

اثر نرخ تغذیه پودر و نسبت سوخت به اکسیژن در فرآیند HVOF بر رفتار خوردگی الکتروشیمیایی پوشش های NiCr

پیمان فرهپور، محمد مهدی خیری خواه و سید حامد میر طالب

دانشکده مهندسی صنایع و مکانیک، دانشگاه آزاد اسلامی واحد قزوین

حسین ادریس

دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی اصفهان

(دریافت مقاله: ۹۰/۰۶/۱۵ - پذیرش مقاله: ۹۱/۰۲/۱۶)

چکیده

در این تحقیق پوشش NiCr توسط روش پاشش حرارتی سرعت بالا (HVOF) و تحت شرایط متفاوت از نظر نرخ تغذیه پودر و نسبت سوخت به اکسیژن بر روی نمونه های فولادی ایجاد شد. رفتار خوردگی الکتروشیمیایی پوشش های ایجاد شده در محلول ۳/۵ درصد نمک طعام و از طریق آزمایشات پلاریزاسیون پتانسیو استاتیک مورد بررسی قرار گرفت. جهت تعیین ویژگی های ساختاری و فازی پوشش ها قبل و بعد از آزمون خوردگی از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM/EDX) استفاده شد. نتایج بدست آمده نشان داد که نرخ تغذیه پودر و نسبت سوخت به اکسیژن اثر قابل ملاحظه ای بر خواص پوشش های NiCr از جمله میزان تخلخل موجود در پوشش، فازهای اکسیدی موجود، پودرهای ذوب نشده و مقاومت به خوردگی این پوشش ها دارند. نمونه پوششی با نرخ تغذیه پودر ۱۸ گرم بر دقیقه و نسبت سوخت به اکسیژن ۱/۲۵ بدلیل میزان تخلخل و مناطق اکسیدی کمتر، بهترین مقاومت به خوردگی را از خود نشان داد.

واژه های کلیدی: پاشش حرارتی سرعت بالا، خوردگی الکتروشیمیایی، پوشش NiCr و تخلخل.

Influence of powder feed rate and fuel/oxygen ratio in HVOF on the electrochemical corrosion behaviour of NiCr coatings

P. Farahpour, M. M. Kheirikhah and H. Mirtaleb

Department of Industrial and Mechanical Engineering, Islamic Azad University, Qazvin Branch

H. Edris

Department of Materials Engineering, Isfahan University of Technology

(Received 5 September 2011, accepted 5 May 2012)

Abstract

In the present study, NiCr coating was created by the High Velocity Oxy-Fuel (HVOF) thermal spray technique under different conditions in respect to powder feed rate and fuel/oxygen ratio on the steel samples. Electro chemical corrosion behaviour of the NiCr coated samples was investigated by the potentiostatic polarization in NaCl 3.5% solution. In order to determine the structural traits of the coatings, scanning electron microscopy (SEM/EDX) was used before and after the corrosion testing. The analysis of the results indicates that the fuel/oxygen and the powder feed rate have a significant effect on the porosity, existing oxide phases, and corrosion resistance, and un/melted powders of these coatings. corrosion behaviour of the sample, which has coated by fuel/oxygen of 1.25 and powder feed rate of 18 gr/min, is the best due to lower porosity and oxide zones.

Keywords: High Velocity Oxy-Fuel Thermal Spray, Electrochemical Corrosion, NiCr Coating, Porosity

E-mail of corresponding author: p_farahpour@yahoo.com

مقدمه

مناطق اکسیدی می باشند [۱۰، ۱۱، ۱۲]. در بدترین شرایط، تخلخل و شکاف بین لایه ها در پوشش ها، می تواند باعث نفوذ محیط خورنده از میان پوشش و رسیدن به فصل مشترک پوشش و زیر لایه شود. این موضوع باعث تخریب پیوند بین پوشش و زیر لایه شده و در نهایت منجر به جدا شدن پوشش از زیر لایه می شود [۸، ۹، ۱۰]. همچنین ماده پوشش به شدت در حین پاشش به روش پلاسمای حرارتی اکسید می شود. به همین دلیل اکسیداسیون عناصر آلیاژی از قبیل نیکل و کروم، رفتار خوردگی پوشش را با تغییر پتانسیل الکتروشیمیابی در پوشش تخریب می کند. به همین دلیل تخلخل و اکسیداسیون کم، در افزایش مقاومت به خوردگی این پوشش ها حائز اهمیت است [۱۱].

تحقیقاتی در زمینه بررسی رفتار خوردگی پوشش های ایجاد شده به روش SPS، APS و HVOF انجام شده است [۱۲، ۱۳، ۱۴]. نتایج این تحقیقات نشان می دهد که کمترین میزان اکسیداسیون در روش HVOF ایجاد شده است. همچنین مشخص شده است که پوشش های ایجاد شده به روش HVOF در مقایسه با دیگر روش ها، چگالی بیشتر و تخلخل کمتری دارد.

تاکنون تحقیقات فراوانی نیز بر روی نوع مواد، پارامترهای پاشش و مقاومت به خوردگی پوشش های ایجاد شده با روش HVOF صورت گرفته است. از پوشش های ایجاد شده به روش HVOF، برای حفاظت زیر لایه در محیط های تر، یعنی در جایی که خوردگی الکتروشیمیابی می تواند رخ دهد، استفاده می شود [۷]. اکثر تحقیقات بر مقایسه عملکرد رفتار خوردگی مواد مختلف در یک یا چند محیط خورنده مرکز شده اند. Min و Lee [۱۵] تاثیرات عملیات حرارتی بر روی ریزساختار و خواص آلیاژی پاشیده شده NiCrWMoB را به روش HVOF مطالعه کردند. Guilmelany و همکارانش [۱۶] تاثیرات ضخامت پوشش Gil و Staia [۱۷] مقاومت خوردگی آلیاژهای پایه نیکل را در محلول ۵٪ نمک طعام و ۵٪ مولار H_2SO_4 مطالعه کردند. Harvey و همکارانش [۱۸] ارتباط بین پارامترهای پاشش،

امروزه مهندسین و طراحان، توجه ویژه ای به مسائلی از قبیل خوردگی و سایش قطعات و اجزای مکانیکی ماشین آلات صنعتی و سازه ها دارند تا بتوانند عمر آنها را افزایش داده و نرخ تولید و کارایی این تجهیزات را بهبود بخشنند. ایجاد پوشش روی قطعات در صنایع کلیدی مانند نفت و گاز، پتروشیمی و هواضما بمنظور افزایش مقاومت به سایش و خوردگی ضروری است. زیرا این فرآیند باعث افزایش عمر قطعات و کاهش هزینه های نگهداری آنها می شود [۱]. آبکاری الکتریکی، بصورت سنتی به عنوان پوشش های مقاوم به خوردگی به کار برده می شد. اما بدليل ناسازگاری متالورژیکی بین زیر لایه و پوشش های ایجاد شده با این روش، محدودیت هایی در این زمینه وجود داشت [۲، ۳، ۵]. بدین منظور از اوایل دهه ۸۰ میلادی پوشش های ایجاد شده به روش های پاشش حرارتی جایگزین آن شد [۶].

