

به نام خدا



مرکز دانلود رایگان مهندسی متالورژی و مواد

www.Iran-mavad.com



ایجاد پوشش کاربید تنگستن روی سطوح آلومینیومی به روش مکانوشیمیایی

هادی نیامنش^۱، جلیل وحدتی خاکی^۲، محمد شیخ شاب بافقی^۳

^۱کارشناسی ارشد دانشکده مهندسی مواد دانشگاه علم و صنعت ایران

^۲استاد دانشکده مواد دانشگاه فردوسی مشهد

^۳دانشیار دانشکده مواد دانشگاه علم و صنعت ایران

چکیده

در این تحقیق روش جدیدی برای پوشش دادن سطوح فلزی به روش مکانوشیمیایی ارائه شده است. زیرلایه مورد استفاده در این روش می تواند به عنوان محفظه، یا قسمتی از محفظه آسیا و یا به عنوان گلوله-های آسیا باشد. در این پژوهش سطوح استوانه‌های آلومینیومی با کامپوزیت WC-Al₂O₃ به روش مکانوشیمیایی پوشش داده شد. دستگاه آسیای مورد استفاده از نوع آسیای آزمایشگاهی ماهواره‌ای بوده، و جنس گلوله‌ها و ظرف حاوی گلوله‌ها و پودر مورد نظر آلومینایی است. مخلوط پودری WO₃ و کربن همراه زیرلایه آلومینیومی با گلوله‌های آلومینایی در محفظه آسیا با سرعت ۳۵۰RPM آسیاکاری شد. در حین آسیاکاری واکنش شیمیایی بین مخلوط پودری و زیرلایه آلومینیومی WO₃+C+Al انجام شده و با توجه به اینکه این واکنش به شدت گرمازا است، لایه کامپوزیتی WC+Al₂O₃ روی سطح زیرلایه آلومینیومی تشکیل می‌شود. از آنجایی که پوشش در حین آسیاکاری تشکیل می‌شود ممکن است که پوشش تشکیل شده به صورت نانوساختار باشد. پراش اشعه X (XRD) و میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) برای بررسی ترکیبات تشکیل دهنده، اندازه کریستالیت و ضخامت پوشش مورد استفاده قرار گرفت. با توجه به نتایج بدست آمده، به نظر می‌رسد که به کمک این روش جدید و گرمایابی بالای واکنش در حین آسیاکاری فصل مشترک بین پوشش و زیرلایه استحکام بالایی داشته باشد. همچنین این روش قابلیت ایجاد پوشش‌هایی با ترکیب‌های متفاوت روی زیرلایه‌های مختلف را دارا است. از کاربردهای اصلی برای این تکنیک می‌توان به ایجاد پوشش روی سطوح داخلی لوله‌های فلزی اشاره کرد.

کلمات کلیدی: پوشش دهی؛ مکانوشیمیایی؛ WC-Al₂O₃

مقدمه

آلیاژسازی مکانیکی یکی از روش های ساده ای برای سنتز مواد پایدار و نیمه پایدار در دمای اتاق است، که ترکیبات بین فلزی، مواد آمورف از جمله این مواد هستند [۱ و ۲]. در عملیات آسیاکاری همیشه مقداری از مخلوط پودر مورد نظر روی گلوله ها و دیواره داخلی ظرف باقی می ماند که نسبتاً چسبندگی بالایی نیز دارد، از آنجایی که در حین عملیات آسیاکاری مقدار تنش زیادی به پودر توسط گلوله ها وارد می شود بدین ترتیب حتی ممکن است که پوشش ایجاد شده به صورت نانو ساختار باشد [۳]. امروزه براساس این پدیده به کمک آسیاکاری پوشش هایی روی سطوح زیرلایه های فلزی ایجاد کرده اند. زیرلایه می تواند به صورت ورقه متصل به دیواره ظرف و یا تکه ای همراه با گلوله ها آسیاکاری شود. انرژی برخورد گلوله ها می تواند منجر به واکنش بین لایه سطحی زیرلایه و مخلوط پودری شود [۳، ۴ و ۵]. در برخی مواقع گرمایی واکنش های انجام شده در حین آسیاکاری منجر به ذوب موضعی زیرلایه شده و بدین ترتیب فصل مشترک با استحکام بالا تشکیل خواهد شد. همچنین اگر زیرلایه به اندازه کافی نرم باشد ذرات پودری سخت در سطح زیرلایه فرو رفته و پوشش مورد نظر به کمک پدیده جوش سرد به سطح زیرلایه متصل شوند. البته فصل مشترک این نوع پوشش که در آن واکنش شیمیایی صورت نگرفته است، استحکام بالایی نخواهد داشت [۴ و ۶].

امروزه پوشش هایی به این روش در مقیاس آزمایشگاهی تولید شده اند، که از جمله می توان به ایجاد پوشش های سربی و تنگستنی روی زیرلایه های آلومینیومی اشاره کرد [۴]. همچنین به کمک این روش روی زیرلایه های تیتانیومی پوشش نانو ساختار آلومینیوم ایجاد می شود که در حین آسیاکاری آلیاژ آلومینیوم-تیتانیوم روی سطح تشکیل می شود [۶].

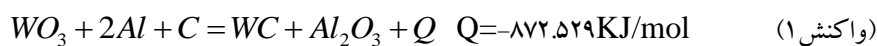
از آنجایی که پوشش های ایجاد شده به این روش دارای تخلخل بالایی است بعد از عملیات آسیاکاری پلاسمای پالسی^۱ روی سطح انجام می شود تا ترکیب بین فلزی دلخواه روی سطح شکل گیرد و از زبری سطح کاسته شود. مرحله پلاسمای پالسی را می توان یک مرحله ثانویه تلقی کرد که پوشش نهایی حاصل از عملیات آسیاکاری را بهبود بخشیده و حتی ترکیبات جدیدی نیز روی سطح ایجاد کرد [۷].

¹ Pulsed Plasma

پوشش‌هایی که به روش مکانوشیمیایی ایجاد می‌شوند به دلیل گرمازا بودن واکنش‌هایی که در حین عملیات آسیاکاری صورت می‌گیرد اتصال بین پوشش و زیرلایه را افزایش داده و فصل مشترک با مقاومت و یکپارچگی بالایی را ایجاد می‌کند.

مخلوط پودری کامپوزیت Al_2O_3 -WC با آسیاکاری مخلوط پودری WO_3 ، Al و C قابل سنتز است. در این پژوهش آسیای آزمایشگاهی ماهواره‌ای برای ایجاد پوشش کامپوزیتی Al_2O_3 -WC روی سطح استوانه‌های Al1000 با ابعاد مشخص استفاده شد.

با توجه به رابطه آلومینیوم WO_3 را در حضور کربن به WC احیا می‌کند. بدین ترتیب می‌توان نتیجه گرفت که در صورت انجام این واکنش در حین آسیاکاری کامپوزیت Al_2O_3 -WC روی سطح زیرلایه آلومینیومی تشکیل شود.



به دلیل گرمازایی بالای این واکنش و $-\Delta H / \Delta C_p > 2000^\circ K$ واکنش در حین آسیاکاری به صورت خود پیش‌رونده (MSR) خواهد بود [۳].

به کمک پراش اشعه x (XRD) و میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) فازهای تشکیل دهنده پوشش، اندازه کریستالیت‌ها و سطح مقطع پوشش تشکیل شده مورد بررسی قرار گرفت.

۱. مواد و روش تحقیق

مواد پودری مورد استفاده در این پژوهش WO_3 و C با درجه خلوص ۹۹.۸٪ بوده و زیرلایه آلومینیوم ۱۰۰۰ به صورت استوانه‌ای با قطر و ارتفاع ۱۰mm استفاده شد. برای انجام کارهای تجربی از آسیای ماهواره‌ای آزمایشگاهی با سرعت حدود ۳۵۰RPM استفاده شد. گلوله‌ها و ظرف حاوی آن سرامیکی بوده و از جنس آلومینا و در هر مرحله از ۴ گلوله برای آسیاکاری استفاده شد. نسبت گلوله به پودر در هر مرحله آسیاکاری ۳۰ به ۱ بوده و پودر به صورت استکیومتری به سیستم اضافه شد و وزن زیرلایه آلومینیومی همراه گلوله‌های آلومینایی محاسبه گردید.

همانطور که در جدول ۱ نشان داده شده است مدت زمان آسیاکاری بر تشکیل پوشش روی سطح زیرلایه مورد بررسی قرار گرفت. برای بررسی اثر مدت زمان آسیاکاری بر پوشش تشکیل شده مدت زمان‌های ۵، ۱۰، ۱۵، ۲۰ و ۳۰ ساعت انتخاب شد.

در نهایت برای بررسی فازهای تشکیل شده در سطح زیرلایه و پودر باقیمانده، آنالیز XRD از پوشش تشکیل شده روی زیرلایه آلومینیومی به عمل آمد و به کمک میکروسکوپ الکترونی روبشی SEM سطح مقطع پوشش تشکیل شده مورد بررسی قرار گرفت.

جدول ۱. مراحل انجام آزمایش‌های بررسی مدت زمان آسیاکاری در تشکیل پوشش

تعداد گلوله	۴
نسبت گلوله به پودر	۱:۳۰
مدت زمان آسیاکاری	۵،۱۰،۱۵،۲۰،۳۰

۲. نتایج و بحث

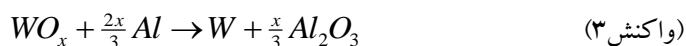
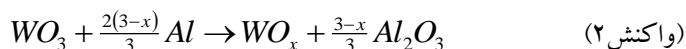
اثر مدت زمان آسیاکاری را صورت کلی می‌توان اینگونه بیان کرد که با افزایش مدت زمان آسیاکاری، دستیابی به محصول نهایی محتمل‌تر شده و اندازه کریستالیت‌های پوشش مورد نظر کاهش می‌یابد و در عین حال ضخامت پوشش افزایش می‌یابد.

۲.۱. نتایج الگوی پراش اشعه X

در شکل ۱ و شکل ۲ الگوی پراش اشعه X پوشش و پودر باقی‌مانده نمونه‌های آسیاکاری شده در زمان‌های مختلف نشان داده شده و با هم مقایسه شده‌اند.

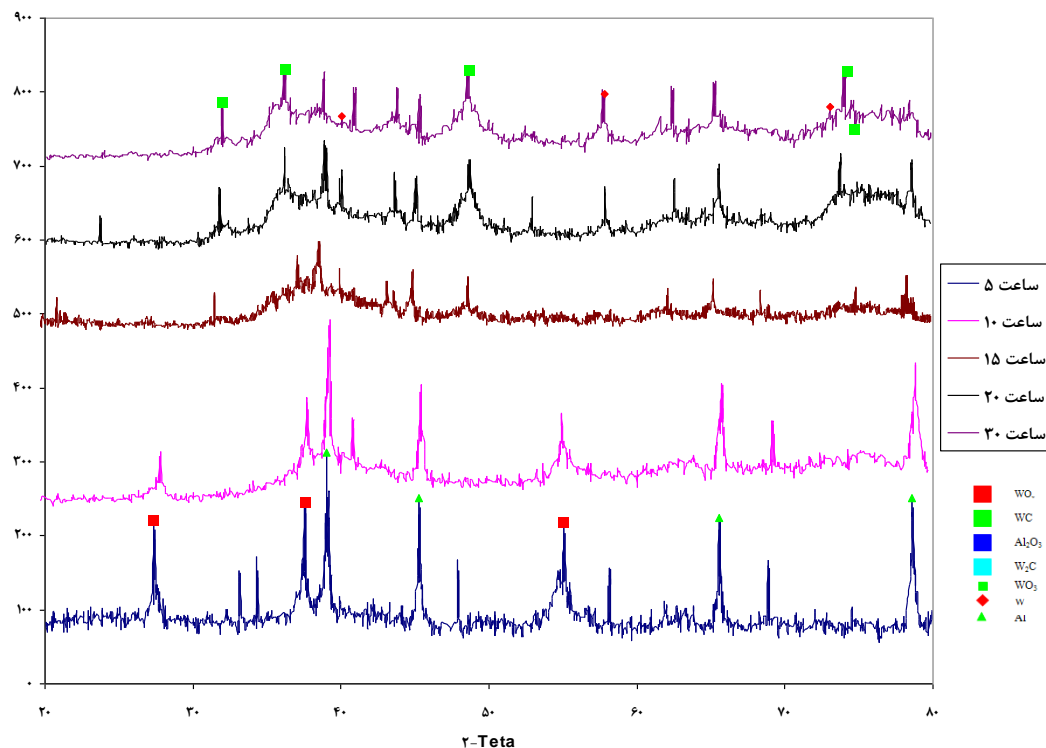
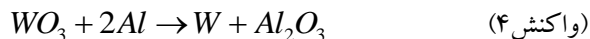
با بررسی الگوی پراش پوشش و پودر باقی‌مانده حاصل از آسیاکاری به مدت پنج ساعت می‌توان به این نتیجه رسید که به دلیل وجود WO_3 در پوشش و پودر باقی‌مانده هیچ واکنشی انجام نشده است و مخلوط پودر یکنواخت شده و ریزتر شده‌اند و ذرات پودری اکسید تنگستن احتمالاً به صورت فیزیکی روی سطح زیرلایه قرار گرفته است.

همچنین الگوهای پراش پوشش و پودر باقی‌مانده حاصل از آسیاکاری به مدت ۱۰ ساعت نشان می‌دهد که، در پوشش علاوه بر آلومینیوم WO_x ، W و W_2C در پوشش وجود دارد. بدین ترتیب می‌توان نتیجه گرفت که در این مرحله دو واکنش زیر شکل گرفته‌اند.



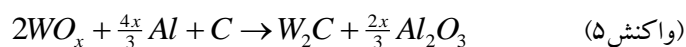
که در نهایت با جمع دو واکنش بالا می‌توان به این نتیجه رسید که در مجموع واکنش زیر در حال انجام

است:

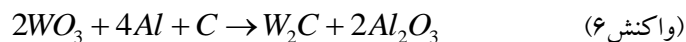


شکل ۱. الگوی پراش اشعه X پوشش نمونه‌های آسیاکاری با چهار گلوله با نسبت وزنی گلوله به پودر ۳۰:۱ در زمان‌های ۵ ساعت، ۱۰ ساعت، ۱۵ ساعت، ۲۰ ساعت و ۳۰ ساعت.

یا از واکنش WO_x و C با زیرلایه آلومینیومی شکل گیرد.



مقدار کمی هم W_2C نیز در سیستم وجود دارد که این مقدار می‌تواند در مراحل اولیه مستقیماً از واکنش WO_3 و C با زیرلایه آلومینیومی از طریق واکنش زیر بدست آید:

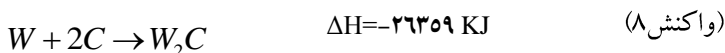


یا از واکنش W و C حاصل شود.

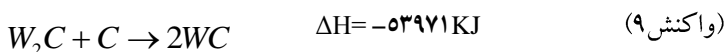


در این مرحله پودر باقی مانده صرفاً WO_x است یعنی تمامی WO_3 به WO_x احیا شده است در حالت کلی می توان چنین نتیجه گرفت که واکنش های اولیه در این مرحله انجام گرفته یا در حال انجام هستند. با بررسی الگوی پراش نمونه آسیاکاری شده به مدت ۱۵ ساعت در پوشش علاوه بر آلومینیوم که زیرلایه است، W، W_2C و WC روی سطح تشکیل شده اند. در این مرحله در پوشش هیچ گونه فاز اکسید مشاهده نشده و واکنش های احیا اکسید تمام شده و واکنش ها به سمت تشکیل پوشش نهایی یعنی WC سوق پیدا می کنند.

در این مرحله واکنش ۵ و ۶ شروع شده و به اتمام رسیده است و W_2C فقط از طریق واکنش زیر انجام می شود ولی به دلیل اینکه پیک های این ترکیب بسیار کوتاه هستند به نظر می رسد که W_2C فقط در احیا مستقیم WO_x با آلومینیوم در حضور C شکل می گیرد و واکنش زیر به ندرت انجام می شود.



یا اینکه بلافاصله بعد از تشکیل W_2C به WC تبدیل می شود.



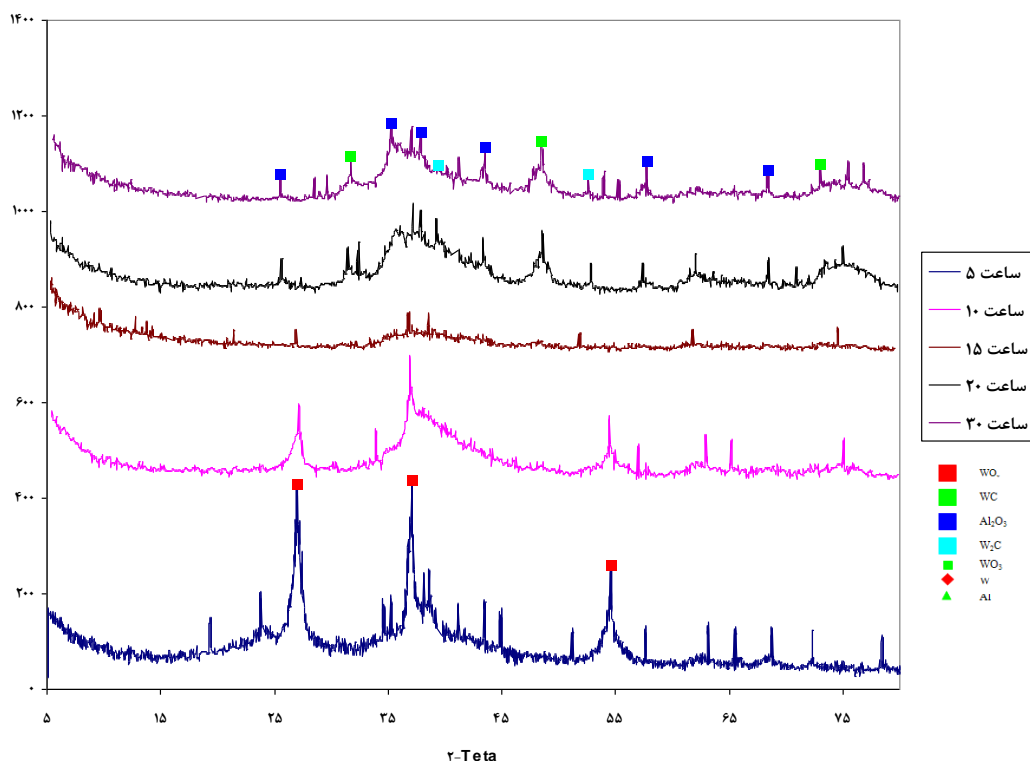
WC ممکن است که از واکنش مستقیم W با C نیز حاصل شود.



از آنجایی که WO_x فقط در ابتدای آسیاکاری در سیستم تولید می شود، به راحتی می توان نتیجه گرفت که هر دو کاربرد تنگستن از واکنش W با C روی سطح زیرلایه شکل گرفته اند. فقط در ابتدای شروع واکنش -

ها ممکن است که طبق واکنش ۵ W_2C از WO_x شکل گیرد.

با بررسی انتالپی واکنش‌های ۹ و ۱۰ می‌توان به این نتیجه رسید که گرمای تولید شده در حین تشکیل یک مول WC بیشتر از تولید یک مول آن در واکنش W_2C با C است. بدین ترتیب می‌توان نتیجه گرفت که تولید WC از واکنش ۹ محتمل‌تر است. آسیاکاری یک فرآیند غیر تعادلی است و مواد تولید شده لزوماً پایدارترین ترکیب‌ها نیستند.



شکل ۲. الگوی پراش اشعه X پودر باقی‌مانده برای نمونه‌های آسیاکاری شده با چهار گلوله و با نسبت وزنی گلوله به پودر ۳۰:۱ در زمان‌های ۵ ساعت، ۱۰ ساعت، ۱۵ ساعت، ۲۰ ساعت و ۳۰ ساعت.

البته اگر $-\frac{\Delta H}{\Delta C_p}$ را برای واکنش‌های ۸، ۹ و ۱۰ محاسبه کنیم به ترتیب خواهیم داشت: ۸۰۷.۱ K و ۴۲۱۵.۵۹ K و ۴۰۴۵.۸ K که می‌توان نتیجه گرفت که انجام واکنش‌های ۸ و ۹ به صورت MSR است تا واکنش ۷ بدین ترتیب می‌توان نتیجه گرفت که WC از واکنش W با C حاصل می‌شود تا از واکنش ۹ به

دلیل اینکه تولید W_2C به صورت خود پیش رونده نیست.

با بررسی الگوی پراش پودر باقی مانده در این مرحله می توان به این نتیجه رسید که تقریباً تمامی پودر در واکنش شرکت کرده و مقدار پودر باقی مانده بسیار کم است.

با بررسی الگوی پراش اشعه X نمونه آسیاکاری شده به مدت ۲۰ ساعت می توان پی برد که در پوشش W، WC و مقدار بسیار کمی W_2C وجود دارد که نسبت به مرحله قبل از مقدار W_2C کاسته شده است.

پودر باقی مانده نیز Al_2O_3 همراه با WC است که Al_2O_3 عمدتاً از دیواره ظرف و گلوله ها وارد سیستم شده است WC هم از پوشش کننده شده و وارد پودر شده است.

نمونه آسیاکاری شده به مدت ۳۰ ساعت نیز مشخصاتی مانند نمونه آسیاکاری شده به مدت ۲۰ ساعت است، با این تفاوت که در نمونه ۳۰ ساعت پیک های WC بلندتر و پیک های آلومینیوم که زیر لایه است کوتاه تر شده اند و این پدیده نشان می دهند که پوشش دهنس تر یا ضخیم تر شده است. البته با افزایش مدت زمان آسیاکاری ارتفاع پیک های آلومینیوم کوتاه تر می شود که نشان دهنده افزایش ضخامت یا دهنس شدن پوشش متناسب با زمان است.

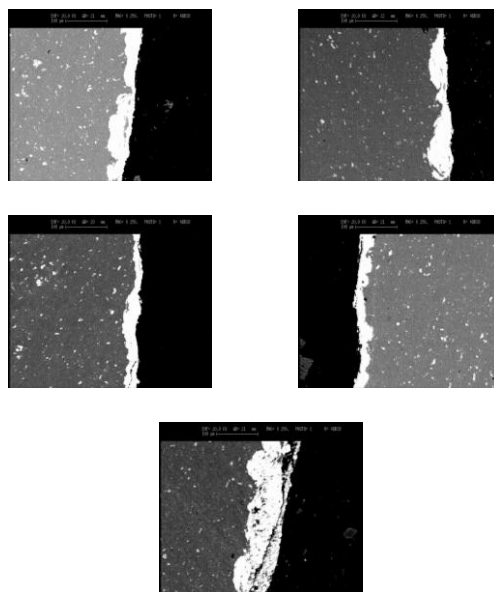
در نمونه هایی که به مدت ۱۵، ۲۰ و ۳۰ ساعت آسیاکاری شده اند، پیک آلومینیوم مقداری به سمت چپ شیفต์ پیدا کرده است که نشان دهنده انحلال مقداری تنگستن در سطح آلومینیوم است.

۲.۲. نتایج حاصل از SEM

شکل ۳ عکس های SEM از مقطع زیر لایه های آلومینیومی با بزرگ نمایی ۲۵۰ را نشان می دهد. همانطور که در شکل دیده می شود پوشش روی سطح زیر لایه ها در مدت زمان های آسیاکاری ۵، ۱۰، ۱۵، ۲۰ و ۳۰ ساعت با چهار گلوله و نسبت وزنی گلوله به پودر ۳۰ به ۱ تشکیل شده است. لایه سفید رنگ در لبه نمونه نشان دهنده ترکیبات تنگستن است که می تواند شامل WO_3 ، WO_x ، W، W_2C و WC باشد.

با توجه به شکل می توان پی برد که تمامی پوشش های تشکیل شده در هر زمانی به صورت غیر یکنواخت است که این امر به دلیل کنده شدن پوشش در حین مقطع زدن و همچنین در حین تشکیل پوشش در حین عملیات آسیاکاری رخ داده است. از آنجایی که روش ایجاد پوشش به صورت مکانیکی است، انتظار می رفت که پوشش تشکیل شده غیر یکنواخت باشد [۶]. همانطور که دیده می شود بیشینه ضخامت پوشش در نمونه های آسیاکاری شده به مدت ۵ و ۱۰ ساعت، بیشتر از نمونه های آسیاکاری شده به مدت ۱۵ و ۲۰

ساعت است. عمده پوشش در نمونه‌های آسیاکاری شده به مدت ۵ و ۱۰ ساعت به صورت WO_x به عمدتا به صورت فیزیکی به سطح متصل شده‌اند و کاهش ضخامت پوشش در زمان‌های ۱۵ و ۲۰ ساعت به دلیل کنده شدن این لایه‌های اکسیدی است که در اثر تنش وارد شده از گلوله‌ها به سطح است. البته باید به این نکته نیز اشاره کرد که پوشش تشکیل شده در نمونه‌های آسیاکاری شده به مدت ۱۵ و ۲۰ ساعت یکنواخت‌تر است، نسبت به نمونه‌های آسیاکاری شده به مدت ۵ و ۱۰ ساعت. این پدیده نشان می‌دهد که مواد پوشش دهنده از قسمت‌هایی که ضخامت بیشتر است کنده شده و به قسمت‌هایی که ضخامت کمتری دارد اضافه شده است.



شکل ۳. عکس‌های SEM با بزرگ‌نمایی ۲۵۰ از مقطع زیرلایه‌های آلومینیومی آسیاکاری شده با چهار گلوله و نسبت وزنی گلوله به پودر ۳۰ به ۱ به مدت (a) ۵ ساعت، (b) ۱۰ ساعت، (c) ۱۵ ساعت، (d) ۲۰ ساعت و (e) ۳۰ ساعت.

از آنجایی که لایه پوششی نمونه‌های آسیاکاری شده به مدت ۱۵ و ۲۰ ساعت شامل فازهای W و W_2C است و اتصال به سطح زیر لایه به صورت فیزیکی نبوده و عمدتا به صورت شیمیایی بوده است که نسبت به اتصال فیزیکی قوی‌تر است، تنش ناشی از گلوله‌ها به راحتی نمی‌تواند پوشش را کنده و ضخامت لایه را کاهش دهند. به همین دلیل پوشش در آسیاکاری به مدت ۳۰ ساعت افزایش می‌یابد. ولی

تنش وارد شده از طرف گلوله‌ها به صورت تخلخل در پوشش دیده می‌شود.

۳. نتیجه‌گیری

در حالت کلی می‌توان نتیجه گرفت که ایجاد پوشش کاربید تنگستن روی زیرلایه آلومینیومی به روش مکانوشیمیایی موفقیت آمیز است. البته با توجه به اینکه پوشش متخلخل یا دنس مورد نظر باشد مدت زمان آسیاکاری متفاوت خواهد بود. نتایج حاصل از این پژوهش را به صورت خلاصه می‌توان به صورت زیر بیان کرد:

- بیشترین ضخامت پوشش در شرایط بهینه (چهار گلوله و نسبت وزنی ۳۰ به ۱) در مدت زمان آسیاکاری ۳۰ ساعت حاصل شد، ولی پوشش متخلخل است.
- دنس‌ترین پوشش کاربید تنگستن در آسیاکاری با شرایط بهینه در ۲۰ ساعت حاصل شد.
- در تمامی پوشش‌هایی که واکنش در آنها کامل انجام شده است، مقدار W_2C بسیار کم است، و فاز غالب WC است.

مراجع

- [1].C. Suryanarayana, "**Mechanical alloying and milling**", Progress in Materials Science 46 (2001) 1-184.
- [2].*Powder Metal Technologies and Applications*, 1998, Vol. 7 ASM Handbook.
- [3].Laszlo Takacs, "**Self-sustaining reactions induced by ball milling**", Progress in Materials Science 47 (2002) 355-414.
- [4].L. Takacs, A. R. Torosyan, "**Surface mechanical alloying of an aluminum plate**", Journal of Alloys and Compounds 434-435 (2007) 686-688.
- [۵].جلیل وحدتی خاکی، هادی نیامنش، محمد شیخ شاب بافقی، مسعود سکاک، "ایجاد پوشش فوق‌العاده ریز (مایکرو ساینز/نانو ساینز) بر روی سطوح فلزی با استفاده از آسیاکاری (روش مکانوشیمیایی)"، شماره ثبت ۴۰۲۷۰، ۱۳۸۶.
- [6].S. Romankov, W. Sha, S.D. Kaloshkin, K. Kaevitser, "**Fabrication of Ti-Al coatings by mechanical alloying method**", Surface & Coatings Technology 201 (2006) 3235-3245.
- [7].S. Romankov, A. Mamaeva, S.D. Kaloshkin, S.V. Komarov, "**Pulsed Plasma Treatment of Ti-Al Coatings Produced by Mechanical Alloying Method**", Materials Letters xx(2007) xxx-xxx.

A Novel Method for Coating of Metallic Surfaces through Mechanochemical Process

H. Niamanesh^{1*}, J. Vahdati Khaki², M.Sh. Bafghi¹

¹Department of Material Engineering, Iran University of Science and Tech, Tehran, Iran

²Department of Material Engineering, Ferdowsi University of Mashhad, Mashhad, Iran

Abstract

A new mechanochemical method has been introduced for coating of metallic surfaces. In this method, the target could be used as milling container, part of container or milling balls. In the present work, surfaces of aluminum balls have been coated by a nano-structured WC-Al₂O₃ composite mixture through mechanochemical process. Milling was performed using a laboratory scale ball mill, in which Alumina container and balls were used. A mixture of WO₃ and carbon powders, along with aluminum balls were placed in the container and milling was performed with a speed of 350 rpm. During ball milling, as a result of mechanochemical reaction between WO₃+C+Al, a WC+Al₂O₃ composite layer was formed at the surface of aluminum balls. Because of highly exothermic reaction, which took place during ball milling, a strong interface was formed between composite layer and aluminum substrate. To investigating properties and thickness of nano-structured composite coating layer, micro hardness, scanning electron microscopy (SEM) and X-ray diffraction examinations were performed. Based on the results, it is thought that this new technique could be successfully used for formation of various coatings on the surface of different types of substrates at room temperature. The technique is especially suggested for coating of internal surfaces of metallic pipes.

Keywords: coating; mechanochemical; Al₂O₃-WC;

* Corresponding author. Tel: +989121388212;

دومین همایش مشترک انجمن مهندسی متالورژی ایران و جامعه ریخته گران ایران

E-mail address: Niamanesh.hadi@gmail.com