH اسپری شده است. به منظور بررسی و ارزیابی کیفی نمونه‌های پوشش داده شده از میکروسکوپ الکترونی روبشی SEM، آزمون سختی سنجی، آزمون اکسیداسیون در دمای بالا و آزمون ضخامت سنجی بهره گرفته شده است. نتایج نشان داد که فولاد با پوشش کامپوزیتی از تخلخل کمتر و ضخامت و سختی بیشتری نسبت به نمونه با پوشش  $\text{NiAl}$  برخوردار بوده است. همچنین مقاومت به شوک حرارتی نمونه‌های با پوشش کامپوزیتی به مراتب بیشتر از نمونه با پوشش  $\text{NiAl}$  بوده است و حداکثر مقاومت به اکسیداسیون در دمای ۱۲۰۰ درجه سانتی‌گراد، متعلق به نمونه با پوشش  $\text{NiAl-TiO}_2$  می‌باشد.

$\text{NiAl}$ ، HVOF، مقاومت به اکسیداسیون، پوشش

واژگان کلیدی

## ۱- مقدمه

فولادهای زنگ‌نزن آستنیتی از نظر کاربرد و تعداد آلیاژها، بزرگترین خانواده فولادهای زنگ‌نزن می‌باشند. فولاد نوع HH این آلیاژها با ۱۱-۱۴% نیکل و ۲۸-۳۴% کروم (۱/۴۸۳۷ DIN)، از استحکام بالا و مقاومت عالی در برابر اکسیداسیون تا دمای ۱۰۹۵ °C برخوردار است [۱]. آلیاژهای ریختگی HH دارای خاصیت جوش‌پذیری خوب و خواص ماشین کاری عالی هستند. نکته قابل توجه در بسیاری از آلیاژهای مقاوم به دمای بالا، تشکیل لایه اکسیدی مقاوم بر روی سطح قطعه می‌باشد [۲].

اکسیداسیون مهمترین واکنش خوردگی در درجه حرارت بالاست. فلزات و آلیاژها هنگامی که در درجه حرارت بالا یا محیط‌های خیلی اکسیدکننده نظیر اتمسفر احتراق با هوای اضافی یا اکسیژن حرارت ببینند، اکسیده می‌شوند. اکثر محیط‌های صنعتی حاوی اکسیژن بالایی بوده که منجر به اکسیداسیون همراه با واکنش‌های خوردگی در دمای بالا می‌شوند. در اتمسفرهای حاوی اکسیژن، پوسته‌های اکسیدی متراکم که بر روی آلیاژهای مقاوم به حرارت تشکیل می‌شود، ماده را از خوردگی داخلی ناشی از گونه‌های مهاجم محیط حفظ می‌کند. تا زمانی که این پوسته‌ها سالم بمانند، حفاظت خوبی در برابر خوردگی داخلی وجود دارد [۲]. از طرفی بسیاری از فرایندهای صنعتی نمی‌توانند بدون توقف‌های متناوب عمل کنند. سیکل‌های حرارتی باعث کاهش مقاومت اکسیداسیون این فولادها می‌گردند، زیرا منجر به ترک خوردن، شکست و یا خورده شدن فیلم‌ها و پوسته‌های اکسیدی محافظ می‌شوند [۳ و ۲].

خواص قطعات مهندسی نه تنها وابسته به خواص درونی آنهاست، بلکه وابسته به مشخصات و خواص سطح آنها نیز می‌باشد. در اغلب موارد جهت بهبود خواص قطعات از پوشش بر روی سطح استفاده می‌شود. از جمله مواردی که به عنوان پوشش برای دماهای بالا مورد توجه است، NiAl می‌باشد. ترکیب NiAl علاوه بر وزن مخصوص کم، خواص مهندسی منحصر به فرد دیگری از جمله مقاومت سایشی بالا، استحکام گرم بالا، ضریب اصطکاک کم و مقاومت به خوردگی و اکسیداسیون در دمای بالا نیز دارد [۴ و ۵]. NiAl در محیط‌های خورنده دما بالا پایداری خوبی نشان می‌دهد که علت این امر تشکیل پوسته Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> فشرده، پیوسته و چسبنده بر روی سطح است [۶].

