

## بررسی ریزساختاری و مقایسه مقاومت به اکسیداسیون پوشش‌های استلایت ۶

پوشش دهی شده به روش HVOF و GTAW با پوشش پاشش حرارتی

NiCrBSi ایجاد شده بر فولاد ابزار H13

محمد حاتمی، مصطفی طهری

دانشکده مهندسی، مجتمع آموزش عالی فنی و مهندسی اسفراین

محدثه تابش فر

دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی اصفهان

(دریافت مقاله: ۹۶/۰۴/۲۳ - پذیرش مقاله: ۹۶/۰۹/۲۷)

چکیده

در این پژوهش مطالعات ریزساختاری، سختی سنجی، چقرمگی شکست و رفتار اکسیداسیون دمای بالای پوشش‌های استلایت ۶ و NiCrBSi تولید شده به روش پاشش حرارتی و جوشکاری سطحی بر روی فولاد ابزار گرمکار H13 مورد بررسی قرار گرفته است. بررسی‌های ریزساختاری مواد اولیه و پوشش‌های بدست آمده با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و میکروسکوپ نوری انجام گرفت و سختی نمونه‌ها با استفاده از روش میکروسختی ویکرز در بار ۳۰۰ گرم بدست آمد. همچنین چقرمگی شکست پوشش‌ها با استفاده از روش سختی سنج ویکرز در بارهای ۱/۵ تا ۲۰۰ کیلوگرم انجام گرفت. به منظور بررسی رفتار اکسیداسیون پوشش‌ها، نمونه‌های بدست آمده در بازه‌های زمانی ۲، ۵، ۱۵ و ۵۰ ساعت در دمای ۷۵۰ درجه سانتیگراد قرار گرفتند. در ادامه لایه اکسیدی تشکیل شده بر سطح نمونه‌ها با استفاده از آنالیز پراش اشعه ایکس (XRD) استفاده شد. نتایج آزمون اکسیداسیون نشان داد که به دلیل تشکیل لایه متراکم و یکنواخت Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> در پوشش استلایت ۶ که به روش پاشش حرارتی بدست آمده است، این پوشش پایین‌ترین نرخ اکسیداسیون را از خود نشان داده است. از طرف دیگر لایه اکسیدی تشکیل شده بر سطح پوشش استلایت ۶ حاصل از روش جوشکاری سطحی، بیشتر از فازهای اسپینل تشکیل شده است که این امر به تشکیل فازهای کمپلکس در حین جوشکاری نسبت داده شده است.

واژه‌های کلیدی: اکسیداسیون دمای بالا، فولاد گرمکار H13، پاشش حرارتی، استلایت ۶، NiCrBSi، GTAW

## Investigation of Microstructure and Comparison of Oxidation Resistance of Thermal Sprayed Stellite6 and NiCrBSi Coatings and GTAW-Cladded Stellite6 Coating on

Mohammad Hatami, Mostafa Tahari

Department of Engineering, Esfarayen University of Technology, Esfarayen-North Khorasan, Iran

Mohadeseh Tabeshfar

Department of Materials Engineering, Isfahan University of Technology, Isfahan, Iran.

(Received 14 July 2017, accepted 18 December 2017)

### Abstract

In this study, microstructure investigation, micro-hardness, fracture toughness and oxidation behavior of stellite6 and NiCrBSi coating produced with HVOF and GTAW methods has been investigate. The microstructure investigation of raw materials and coatings do with Secondary Electron Microscopy (SEM) and Optical Microscopy (OM). A Vickers micro-hardness meter used to study of hardness of coatings with 300 gr load. The fracture toughness of coatings investigated with Vickers hardness meter on the 1.5 to 200 Kg load. Oxidation behavior investigation of coatings carried out at 750 °C for 2, 5, 15 and 50 hrs. The oxide layer formed on the coatings during oxidation test studied with X-Ray Diffraction method. The oxidation results show the layer of Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> formed on the thermal sprayed Stellite6 coating. It caused to this coating show lower oxidation rate among all coatings. But, on the oxide layer of Stellite6 cladding coating, the spinel oxide phases are major phase, that are formed due to complex phase formed during surface welding.

**Keyword:** high temperature oxidation, H13 Hot work steel, thermal spray, stellite6, NiCrBSi, GTAW.

**E-mail of Corresponding author:** fa.tahari@gmail.com.

## مقدمه

نشان می‌دهد. علاوه بر این پوشش استلایت ۶ به دلیل داشتن حدود ۲۸٪ کروم، مقاومت به اکسیداسیون قابل توجهی را دارا است. وجود این خصوصیات در کنار هم، این آلیاژ را برای استفاده در مقاوم‌سازی ابزارهای شکل‌دهی دمای بالا مناسب کرده است [۶، ۷]. فرآیندهای پاشش حرارتی سوخت - اکسیژن سرعت بالا (HVOF) و رویه‌سختی سطحی به روش جوشکاری قوسی تنگستن - گاز (GTAW) از مهمترین فرآیندهای مهندسی سطح هستند که برای پوشش‌دهی آلیاژهای استلایت ۶ بر روی ابزارهای شکل‌دهی و دیگر قطعات صنعتی استفاده می‌شود [۸، ۹].

پوشش‌های تولید شده به روش رویه‌سختی GTAW به دلیل هزینه کمتر و ضخامت بیشتر، امروزه در صنایع گسترش زیادی یافته است. اما به دلیل حرارت ورودی زیاد به قطعه کار در حین پوشش‌دهی و همچنین سختی کمتر نسبت به دیگر روش‌های تولیدی، روش‌های جایگزین به سرعت رو به پیشرفت هستند [۱۰]. در روش‌های جدید و پیشرفته مانند روش پاشش حرارتی HVOF، پوشش به دست آمده سختی و مقاومت به سایش بسیار مناسب‌تری را نسبت به روش‌های جوشکاری از خود نشان می‌دهد، به علاوه پوشش حاصل با زیرلایه استحکام چسبندگی مناسبی دارد [۱۱]. یکی از مشکلات روش‌های پاشش حرارتی، وجود تخلخل در این پوشش‌ها است. اما در روش پاشش حرارتی HVOF به دلیل سرعت بالای ذرات پودر در حین برخورد با زیرلایه، تراکم پوشش حاصل بسیار بالا است که همین امر باعث عدم نفوذ یون‌های خورنده مانند اکسیژن به درون پوشش شده که در نتیجه مقاومت به اکسیداسیون و خوردگی مناسبی از خود نشان می‌دهند [۱۲].

اما پوشش‌های استلایت ۶ به دلیل اینکه سوپرآلیاژهای پایه کبالت هستند، معمولاً هزینه پوشش‌دهی قطعات صنعتی با این سوپرآلیاژها بسیار بالا است. به همین دلیل به نظر می‌رسد انجام تحقیقاتی به منظور جایگزینی یا افزایش طول عمر پوشش‌های استلایت ۶ ضروری به نظر می‌رسد. یکی از پوشش‌هایی که رو به گسترش، در صنایع دمای بالا

سایش و اکسیداسیون دمای بالا از مهمترین مکانیزم‌های تخریب قطعاتی هستند که در دمای بالا برای شکل‌دهی قطعات فلزی دیگر استفاده می‌شوند. فولادهای گرمکار مانند H13، از جمله فولادهایی هستند که برای ساخت بسیاری از ابزارهای شکل‌دهی در دمای بالا مانند قالب‌های آهنگری قالب باز و بسته و قالب‌های آهنگری شعاعی کاربرد دارند [۱]. وجود توزیع یکنواخت از کاربیدهای آلیاژی پایدار در زمینه این فولاد باعث حفظ استحکام این فولادها در دمای بالا می‌شود. اما به دلایل شرایط خشن کاری، این قطعات به مرور زمان توسط عوامل مخرب دیگری نظیر سایش و اکسیداسیون دمای بالا، دچار تخریب سطحی می‌شوند. افزایش مقاومت به سایش و اکسیداسیون سطوح ابزارهای شکل‌دهی در دمای بالا، برای بهبود کیفیت سطحی محصولات نهایی و افزایش طول عمر این ابزارهای شکل‌دهی که در معرض اکسیداسیون و سایش دمای بالا قرار دارند نقش اساسی دارد [۲، ۳]. امروزه به منظور رسیدن به این هدف و افزایش مقاومت سطوح این ابزارها در مقابل عوامل مخرب، استفاده از فرآیندهای نوین مهندسی سطح گسترش زیادی یافته است. استفاده از پوشش‌های سوپرآلیاژ پایه نیکل و پایه کبالت برای افزایش مقاومت به سایش و اکسیداسیون ابزارهای شکل‌دهی در دمای بالا یکی از مهمترین روش‌هایی بوده است که در سال‌های اخیر گسترش زیادی یافته است. این پوشش‌ها با داشتن پایداری حرارتی و مقاومت به اکسیداسیون بالا در شرایط کاری، استحکام و کیفیت سطحی خود را در دمای بالا برای مدت طولانی‌تری حفظ می‌نمایند. از مهمترین این پوشش‌ها می‌توان به استلایت ۶ و پوشش‌های خودگداز NiCrBSi اشاره کرد [۴، ۵].

استلایت ۶ یک سوپرآلیاژ پایه کبالت است که به دلیل داشتن مقادیر بالایی از عناصر کاربیدزای قوی و کربن در کنار هم استحکام مکانیکی مناسبی در دمای بالا از خود

جدول ۱. ترکیب شیمیایی مواد اولیه مورد استفاده.

Wt %	C	Cr	Si	Mn	P	Mo	Ni	Fe	Co	Zr
NiCrBSi	۰.۷	۱۴	۴.۵	--	۳.۳	--	۴۵	۴.۵	-	r
Stellite6	۱.۱	۲۸	۱.۱	۰.۳	--	۰.۱	۱.۹	۱.۹	r	۲.۲
H13	۰.۴	۵.۲	۱	۰.۴	--	۱.۳	r	r	-	--

جهت ایجاد روکش بر روی زیر لایه، نمونه‌های دیسکی شکل با قطر ۵۰ میلیمتر از این فولاد تهیه گردید. قبل از اعمال پوشش، به منظور افزایش چسبندگی پوشش، سطح نمونه‌ها ماسه پاشی شده و با استون مورد شستشو قرار گرفت. برای پوشش‌دهی نمونه‌ها از دو روش جوشکاری سطحی و پاشش حرارتی HVOF استفاده شد. پارامترهای فرآیند پاشش حرارتی مورد استفاده برای هر دو پوشش در جدول ۲ ارائه شده است. در این پژوهش از پودرهای NiCrBSi و استلایت ۶ ساخت شرکت GTV به عنوان مواد اولیه استفاده شد. پودرهای مورد استفاده مخصوص پاشش حرارتی HVOF هستند که صد درصد کروم هستند و میانگین اندازه ذرات آن‌ها بین ۲۰ تا ۵۰ میکرومتر است. شکل ۱ مورفولوژی پودرهای مورد استفاده را نشان می‌دهد.

جدول ۲. پارامترهای پاشش حرارتی برای پودرهای استلایت ۶ و NiCrBSi

پارامترهای پاشش	NiCrBSi	Stellite6
نرخ تزریق سوخت (lit/hr)	۱۳.۸	۱۵
نرخ تزریق اکسیژن (lit/hr)	۴۹.۸	۵۱
فاصله پاشش (mm)	۳۵۰	۳۵۰
نرخ تزریق پودر (g/min)	۳۵	۴۰

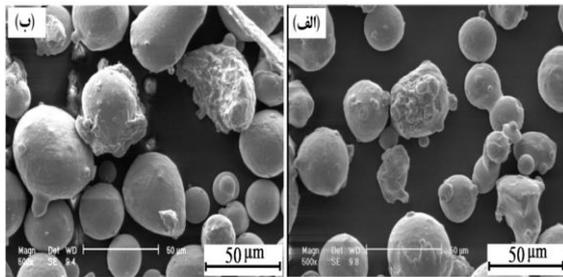
برای فرآیند رویه‌سختی که پارامترهای آن در جدول ۳ آورده شده است از فیلر استلایت ۶ با قطر ۲ میلیمتر

که تحت سایش و اکسیداسیون شدید قرار می‌گیرند، پوشش‌های پایه نیکل NiCrBSi است که نسبت به استلایت ۶ هزینه پایین‌تری دارند. این پوشش‌ها بدلیل داشتن عناصر مقاوم به اکسیداسیون نظیر کروم و سیلیسیم، و همچنین رسوبات ریز و پراکنده سیلیکاتی و بورایدی در دمای بالا، رفتار اکسیداسیون و سایش دمای بالای مناسبی از خود نشان می‌دهند [۱۳، ۱۴]. نویسندگان در تحقیقات قبلی خود، با ایجاد پوشش استلایت ۶ و پوشش NiCrBSi بر روی فولاد ابزار گرم کار به دو روش HVOF و GTAW، ریز ساختار و رفتار سایشی دمای بالای این پوشش را بررسی کردند. تحقیقات آنها بیانگر این موضوع است که پوشش NiCrBSi نرخ سایش کمتری را نسبت به پوشش استلایت ۶ داشت که این امر به وجود ذرات سیلیکاتی و بورایدی است که باعث حفظ استحکام این آلیاژ در دمای بالا می‌شود و لایه تریبوآکسید تشکیل شده بر سطح پوشش نسبت داده شده است [۱۵].

با توجه به شرایط کاری قطعاتی که در دمای بالا کار می‌کنند، بررسی رفتار سایش دمای بالای این پوشش‌ها به تنهایی نمی‌تواند بیانگر عملکرد آنها باشد. بدین منظور در این تحقیق سعی شده است که رفتار اکسیداسیون دمای بالای پوشش‌های استلایت ۶ تولید شده با روش پاشش حرارتی HVOF و رویه‌سختی با روش GTAW پوشش NiCrBSi که با روش پاشش حرارتی HVOF به دست آمده است، مقایسه گردد.

### روش تحقیق

در این پژوهش، از فولاد ابزار گرم کار H13 با عنوان زیر لایه استفاده شد. ترکیب شیمیایی این فولاد و دیگر مواد اولیه استفاده شده است در جدول ۱ آورده شده است.



شکل ۱. تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از پودر الف) Stellite6، ب) NiCrBSi

جدول ۳. پارامترهای رویه‌سختی پوشش استلایت ۶.

پوشش	آمپراژ (A)	ولتاژ (V)	سرعت جوشکاری (mm/s)
Stellite6	۹۵	۱۱	۱/۲

و در پایان، برای ارزیابی مقاومت به اکسیداسیون پوشش‌ها از آزمون اکسیداسیون سیکلی در کوره با اتمسفر محیط به همراه خنک کاری در هوا استفاده شد این کوره توانایی رسیدن به دمای ۱۱۰۰ درجه سانتیگراد را دارا است. با توجه به این‌که تغییرات ضخامت پوشش‌ها و لایه اکسیدی تشکیل شده بر روی پوشش‌ها در ساعات اولیه زیاد است و کم کم با گذشت زمان این تغییرات ضخامت کاهش می‌یابد، سیکل‌های گرمایش در ابتدا در زمان‌های کم انجام شد و با گذشت زمان اکسیداسیون، بازه‌های زمانی گرمایشی افزایش یافت. با توجه به مطالب بالا، آزمون اکسیداسیون در سیکل‌های زمانی ۲، ۵، ۱۵ و ۵۰ ساعت در ۷۵۰ درجه سانتیگراد انجام شد. بعد از گذشت این بازه‌های زمانی نمونه‌ها از کوره بیرون آورده شد و لایه‌های اکسیدی تشکیل شده بر سطح پوشش‌ها بررسی گردید.

### نتایج و بحث

به منظور بررسی خصوصیات پوشش‌های پاشش حرارتی و جوشکاری سطحی از جمله مورفولوژی اسپلت‌ها، ضخامت پوشش‌ها، ضخامت لایه اکسیدی، اکسیدشدن

استفاده گردید که آنالیز آن دقیقاً مشابه پودر استلایت ۶ در جدول ۱ است.

جهت مطالعات ریز ساختاری، مقاطع عرضی از نمونه‌های پوشش‌دهی شده تهیه شد و بعد از آماده سازی توسط روش‌های متعارف متالوگرافی مورد بررسی قرار گرفت مطالعات ریزساختاری مواد اولیه، پوشش‌ها و لایه اکسیدی تشکیل شده بر سطح پوشش‌ها توسط میکروسکوپ نوری و الکترونی مدل SEM philips M130 انجام شد. سختی پوشش‌ها با استفاده از ریز سختی سنج ویکرز در بار ۳۰۰ گرم مطابق با استاندارد ASTM-E384 انجام گرفت.

آزمون تخلخل سنجی با استفاده از استاندارد ASTM-E2109 انجام گردید. و برای اندازه گیری میزان تخلخل پوشش‌ها از نرم‌افزار آنالیز تصویری imagej که روشی فراگیر، ارزان و قابل اعتماد است استفاده شد. فاز شناسی لایه‌های اکسیدی تشکیل شده با استفاده از آزمون پراش پرتو ایکس (XRD) و با اشعه  $\text{CuK}\alpha$  با طول موج ۱/۵۴ آنگستروم صورت پذیرفت. برای بررسی چقرمگی شکست پوشش‌ها از سختی‌سنجی مرکز ساخت شرکت کوپا استفاده شد و بار ۱.۵kg تا ۲۰۰ kg به عنوان بار مورد استفاده برای تعیین چقرمگی شکست پوشش‌ها انتخاب شد. این آزمون برای هر پوشش در پنج نقطه انجام شد که میانگین آن گزارش شده است. برای محاسبه چقرمگی شکست با استفاده از طول ترک، قطر فرورونده و بار اعمالی، از مدل ایوانس و ویلشو و مطابق با رابطه زیر محاسبه شد:

$$K_C = 0.079 \left( \frac{P}{a^{3/2}} \right) * \log \left( \frac{4.5a}{c} \right)$$

که P نیروی وارده از طرف فرو رونده بر حسب نیوتن، a نصف قطر فرورفتگی (بر حسب متر)، و C طول ترک از مرکز فرو رفتگی است (بر حسب متر). این رابطه در محدوده‌ای قابل قبول است که نسبت c به a بین ۰/۶ تا ۴/۵ باشد.

جدول ۴. مقادیر تخلخل اندازه‌گیری شده برای پوشش‌ها.

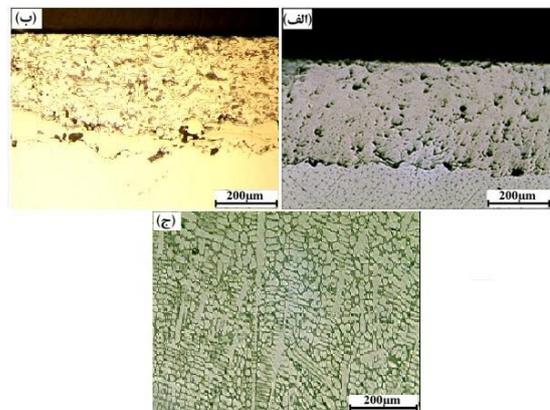
NiCrBSi	استلایت ۶	پوشش
٪۱٫۲	٪۰٫۹±۰٫۳	٪تخلخل

برای بررسی سختی نمونه‌ها از ریزسختی سنجی و یکرز استفاده شد، برای این کار از بار ۳۰۰ گرم در زمان اعمال بار ۱۰ ثانیه استفاده شد. این آزمون برای هر نمونه ۶ بار تکرار شد که میانگین آنها در شکل ۳ گزارش شده است. مشاهده می‌شود که پودر NiCrBSi نسبت به پودر استلایت ۶ سختی بالاتری از خود نشان داده است که این امر بدلیل وجود مقادیر بالایی از ذرات تقویت کننده سیلیکاتی و بورایدی است. هی و قلی‌پور در تحقیقات خود مبنی بر تاثیر وجود فاز سخت ثانویه بر سختی پوشش‌ها نشان دادند، وجود فاز سخت ثانویه درون پوشش معمولاً با افزایش سختی پوشش‌های حاصل از پاشش حرارتی همراه است [۲۳، ۲۲].

در ضمن مشاهده می‌شود که پوشش جوشکاری شده نسبت به پوشش‌های پاشش حرارتی دارای سختی کمتری است که این امر به این دلیل است که در این روش حرارت زیادی به مواد مورد استفاده در پوشش‌دهی وارد می‌شود که علاوه بر رقت زیر لایه (در نتایج آنالیز عنصری در ادامه آورده شده است) در پوشش، باعث درشت شدن ساختار این پوشش می‌گردد این عوامل باعث افت سختی این پوشش‌ها می‌شود. از طرفی تحقیقات محققان بیانگر این موضوع است که ریز دانه شدن فلز جوش از عوامل موثر در افزایش سختی پوشش در لایه‌های رویه سخت استلایت ۶ است [۲۴].

اسپلت‌ها در حین پاشش، تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی از سطح مقطع پوشش‌ها بدست آمد. به منظور تعیین ضخامت پوشش‌ها، از تصاویر میکروسکوپ نوری (شکل ۲) از سطح مقطع پوشش‌ها، استفاده شد.

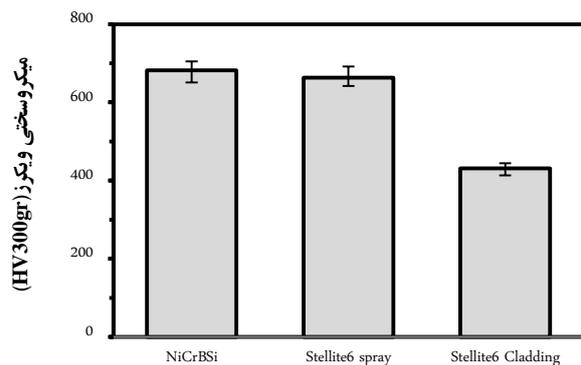
مشاهده می‌شود که پوشش‌های پاشش حرارتی ضخامتی در حدود ۳۰۰ میکرومتر دارند و بدلیل انرژی کینتیکی بالای ذرات پودر، تغییر شکل پلاستیکی شدیدی در آنها اتفاق افتاده است که این امر منجر به تشکیل پوششی کاملاً یکنواخت و متراکم شده است [۱۷، ۱۶]. از طرفی پوشش رویه سختی ضخامتی در حدود چند میلی متر دارد که بدلیل حرارت ورودی بالا در روش GTAW، نسبت  $G/R$  کم بوده که شاهد ساختار دندردیتی هستیم. از نظر ریزساختاری هم بدلیل کاهش گرادیان حرارتی در سطح پوشش، رشد دانه‌ها به صورت دندردیتی بوده است [۱۹، ۱۸]. متوسط تخلخل اندازه‌گیری شده پوشش‌های مورد نظر در جدول ۴ آورده شده است. مشاهده می‌شود که هر دو پوشش دارای کمترین مقدار تخلخل است. تحقیقات محققان نشان می‌دهد که مورفولوژی ذرات پودر، توزیع اندازه ذرات، میزان ذوب شدن و سرعت آنها، تاثیر بسزایی بر کیفیت و میزان تخلخل پوشش‌ها دارد [۲۱، ۲۰]. این میزان کم تخلخل برای پوشش‌های بدست آمده از روش HVOF بسیار ایده‌آل و نشان دهنده مناسب بودن پارامترهای پاشش است.



شکل ۲. تصاویر میکروسکوپ نوری از سطح مقطع پوشش (الف) NiCrBSi، (ب) استلایت ۶ پاشش حرارتی، (ج) استلایت ۶ رویه سختی.

همان شیب نمودار است در ابتدا سریع بوده و با گذشت زمان این مقدار کاهش یافته است. به عبارت دیگر با افزایش زمان از ۲ به ۵۰ ساعت، ضخامت لایه اکسیدی رو به افزایش بوده است. لایه اکسیدی تشکیل شده تحت این شرایط یکنواخت و متراکم بوده که مانع از نفوذ بیشتر اکسیژن می‌شود، در نتیجه نرخ اکسیداسیون کاهش می‌یابد [۲۵]. به این منحنی‌های سهمی شکل، منحنی پارابولیک گویند.

به منظور بررسی بیشتر فرآیند اکسیداسیون، نمودار مربع تغییرات ضخامت لایه اکسیدی بر حسب زمان رسم شد (شکل ۵). شیب این نمودار که بیانگر نرخ اکسیداسیون پوشش‌ها است محاسبه شد و در جدول ۵ ارائه گردید. مشاهده می‌شود که پوشش پاشش حرارتی استلایت ۶ بیشترین مقاومت به اکسیداسیون را از خود نشان داده است، اما پوشش NiCrBSi و پوشش رویه سختی استلایت ۶ مقادیر  $k_p$  بزرگتری نسبت به پوشش پاشش حرارتی استلایت ۶ پاشش حرارتی هستند. برخی از محققین بر این باورند که وجود تخلخل در پوشش یکی از عواملی است که باعث افزایش نرخ اکسیداسیون می‌شود، آنها معتقدند تخلخل یک مسیر آزاد برای نفوذ اکسیژن و یون‌های خورنده به درون پوشش هستند [۲۶]. اما در پوشش پاشش حرارتی استلایت ۶ با وجود این که میزان تخلخل بسیار کمی مشاهده شد، نرخ اکسیداسیون آن بسیار پایین‌تر از پوشش استلایت ۶ که به روش جوشکاری تهیه شده است.



شکل ۳. نمودار میله‌ای ریزسختی سنجی ویکرز پوشش‌ها در بار ۳۰۰ گرم.

همانطور که قبلاً ذکر شد برای بررسی چقرمگی شکست پوشش‌ها از روش فرورونده ویکرز استفاده شد. نتایج این آزمون در جدول ۵ ارائه شده است. مشاهده می‌شود که پوشش‌های استلایت ۶ چقرمگی شکست بیشتری نسبت به پوشش NiCrBSi نشان داده‌اند، شاید وجود ذرات ریز سیلیکاتی و بورایدی زیادی که در زمینه پوشش‌های NiCrBSi وجود دارد باعث تردی این پوشش‌ها و در نتیجه کاهش چقرمگی شکست شده است. البته با توجه به تفاوت سختی پوشش‌ها تفاوت در چقرمگی شکست پوشش‌ها قابل پیش بینی بود.

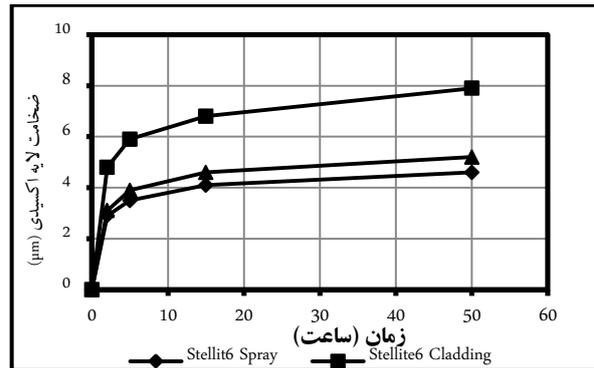
جدول ۵. چقرمگی شکست پوشش‌های NiCrBSi و استلایت ۶ پاشش حرارتی و رویه سختی.

پوشش	چقرمگی شکست ( $\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ )
Stellite6 Spray	$3.6 \pm 0.1$
NiCrBSi	$3.1 \pm 0.1$
Stellite6 Cladding	$4.8/3 \pm 1/7$

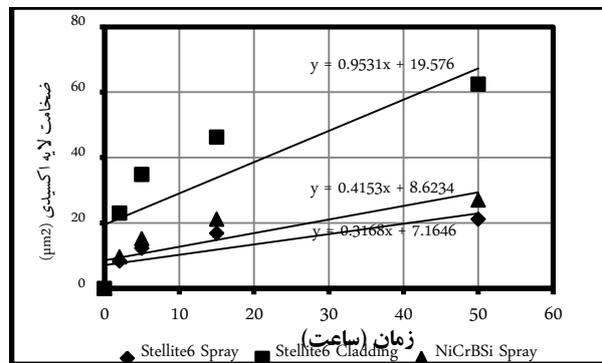
آزمون اکسیداسیون مطابق با فرآیند توضیح داده شده در قسمت روش تحقیق انجام شد. شکل ۴ نمودار افزایش ضخامت لایه اکسیدی تشکیل شده بر سطح پوشش‌ها را بر حسب زمان اکسیداسیون نشان می‌دهد. در این شکل مشاهده می‌شود برای هر سه پوشش، نرخ اکسیداسیون که

این پوشش ترکیبی از اکسیدهای اسپینل و کمپلکس است این لایه‌های اکسیدی غیریکنواخت و غیر متراکم نمی‌توانند همانند  $Cr_2O_3$  تک فاز وظیفه محافظت از سطح را به خوبی انجام دهند [۲۸]. شکل ۶ تصاویر میکروسکوپ الکترونی و آزمایش EDS از لایه اکسیدی تشکیل شده بر سطح پوشش‌ها را نشان می‌دهد. وجود مقادیر زیادی آهن در لایه اکسیدی تشکیل شده بر سطح این پوشش‌ها مطالب ذکر شده را به اثبات می‌رساند.

شکل ۷ الگوی پراش پرتو X هر سه پوشش را نشان می‌دهد. از مقایسه الگوی پراش پرتو X این پوشش‌ها مشخص است که در پوشش‌های پاشش حرارتی استلایت ۶ و NiCrBSi شدت پیک‌های مربوط به اکسید شدن عناصر فعال مانند کروم و سیلیسیم از همان ابتدا به صورت فاز  $Cr_2O_3$  و فاز  $SiO_2$  خود را نشان می‌دهند. اما در مقابل پیک‌های مربوط به فازهای اسپینل در پوشش رویه سختی از شدت بالاتری نسبت به پوشش پاشش حرارتی برخوردار هستند. این امر باعث می‌شود که لایه‌های  $Cr_2O_3$  و  $SiO_2$  که دارای فشردگی بالاتری هستند، جلوی نفوذ بیشتر اکسیژن به درون پوشش را بگیرند و از اکسیداسیون بیشتر پوشش جلوگیری نمایند که با نتایج به دست آمده در شکل ۴ در تطابق است.

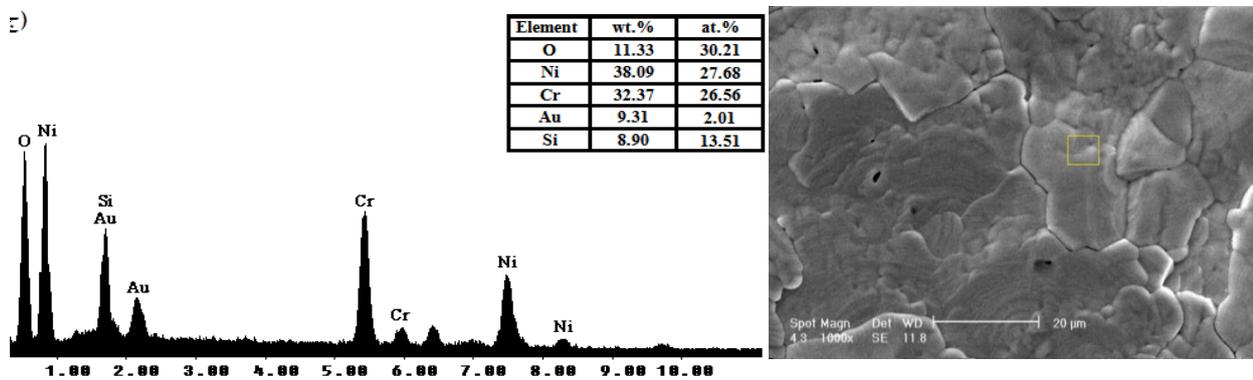
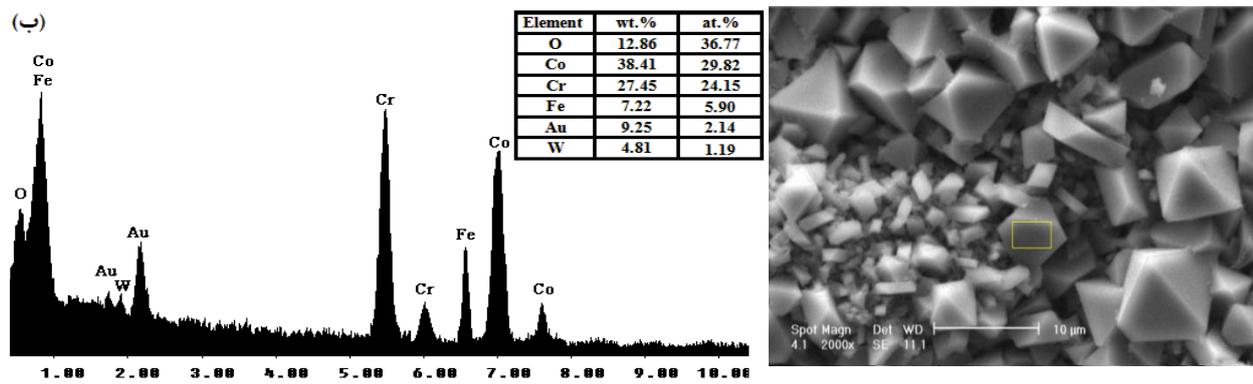
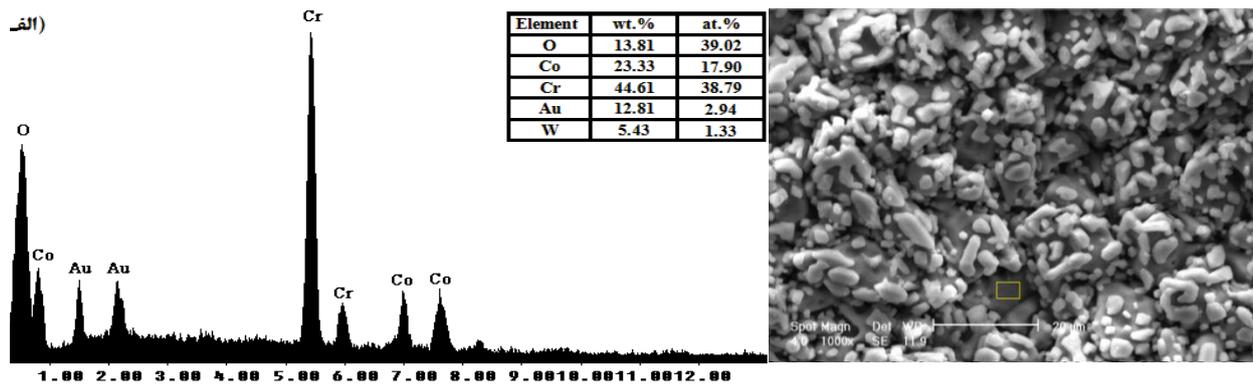


شکل ۴. نمودار افزایش ضخامت لایه اکسیدی بر حسب زمان اکسیداسیون در دمای ۷۵۰ درجه سانتیگراد به مدت ۵۰ ساعت.



شکل ۵. نمودار مربع افزایش ضخامت لایه اکسیدی بر حسب زمان اکسیداسیون ( $\mu m^2/h$ ).

در کنار این پوشش، پوشش NiCrBSi هم نرخ اکسیداسیون کمی از خود نشان داده است، اما نرخ اکسیداسیون این پوشش مقداری بالاتر از استلایت ۶ است. که با توجه به پژوهش‌های انجام شده در گذشته می‌توان گفت نفوذ مواد خورنده از فصل مشترک رسوبات با زمینه، بدلیل افزایش منافذ و مسیرهای نفوذ اکسیژن، باعث کاهش مقاومت به اکسیداسیون این پوشش نسبت به پوشش پاشش حرارتی استلایت ۶ شده است [۲۷]. از طرفی پوشش رویه سختی استلایت ۶ بیشترین نرخ اکسیداسیون را در میان پوشش‌ها دارد. بدلیل ماهیت پوشش‌های جوشکاری شده، حرارت زیادی به مواد مورد استفاده در پوشش‌دهی وارد می‌شود که باعث ورود عنصر آهن از زیرلایه به پوشش و نفوذ کروم و کبالت به سمت زیرلایه می‌گردد، انجام این فعل و انفعالات باعث بوجود آمدن ترکیبات کمپلکس در پوشش می‌گردد در شرایط اکسیداسیون، لایه اکسیدی محافظ تشکیل شده بر سطح

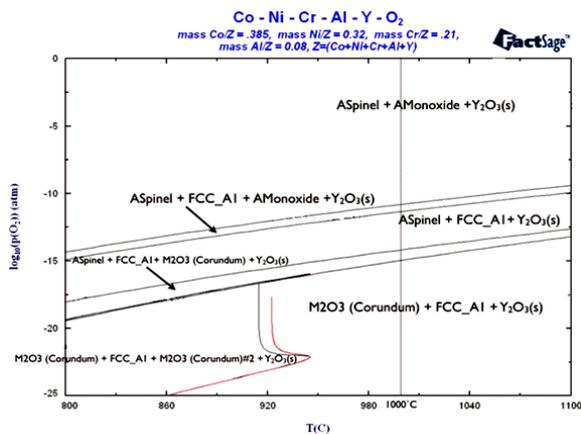


شکل ۶. آنالیز عنصری لایه اکسیدی تشکیل شده بر روی سطوح پوشش‌های (الف) استلایت ۶ پاشش حرارتی،

(ب) استلایت ۶ جوشکاری سطحی، (ج) NiCrBSi بعد از آزمون اکسیداسیون

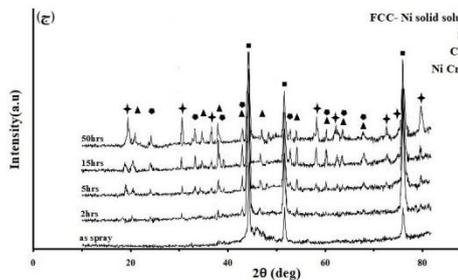
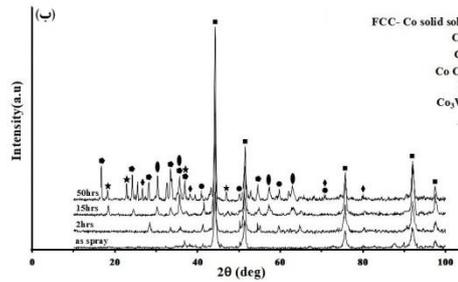
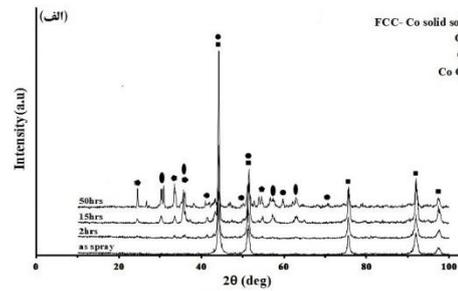
در پوشش‌های پاشش حرارتی، کبالت و نیکل نیز اکسید می‌شوند. در ادامه این اکسیدها در کنار یکدیگر در دمای بالا به صورت ناپایدار هستند و با یکدیگر واکنش می‌دهند و فازهای اسپینل را بوجود می‌آورند.

مرسیر و همکاراندر پژوهشی مشابه که بر روی پوشش‌های نانو ساختار MCrAlY انجام دادند، با استفاده از نرم افزار Factsage پایداری حرارتی اکسیدهای تشکیل شده در پوشش‌های دمای بالا را در دما و غلظت اکسیژن متفاوت بررسی کردند که نتایج آن در شکل ۸ ارائه شده است. مشاهده می‌شود در دمای  $1000^{\circ}\text{C}$  در اکتیویته کم اکسیژن، اکسید آلومینیم فاز پایدار است. اما با افزایش اکتیویته اکسیژن در محیط، فاز اسپینل پایداری بیشتری از خود نشان می‌دهد [۳۰].



شکل ۸. دیاگرام فازی پایداری اکسیدهای تشکیل شده در سیستم  $\text{CoNiCrAlY}$  با تغییر اکتیویته اکسیژن و دما [۹۵].

در پوشش استلایت ۶ پاشش حرارتی تشکیل اکسیدهای اسپینل کمتر به چشم می‌خورد که می‌تواند به دلیل پایداری بالاتر اکسید کروم در دمای آزمون و همچنین تخلخل کمتر این پوشش باشد [۳۲، ۳۱]. اما در پوشش استلایت ۶ بدست آمده از روش جوشکاری، وجود فازهای کمپلکس در پوشش که در اثر حرارت بالای حاصل از فرآیند جوشکاری بوجود آمده‌اند، از همان ابتدای فرآیند اکسیداسیون مقادیر زیادی فازهای اسپینل در لایه اکسیدی



شکل ۷. الگوی پراش اشعه ایکس مربوط به پوشش‌های الف) استلایت ۶ پاشش حرارتی، ب) استلایت ۶ جوشکاری سطحی، ج)  $\text{NiCrBSi}$

در تحقیقات مشابهی که رفتار خوردگی این پوشش‌ها مورد بررسی قرار گرفته است، محققین به نتایج مشابهی دست یافته‌اند بر اساس مطالعات انجام شده توسط محققین، لایه اکسیدی تشکیل شده بر سطح پوشش‌های استلایت ۶ که مقاومت به اکسیداسیون مناسبی از خود نشان می‌دهند، معمولاً  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  است. اما در پوشش‌هایی که مقاومت به اکسیداسیون آنها ضعیف اعلام شده است، لایه اکسیدی مخلوطی از اکسیدهای کبالت و اکسیدهای اسپینل است [۲۹]. باتوجه به این‌که اکسیداسیون انجام شده در این پژوهش در هوا بوده است در مراحل اولیه اکسیداسیون، کروم و سیلیسیم اکسید می‌شوند و در ادامه به دلیل بالا بودن اکتیویته اکسیژن در سطح نمونه‌ها و تخلخل موجود

۵- با توجه به سختی مناسب‌تر پوشش NiCrBSi نسبت به پوشش‌های دیگر و مقاومت به اکسیداسیون مناسب این پوشش و همچنین هزینه پایین‌تر این پوشش نسبت به پوشش‌های پایه کبالت، جایگزینی این پوشش به جای استلایت ۶ برای پوشش‌دهی ابزارهای شکل‌دهی در دمای بالا، مناسب است.

### مراجع

1. H. Kashani, A. Amade, H. M. Ghasemi, *Room and high temperature wear behaviors of nickel and cobalt base weld overaly coatings on hot forging dies*, wear, 262(2007)800-806.
2. A. Pauschitz, M. Roy, F. Franek, *Mechanism of siliding wear of metals and alloysat elevated tempergeratures*, Tribology international, 4(2008)584-602.
3. Y. Birol, *High temperature sliding wear behaviour of Inconel 617 and Stellite 6 alloys*, Wear, Vol. 269(2010)664-671.
4. D. GyuAhn, H. Jinlee, J. Raecho, D.seonGuk, *Improvement of The wear Resistance of hot Forging dies using a locally selective deposition Technology with transition layers*, CIRP Annals-Manufacturing Technology, 65(2016) 257-260.
5. M. Hawryluk. *Review of selected methodes of increasing The life of Forging tools in hot die forging processes*, Archive of Civil and Mechanical Engineering, Vol. 16(2016)4845-866.
6. J. C. Shin, J. M. Doh, J. K. Yoon, D. Y. Lee and J. S. Kim, *Effect of molybdenum on the microstructure and wear resistance of cobalt- base satellite hardfacing alloys*, Surface and Coating Technology, 166(2003)117-126.
۷. م. ربانی‌خواه، ن. نبهانی، م. پیکری، بررسی خواص پوشش استلایت ۶ ایجادشده به روش روکش‌کاری لیزربرروی فولادزنگ نزن مارتنزیتی "AISI420"، فرآیندهای نوین در مهندسی مواد، شماره ۴، صفحه ۴۱-۴۸، زمستان ۱۳۸۸.
8. B. S. Yilbas, *HVOF Coating Nickel Based Alloys: Surface and Mechanical Characteristic*, Engineering, (2016).

وجود آمده است که همین امر باعث شده است تا این پوشش مقاومت به اکسیداسیون ضعیف‌تری را از خود نشان دهد که مقادیر  $K_p$  بدست آمده برای پوشش‌ها این امر را به خوبی نشان می‌دهد.

جدول ۶. مقادیر نرخ اکسیداسیون ( $k_p$ ) برای اکسیداسیون پوشش‌ها در

دمای  $750^\circ\text{C}$  به مدت ۵۰ ساعت.

پوشش	$k_p(\mu\text{m}^2/\text{s})$
Stellite6 Spray	$0.88 \times 10^{-4}$
NiCrBSi	$1.15 \times 10^{-4}$
Stellite6 Cladding	$2.65 \times 10^{-4}$

### نتیجه گیری

- ۱- پوشش NiCrBSi نسبت به پوشش‌های دیگر مقادیر سختی بالاتری را دارا بود که این امر بدلیل وجود ذرات ریز و پراکنده سیلیکاتی و بورایدی است که در زمینه آن توزیع شده است.
- ۲- هر سه پوشش از رفتار اکسیداسیون (سه‌موی) پیروی کردند و مشاهده شد که با افزایش زمان اکسیداسیون از ۲ به ۵۰ ساعت ضخامت لایه اکسیدی رو به افزایش بوده است. نرخ افزایش ضخامت لایه اکسیدی در پوشش استلایت ۶ و NiCrBSi کمتر از پوشش حاصل از جوشکاری است.
- ۳- پوشش استلایت ۶ و NiCrBSi که به روش پاشش حرارتی بدست آمده‌اند، با تشکیل یک لایه اکسیدی یکنواخت و متراکم  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  و  $\text{SiO}_2$  بر سطح پوشش، بیشترین مقاومت به اکسیداسیون را در بین پوشش‌های مورد استفاده نشان داده‌اند.
- ۴- برخلاف پوشش پاشش حرارتی NiCrBSi و استلایت ۶ پاشش حرارتی، استلایت ۶ رویه سختی با تشکیل اکسیدهای اسپینل از ایجاد یک لایه اکسیدی یکنواخت و متراکم جلوگیری کرده، که این امر باعث افزایش نرخ اکسیداسیون این پوشش‌ها نسبت به پوشش پاشش استلایت ۶ شده است.

- arc welding, *Materials Science and Technology*, 26(2010)1184-1190.
19. Y. P. Kathuria, *Some aspects of laser surface cladding in the turbine industry, surface and coatings Technology*, 132(2000)262-269.
20. R. F. Bunshah, *Handbook of Hard Coatings: Deposition Technologies, Properties and Applications*, Noyes Publications, New York, USA, (2001).
21. K. Bobzin, T. Schlafer, K. Richardt, M. Bruhl, *Development of oxide dispersion strengthened MCrAlY coatings*, *Thermal Spray Technology*, 17, 853-860, 2008.
22. J. He, M. Ice, E. Lavernia, *Particle Melting Behavior during High-Velocity Oxygen Thermal Spraying*, *Journal of Thermal Spray Technology*, 10(2001)83-93.
23. A. Gholipour, M. Shamanian, F. Ashrafizadeh, *Microstructure and wear behavior of stellite 6 cladding on 17-4 PH stainless steel*, 509(2011)4905-4909.
24. D. J. Young, *High Temperature Oxidation and Corrosions of Metals*, First edition, Elsevier, England, (2008).
25. P. Puetz, X. Huang, R. S Lima, Q. Yang, L. Zhao, *Characterization of transient oxide formation on CoNiCrAlY after heat treatment in vacuum and air*, *Surface & Coatings Technology*, 205, (2010)647-657.
26. K. Bobzin, T. Schlafer, K. Richardt, M. Bruhl, *High temperature behavior of newly developed oxide dispersion strengthened NiCoCrAlY coatings*, *Proceedings of the International Thermal Spray Conference*, (2009) 1030-1035.
27. R. A. Mahesh, R. Jayaganthan, S. Prakash, *A study on the oxidation behavior of HVOF sprayed NiCrAlY-0.4 wt% CeO<sub>2</sub> coatings on superalloys at elevated temperature*, *Materials Chemistry and Physics*, 475(2010)449-457.
28. G. Jionxu, M. Kutsuna, Z. Liu, K. Yamada, *comparison between diode laser and TIG cladding of Co-based alloys on the SUS403 stainless steel*, 201(2006)1138-1144.
29. T.S. Sidhu, S. Prakash, R.D. Agrawal, *A comparative study of hot corrosion resistance of HVOF sprayed NiCrBSi and Stellite-6 coated Ni based superalloy at 900C*, *Materials Science and Engineering A*, 445(2007)210-218.
9. J. Iwaszko, K. Kulda, M. Szafarska. *Remelting treatment of the non-conductive oxide coating by means of the modified GTAW method*. *Surface and Coating Technology*, 206(2012)2845-2850.
10. F. Madadi, F. Ashrafizade, M. Shamanian, *Optimization of pulsed TIG cladding process of satellite alloy on carbon steel using RSM*, *Journal of Alloys and Compounds*, 510(2012)71-77.
11. A. S. Praveen, J. Sarangan, S. Suresh, B. H. Channabasappa, *Optimization and erosion wear response of NiCrSiB/WC-Co HVOF coating using Taguchi method*, *Ceramics International*, 42(2016)1094-1104.
12. B. Song, Z. Pala, K. T. Voisey, T. Hussain, *Gas and Liquid-Fuelled HVOF spraying of Ni50Cr coating: Microstructure and High temperature Oxidation*, *Surface and Coatings Technology*, 16(2016)241-249.
13. H. Kim, S. Hwang, C. Lee, P. Juvanon, *Assessment of wear performance of flame sprayed and fused Ni-based coatings*, *Surf. Coat. Technology*, 172(2003)262-269.
14. Q. Ming, L. C. Chen, *laser cladding of nickel-based hardfacing alloys*, *Surface and Coating Technology*, 106(1998)174-182.
۱۵. بررسی خواص سایشی دمای بالای پوشش‌های پاشش حرارتی و کلدینگ استلایت ۶ و NiCrBSi اعمال شده بر روی فولاد گرمکار DIN 1/2344. مصطفی طهری، مجتبی اسماعیلیان، بهروز شهریار، فرآیندهای نوین در مهندسی مواد، دوره ۱۰، شماره ۴، صفحه ۱۱۹-۱۲۸، زمستان ۱۳۹۵.
16. L. A. F. Tang, G. E. Kim, *Improvement in oxidation behavior of nanostructured CoNiCrAlY bond coat dispersed with nanosized alumina particles*, *University of California, Energy Institute's (UCEI) Energy Policy and Economics Working Paper Series*, (2002).
17. L. A. F. Tang, J. M. Schoenung, *Characterization of oxide scales formed on HVOF NiCrAlY coatings with various oxygen contents introduced during thermal spraying*, *Scripta Materialia*, 51(2004)25-29.
18. M. S. Laridjani, A. Amadeh and H. Kashani, *stellite 21 coatings on AISI 410 martensitic stainless steel by gas tungsten*

30. D. Mercier, *Oxidation Behavior of Nanostructured CoNiCrAlY and NiCoCrAlY Sprayed by HVOF*, Department of Mining and Materials Engineering, McGill University, Montreal, Canada, (2010).
31. C. H. Lund. H. J. Wagner, *oxidation of nickel-and cobalt- basesuperalloys*, Defense metals information center Battelle Memorial Institute, Columbus, Ohio, (1965).
32. Y. Li, N. Tang, P. Tunthawiroon, Y. Koizumi, A. Chiba, *Characterisation of oxide films formed on Co-29Cr-6Mo alloy used in die-casting moulds for aluminium*, Corrosion Science, 73(2013)72-79.