تحقیقات نشان داده است که پوشش های ایجاد شده با این روش ها توانسته اند مقاومت خوبی در برابر سایش و خوردگی ایجاد کنند. مهمترین روش های پاشش حرارتی عبارتند از: پاشش حرارتی پلاسمایی اتمسفری (APS^۱، پلاسمایی قوسی (SPS^۲)، تفنگ انفجاری (D-Gun^۳) و پاشش حرارتی سرعت بالا (HVOF^۴) [۷]. در این روش ها از مواد مختلفی به عنوان پوشش در برابر پدیده خوردگی استفاده می شود که از آن جمله می توان به پوشش های پایه نیکل، کروم، تنگستن و... اشاره نمود. در این میان پوشش های پایه نیکلی ایجاد شده توسط فرآیندهای پاشش حرارتی بعنوان یک گزینه مناسب جهت حفاظت اجزای فولادی در محیط های خورنده عمل می کند. با این وجود این پوشش ها در بعضی شرایط، از حفاظت سطح فولادی در محیط های خشن عاجز اند [۸، ۹، ۱۰]. پوشش هایی که بیشتر توسط روش پاشش پلاسمایی اتمسفری ایجاد می شوند، حاوی تخلخل و

¹ Air Plasma Spraying² Shrouded Plasma Spraying³ Detonation Gun⁴ High Velocity Oxy-Fuel

وزنی کروم استفاده گردید. این پودر با کد ۲۸۱۲ از شرکت سوئیسی Plasma-Technik تهیه شد. این پودر توسط روش اتمیزه گازی در اتمسفر خنثی تولید شده و همانگونه که در شکل (۱) ملاحظه می‌شود دارای مورفولوژی نزدیک به کروی و گستره اندازه ۴۵–۱۵ میکرون است.

جهت اعمال پوشش لازم است قبل از عملیات پاشش سطح زیرلایه‌ها (نمونه‌های فولادی) زبرسازی شود. بدین منظور نمونه‌های آزمایشی توسط ذرات آلومینیم با مش [۳۶] تحت فشار هوای ۶ بار و زاویه حدود ۹۰ درجه تحت فرآیند ماسه NiCr یک سیستم پاشش حرارتی به نام AG Plasma-Technik یکاره شده است. برای ایجاد پوشش‌های فلزی Znی قرارداده شده است. در این تحقیق، از اکسیژن و پروپان به عنوان بکار گرفته شد. در این تحقیق، از اکسیژن و پروپان به عنوان گاز سوختی فرآیند و نیتروژن به عنوان گاز حامل پودر استفاده شد. لازم به ذکر است فرآیند پاشش حرارتی انجام شده شامل پارامترهای ثابتی می‌باشد که این پارامترها در جدول (۲) آمده است.

در تمامی پوشش‌ها، زیرلایه‌ها بر روی یک میز نصب شده و با حرکت عمودی تفنگ پاشش، پوشش دهی صورت گرفت. تفنگ پاشش در فاصله مناسب از سطح زیرلایه‌ها عمود بر آنها قرار گرفته و توسط حرکت رفت و برگشتی عمودی به سمت بالا و پایین موجب رویش سطح زیرلایه‌ها و در نتیجه ایجاد پوشش با ضخامت لازم شد. در تمامی پوشش‌ها از ۶ بار عبور تفنگ برای ایجاد لایه ای به ضخامت ۱۵۰–۲۰۰ میکرون استفاده گردید.

برای بررسی تأثیر پارامترهای پاشش بر رفتار خوردگی الکتروشیمیایی، اعمال پوشش تحت شرایط متفاوت از لحظه نرخ تغذیه پودر و نسبت سوخت به اکسیژن صورت گرفت. پارامترهای متغیر پاشش در جدول (۳) ارایه شده است.

آزمایش خوردگی الکتروشیمیایی

برای انجام آزمایش خوردگی الکتروشیمیایی ابتدا محلول ۳/۵ درصد کلرید سدیم خالص تهیه شد و سپس نرخ خوردگی نمونه‌های پوشش داده شده توسط آزمون پلاریزاسیون ت AFL با استفاده از دستگاه EG&G مدل ۲۶۳ مورد ارزیابی قرار

ریز ساختار و مقاومت خوردگی پوشش‌های آلیاژ نیکل-کبالت را بر روی قطعات فولادی بررسی نمودند.

به منظور بالا بردن خواص پوشش‌های حرارتی، بدست آوردن شرایط بهینه پاشش لازم است. مهشید طاهری و همکارانش [۱۹] تأثیر سرعت سیلان گاز سوختی و نرخ تغذیه پودر بر ریزساختار و استحکام چسبندگی پوشش‌های NiCrAlY را که به روش HVOF ایجاد شده بود مورد مطالعه قرار دادند. همچنین سمیه شریف و همکارانش [۲۰] به بررسی اثر فاصله پاشش و نرخ تغذیه پودر در فرآیند Gil Staia [۲۱] به بررسی برخی از پارامترهای پاشش بر رفتار خوردگی پوشش‌های NiCrAlY پرداختند. Gil Staia [۲۱] به بررسی برخی از پارامترهای پاشش بر روش HVOF در محیط آب دریا پرداختند. تحقیقات نشان می‌دهد که متغیرهای پاشش در این روش عبارت است از نوع سوخت، نسبت سوخت به اکسیژن، فشار و دبی گاز ورودی، طول و قطر نازل، نرخ تغذیه پودر، مورفولوژی و توزیع اندازه ذرات پودر، فشار گاز حامل، سرعت حرکت تفنگ و فاصله تفنگ از سطح قطعه که بر خصوصیت شعله، سرعت و دمای ذرات پودر و در نهایت بر خواص پوشش ایجاد شده تاثیرگذار است [۲۲، ۲۳].

در تحقیق حاضر تأثیر پارامترهای نرخ تغذیه پودر و نسبت سوخت به اکسیژن بر رفتار خوردگی الکتروشیمیایی پوشش‌های NiCr ایجاد شده توسط فرآیند HVOF در محیط آب دریا مورد ارزیابی قرار خواهد گرفت.

روش تحقیق

نمونه‌های آزمایش و فرآیند پوشش دهی

در این تحقیق از فولاد ساده کربنی CK45 به عنوان زیرلایه جهت اعمال پوشش استفاده شد. ترکیب شیمیایی این فولاد که توسط روش اسپکتروفوتومتر تعیین شده در جدول (۱) ارائه شده است.

نمونه‌های فولادی مورد استفاده جهت پوشش دهی به شکل ورق بوده که در اندازه‌های $20 \times 20 \times 60$ میلی متر ساخته شد. برای انجام پوشش دهی، از پودر آلیاژ نیکل حاوی ۲۰ درصد

جدول (۱): ترکیب شیمیایی فولاد زیر لایه

عنصر	Ti	V	Al	Cu	Mo	Cr	Mn	Ni	S	P	Si	C	Fe
درصد وزنی	۰/۰۰۶	۰/۰۰۳	۰/۰۴۴	۰/۰۲۴	۰/۰۰۸	۰/۰۱۰	۰/۰۴۶	۰/۰۱۷	۰/۰۲۵	۰/۰۲۶	۰/۰۳۳	۰/۰۴۶	۹۹/۴۶

همانطور که در این تصاویر مشاهده می‌شود این پوشش‌ها حاوی تخلخل، ذرات ذوب نشده و نیمه ذوب شده هستند. اما میزان تخلخل موجود در تمامی پوشش‌ها به طورکلی کم است. این نتیجه با بررسی میزان تخلخل پوشش‌ها پس از پولیش شدن نمونه‌ها توسط نرم افزار Image tool حاصل گردید. مقدار تخلخل پوشش‌ها در جدول (۴) ذکر شده است. همانطور که مشاهده می‌شود کمترین میزان تخلخل مربوط به نمونه شماره ۲، با نرخ تغذیه پودر ۱۸ گرم بر دقیقه و نسبت سوخت به اکسیژن ۱/۲۵ است. همچنین میزان تخلخل این پوشش‌ها، بین ۲/۱۴ تا ۳/۷۸ درصد تغییر کرده است. از طرف دیگر می‌توان دریافت که متغیر نرخ تغذیه پودر عامل مهمی در تغییر میزان تخلخل نبوده است، بنحوی که با تغییر نرخ تغذیه پودر از ۱۸ تا ۳۶ گرم بر دقیقه، اختلاف اساسی در میزان درصد تخلخل یافت نشده است.

اما نسبت سوخت به اکسیژن متغیری است که به شکل مهمی در تغییر درصد تخلخل یک پوشش نقش دارد. با توجه به جدول (۴) می‌توان دریافت که در یک فاصله پاشش ثابت و بدون درنظر گرفتن تغییر نرخ تغذیه پودر، هر گاه میزان نسبت سوخت به اکسیژن در شرایط کاری به شرایط استوکیومتری از ۱/۰۷ تا ۱/۲۵ تغییر کرده است، درصد تخلخل کاهش چشمگیری داشته است. نکته قابل توجه آنست که در روش پاشش حرارتی HVOF میزان درصد تخلخل نسبت به سایر روش‌های پاشش حرارتی کاهش بسیار زیادی داشته و معمولاً در یک شرایط پاشش ایده‌آل، کمتر از٪۲ می‌باشد، لذا اختلاف حدود ۱٪ تخلخل در نمونه‌های فرد و زوج در این تحقیق، اختلافی قابل ذکر است [۲۱].

نتیجه فوق، کاملاً مورد انتظار است. زیرا نسبت سوخت به اکسیژن یک متغیر مهم در تعیین کیفیت پوشش است. افزایش این نسبت باعث می‌شود که ذرات پودر به شکل قابل ملاحظه ای ذوب شوند. همچنین این نسبت، هم دمای مشعل و هم غلظت اکسیژن شعله را کنترل می‌کند. بیشترین دمای شعله در بالای شرایط استوکیومتری نسبت سوخت به اکسیژن اتفاق

گرفت. در این آزمون از الکترود مرجع کالومل اشباع و الکترود کمکی گرافیتی استفاده شد. سطح مقطع نمونه‌های پوشش داده شده با استفاده از یک دستگاه برش بوسیله تیغه الماس برش داده شد سپس نمونه‌ها مانند گرم شده و با سنباده کاربید سیلیسیم تا شماره ۱۲۰۰ سنباده زنی شدند و پولیش نهایی نمونه‌ها با خمیر الماسه انجام گرفت.

مورفولوژی و سطح مقطع ذرات پودر با استفاده از یک میکروسکوپ الکترونی روبشی Philips XL30Series بررسی شد. همچنین سطح مقطع نمونه‌های پوشش داده شده به کمک میکروسکوپ الکترونی روبشی و با استفاده از سیگنال‌های الکترونی ثانویه (SE) و الکترون‌های بازگشته (BSE) مورد ارزیابی قرار گرفت. پس از انجام آزمون پلاریزاسیون تافل نیز مورفولوژی و سطح مقطع نمونه‌ها مورد تحلیل قرار گرفت که میکروسکوپ مذکور مجهز به سیستم آنالیز EDX بوده که از آن جهت آنالیز نیمه کمی پوشش‌های تشکیل شده استفاده شد. این ارزیابی قبل و بعد از آزمون پلاریزاسیون تافل صورت گرفت. همچنین میزان تخلخل و اکسیدها و اندازه آنها در پوشش‌ها به وسیله نرم افزار Image tool و با استفاده از تصاویر حاصله از SEM بررسی شد.

نتایج و بحث

بررسی نتایج بدست آمده توسط SEM و آنالیز EDX

پس از انجام عملیات پاشش و تشکیل پوشش‌ها در ۶ حالت پاشش، نمونه‌ها آماده سازی شده و پس از پولیش شدن، سطح مقطع آنها توسط SEM مورد ارزیابی قرار گرفت. شکل (۲) تصاویر بدست آمده از سطح مقطع نمونه‌های شماره ۱ تا ۶ را نشان می‌دهد.

جدول ۲: پارامترهای ثابت پاشش

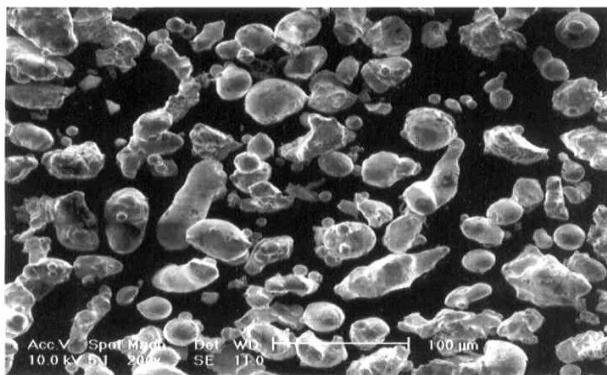
مقدار	پارامتر پاشش
۲۷۰ mm	فاصله تفنگ از نمونه
۰/۰۰۰۳ m ³ /s	نرخ جریان گاز حامل نیتروژن
۹۰°C	دمای زمینه
۹۰°	زاویه تزریق
۴ bar	فشار نیتروژن
۱۲۰ mm	طول نازل

جدول ۳: پارامترهای متغیر پاشش

شماره نمونه	نسبت سوخت به اکسیژن (m ³ /s)	نرخ تغذیه پودر (gr/min)
۱	۱/۰۷	۱۸
۲	۱/۲۵	۱۸
۳	۱/۰۷	۲۷
۴	۱/۲۵	۲۷
۵	۱/۰۷	۳۶
۶	۱/۲۵	۳۶

جدول ۴: میزان تخلخل بدست آمده برای نمونه های پوشش داده شده

شماره نمونه	۶	۵	۴	۳	۲	۱	درصد تخلخل
	۲/۹۳	۳/۷۸	۲/۰۷	۳/۳۲	۲/۱۴	۳/۰۷	



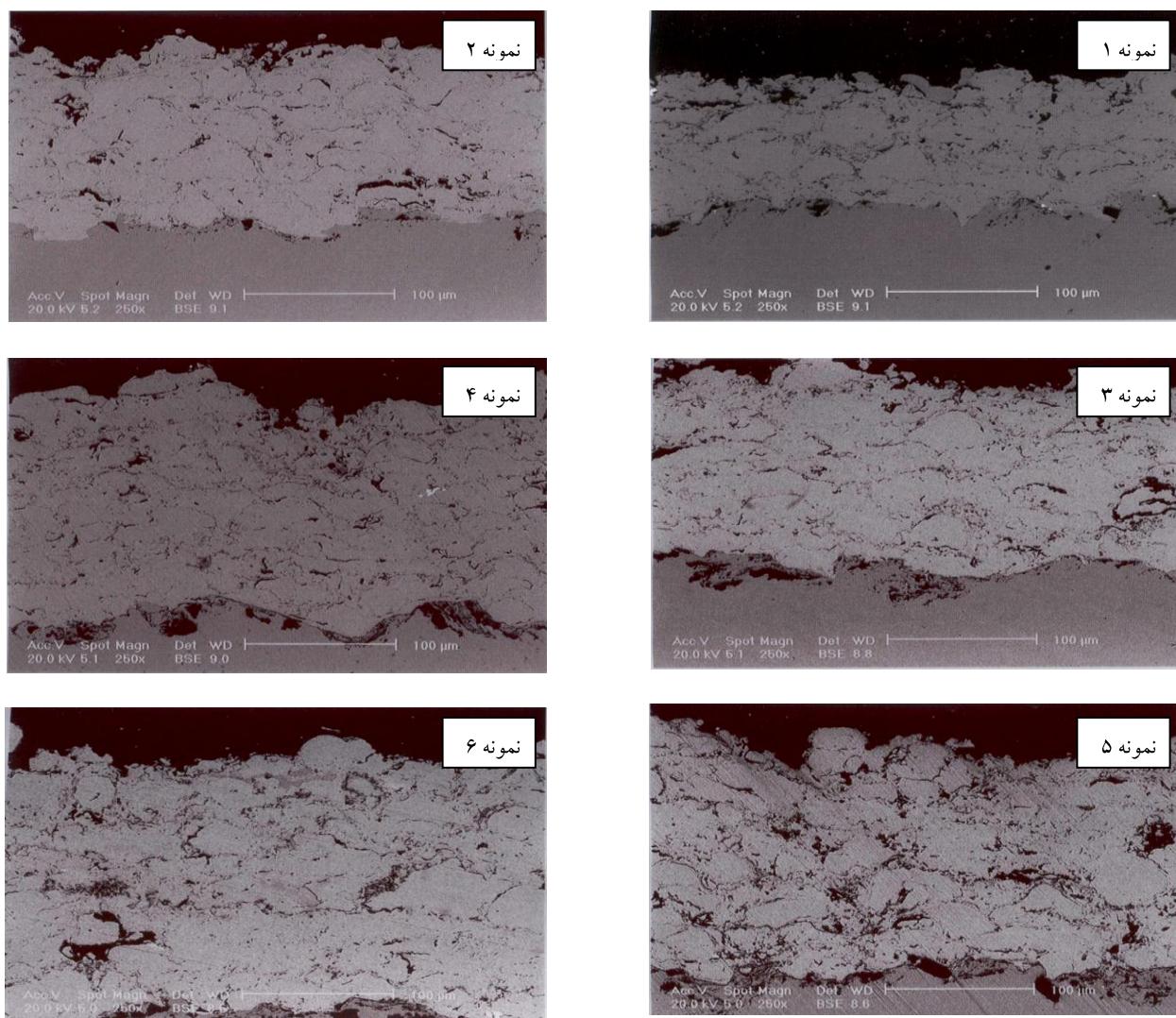
شکل ۱. شکل و اندازه ذرات پودر اولیه نیکل کروم

می‌افتد؛ لذا با افزایش نسبت، از کاهش دمای میانگین تماس ذره با سطح زیرلایه و در نتیجه کاهش کسر حجمی ذرات ذوب نشده جلوگیری می‌شود.

با کاهش نسبت سوخت به اکسیژن و بخصوص در شرایط اکسیدی، مقادیر قابل توجهی از اکسیژن آزاد در جت حضور داشته و به این دلیل، گرمای آزادشده شعله هم برای گرم کردن محصولات احتراق و همچنین اکسیژن آزاد استفاده می‌شود. این امر موجب ذوب نشدن کامل ذرات پودر و بوجود آوردن سطحی غیر یکنواخت می‌گردد.

دستیابی به پوشش های مقاوم در برابر خوردگی، نیازمند داشتن قابلیت نفوذناپذیری است که این موضوع ارتباط نزدیکی با تخلخل پوشش دارد. به نظر می‌رسد به منظور کاهش میزان تخلخل پوشش باید مقدار انرژی شعله با افزایش فشار احتراقی شعله و یا با افزایش نسبت سوخت به اکسیژن، بیشتر شود. افزایش نسبت سوخت به اکسیژن باعث افزایش انرژی کinetیکی و انرژی حرارتی ذرات پاشش در حین پرواز می‌شود. در نتیجه میزان تخلخل پوشش درجایی که با افزایش نسبت سوخت به اکسیژن، مقدار اکسیژن نیز بیشتر می‌شود، کاهش می‌یابد.

چسبندگی بین زیرلایه و پوشش ها نیز خوب بوده و حضور ترک ها یا جاهای خالی در فصل مشترک بسیار کم است. در واقع در تمامی تصاویر SEM مربوط به نمونه ها، می‌توان بالا بودن چگالی پوشش و همچنین بالا بودن کیفیت پوشش را از نظر تخلخل، جای خالی و میزان اکسیداسیون مشاهده نمود. همچنین ذرات پوشش های پاشیده شده همانند پودر اولیه مورد استفاده دارای اندازه بسیار کوچکی بوده و بزرگنمایی بالایی برای دیدن آنها لازم است. از طرف دیگر با مقایسه شکل این شش نمونه می‌توان دریافت که تغییر شرایط پاشش در کیفیت پوشش و میزان تخلخل آن تاثیر می‌گذارد. اگر شکل نمونه های (۱)، (۳) و (۵) از یک طرف و شکل نمونه های (۲)، (۴) و (۶) از طرف دیگر با هم مقایسه شوند، ملاحظه می‌شود که تغییر نرخ تغذیه پودر در هنگام پاشش در جایی که نسبت سوخت به اکسیژن ثابت است، می‌تواند به عنوان یک عامل مهم و موثر در میزان تخلخل و کیفیت



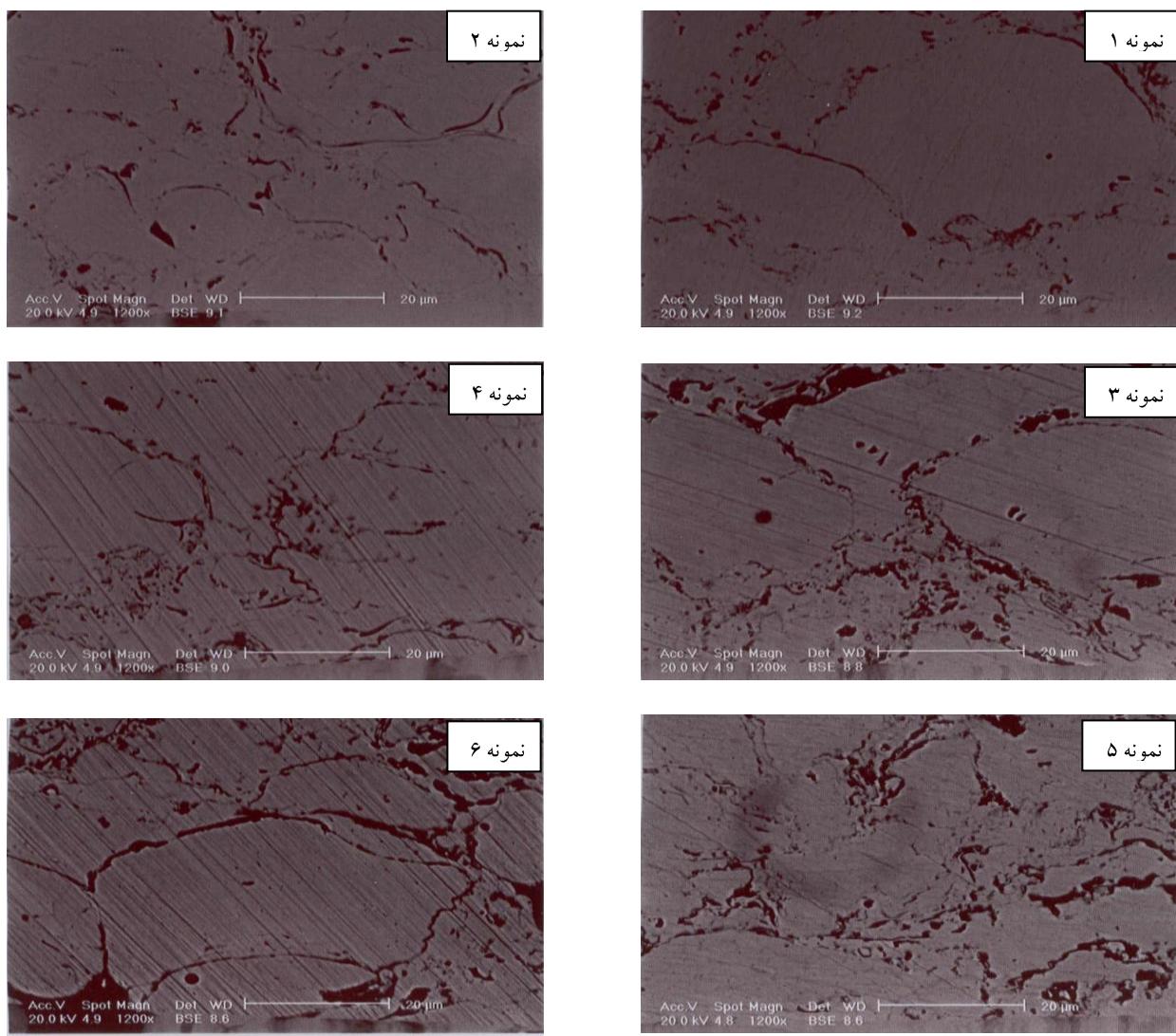
شکل ۲. تصاویر بدست آمده توسط SEM سطح مقطع شش نمونه قبل از خوردگی

در برابر زیرلایه و در نهایت ایجاد پوشش با دانسیته کمتر می‌شود. همچنین با کاهش دمای میانگین تماس ذره با سطح زیرلایه، کسر حجمی ذرات ذوب نشده افزایش می‌یابد. لذا این دو عامل در افزایش میزان تخلخل پوشش نقش مهمی دارند.

یکی دیگر از پارامترهایی که در تحقیق حاضر بررسی شده است، نسبت سوخت به اکسیژن می‌باشد. با مقایسه نمونه های (۱) با (۲)، (۳) با (۴) و (۵) با (۶) می‌توان به نقش موثر و مهم این پارامتر در کیفیت پوشش، بدون درنظر گرفتن عامل نرخ تغذیه پودر، پی برد. با مقایسه این تصاویر می‌توان نتیجه گرفت که با افزایش نسبت سوخت به اکسیژن، میزان تخلخل پوشش کاهش می‌یابد و چگالی آن بیشتر می‌شود.

پوشش، نقش ایفا کند. با دقت در شکل (۲) می‌توان دریافت که با افزایش نرخ تغذیه پودر، میزان تخلخل پوشش نیز افزایش می‌یابد. به نظر می‌رسد دلیل این باشد که در زمانی که پودر با نرخ بیشتری وارد محفظه احتراق می‌شود زمان کافی برای ذوب شدن آن به صورت کامل وجود ندارد و فقط افزایش دما باعث اکسید شدن ذره می‌شود. بنابراین ذرات به صورت ذوب نشده در آمد، لذا بین ذرات پاشیده شده، جاهای خالی و خلل و فرج بیشتری ایجاد می‌شود.

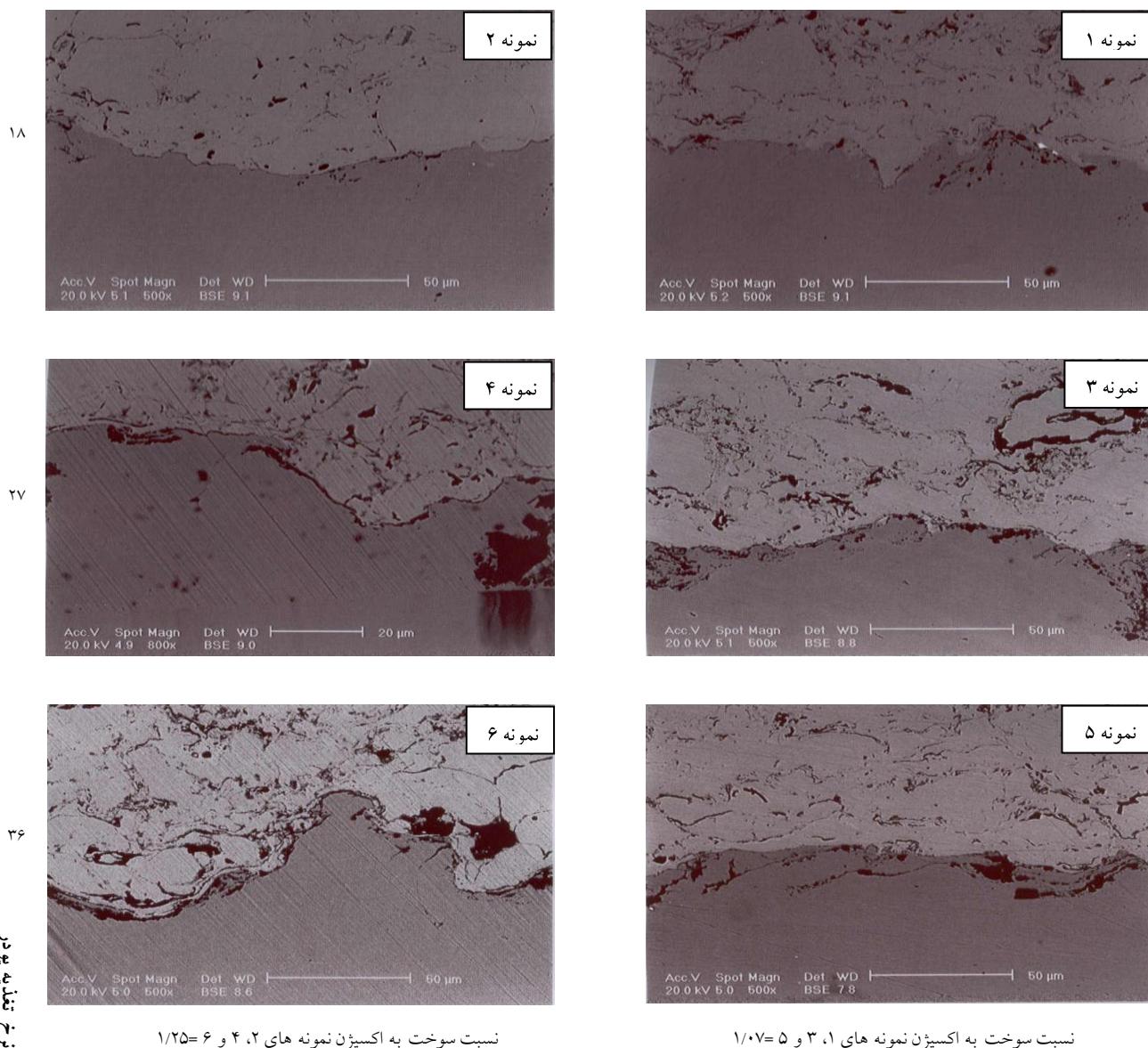
به عبارت دیگر نرخ تغذیه پودر یک متغیر مهم در تعیین کیفیت پوشش است که دو عامل انرژی کینتیکی در حین پرواز ذره و دمای ذره در لحظه تماس مناسب با این متغیر است. نرخ تغذیه پودر بیشتر، منجر به کاهش سرعت ذره



شکل ۳. تصاویر بدست آمده توسط SEM سطح مقطع شش نمونه قبل از خوردگی با بزرگنمایی بالاتر

منجر به پدیده بیشتر گرم شدن گردیده و شرایط را جهت اکسیداسیون ذرات و پایین آوردن کیفیت پوشش مهیا سازد. به طور کلی با مقایسه شش نمونه شکل (۲) که سطح مقطع نمونه های پوشش داده شده را نشان می دهد می توان دریافت که در شرایط پاشش نرخ تغذیه پودر بیشتر و نسبت سوخت به اکسیژن کمتر، پوشش موردنظر دارای جاهای خالی کوچکی در بین ذرات پهن شده است. این جاهای خالی به عنوان خلل و فرج در پوشش ظاهر می شوند. به نظر می رسد که این جاهای خالی در شرایطی که نرخ تغذیه پودر کمتر شده و نسبت سوخت به اکسیژن بیشتر می شود بسیار کوچکتر از قبل می شوند. این پدیده با پرشدن جاهای خالی توسط ذراتی که

با افزایش این نسبت، پوشش ها به داشتن سطحی هموار متمایل می شوند و ذراتی که به حالت جزیی ذوب شده اند، به واسطه افزایش دمای سیستم کاهش می یابند. هنگامی که نسبت سوخت به اکسیژن، بالاتر از شرایط استوکیومتری باشد، درجه حرارت شعله به بالاترین مقدار خود رسیده و برای یک نسبت سوخت به اکسیژن ثابت که در آن مقدار سوخت زیاد است، یعنی مقدار زیادی از سوخت در جت وجود دارد، حفاظت ذرات در برابر اکسیداسیون حاصل می شود. این شرایط تضمین کننده توزیع یکنواخت بیشتر ذرات بوده و در نتیجه منجر به ایجاد تخلخل و ذرات ذوب نشده کمتر می گردد. با اینکه کاهش نسبت سوخت به اکسیژن باعث بهتر ذوب شدن پودر مصرفی می شود، اما از طرف دیگر می تواند



شکل ۴. تصاویر بدست آمده توسط SEM از فصل مشترک شش نمونه

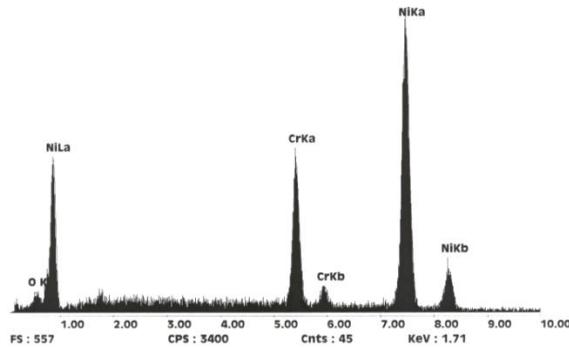
اکسیداسیون با بیشترین نسبت سوخت به اکسیژن در تصاویر ملاحظه می شود و علت آن افزایش میزان ذوب پودر پاشش با افزایش این نسبت است.

در نسبت سوخت به اکسیژن بالاتر، قابلیت تغییر فرم پلاستیکی ذرات پاشیده شده در هنگام برخورد با زیرلایه بیشتر می شود. بنابراین بخشی از ذرات ذوب و نرم شده در حین پرواز بزرگتر می شوند. بنابراین به دلیل افزایش ذراتی که به خوبی پهن شده اند رخ می دهد.

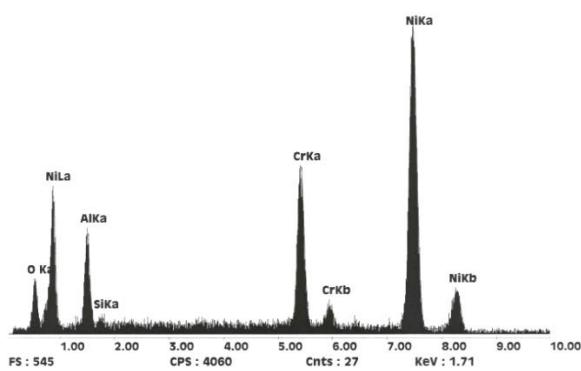
همچنین شکل (۴) مربوط به فصل مشترک بین زیرلایه و

به خوبی پهن شده اند رخ می دهد.

شکل (۳) تصاویر بدست آمده توسط SEM را برای شش نمونه در بزرگنمایی بالاتر نشان می دهد. شکل مذکور، نحوه پهن شدن ذرات پودر در هنگام نشستن بر روی زیرلایه و تأثیر پارامترهای نرخ تغذیه پودر و نسبت سوخت به اکسیژن بر روی آنها را به خوبی مشخص می کند. همانطور که قبل اشاره شد و هم اکنون در شکل (۳) مشخص است با افزایش نرخ تغذیه پودر و کاهش نسبت سوخت به اکسیژن، فاصله بین ذرات پهن شده در پوشش بیشتر شده و نحوه قرار گرفتن آنها به صورت لایه ای می شود. همچنین بیشترین میزان



شکل(۵-الف)



شکل(۵-ب)

شکل ۵: تصاویر بدست آمده از آنالیز EDX نمونه های پوشش داده

نظر می رسد به علت وجود Cr_2O_3 در اطراف آنها باشد.

پوشش پاشیده شده بعد از خوردگی توسط SEM

سطح نمونه های پوشش داده شده پس از انجام آزمایش پالریزاسیون نیز، توسط SEM مورد ارزیابی قرار گرفتند که تصاویر حاصل از آن در شکل (۶) آورده شده است. با مشاهده شکل شش نمونه و مقایسه آنها، می توان دریافت که با افزایش نرخ تغذیه پودر و همچنین کاهش نسبت سوخت به اکسیژن میزان محصولات خوردگی بوجود آمده بر روی پوشش تشکیل شده بیشتر می شود. شکل نمونه پنجم نشان می دهد محصولات خوردگی نمونه شماره ۵ با شرایط پاشش نرخ تغذیه ۳۶ گرم بر دقیقه و نسبت سوخت به اکسیژن ۱/۰۷، به صورت موضعی و بیشتر بین ذرات پاشیده

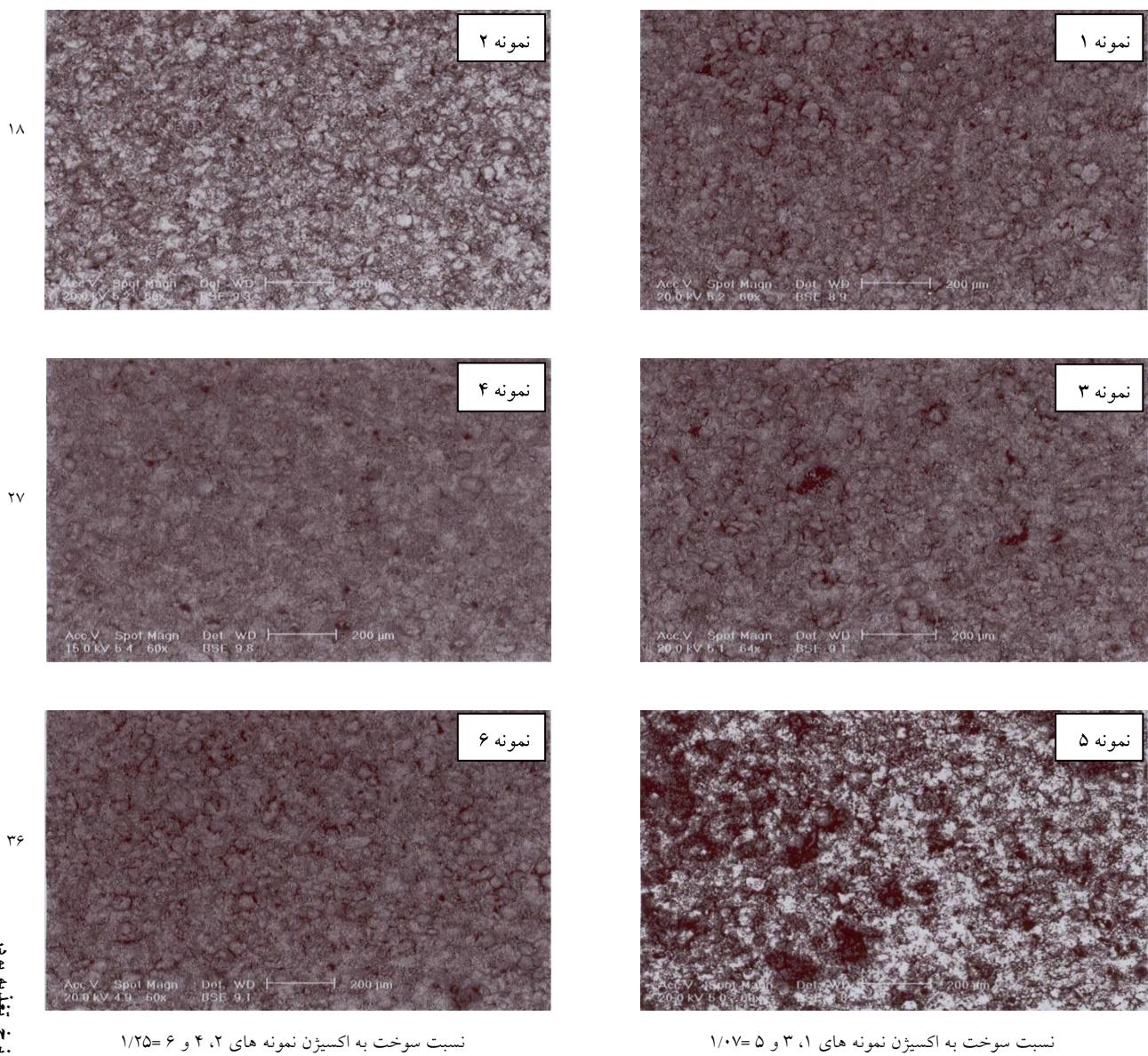
پوشش های بدست آمده در شرایط پاشش متفاوت می باشد که توسط SEM گرفته شده است. با دقت در شکل (۴) مشاهده می شود که در نزدیکی فصل مشترک پوشش زیرلایه نیز همان شرایط تکرار می شود. اما نکته قابل توجه در این شکل ها آن است که در تمامی پوشش ها، تعداد جاهای خالی و تخلخل ها در نزدیکی فصل مشترک کمتر از سطح پوشش است. این پدیده بدین علت است که ذرات پاشیده شده در لایه های داخلی تر پوشش، چندین بار بیشتر از لایه های بالایی در معرض برخورد ذرات پودری قرار می گیرند که با سرعت بسیار زیاد به سطح برخورد می کنند. بنابراین در قسمت های داخلی تر پوشش و نزدیک فصل مشترک، پوشش زیرلایه، ساختاری یکنواخت تر و چگالی تر است.

پوشش پاشیده شده قبل از خوردگی با آنالیز EDX

شکل (۵) تصاویر مربوط به آنالیز EDX نمونه های پوشش داده شده است که قبل از آزمایش خوردگی مورد بررسی قرار گرفته اند. بدلیل شباهت شکل ها در تمامی نمونه ها به اختصار تصاویر مربوط به یکی از آنها آورده شده است.

در شکل (۵) ملاحظه می شود که سه عنصر O_2 و Cr, Ni در ترکیبات شیمیایی پوشش ها وجود دارد و این می تواند دلیلی بر ثابت بودن ترکیب شیمیایی پودر مورد استفاده به روش پاشش حرارتی HVOF پس از تشکیل پوشش بر روی زیرلایه باشد. وجود عنصر اکسیژن نیز بدلیل اکسید شدن ذرات پودر در حین پرواز و رسیدن به سطح زیرلایه است که به طور کامل در قسمت های قبل توضیح داده شد. با توجه به پودر مصرفی که NiCr حاوی ۲۰٪ وزنی کروم بوده است، تصاویر فوق می تواند از لحاظ نیمه کمی تاییدی بر این مطلب باشد. حضور عناصر Al و Si و افزایش شدت پیک اکسیژن در شکل (۵-ب) که مربوط به آنالیز قسمت های مربوط به تخلخل پوشش ها است، به علت وجود Al_2O_3 و SiO_2 به عنوان مواد پولیش در حین آماده سازی نمونه ها و گیرکردن درجهای خالی است.

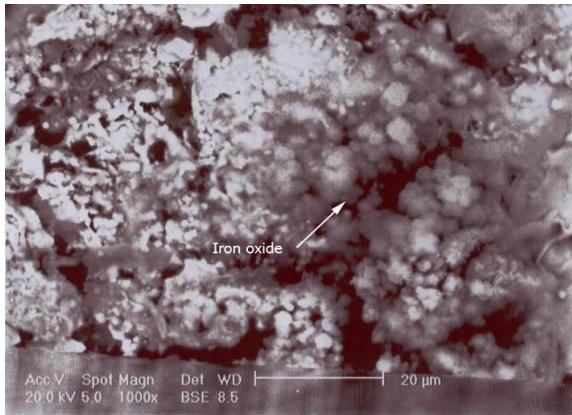
از طرف دیگر ملاحظه می شود که پیک های مربوط به عنصر کروم در آنالیز اطراف تخلخل ها شدت بیشتری دارند که به



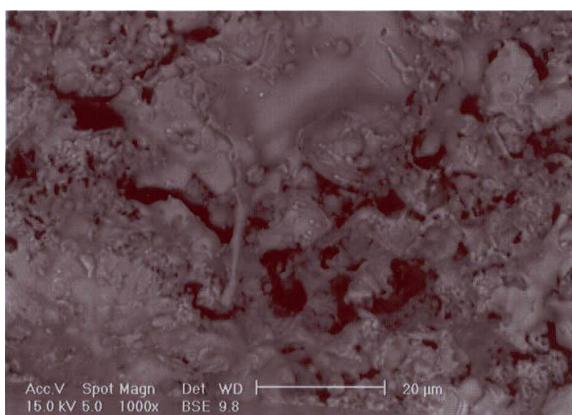
شکل ۶: تصاویر بدست آمده از SEM شش نمونه بعد از خوردگی

شده اند که ممکن است سطوح مسطح از محصولات خوردگی نازکتری نسبت به سطوح شیاری تشکیل شده باشند. نمونه شماره ۵ دارای تعداد زیادی از جاهای خالی است که بعضی از آنها به هم متصل می‌شوند در حالی که تخلخل های موجود در نمونه شماره ۲ به سختی قابل رویت هستند. در قسمت های داخلی تر جاهای خالی، pH محلول خورنده کمتر شده و شرایط بهتری را برای واکنش آندی مهیا می‌سازد و اطراف ذرات پوشش، در معرض واکنش خوردگی قرار می‌گیرند [۲۴].

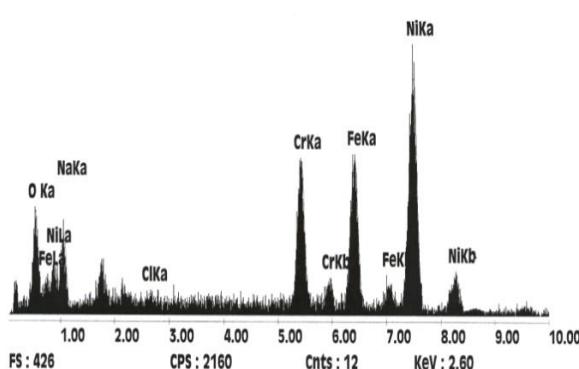
شده به طور قابل ملاحظه ای و به صورت متعدد بر روی سطح نمونه قرار دارند. اما هرچه نسبت سوخت به اکسیژن بیشتر و نرخ تغذیه پودر کاهش می‌یابد، محصولات خوردگی به صورت یکنواخت و با اندازه های کوچکتر در کل سطح پوشش توزیع می‌شوند. این مورد را به وضوح در شکل (۶) که مربوط به نمونه شماره ۲ با نسبت سوخت به اکسیژن ۱/۲۵ و نرخ تغذیه پودر ