

ایجاد و مشخصه‌یابی ساختاری پوشش مرکب $Ni(5Al)-Al_2O_3-MoS_2$ به روش پاشش پلاسمایی

سید محمد مسلمی، سید رحمان حسینی و سعیدرضا بخشی

دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی مالک‌اشتر

(دریافت مقاله : ۹۳/۰۶/۲۲ - پذیرش مقاله : ۹۴/۰۱/۲۵)

چکیده

هدف از این مقاله ایجاد و مشخصه‌یابی ساختاری پوشش مرکب $Ni(5Al)-Al_2O_3-MoS_2$ به روش پاشش پلاسمایی اتمسفری (APS) روی زیرلایه فولادی CK45 است. به همین منظور، مواد پودری با ترکیب $60Ni(5Al)-40Al_2O_3$ ، $60Ni(5Al)-35Al_2O_3-5MoS_2$ و $60Ni(5Al)-25Al_2O_3-15MoS_2$ (درصد وزنی) به روش آسیاب‌کاری مکانیکی آماده‌سازی شد. فرآیند خشک‌کردن پاششی برای افزایش یکنواختی چگالی و کروی کردن ذرات پودر انجام گرفت. عملیات پاشش با استفاده از دستگاه پاشش پلاسمایی مجهز به تفنگ مدل PS50 در فاصله ۱۰۰ میلی‌متر، جریان ۳۵۰ آمپر و ولتاژ ۳۵ کیلوولت انجام شد. مشخصه‌یابی پودر و پوشش به وسیله پراش‌سنج پرتو ایکس (XRD)، میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و آزمون‌های شارش پودر و زبری‌سنجی صورت گرفت. سیالیت پودر به روش آزمون شارش، بر اساس خروج پودر کلوخه‌شده از منفذ خروجی سیلان‌سنج‌ها انجام شد. به منظور بررسی زبری زیرلایه و اثرات ایجاد پوشش مرکب بر زبری متوسط سطح، آزمون زبری‌سنجی به روش تماسی با آشکارساز فراصوتی انجام گرفت. نتایج حاصل از زبری‌سنجی نشان داد با افزایش میزان MoS_2 ، زبری متوسط پوشش از ۵/۹۵ به ۴/۰۸ میکرومتر کاهش یافت. با توجه به نتایج XRD، فاز ترد $NiAl_2O_4$ در پوشش بدون روان‌کار نسبت به پوشش‌های روان‌کار، بیش‌تر تشکیل می‌شود. ساختار مرکب پودر و فصل مشترک‌های میکرومتری سبب ترکیب نیکل و گوگرد شد. با توجه به نتایج می‌توان بیان کرد ایجاد پوشش مرکب $Ni(5Al)-Al_2O_3-MoS_2$ به همراه مقادیر مختلف روان‌کار MoS_2 به روش APS امکان‌پذیر است.

واژه‌های کلیدی: پوشش مرکب، MoS_2 ، $Ni(5Al)$ ، Al_2O_3 ، $NiAl_2O_4$ ، پاشش پلاسمایی.

Deposition and structural characterization of plasma sprayed $Ni(5Al)-Al_2O_3-MoS_2$ composite coating

S. M. Moslemi, S. R. Hosseini and S. R. Bakhshi

Materials Engineering Department, Malek-Ashtar University of Technology

(Received 13 September 2014, accepted 14 April 2015)

Abstract

The purpose of this article of depositing and structural characterization of $Ni(5Al)-Al_2O_3-MoS_2$ composite coating on the CK45 substrate by atmospheric plasma spray process. For this purpose, Powdering materials by combining the 60%Ni(5Al)-40% Al_2O_3 ، 60%Ni(5Al)-35% Al_2O_3 -5% MoS_2 and 60%Ni(5Al)-25% Al_2O_3 -5% MoS_2 (wt%) were prepared by mechanical working mill. The spray dryer process was performed to increase the uniformity of density and granulation of the powder particles. Spraying operation by a plasma spray with gun equipped model PS50 at a distance of 100 mm, a current of 350 A and a voltage of 35 kV was done. The powder and coated surface were characterized by x-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), roughness and powder flow tests. Fluidity of powder was investigated by powder flow test according to Agglomerated powder exit from outlet of Hall flow meter. In order to investigate the substrate roughness and the effect of depositing composite coating on the average substrate roughness, roughness test with ultrasonic detector by contact method was performed. The results of the roughness test showed that with the increasing amount of MoS_2 ، average coating roughness was reduced from 5.95 to 4.08 μm . According to the results of XRD, brittle $NiAl_2O_4$ phase in the coating without lubricant compared to lubricant coatings the more was formed. Composite powder structure and micrometer interfaces were led to the combination of Ni and S. According to the results can be expressed that depositing of $Ni(5Al)-Al_2O_3-MoS_2$ composite coating with different amounts of MoS_2 lubricant by APS method is possible.

Keywords: composite coating, MoS_2 , $Ni(5Al)$, Al_2O_3 , $NiAl_2O_4$, plasma spray.

E-mail of corresponding author: Mohammad.moslemi66@yahoo.com.

مقدمه

است [۵]. در این ترکیب آلومینیم به صورت روکش فلزی روی فاز Ni قرار دارد. در اثر حرارت بالا حین فرآیند پاشش حرارتی، واکنش گرمازا روی سطح زیرلایه رخ می‌دهد. این واکنش موجب ایجاد پیوندهای نقطه‌ای متالورژیکی می‌شود.

روش پاشش پلاسمایی هم‌زمان با رشد جوشکاری ظهور یافت و به تدریج بهبود پیدا کرد. اولین سامانه پوشش پلاسمایی توسط ری‌مک در سال ۱۹۳۹ ارایه شد [۶]. مهم‌ترین برتری پاشش پلاسمایی نسبت به فرآیند پاشش شعله‌ای، دمای بالاتر و مستقل بودن سامانه تغذیه از منبع حرارتی است. گسترش استفاده از روش پاشش حرارتی در دهه ۱۹۷۰ م‌هون ارایه پوشش‌دهی پلاسمایی بود که با افزایش قابل توجه سرعت پرتاب ذرات به سطح همراه بوده است [۷]. پوشش‌های مرکب خواص مکانیکی بالایی داشته و کارایی آن‌ها در هر دو محیط زمینی و فضایی قابل توجه است. در گذشته پوشش‌های روان‌کار فقط در کاربردهایی با چرخه کم کاربری داشتند. در سال‌های اخیر تحقیقات گسترده‌ای روی ترکیب MoS_2 به عنوان روان‌کار جامد و حضور این ترکیب در پوشش‌های مرکب انجام گرفته است. در ادامه به چند مورد از آخرین تحقیقات صورت گرفته اشاره می‌شود. از سال ۱۹۹۴ به طور گسترده‌تری تحقیقاتی روی رابطه بین فرآیند و ریزساختار انجام شد [۱]. آزمون‌های مکانیکی نشان داد که پوشش روان‌کار جامد می‌تواند در چرخه‌های طولانی‌تر جایگزین روان‌کار مایع شود. روان‌کارهای جامد نسبت به روان‌کارهای مایع دارای فشار بخار پایین‌تر، خواص روان‌کاری مرزی بهتر و دمای کاربری وسیع‌تر هستند. بررسی اثر تشکیل و مشخصه‌یابی خودروان‌کار MoS_2 روی آلومینیم آندایز شده که در سال ۱۹۹۷ انجام شد، نشان داد که حضور روان‌کار باعث کاهش نرخ سایش خواهد شد [۸]. در پژوهش دیگری رفتار خوردگی پوشش‌های پاشش پلاسمایی در سال ۲۰۰۵ مورد بررسی قرار گرفت [۹]. پاشش پلاسمایی روش مناسبی

پوشش‌های مرکب با خواص تریبولوژیکی مناسب می‌تواند نیاز صنایع مختلف را در مواردی که مقاومت در برابر سایش، سختی بالا و ضریب اصطکاک پایین مد نظر است، تأمین کند. تجهیزات فلزی به‌کاررفته در فضا عموماً به دلیل شرایط متغیر محیطی مانند دما، خلاء و فشار حاکم به سرعت از بین می‌روند [۱]. با توجه به اهمیت این تجهیزات و این‌که تعمیر و تعویض این قطعات به راحتی امکان‌پذیر نیست، استفاده از پوشش‌های مرکب با عمل‌کرد بالا و توان تطبیق‌پذیری با شرایط محیطی، مورد توجه قرار گرفته است. در سال‌های اخیر بررسی‌های زیادی در زمینه پوشش‌های مرکب روان‌کار با خواص تریبولوژیکی مناسب انجام گرفته است. حضور ترکیب خودروان‌کار جامد MoS_2 در پوشش مرکب سبب افزایش روان‌کاری و کاهش ضریب اصطکاک می‌شود. این ترکیب یک روان‌کار جامد با ساختار لایه‌ای و چیدمان ساندویچی^۱ است. اولین بار در دهه ۱۹۶۰ پوشش‌های شامل MoS_2 در کاربردهای هوافضایی مورد استفاده قرار گرفت [۲]. خاصیت روان‌کاری ترکیب MoS_2 ناشی از ساختار لایه‌ای و لغزش آسان انفرادی صفحات بلوری است. از روان‌کارهای جامد در مناطقی که روان‌کارهای مایع کارایی نداشته باشند و یا در کاربردهایی با چرخه تماس محدود توصیه می‌شود [۳].

ترکیب Ni-5wt\%Al به منظور افزایش سختی و چسبندگی پوشش به زیرلایه در پوشش‌های مرکب به کار می‌رود. این ترکیب برای کاربردهای دمای بالا بسیار مناسب است. از خواص دیگر این ترکیب می‌توان مقاومت به خوردگی داغ، مقاومت سایشی مناسب، چگالی پایین، نقطه ذوب بالا، استحکام مناسب و هزینه تولید کم (بسته به نوع مواد اولیه) را ذکر کرد [۴]. ترکیب Ni-5wt\%Al دارای نقاط ضعفی مانند چکش‌خواری و مقاومت به خزش پایین

1- stacking sandwiches

جمع‌بندی کارهای انجام‌شده نشان می‌دهد پوشش مرکب حاوی ترکیب روان‌کار MoS_2 قابلیت استفاده در کاربردهای تریبولوژیکی دمای پایین را دارد. همچنین اندازه ذرات پودر در یکنواختی پوشش و در نتیجه بهبود خواص تریبولوژیکی تأثیرگذار است. مشکل اصلی پوشش‌های مرکب به‌روش APS، عدم یکسان‌بودن چگالی ذرات است که در حین پاشش، پوشش یکنواختی حاصل نمی‌شود. راه حل اصلی رفع مشکل، انتخاب ذرات با اندازه مناسب با توجه به چگالی آن‌ها و تهیه ذرات آگلومره است. هدف از انجام پژوهش حاضر، ایجاد پوشش مرکب $Ni(5Al)-Al_2O_3-MoS_2$ به‌روش APS و بررسی دقیق‌تر مشخصات ساختاری این پوشش است. انتخاب مواد پوشش با توجه به نیاز صنایع در مواردی که مقاومت در برابر سایش، سختی بالا و ضریب اصطکاک پایین مدنظر است، انجام شد. با توجه به مطالعات انجام شده انتظار می‌رود پوشش مرکب $Ni(5Al)-Al_2O_3-MoS_2$ خواصی هم‌چون چسبندگی بالا، سختی مناسب و خواص روان‌کاری و سایشی عالی را از خود نشان دهد.

مواد و روش آزمایش‌ها

پودرهای مورد نظر، با توجه به ترکیب پوشش مرکب $Ni(5Al)-Al_2O_3-MoS_2$ در هر مرحله تهیه شدند. جدول ۱ ویژگی پودرهای مورد استفاده مانند اندازه ذرات پودر، درصد خلوص و شرکت سازنده را نشان می‌دهد.

جدول ۱. ویژگی‌های پودرهای خام مصرفی به‌همراه منابع تهیه.

نوع پودر مصرفی	اندازه ذرات پودر (میکرون)	خلوص	شرکت سازنده
اکسید آلومینیم آلفا	۰/۳ (Max)	۹۹٪	بوهرلر
دی‌سولفید مولیبدن	۲۵ (Max)	۹۵	مرک
نیکل-آلومینیم	۹۰ (Max)	۹۹	سولزر متکو
آلومینیم	۳۰ (Max)	۹۹	مرک
نیکل	۶۰ (Max)	۹۹	مرک

برای رسوب‌دهی پوشش‌های سرامیکی، سرمتی و پودرهای فلزی است. میزان مقاومت خوردگی به‌شدت به میزان تخلخل و نوع پوشش بستگی دارد. مقاومت خوردگی پوشش‌ها با کاهش میزان تخلخل، افزایش می‌یابد. بررسی پیوند دادن ترکیب $NiAl/Al_2O_3$ به‌وسیله حرارت‌دادن القایی در سال ۲۰۱۰ انجام شد [۱۰]. در مقادیر کمتر از ۱۰ درصد وزنی، با افزایش میزان Al_2O_3 ، میزان سختی افزایش می‌یابد. در مقادیر بالاتر از ۱۰ درصد وزنی با افزایش میزان Al_2O_3 ترکیب نامطلوب Ni_2Al_3 تشکیل می‌شود که باعث افت سختی خواهد شد. بررسی پوشش‌های چندلایه پیوندی $NiAl$ که به‌روش‌های مختلف پاشش حرارتی روی فولاد ۴۱۳۰ توسط شیرانی و همکارانش صورت گرفت [۱۱]. مشخص شد با انتخاب متغیرهای مناسب، می‌توان به حداقل ذرات ذوب نشده دست یافت. استفاده از پودر با اندازه ذرات مناسب می‌تواند نقش زیادی در کاهش ذرات ذوب‌نشده داشته باشد. بررسی ریزساختار، استحاله فازی و کارایی تریبولوژیکی پوشش مرکب خودروان‌کار در زمینه Ni_3Si در سال ۲۰۱۳ انجام شد [۱۲]. تأثیر مقادیر مختلف روان‌کار بر خواص مکانیکی و تریبولوژیکی پوشش در دماهای مختلف مورد بررسی قرار گرفت. در حین فرآیند تولید پودر به‌روش تف‌جوشی پرس گرم در دمای بالاتر از ۱۰۵۰ درجه سانتی‌گراد ترکیب MoS_2 تجزیه و فاز $Ni_{31}Si_{12}$ تشکیل شد. به‌دلیل تجزیه‌شدن دی‌سولفید مولیبدن و تشکیل ترکیب Mo_2S_3 ، پوشش در زیر دمای ۲۰۰ درجه سانتی‌گراد خاصیت روان‌کاری نداشت. بررسی اثر روان‌کارهای کمک‌کننده MoS_2 و Ti_3SiC_2 بر ماده مرکب خودروان‌کار زمینه $NiAl$ در یک محدوده وسیع دمایی در سال ۲۰۱۴ انجام شد [۱۳]. در این پژوهش ترکیب‌های MoS_2 و Ti_3SiC_2 به‌ترتیب نقش اصلی روان‌کاری در دمای پایین و بالا را به‌عهده داشتند.

۱۴۰ درجه سانتی‌گراد و سرعت صفحه چرخان افشاشی^۳ ۶۰۰۰ دور بر دقیقه انتخاب شد. انتخاب دمای محفظه و سرعت صفحه چرخان افشاشی به‌روش تجربی با استفاده از متغیرهای دستگاه به‌دست آمد. در این مرحله پودر به‌دست آمده به‌وسیله سرندهایی با اندازه منافذ ۷۰ الی ۱۵۰ میکرون غربال شد تا آماده فرآیند پاشش پلاسمایی اتمسفری شود. سیالیت پودر به روش آزمون شارش با استفاده از سیلان‌سنج حال بر طبق استاندارد ASTM B212 اندازه‌گیری شد [۱۴]. مطابق استاندارد مذکور سیلان پودر با استفاده از رابطه ۱ اندازه‌گیری شد.

$$(1) \quad \text{وزن پودر (گرم)} \\ \text{سیلان} = \frac{\text{وزن پودر (گرم)}}{\text{زمان (ثانیه)}}$$

ریخت پودرهای تولیدی قبل و بعد از عملیات خشک‌کردن پاششی توسط میکروسکپ الکترونی روبشی مدل XL30 ساخت شرکت فیلیپس (موجود در دانشکده مهندسی مواد دانشگاه صنعتی اصفهان) مورد ارزیابی قرار گرفت. پوشش مرکب $Ni(5Al)-Al_2O_3-MoS_2$ به‌روش پاشش پلاسمایی اتمسفری روی فولاد ساده کربنی CK45 به‌شکل صفحه با شعاع ۲۵ و ضخامت ۵ میلی‌متر ایجاد شد. ترکیب شیمیایی زیرلایه در جدول ۳ بیان شده است. عملیات پاشش با استفاده از دستگاه پاشش پلاسمایی مجهز به تفنگ مدل PS50 ساخت شرکت متالیزیشن^۴ (موجود در شرکت پودر افشان اصفهان) انجام گرفت. شرایط و عوامل انتخاب‌شده برای پاشش پلاسمایی پودر مرکب در جدول ۴ ارائه شده است. زبری پوشش به‌روش تماسی با آشکارساز فراصوتی به‌وسیله دستگاه زبری‌سنج مدل Sj-201P/M بررسی شد. به‌منظور شناسایی فازها، از دستگاه پراش‌سنج پرتو ایکس مجهز به آند مسی به طول موج $(CuK\alpha)$ ۱/۵۴۰۷۲ آنگستروم، استفاده شد.

در مرحله آماده‌سازی پودر، مقدار ۲۵۰ گرم از ترکیب پودری پوشش مرکب مطابق با جدول ۲ مخلوط‌سازی شد. مخلوط‌سازی پودر درون محفظه آسیاب گلوله‌ای شافتی به‌همراه آب مقطر انجام گرفت. برای هر ۱۰۰ گرم مخلوط پودری، میزان ۵۰۰ سی‌سی آب مقطر مورد استفاده قرار گرفت. هم‌چنین برای هر ۱۰۰ گرم پودر در هر مرحله، ۲ کیلوگرم ساچمه فولادی در ظرف استوانه‌ای موسوم به فنجان^۱ با قطر ۸ و ارتفاع ۱۵ سانتی‌متر قرار داده شد. انتخاب مقادیر ۵ و ۱۵ درصد وزنی روان‌کار MoS_2 با توجه به بررسی سایر پژوهش‌گران صورت گرفت [۱۲]. با توجه به این بررسی‌ها مشخص شد به‌کارگیری مقادیر بیش‌تر این روان‌کار سبب افت محسوس خواص تریبولوژیکی و مکانیکی پوشش خواهد شد.

جدول ۲. ترکیب پوشش‌های ایجادشده.

نمونه	نوع پوشش	ترکیب
۱	پوشش بدون روان‌کار	60%Ni(5Al)-40%Al ₂ O ₃
۲	پوشش حاوی ۵ درصد روان‌کار	60%Ni(5Al)-35%Al ₂ O ₃ -5%MoS ₂
۳	پوشش حاوی ۱۵ درصد روان‌کار	60%Ni(5Al)-25%Al ₂ O ₃ -15%MoS ₂

عملیات مخلوط‌سازی به‌مدت ۲۰ ساعت با سرعت ۳۶۵ دور بر دقیقه صورت گرفت. به‌منظور افزایش یکنواختی در چگالی و کروی‌کردن ذرات جهت رسیدن به اندازه ثابت و رطوبت یکسان، در مرحله بعد عملیات خشک‌کردن پاششی^۲ با استفاده از دستگاه خشک‌کن پاششی ساخت داخل (موجود در آزمایشگاه پودر دانشکده مهندسی مواد دانشگاه صنعتی مالک اشتر اصفهان) انجام شد.

در فرآیند خشک‌کردن پاششی، محلول غلیظ آماده‌شده از مرحله آسیاب‌کاری مکانیکی درون محفظه دستگاه ریخته شد. دمای محفظه برای انجام عملیات خشک‌کردن پاششی

3- atomizer
4- Metallization

1- cup
2- spray drying

جدول ۳. ترکیب شیمیایی فولاد مورد استفاده به عنوان زیرلایه (برحسب درصد وزنی).

Fe	Ni	P	S	Mn	Si	C	نوع عناصر
۹۷/۰۰	۰/۰۸	۰/۰۳	۰/۰۳۴	۱/۰۷	۰/۲۸	۰/۴۳	میزان عناصر
۹۸/۰۰ (Max)	۰/۰۴ (Max)	۰/۰۳۵ (Max)	۰/۰۳۵ (Max)	۰/۹ - ۰/۶	۰/۴۰ - ۰/۱۵	۰/۵ - ۰/۴۳	میزان عناصر طبق استاندارد ASTM A 830 [۲۴].

عددی بین ۰/۲ الی ۰/۳ گرم بر ثانیه به دست آید. سیالیت مناسب نشان‌دهنده کروی بودن ریخت پودر در مرحله خشک کردن پاششی است. علاوه بر تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی از ریخت پودر، نرخ سیلان به دست آمده از آزمون شارش نیز کروی و یکنواخت بودن توزیع اندازه ذرات را تأیید می‌کند.

نتایج حاصل از زبری‌سنجی برای زیرلایه و سه ترکیب متفاوت از پوشش در جدول ۵ ارایه شده است. نتایج حاصل از زبری‌سنجی نشان می‌دهد که تغییر مقادیر روان‌کار پوشش بر خواص ظاهری و زبری متوسط پوشش تأثیرگذار است.

جدول ۵. مقایسه نتایج آزمون زبری‌سنجی زیرلایه و پوشش در سه ترکیب.

Ra (μm)	نمونه
۰/۸۶	زیرلایه (CK45)
۵/۹۵	60%Ni(5Al)-40%Al ₂ O ₃
۵/۲۹	60%Ni(5Al)-35%Al ₂ O ₃ -5%MoS ₂
۴/۰۸	60%Ni(5Al)-25%Al ₂ O ₃ -15%MoS ₂

در اثر پاشش پلاسمایی، دی‌سولفید مولیبدن به عنوان یک فاز نرم به شکل مناسبتری روی سطح زیرلایه پهن می‌شود و نسبت به فاز سخت اکسید آلومینیم زبری کمتری از خود نشان می‌دهد. احتمال وجود ذرات نیمه‌ذوب شده اکسید آلومینیم به دلیل نقطه ذوب بالاتر نسبت به دی‌سولفید مولیبدن درون پوشش بیش‌تر است. بنابراین می‌توان گفت با کاهش میزان دی‌سولفید مولیبدن در پودر،

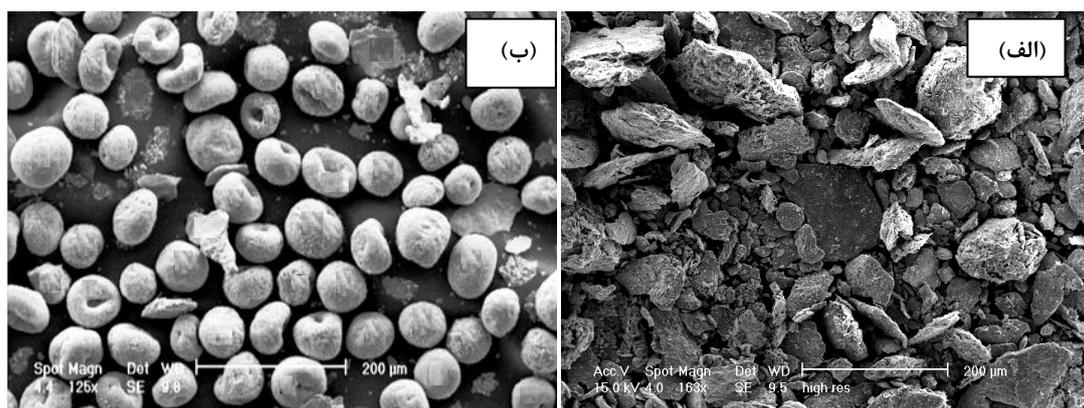
جدول ۴. متغیرهای منتخب در فرآیند پاشش پلاسمایی.

۳۵۰	جریان (آمپر)
۳۵	ولتاژ (کیلوولت)
۷	نرخ شارش گاز آرگون حامل پودر (لیتر بر دقیقه)
۴۰	نرخ تغذیه پودر در منطقه نازل (گرم بر دقیقه)
۳۲/۵	نرخ جریان گاز پلاسما (لیتر بر دقیقه)
۱۰۰	فاصله پاشش (میلی‌متر)

نتایج و بحث

تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی از ریخت پودر با ترکیب 60%Ni(5Al)-25%Al₂O₃-15%MoS₂ به تفکیک پس از آسیاب‌کاری مکانیکی و خشک‌کردن پاششی در شکل ۱ ارایه شده است. پودر آماده‌سازی شده به روش آسیاب‌کاری مکانیکی، دارای ذرات تقریباً غیرکروی و شکسته است (شکل ۱-الف). مخلوط پودری که پس از آسیاب‌کاری مکانیکی به روش خشک‌کردن پاششی آماده‌سازی شد، دارای ذرات کروی است (شکل ۱-ب). با توجه به بررسی سایر پژوهش‌گران، کروی بودن و کاهش توزیع اندازه ذرات می‌تواند سبب جریان آسان و یکنواخت در تغذیه‌کننده، حرارت‌دیدن یکنواخت ذرات در مسیر پلاسما و کاهش تخلخل در پوشش شود [۱۵]، [۱۶]. پودر کروی باعث بهبود عمل‌کرد پوشش در شرایط سایش نیز می‌شود [۱۷].

نرخ سیلان پودر با استفاده از سیلان‌سنج حال ۰/۲۲۰۷ گرم بر ثانیه به دست آمد. با توجه به معادله ۱ و استاندارد ASTM B212، میزان نرخ سیلان برای شارش پودر باید



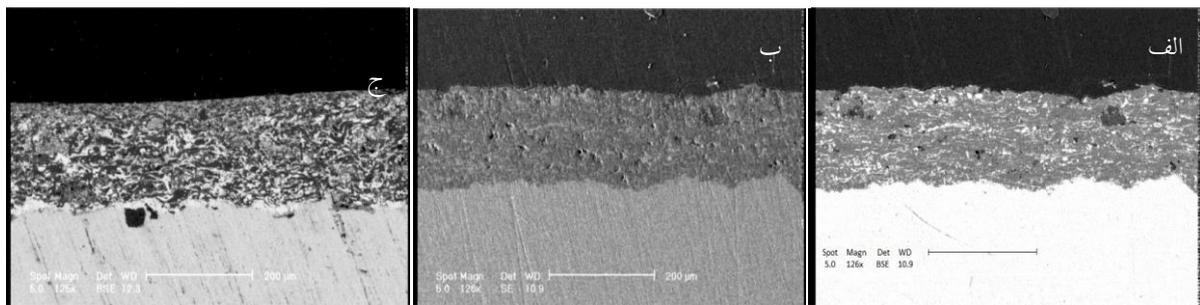
شکل ۱. تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی از ریخت مخلوط پودری $60\% \text{Ni(5Al)-25\% Al}_2\text{O}_3\text{-15\% MoS}_2$ (الف) پس از فرآیند آسیاب‌کاری مکانیکی، (ب) بعد از عملیات خشک‌کردن پاششی.

حداقل میزان تخلخل و عیوب ساختاری باید متغیرهای پوشش‌دهی در روش APS به‌گونه‌ای انتخاب شوند تا ذرات به‌طور کامل ذوب‌شده و فرآیند برخورد و پخش‌شدن ذرات مذاب روی سطح به‌طور کامل و منظم انجام پذیرد. برای افزایش دمای پاشش محدودیت‌هایی وجود دارد. افزایش بیش از حد دمای فرآیند پاشش باعث تجزیه‌شدن ترکیباتی نظیر MoS_2 با نقطه ذوب پایین‌تر می‌شود. به‌همین دلیل در مرحله تهیه پودر برای ترکیبات با نقطه ذوب بالاتر (Al_2O_3) باید از پودرهایی با اندازه ذرات کوچکتر استفاده شود. در این حالت با کمترین میزان افزایش دما ذوب کامل و یکنواخت‌تری صورت‌گرفته و احتمال برخورد ذرات ذوب‌نشده روی سطح به حداقل می‌رسد. از طرف دیگر به‌دلیل وجود یکنواختی در ریخت پودر پوشش یکنواختی تشکیل می‌شود. با توجه به شرایط ذکرشده و به‌کارگیری این نتایج، پوششی با ساختار همگن و حداقل تخلخل و عیوب روی سطح زیرلایه فولادی CK45 تشکیل شد.

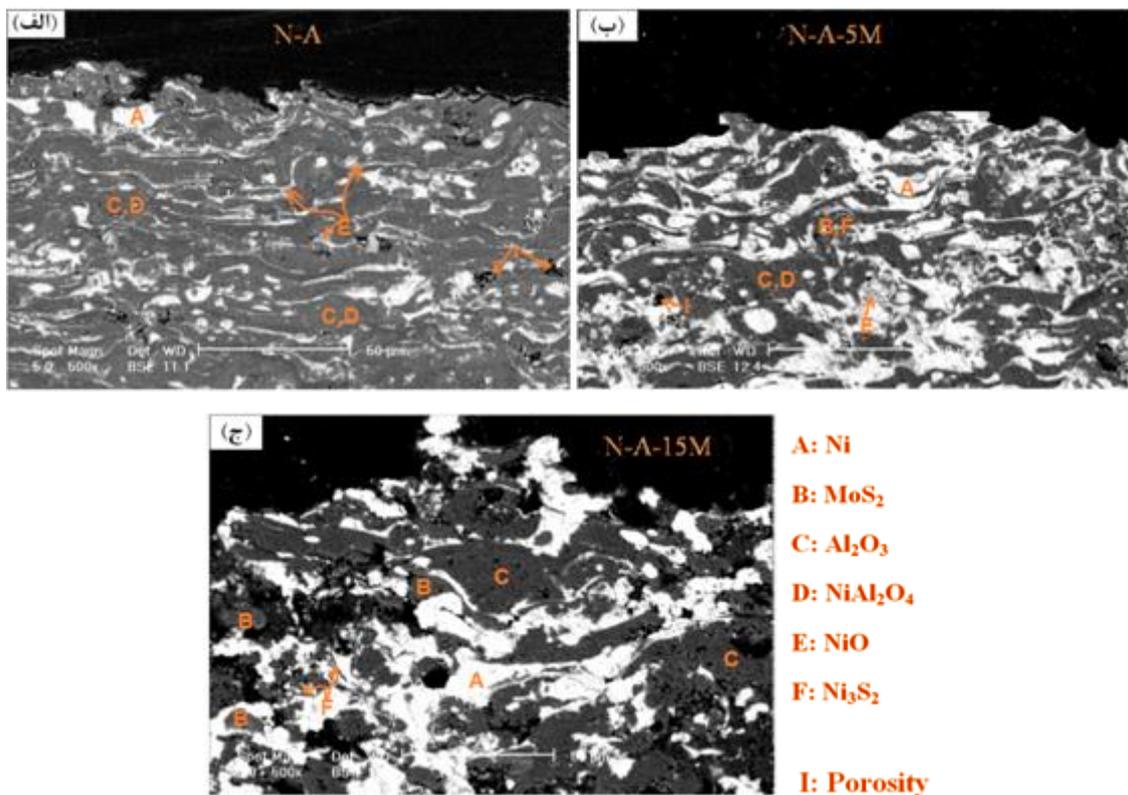
شکل ۳ تصاویر ریزساختار به‌وسیله الکترون‌های برگشتی از مقطع عرضی پوشش‌های مرکب را نشان می‌دهد. با استفاده از الکترون برگشتی می‌توان پوشش‌ها را بررسی فازی نمود. با توجه به الگوهای پراش پرتو ایکس که در

پوشش ایجادشده از زبری بیش‌تری برخوردار می‌شود. شکل ۲ تصویر میکروسکوپی الکترونی روبشی از مقطع عرضی پوشش‌ها با ترکیب متفاوت را نشان می‌دهد. انتخاب ضخامت حدود ۳۰۰ میکرومتر برای ایجاد پوشش مرکب به‌روش پاشش پلاسمایی با توجه به بررسی‌های صورت‌گرفته توسط سایر پژوهشگران انجام گرفت [۷ و ۱۶]. در پوشش‌های سخت (زمینه سرامیکی یا فلزی) با ضخامت‌های کم (زیر ۱۰۰ میکرومتر)، پوشش نمی‌تواند بار اعمالی را تحمل کند. از این رو بار اعمالی را به زیرلایه را منتقل نموده و باعث تغییرشکل در زیرلایه می‌شود. پوشش‌های سخت با ضخامت بالا، نیروی اعمالی را به‌علت صلب‌بودن کاملاً مهار نموده و تغییرشکلی در زیرلایه رخ نمی‌دهد. ضخامت پوشش‌ها باید از یک حد بحرانی بیشتر شود تا تأثیر نیروی اعمالی بر زیرلایه از بین برود. محققین این ضخامت بحرانی را وابسته به نوع پوشش، سختی پوشش و بار اعمالی می‌دانند و اغلب برای پوشش‌های پاشش حرارتی، ضخامتی در محدوده ۱۵۰ الی ۲۰۰ میکرومتر ذکر نموده‌اند [۱۸].

تأثیر فرآیند پاشش پلاسمایی بر ناهمگونی‌های سطحی در پوشش‌های مرکب، توسط سایر پژوهشگران مورد مطالعه قرار گرفته است [۱۹]. به‌منظور ایجاد پوشش یکنواخت با



شکل ۲. تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی از مقطع عرضی پوشش الف) $60\% \text{Ni(5Al)-40\% Al}_2\text{O}_3$ ب) $60\% \text{Ni(5Al)-35\% Al}_2\text{O}_3\text{-5\% MoS}_2$ ج) $60\% \text{Ni(5Al)-25\% Al}_2\text{O}_3\text{-15\% MoS}_2$.



شکل ۳. تصاویر ریزساختاری الکترونی‌های برگشتی از مقطع عرضی پوشش‌های مرکب در بزرگ‌نمایی ۵۰۰ برابر، الف) بدون روان‌کار ب) شامل ۵ درصد وزنی روان‌کار، ج) شامل ۱۵ درصد وزنی روان‌کار.

آسیاب‌کاری به همراه پودرهای خام را نشان می‌دهد. با انجام عملیات آسیاب‌کاری مکانیکی از شدت پیک‌ها کاسته شده و عرض پیک‌ها افزایش یافته است. این امر را می‌توان به ایجاد تنش در شبکه پودر و کاهش اندازه دانه نسبت داد. ایجاد تنش در پودر و افزایش مرزدانه‌ها باعث پراکندگی در اشعه ایکس بازتاب‌یافته شده و پهنای پیک افزایش می‌یابد [۲۰]. شدیدترین پیک در ترکیب پودری

ادامه به‌طور دقیقتری بررسی خواهد شد، فازهای Ni ، Al_2O_3 ، NiO ، Ni_3S_2 ، MoS_2 ، NiAl_2O_4 در پوشش‌ها وجود دارد. هرچه توزیع فازی در پوشش‌ها یکنواختتر و اندازه ذرات کوچکتر باشد، کیفیت پوشش از لحاظ تریبولوژیکی، بهبود می‌یابد [۱۷].

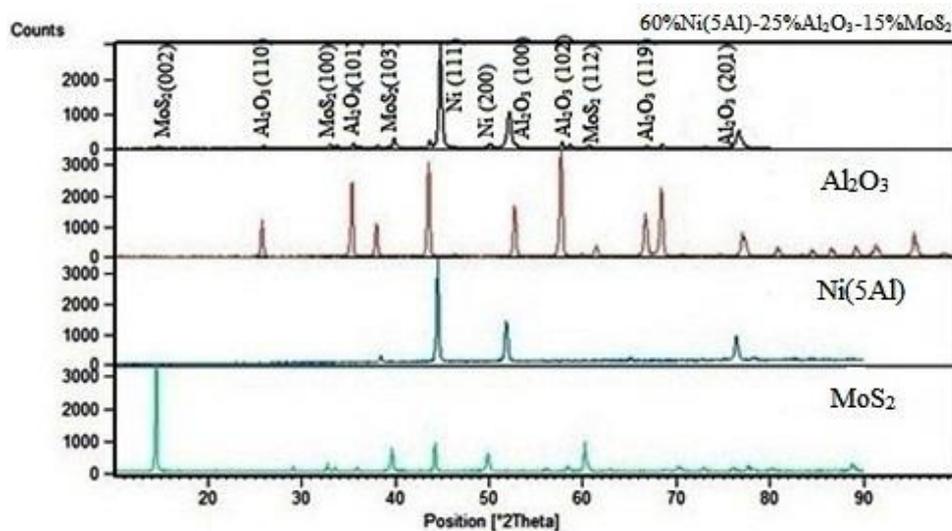
شکل ۴ الگوی پراش پرتو ایکس پودر با ترکیب $60\% \text{Ni(5Al)-25\% Al}_2\text{O}_3\text{-15\% MoS}_2$ بعد از ۲۰ ساعت

الگوی پراش پرتو ایکس پوشش $60\%\text{Ni(5Al)-}40\%\text{Al}_2\text{O}_3$ (شکل ۶) فازهای Ni ، NiO ، NiAl_2O_4 و Al_2O_3 را نشان می‌دهد. با توجه به تصویر میکروسکوپی الکترونی روبشی (شکل ۳) از پوشش $60\%\text{Ni(5Al)-}40\%\text{Al}_2\text{O}_3$ فاز NiAl_2O_4 زیادی تشکیل شده است. مقدار زیاد فاز NiAl_2O_4 باعث شده که فاز Ni کمتری در این پوشش نسبت به پوشش‌های شامل روان‌کار وجود داشته باشد (مقایسه نواحی A در تصاویر).

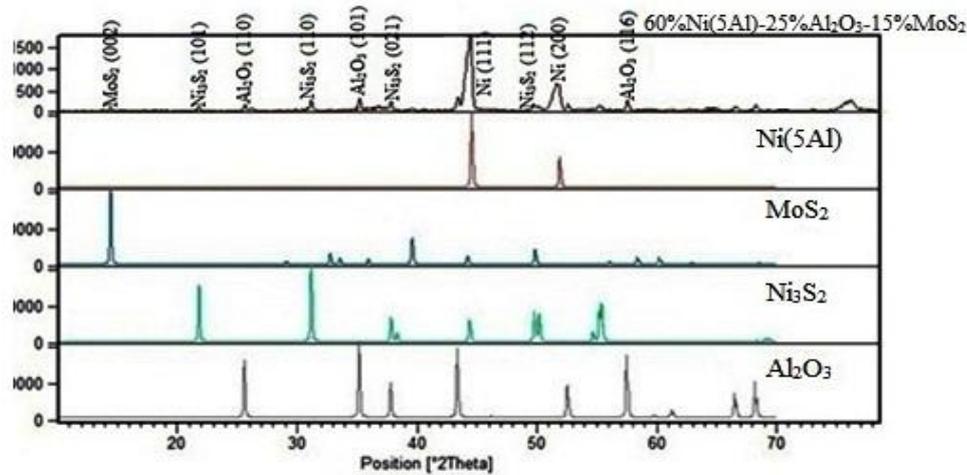
الگوی پراش پرتو ایکس پوشش با ترکیب $60\%\text{Ni(5Al)-}40\%\text{Al}_2\text{O}_3$ (شکل ۶) مقدار کم فاز NiO در تصویر مقطع عرضی را تأیید می‌کند. سطح قطرات حین پاشش اکسید شده و به صورت سطوح بسیار نازک بین لایه‌های پاشش پلاسمایی ایجاد شده‌اند. الگوی پراش پرتو ایکس پوشش $60\%\text{Ni(5Al)-}35\%\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}5\%\text{MoS}_2$ (شکل ۶) حضور فازهای Ni (A)، MoS_2 (B)، Al_2O_3 (C)، NiAl_2O_4 (D) و NiO (E) را نشان می‌دهد. شدیدتر بودن پیک Ni در پوشش شامل ۵ درصد وزنی روان‌کار نسبت به پوشش بدون روان‌کار بیشتر بودن نواحی A را تصدیق می‌نماید. حضور مقادیر بسیار کم MoS_2 (نواحی B) با رنگ خاکستری تیره در پوشش شامل ۵ درصد روان‌کار ملاحظه می‌شود.

شامل ۱۵ درصد MoS_2 مربوط به Ni(5Al) است که در زاویه $43/805$ قرار دارد.

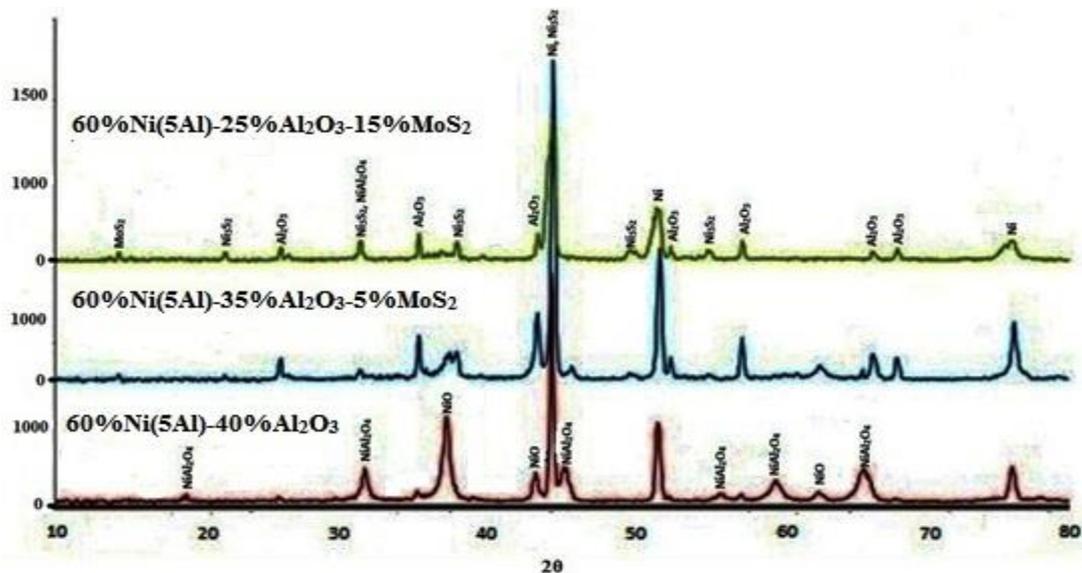
مطالعه مشابهی نیز روی پوشش با ترکیب $60\%\text{Ni(5Al)-}25\%\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}15\%\text{MoS}_2$ که تحت فرآیند پاشش پلاسمایی ایجاد شده، صورت گرفت. شکل ۵ الگوی پراش پرتو ایکس نمونه مذکور را نشان می‌دهد. همان‌طور که از شکل مشخص است، پس از ایجاد پوشش به‌روش پاشش پلاسمایی هم‌چنان پیک اصلی مربوط به ترکیب MoS_2 در زاویه $14/367$ درجه وجود دارد. آزاد شدن مولیبدن در اثر تجزیه MoS_2 حین فرآیند پاشش و انحلال جانیشینی مولیبدن در فاز نیکل باعث جابه‌جایی قابل ملاحظه پیک نیکل به سمت زوایای کمتر شده است (توجه شود که بیش‌تر بودن شعاع اتمی مولیبدن نسبت به نیکل باعث افزایش پارامتر شبکه و کاهش زاویه پراش شده است). با توجه به نمودار تعادلی مولیبدن-نیکل، قابلیت انحلال مولیبدن در نیکل در دمای محیط تا ۱۶ درصد وزنی امکان‌پذیر است. فصل مشترک‌های میکرومتری بین‌فازی در پودر مرکب باعث انحلال راحت مولیبدن-نیکل در حین پاشش می‌شود تا ترکیبات دیگری از مولیبدن در پوشش ایجاد نشود (در حد دقت XRD).



شکل ۴. الگوی پراش پرتو ایکس از ترکیب پودر بعد از ۲۰ ساعت آسیاب‌کاری مکانیکی در مقایسه با سه نوع پودر خام (مخلوط‌نشده).



شکل ۵. الگوی پراش پرتو ایکس پوشش با ترکیب $60\% \text{Ni(5Al)-25\%Al}_2\text{O}_3\text{-15\%MoS}_2$.



شکل ۶. الگوی پراش پرتو ایکس پوشش‌های مرکب.

فازهای Ni (A)، MoS_2 (B)، Al_2O_3 (C) و Ni_3S_2 (F) را می‌توان به تفکیک در پوشش شامل ۱۵ درصد روان‌کار ملاحظه نمود. بیشتر بودن مقدار MoS_2 نسبت به پوشش شامل ۵ درصد روان‌کار را می‌توان با مقایسه نواحی B در این دو تصویر نتیجه گرفت. عدم وجود فاز NiAl_2O_4 (نواحی D)، نشان‌دهنده تنظیم بودن شرایط پاشش پلاسمایی برای ایجاد نشدن این ترکیب در پوشش‌های حاوی ۱۵ درصد MoS_2 است. ممکن است در اثر حرارت بالای فرآیند پاشش پلاسمایی ترکیبات ناخواسته‌ای مانند فازهای Ni_3Al و Ni_3S_2 تشکیل شود که به سبب حجم کم با روش XRD قابل شناسایی نیستند. ترکیب Ni_3Al از ترکیبات ناخواسته‌ای است که احتمال تشکیل زیادی دارد و دارای خواص مشابه Ni(5Al) است. ترکیب Ni(5Al) دارای چگالی کمتر و مدول کشسان بالاتری نسبت به Ni_3Al است [۲۲]. ساختار مرکب پودر و وجود فصل مشترک‌های میکرومتری بین فازهای سبب ترکیب نیکل و گوگرد شده است، بدون آن که گوگرد اکسید شود (شکل ۵).

فازهای Ni (A)، MoS_2 (B)، Al_2O_3 (C) و Ni_3S_2 (F) را می‌توان به تفکیک در پوشش شامل ۱۵ درصد روان‌کار ملاحظه نمود. بیشتر بودن مقدار MoS_2 نسبت به پوشش شامل ۵ درصد روان‌کار را می‌توان با مقایسه نواحی B در این دو تصویر نتیجه گرفت. عدم وجود فاز NiAl_2O_4 (نواحی D)، نشان‌دهنده تنظیم بودن شرایط پاشش پلاسمایی برای ایجاد نشدن این ترکیب در پوشش‌های حاوی ۱۵ درصد MoS_2 است. ممکن است در اثر حرارت بالای فرآیند پاشش پلاسمایی ترکیبات ناخواسته‌ای مانند

۶. با افزایش میزان روان‌کار جامد MoS_2 ، زبری متوسط سطح از ۵/۹۵ به ۴/۰۸ میکرومتر کاهش یافت.

مراجع

1. P. D. Fleischauer, M.R. Hilton and T. Group, *Applications of solid lubricant films in spacecraft*, Aerospace Report, No. TR-92(2935)-6(1994)9-24.
2. L. De Physique, F. Scietzces, M. B. Dkar, E. Mehra, O. El Beqqali, I. Zorkani, F. Rogemond, H. Chermette, R. Ben Chaabane, M. Gamoudi and G. Guillaud, *Electrical properties of molybdenum disulfide MoS_2* , Synthetic metals, 90(1997)165-172.
3. T. Polcar, M. Evaristo and A. Cavaleiro, *Comparative study of the tribological behavior of self-lubricating W-S-C and Mo-Se-C sputtered coatings*, Wear, 266(2009)388-392.
4. M. M. Javadi, H. Edris and M. Salehi, *Plasma Sprayed NiAl Intermetallic Coating Produced with Mechanically Alloyed Powder*, Journal of Materials Science and Technology, 27(2011) 816-820.
۵. خواجه سروی علی و اکبری غلام‌حسین، بررسی اثر زمان و ترکیب شیمیایی بر آلیاژسازی مکانیکی آلیاژهای نانوساختار $Ni_{50}Al_{50}$ و $NiAl_{45}Mo_5$ ، مجموعه مقالات همایش سراسری کاربردهای دفاعی علوم نانو، ۳(۱۳۹۲)۳۸۸-۳۹۲.
6. R. C. Tucker and R. C. Tucker Jr, *Advanced thermal spray deposition techniques*, Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings, 591-642, 1994.
7. Rj. Shal and Sj. Pearton, *Advanced plasma processing techniques*, Handbook of advanced plasma processing techniques, Vol. 10, 9th edition, 81-99, 1998.
8. P. U. Skeldon, H. W. Wang and G. E. Thompson, *Formation and characterization of self-lubricating MoS_2 precursor films on anodized aluminium*, Wear, 206(1997)187-196.

عدم حضور پیک شاخص آلومینیم در پوشش شامل ۱۵ درصد روان‌کار (شکل ۶) نشان می‌دهد که حین فرآیند پاشش، آلومینیم در فاز نیکل کاملاً حل شده و محلول جامد $Ni-Al$ تشکیل شده است. انحلال جانشینی آلومینیم در نیکل نیز (به دلیل شعاع اتمی بیش‌تر آلومینیم نسبت به نیکل) موجب جابه‌جاشدن پیک نیکل به سمت زوایای کم‌تر شده است.

نتیجه‌گیری

از مجموع مطالعات و بررسی‌های صورت‌گرفته به کمک تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی، الگوهای پراش پرتو ایکس، یافته‌های آزمون شارش پودر، زبری‌سنجی و بحث‌های انجام‌شده، به‌طور خلاصه نتایج زیر به‌دست می‌آید:

۱. با توجه به نتایج XRD و حضور پیک اصلی مربوط به ترکیب MoS_2 در زاویه $14/367$ درجه، ایجاد پوشش مرکب $Ni(5Al)-Al_2O_3-MoS_2$ به‌همراه مقادیر مختلف روان‌کار MoS_2 به‌روش APS امکان‌پذیر است.

۲. میزان Ni (نقاط A) در پوشش شامل ۵ درصد وزنی روان‌کار بیش‌از پوشش بدون روان‌کار مشاهده شد. (به دلیل تشکیل کمتر فاز $NiAl_2O_4$ در پوشش دارای ۵ درصد وزنی روان‌کار).

۳. به‌علت حل شدن Al در فاز Ni و تشکیل محلول جامد $Ni-Al$ ، پیک شاخصی از آلومینیم در پوشش شامل ۱۵ درصد وزنی روان‌کار دیده نشد و پیک Ni نیز به‌سمت زوایای کمتر منتقل شد.

۴. آزادشدن مولیبدن در اثر تجزیه MoS_2 در حین پاشش و انحلال جانشین Mo در Ni سبب جابه‌جایی پیک Ni به‌سمت زوایای کمتر شد.

۵. ایجاد پوشش مرکب $Ni(5Al)-Al_2O_3-MoS_2$ بر زیرلایه فولادی CK45 به‌روش APS سبب افزایش زبری متوسط سطح شد.

19. L. Kong, Q. Bi, M. Niu, S. Zhu, J. Yang and W. Liu, *ZrO₂(Y₂O₃)-MoS₂-CaF₂ self-lubricating composite coupled with different ceramics from 20°C to 1000°C*, Tribology International, 64(2013)53-62.
20. F. G. Cuevas, J. Cintas, J. M. Montes and J. M. Gallardo, *Al-Ti powder produced through mechanical alloying for different times*, Journal of Materials Science, 41(2006)8339-8346.
21. Designation A 830/A830M - 02, *Standard specification for plates, carbon steel, structural quality, furnished to chemical composition requirements*, The Annual Book of ASTM Standards, Section 04 (Steel structural, Reinforcing, Pressure vessel, Railway), Volume 01.04 (Structural Steel for Bridge, Rolling stock and Ship), ASTM International, West Conshohocken, United States, 2003.
22. H. X. Zhu and R. Abbaschian, *Microstructures and properties of in-situ NiAl-Al₂O₃ functionally gradient composites*, Composites Part B: Engineering, 31(2000)383-390.
9. E. Celik, I. Ozdemir, E. Avci, and Y. Tsunekawa, *Corrosion behaviour of plasma sprayed coatings*, Surface and Coatings Technology, 193(2003)297-302.
10. X. Zhu, T. Zhang, V. Morris and D. Marchant, *Combustion synthesis of NiAl/Al₂O₃ composites by induction heating*, Intermetallics, 18(2010)1197-1204.
۱۱. اورک‌شیرانی حسام، معتمدی مهدی و عابدینی مجید، بررسی پوشش‌های چندلایه پیوندی Ni-Al توسط انواع فرآیندهای پاشش حرارتی بر روی فولاد ۴۱۳۰، مجموعه مقالات سمپوزیوم فولاد، ۹۰ (۱۳۹۰) ۵۵۷-۵۶۴.
12. M. Niu, Q. Bi, S. Zhu, J. Yang and W. Liu, *Microstructure, phase transition and tribological performances of Ni₃Si-based self-lubricating composite coatings*, Journal of Alloys and Compounds, 555(2013)367-374.
13. X. Shi, W. Zhai, Z. Xu, M. Wang, J. Yao, S. Song and Y. Wang, *Synergetic lubricating effect of MoS₂ and Ti₃SiC₂ on tribological properties of NiAl matrix self-lubricating composites over a wide temperature range*, Materials and Design, 55(2014)93-103.
14. Designation: B 212 - 99, *Standard Test Method for Apparent Density of Free-Flowing Metal Powders Using the Hall Flowmeter Funnel*, The Annual Book of ASTM Standards, Section 02 (Metallic and Inorganic Coatings), Volume 02.05 (Metal Powders, Sintered P-M Structural Parts), ASTM International, West Conshohocken, United States, 2003.
15. L. Pawlowski, *The science and engineering of thermal spray coatings*, Second edition, Wiley, 2007.
16. R. B. Heimann, *Plasma spray coating*, VCH Verlagsgesellschaft mbH, 1996.
17. J. Yuan, Y. Zhu, X. Zheng, H. Ji and T. Yang, *Fabrication and evaluation of atmospheric plasma spraying WC-Co-Cu-MoS₂ composite coatings*, Journal of Alloys and Compounds, 509(2011)2576-2581.
18. K. Holmberg and A. Matthews, *Coatings tribology*, Second edition, Elsevier, 2009