آلیاژی کردن NiAl با عناصری نظیر آهن، کبالت و تیتانیوم منجر به ایجاد محلول جامد و افزایش استحکام در تمامی درجه حرارت‌ها می‌گردد. استحکام بیشتر زمانی بدست می‌آید که مقدار عنصر آلیاژی بیش از حد حلالیت باشد و در این صورت ذرات فاز ثانویه به صورت رسوب تشکیل می‌شوند. کامپوزیت NiAl شامل زمینه NiAl و ذرات پراکنده Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>، TiB<sub>2</sub>، HfC و AlN با موفقیت تولید شده‌اند [۷ و ۹]. استحکام خزشی NiAl با آلیاژ سازی افزایش می‌یابد. میکروآلیاژ نمودن با عناصری از قبیل Fe، Ga و Mo شکل‌پذیری کشتی را بهبود می‌دهد. مقاومت اکسیداسیون NiAl با افزودن مقدار

کمی Zr افزایش می‌یابد. افزودن Cr و Y برای بهبود مقاومت به خوردگی مؤثر است. اما آلیاژ سازی هدایت حرارتی را کاهش می‌دهد [۱۰].

از جمله روش‌های اعمال پوشش، روش HVOF می‌باشد که توسعه یافته‌ترین روش در صنعت پاشش حرارتی است. مشخصه این روش سرعت بالای ذرات و انرژی حرارتی پایین ذرات در مقایسه با پلاسما اسپری است. در این روش دما و سرعت ذرات قابل کنترل است و به علت دمای پایین، امکان تبخیر و فوق‌گاز ذرات وجود ندارد. پوشش‌های حاصل از این روش، استحکام بالا، درصد اکسید پایین و توزیع همگن‌تر و خواص بهتری دارند [۱۱]. این روش، مناسب برای رسوب پودرهای ترکیبات بین‌فلزی به صورت پوششی متراکم، چسبنده و یکنواخت با درصد تخلخل پایین و مقدار اکسیژن کم می‌باشد. این پوشش‌ها سطح را در محیط‌های خورنده دما بالا محافظت می‌کنند.

هرلی و همکارانش، پوشش NiAl با استفاده از روش HVOF ایجاد کرده و مشاهده کردند که پوشش حاصله، تخلخل کم، مقدار اکسیژن پایین و مدول یانگ بالا دارد، ضمن آنکه پارامترهای فرایند بر کیفیت پوشش تأثیرگذارند [۶]. این محققان همچنین در مطالعه‌ای دیگر رفتار سایشی NiAl حاصل از HVOF روی فولاد را بررسی کرده و دریافتند که پوشش NiAl حاصل از روش HVOF نرخ سایش کمتری نسبت به پوشش‌های سرامیک و فلزی به روش APS دارد [۱۲]. وانگ و همکارش مقاومت به روبریزاسیون پوشش NiAl به روش HVOF را بررسی کرده و دریافتند که افزودن مقادیر کمی Cr و CeO<sub>2</sub> به NiAl، استحکام اتصال پوشش به زیرلایه را افزایش داده و تمایل به شکست ترد را کاهش می‌دهد. همچنین موجب می‌شود که پوشش حاصله فاقد ترک و تخلخل بوده و سختی بالاتری داشته باشد [۱۳].

هدف از این پژوهش، بررسی مقاومت به اکسیداسیون در دمای بالای فولاد HH پوشش داده شده با ترکیب کامپوزیتی (TiO<sub>2</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) NiAl حاوی ۵ درصد TiO<sub>2</sub> و یا Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> می‌باشد. افزودن مواد سرامیکی به NiAl باعث تقویت لایه اکسیدی Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> تشکیل شده بر روی سطح و افزایش مقاومت اکسیداسیون و خوردگی می‌گردد. در این پژوهش تأثیر افزودن درصد کمی از مواد سرامیکی TiO<sub>2</sub> و یا Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (که تاکنون بررسی نشده است) بررسی می‌گردد. افزودن مقادیر کم از نظر اقتصادی مقرون به صرفه تر است

## ۲- روش انجام آزمایشات

ورق فولاد HH با ضخامت تقریبی ۵ میلی‌متر به عنوان زیرلایه جهت پوشش دهی استفاده شد برای تمیز کاری و زبر سازی سطح زیرلایه، شن SIC به سطح پاشیده شد. سپس نمونه‌ها با فشار باد و نیز با استفاده از استون به منظور زدودن غبار و چربی شست و شو شدند. پودر نیکل با اندازه ذره ۷-۱ میکرون و خلوص بالاتر از ۹۹/۵٪، پودر آلومینیوم با اندازه ذره ۴۵ میکرون و خلوص بالاتر از ۹۹/۵٪، پودر

XRD پوشش اعمالی توسط فرایند پاشش حرارتی پیک‌های Ni و Al قابل مشاهده است ولی اکسید تیتانیوم و اکسید کروم به علت پایین بودن درصد وزنی کمتر از ۵، در این آنالیز مشهود نیست. همچنین به علت فرایند آسیاب کاری طولانی مدت قبل از اعمال پوشش، ذرات سرامیکی توسط فاز نرم احاطه می‌شوند و یک فصل مشترک گسترده میان باینر و فاز سرامیکی تشکیل می‌شود که نفوذ اتمی را بهبود می‌بخشد. در حین فرایند پاشش حرارتی، با افزایش دمای ذرات پودر و وقوع نفوذ اتمی، احتمال تشکیل فازهای ناخواسته وجود دارد. بررسی XRD پوشش‌ها نشان می‌دهد به علت دمای پایین شعله HVOF و سرعت بالا هیچگونه تغییر فاز خاصی در پوشش بعد از اعمال برروی زیرلایه ایجاد نشده است. در آنالیز XRD هیچگونه پیکی از  $Al_2O_3$  مشاهده نشد که نشان‌دهنده ی این است که میزان اکسیداسیون آلومینیوم در پوشش کمتر از ۵٪ وزنی است.

برای اندازه‌گیری ضخامت پوشش از تصاویر میکروسکوپی الکترونی تهیه شده از سطح مقطع نمونه‌های پوشش داده شده استفاده شد (شکل ۲). همانطور که در جدول ۲ مشاهده می‌شود در همه‌ی نمونه‌ها پوشش اعمال شده ضخامت در حدود ۱۰۰ میکرون دارد. پوشش NiAl در حین پاشش حرارتی به علت پوسته‌ای شدن ترد که خود به علت سیکل سرد و گرم شدن سریع است، نمی‌تواند ضخامت زیادی داشته باشد. به همین علت حضور افزودنی‌های تقویت کننده مانند اکسید کروم یا اکسید سربیم می‌تواند در افزایش ضخامت تأثیر زیادی داشته باشد. همچنین حضور این ذرات باعث کاهش ترک‌های میکروساختاری در پوشش می‌شود [۱۴]. بوللی با ارائه این موضوع که با حضور WC-Co می‌توان لایه ضخیم‌تری از پوشش NiAl

$TiO_2$  با اندازه ذره ۳۰-۱۰ نانومتر و خلوص بالاتر از ۹۹٪، پودر  $Cr_2O_3$  با اندازه ذره ۶۰ نانومتر و خلوص بالاتر از ۹۹٪، استفاده شد. کلیه پودرها از شرکت MERC تهیه شدند. پودر نیکل و آلومینیوم (به نسبت ۵۰-۵۰ atm) به مدت زمان ۱۰ ساعت و با سرعت ۳۰۰ rpm تحت گاز آرگون با نسبت گلوله به پودر ۸ به ۱ آسیاب شده تا آلیاژ NiAl به دست آید. برای این منظور آسیاب گلوله‌ای مدل SPEX 8000 و گلوله‌های فولادی از جنس فولاد پر کردن با قطر یک سانتی متر استفاده گردید. برای تهیه پودر  $NiAl-5\%Cr_2O_3$  و  $NiAl-5\%TiO_2$  پنج درصد وزنی از پودر سرامیکی به NiAl افزوده شده و به مدت ۵ دقیقه در آسیاب با سرعت ۳۰۰ rpm تحت دمش گاز مخلوط شدند. به دلیل مورفولوژی غیرکروی و اندازه ذرات بسیار ریز پودر حاصله، از دستگاه خشک‌کن پاششی استفاده شد. به این صورت که محلولی از آب مقطر و چسب پلی‌ونیل الکل آماده شد و در ادامه پودر کامپوزیتی تولید شده توسط فرایند آسیاب کاری، به این محلول اضافه شد. جهت ایجاد یک دوغاب همگن هم‌زدن توسط یک همزن مکانیکی انجام و سپس با دستگاه آلتراسونیک همگن‌سازی انجام شد. پودر تهیه شده، به روش HVOF بر روی سطح فولاد زیرلایه نشانده شد. برای پوشش‌دهی نمونه‌ها از دستگاه MET JET ساخت شرکت متالیزشین استفاده شد. با توجه به تجربیات هرلی و همکارانش [۶] شرایط پاشش انتخاب شد که در جدول ۱ آمده است. پس از پوشش‌دهی، نمونه‌هایی مستطیل شکل تهیه شده و جهت بررسی‌های بعدی مورد استفاده قرار گرفتند.

### ۳- نتایج و بحث

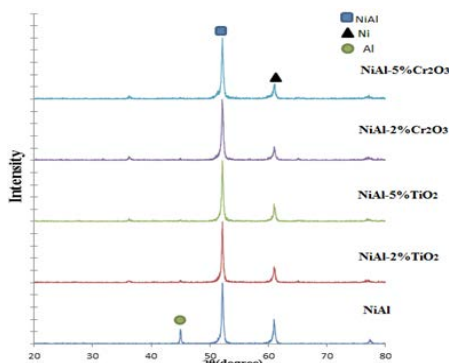
در شکل ۱، تصویر مربوط به پراش پرتو ایکس برای پوشش‌های  $NiAl-Cr_2O_3$  و  $NiAl-TiO_2$  نمایش داده شده است. در الگوهای

جدول ۱: پارامترهای مورد استفاده در فرایند HVOF

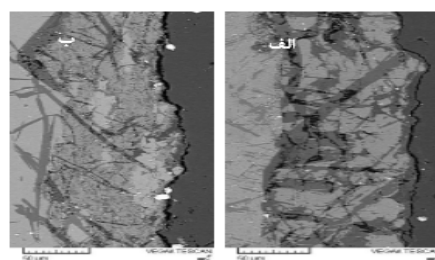
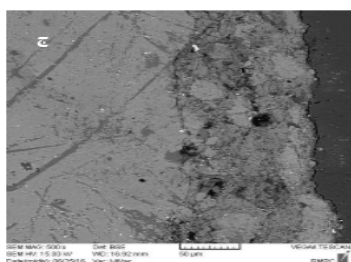
پارامتر	مقادیر
فشار اکسیژن	$11.7 \times 10^5$ pa
فشار گاز حامل	$1.5 \times 10^5$ pa
نرخ تغذیه پودر	۳۰-۲۸ gr/min
فاصله پاشش	۲۰۰ mm

جدول ۲: نتایج ضخامت‌سنجی پوشش‌ها

پوشش	ضخامت (میکرون)
NiAl	$99 \pm 3$
NiAl-5TiO <sub>2</sub>	$106 \pm 3$
NiAl-5Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$110 \pm 0.5$



شکل ۱: پراش پرتو ایکس برای پوشش‌های  $NiAl-Cr_2O_3$  و  $NiAl-TiO_2$

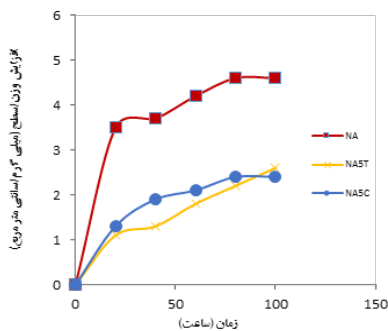


شکل ۲: تصویر BSE از سطح مقطع پوشش (الف) NiAl، (ب)  $NiAl-5\%TiO_2$ ، (ج)  $NiAl-5\%Cr_2O_3$

از جمله این موارد می‌توان از اثر اندازه دانه، میزان تخلخل، میزان اکسید، مقدار ذرات ذوب شونده و تنش پسماند نام برد. با افزودن یک ماده با سختی بالا می‌توان میزان میکروسختی پوشش را به میزان قابل توجهی افزایش داد. برای مثال حضور WC-Co در پوشش NiAl باعث بهبود خواص مکانیکی بویژه میکروسختی شده است [۱۷]. همچنین وانگ با افزودن  $CeO_2$  به پوشش NiAl میزان سختی را در این پوشش کامپوزیتی افزایش داد. وی علت این افزایش را مکانیزم استحکام‌دهی محلول جامد و رسوب سختی بوسیله افزودن  $CeO_2$  دانست [۱۴].

آزمون مقاومت به شوک حرارتی به منظور ارزیابی توانایی پوشش نسبت به مقاومت ناگهانی خاموش شدن سرویس کاری در زمانی که تغییر ناگهانی زیادی در دما در بازه کوتاهی اتفاق می‌افتد انجام گرفت. نمونه‌ها در مدت سه دقیقه در کوره با دمای ۱۲۰۰ درجه سانتی‌گراد نگهداری شد تا به دما برسد. سپس در این دما به مدت ۲ دقیقه قبل از خروج از کوره و کوئنچ کردن در آب، نگهداری شد. بعد از سیکل اول آزمون شوک حرارتی پوشش NiAl به طور کامل از بین رفت این در حالی است که پوشش  $NiAl-5TiO_2$  تا ۶ بار شوک حرارتی و پوشش  $NiAl-5Cr_2O_3$  تا ۵ بار شوک حرارتی همچنان چسبندگی مناسبی از خود نشان داده‌اند (جدول ۵) و پس از آن پوشش تا حد زیادی تخریب شد. می‌توان گفت حضور اکسید تقویت کننده باعث بهبود چسبندگی بین اسپلت‌ها و در نهایت بهبود مقاومت به شوک حرارتی می‌شود. این موضوع را وانگ در تحقیق خود این طور نشان داد که حضور فاز تقویت کننده اکسیدی مانند  $CeO_2$  باعث تقویت مرز دانه و خالص سازی مرز بین اسپلت‌ها می‌شود و در نتیجه باعث بهبود سختی و مدول الاستیک که دو پارامتر مهم در مقاومت به شوک حرارتی هستند، می‌گردد و در نهایت مقاومت به شوک حرارتی را بهبود می‌بخشد [۱۸].

به منظور ارزیابی مقاومت به اکسیداسیون پوشش، نمونه‌های پوشش داده شده درون کوره با دمای ۱۰۰۰ و ۱۲۰۰ درجه سانتی‌گراد قرار گرفته و در زمان‌های مشخصی از کوره بیرون آورده شده است.



شکل ۳: نمودار افزایش وزن (±۰.۰۰۵) بر حسب زمان برای اکسیداسیون پوشش‌ها در دمای ۱۰۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۱۰۰ ساعت.

را بر روی زیرلایه اعمال کرد نشان داد که حضور ذرات سرامیکی تقویت کننده و ایجاد یک پوشش کامپوزیتی نه تنها باعث بهبود خواص مکانیکی می‌شود، بلکه می‌تواند باعث افزایش ضخامت شود. بوللی در ادامه بر این موضوع تأکید کرد که افزایش ضخامت در این پوشش بدون افزایش تنش پسماند بوده و باعث بهبود مقاومت به خوردگی و اکسیداسیون شده است [۱۵]. نتایج نشان می‌دهد که در این پژوهش نیز با افزودن ذرات سرامیکی، ضخامت پوشش هرچند به مقدار جزئی افزایش یافته است.

از روش آنالیز تصویر می‌توان برای اندازه‌گیری خصوصیات ریزساختاری مانند حفره‌ها و ترک‌ها در پوشش به خوبی استفاده کرد. تخلخل از مهمترین موارد مورد بررسی در ساختار پوشش‌های پاشش حرارتی است. ایجاد فضاهای خالی بین اجزای پوشش پاشش حرارتی در حین قرار گرفتن ذرات روی یکدیگر، سبب ایجاد تخلخل در پوشش می‌شود. ریزساختار پوشش‌های پاشش حرارتی بسیار پیچیده است. نواقصی همچون منافذ کروی، منافذ بین لایه‌ای و ترک‌ها در آن حضور دارد. در واقع تخلخل یک ویژگی رایج این پوشش‌هاست و بر گستره‌ی وسیعی از خواص پوشش مانند مدول الاستیک، رسانندگی حرارتی و تافنس شکست و سختی تأثیر می‌گذارد [۱۶]. تصاویر SEM از سطح مقطع پوشش برای اندازه‌گیری تخلخل پوشش‌ها استفاده شد. نتایج اندازه‌گیری تخلخل با استفاده از آنالیز تصویر برای هر نمونه در نرم‌افزار ImageJ در جدول ۳ گزارش شده است.

با استفاده از آزمون میکروسختی ویکرز، سختی هر نمونه در مقطع پوشش برای ۵ بار اندازه‌گیری شد و میانگین آن‌ها به عنوان نتایج در جدول ۴ ارائه شده است. با افزودن فاز سرامیکی به پوشش NiAl میزان میکروسختی به میزان قابل توجهی افزایش یافت. عوامل زیادی بر روی میزان میکروسختی یک پوشش مؤثر است.

جدول ۳: نتایج تخلخل سنجی پوشش‌ها

پوشش	تخلخل (%)
NiAl	۳ ± ۰/۲
NiAl-5TiO <sub>2</sub>	۲ ± ۰/۵
NiAl-5Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	۲ ± ۰/۵

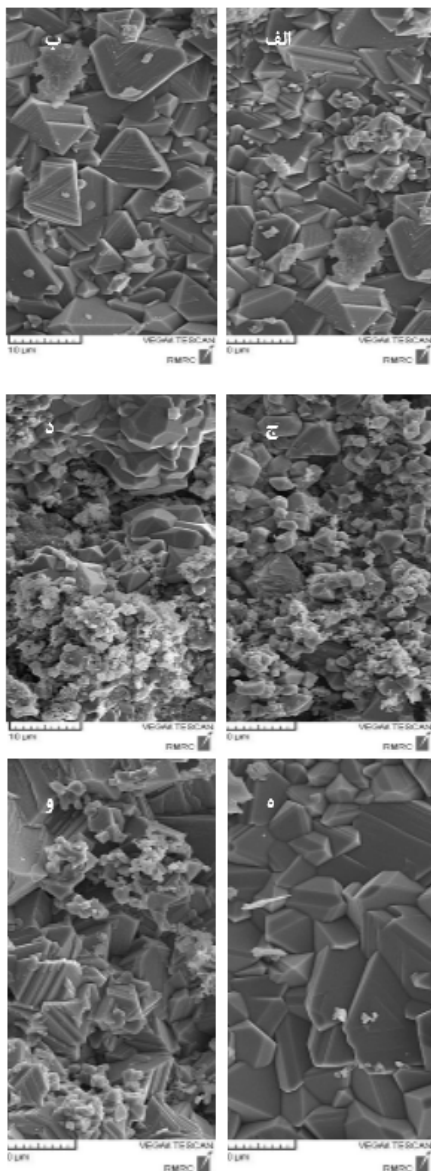
جدول ۴: نتایج سختی سنجی پوشش‌ها

پوشش	سختی (HV)
NiAl	±۵۴۰ ۱۲
NiAl-5TiO <sub>2</sub>	۶۸۰ ± ۳۲
NiAl-5Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	۶۷۴ ± ۴۳

جدول ۵: آزمون شوک حرارتی

پوشش	دفعات تکرار
NiAl	۱
NiAl-5TiO <sub>2</sub>	۶
NiAl-5Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	۵

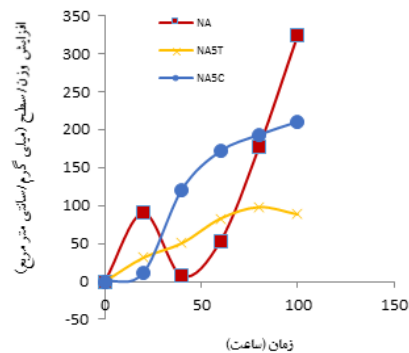
زیرلایه می‌باشد. در ادامه با آزاد شدن این تنش‌ها، ایجاد ترک در پوسته و خزش در زیرلایه باعث پوسته‌ای شدن در پوشش می‌شود. با افزایش دما شاخه‌ی اکسیداسیون و پوسته‌ای شدن، هر دو دیده می‌شود. با افزایش دما، به علت تنش‌های حرارتی بیشتر، پوسته‌ای شدن اتفاق می‌افتد. همچنین در اثر حذف سد نفوذی ایجاد شده توسط فرایند اکسیداسیون و در نتیجه ایجاد سطح تمیز پوشش، نرخ اکسیداسیون افزایش می‌یابد. حضور اکسیدهایی چون  $Al_2O_3$  باعث افزایش چسبندگی لایه اکسیدی و کاهش پوسته‌ای شدن می‌شود. مقداری از فازهای NiAl که در معرض پوسته‌ای شدن قرار دارد به علت کاهش آلومینیوم تبدیل به فاز  $Ni_3Al$  می‌شود [۱۹].



**شکل ۵:** تصاویر SEM از سطح اکسید شده پوشش‌ها الف و ب) NiAl (ج و د) NiAl-5Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>، تصاویر سمت راست در دمای ۱۰۰۰ و سمت چپ در ۱۲۰۰ سانتی‌گراد

میزان افزایش وزن نمونه‌ها محاسبه گردید. به منظور ارزیابی بهتر نرخ اکسیداسیون پوشش‌ها، افزایش وزن نمونه‌ها نسبت به سطح آن‌ها محاسبه گردید، سپس نمودار تغییرات آن بر حسب زمان رسم شد (شکل ۳ و ۴). همانطور که در شکل ۳ مشاهده می‌شود، در دمای ۱۰۰۰ درجه سانتی‌گراد نرخ اکسیداسیون با گذشت زمان کاهش یافته که شاید به دلیل ایجاد یک لایه اکسیدی از آلومینیوم و یا نیکل بر روی سطح فولاد از اکسیداسیون بیشتر آن جلوگیری شده است. برخی محققان از جمله کای و همکاران [۱۹] معتقدند که وجود تخلخل در پوشش باعث افزایش نرخ اکسیداسیون می‌شود. براساس ادعای ایشان تخلخل در پوشش به عنوان یک مسیر آزاد برای نفوذ اکسیژن به درون پوشش عمل می‌کند. میزان بالای تخلخل در پوشش مانع از تشکیل لایه اکسیدی پایدار بر روی سطح میشود در نتیجه باعث افزایش نرخ اکسیداسیون خواهد شد. به همین دلیل پوشش با تخلخل کمتر نرخ اکسیداسیون کمتری از خود نشان داده است.

با افزایش دما تا دمای ۱۲۰۰ درجه سانتی‌گراد، شکل نمودارها تغییر می‌کند (شکل ۴). با توجه به حضور فازهای مختلف در ترکیب پوشش و لایه‌ی اکسیدی و تفاوت در ضرایب انبساط حرارتی این فازها احتمال پوسته‌ای شدن وجود دارد. عدم تطابق در ضریب انبساط حرارتی میان اکسیدها و زیرلایه یکی از عوامل پوسته‌ای شدن لایه‌ی اکسیدی می‌باشد [۲۰]. پوسته‌ای شدن یک پوشش وقتی اتفاق می‌افتد که انرژی کرنش الاستیک ذخیره شده در پوشش از استحکام شکست تجاوز کند [۲۱]. به علاوه، احتمال پوسته‌ای شدن لایه‌ی اکسیدی هنگامی که تحت تنش‌های فشاری جانبی قرار دارد نسبت به موقعی که تنش‌ها از نوع کششی باشد، بیشتر است. مکانیزم پوسته‌ای شدن را می‌توان به این صورت تشریح کرد که در ابتدا تجمع تنش در لایه‌ی اکسیدی اتفاق می‌افتد. یکی از مهمترین دلایل تجمع تنش این است که در اثر سرد و گرم شدن نمونه‌ها در حین آزمون اکسیداسیون سیکلی در اثر تفاوت در ضرایب انبساط حرارتی میان لایه‌ی اکسیدی و



**شکل ۴:** نمودار افزایش وزن (±۰.۰۵) بر حسب زمان برای اکسیداسیون پوشش‌ها در دمای ۱۲۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۱۰۰ ساعت

## ۵- مراجع

- [1] ASM Handbook, Volume 15, Casting, ASM International, Materials Park, Ohio, 2002.
- [۲] لای. جرج. وای / تمیزی فرد و عضوامینیان، خوردگی آلیاژهای مهندسی در دمای بالا، دانشگاه علم و صنعت ایران، ۱۳۷۸.
- [3] Rundell, G. and McConnell, J., "Oxidation Resistance of Eight Heat-Resistant Alloys at 870°, 980°, 1095°, and 1150°C", Oxidation of Metals, Vol. 36, No. 3-4, pp. 253-263, 1991.
- [4] Sierra, C., Vazquez, A.J., Hayashi, N., Kasai, E., Komarov, S.V., "NiAl coatings on carbon steel by self propagation high temperature synthesis assisted with concentrated solar energy: mass influence on adherent and prosoity", Solar Energy Materials and Solar Cells, vol 86, pp 33-42, 2005
- [5] Froes, F.H., Suryanarayana, C., Russell, K., Li, C.G., "Synthesis of intermetallics by mechanical alloying", Materials Science and Engineering A, vol 192-193, pp 612-623, 1995
- [6] Hearley, J.A., Little, J.A., Sturgeon, A.J., "The effect of spray parameters on the properties of high velocity oxy-fuel NiAl intermetallic coatings", Surface and Coatings Technology 123, pp 210-218, 2000
- [7] Liu, C.T., Chhn, R.W., and Sauthoff, G., "ordered intermetallics- physical metallurgy and mechanical behaviour", Kluwer academic, London, 1992
- [8] Sauthoff, G., "Intermetallics", Weinheim, Newyork, 1995
- [9] Schwartz, M., "Emerging engineering materials: design process application", Technomic, Holand, 1996
- [10] Yoshihiro Terada, Kenji Ohkubo, Tetsuo Mohri, Tomoo Suzuki, "Effects of ternary additions on thermal conductivity of NiAl", Intermetallics, 7, pp 717-723, 1999
- [۱۱] بزرگ‌تبار، م، "توسعه پوشش‌های فتوکاتالیزتی نانوساختار  $\text{TiO}_2$  با استفاده از فرایندهای پیشرفته APS و HVOF"، پایان‌نامه دکتری، دانشکده مواد، پژوهشکده مواد و انرژی، اسفند ۱۳۸۸
- [12] Hearley, J.A., Little, J.A., Sturgeon, A.J., "The erosion behaviour of NiAl intermetallic coatings produced by high velocity oxy-fuel thermal spraying", Wear, 233-235, pp 328-333, 1999
- [13] Wang, Y., Chen, W., "Microstructures, properties and high-temperature carburization resistances of HVOF thermal sprayed NiAl intermetallic-based alloy coatings", Surface and Coatings Technology, 183, pp 18-28, 2004
- [14] Y. Wang., W. Chen, L. Wang., "Micro-indentation and erosion properties of thermal-sprayed NiAl intermetallic-based alloy coatings", Wear, Vol. 254 pp. 350-355, 2003.
- [15] G. Bolelli, V. Cannillo, L. Lusvarghi, R. Rosa, A. Valarezo., "Functionally graded WC-Co/NiAl HVOF coatings for damage tolerance, wear and corrosion protection", Surface & Coatings Technology, Vol. 206 pp. 2585-2601, 2012.
- [16] Deshpande, S., Kulkarni, A., Sampath, S., Herman, H., "Application of image analysis for carecteriton of porosity of thermal spray coating and correlation with small neutron scattering", Sur-

شکل ۵ تصاویر مورفولوژی سطح اکسید شده پوشش‌های ایجاد شده را در دماهای ۱۰۰۰ و ۱۲۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۱۰۰ ساعت نشان می‌دهد. در تصویر ۵الف سطح اکسید شده پوشش NiAl در دمای ۱۰۰۰ درجه لایه‌ی اکسیدی غیریکنواخت و دارای مورفولوژی بلوکه‌ای شکل مشاهده می‌شود. در تصویر ۵ب لایه اکسیدی در دمای ۱۲۰۰ درجه ایجاد شده و افزایش دما باعث رشد بیشتر ذرات اکسیدی است. به طور کلی در تصاویر سمت چپ که مربوط به دمای بزرگتر است بلوک‌های درشت‌تری وجود دارد. مورفولوژی سوزنی شکل در بعضی قسمت‌های پوشش‌ها بویژه در دمای ۱۰۰۰ درجه سانتی‌گراد وجود دارد. از تصاویر سطح می‌توان نتیجه گرفت که مورفولوژی ویسکر مانند می‌تواند نماینده‌ی  $\text{Al}_2\text{O}_3$  باشند که در دمای ۱۲۰۰ درجه سانتی‌گراد پوسته‌ای شدن شدید اتفاق افتاده و این لایه از بین رفته است.

## ۴- نتیجه‌گیری

پوشش کامپوزیتی  $\text{NiAl}-5\%\text{Cr}_2\text{O}_3$  و  $\text{NiAl}-5\%\text{TiO}_2$  اعمال شده به روش HVOF، با تخلخل ۲٪، سختی به ترتیب HV ۶۸۰ و ۶۷۴ و ضخامت به ترتیب ۱۰۶ و ۱۱۰ میکرون، در مقایسه با پوشش NiAl، تخلخل کمتر، سختی بالاتر و ضخامت بیشتری دارند. همچنین توانایی تحمل شوک حرارتی پوشش‌های کامپوزیتی به مراتب بیشتر از پوشش NiAl می‌باشد. مقاومت به اکسیداسیون در دمای بالا برای پوشش‌های کامپوزیتی بیشتر از پوشش NiAl است، ضمن اینکه نرخ افزایش اکسیداسیون پوشش‌های کامپوزیتی کمتر از پوشش NiAl می‌باشد.

- face and Coatings Technology, Vol. 187, pp. 6-16, 2004.
- [17] Hsiao, W., Su, C., Huang, T., and Liao, W., "Wear Resistance and Microstructural Properties of Ni-Al/h-BN/WC-Co Coatings Deposited using Plasma Spraying", *Materials Characterization*, 2013.
- [18] Y. Wang, Z. Wang, Y. Yang, W. Chen., "The effects of ceria on the mechanical properties and thermal shock resistance of thermal sprayed NiAl intermetallic coatings", *Intermetallics*, Vol.16, pp. 682-688, 2008
- [19] Zhang, P. Wang, X. Guo, L. Cai, L. Sun, H. "Characterization of in situ synthesized TiB<sub>2</sub> reinforcements in iron-based composite coating", *Applied Surface Science*, Vol. 258, pp. 1592– 1598, 2011.
- [20] Liu, X.B., Yu, R.L., "Microstructure and high temperature wear and oxidation resistance of laser clad WC/TiC composite coatings on TiAl intermetallic alloy", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol, 439 pp.279-286. 2007.
- [21] Evans, H.E., "cracking and spalling of protective oxide layer" *Materials Science and Engineering A.*, Vol. 120, pp. 139-146. 1989.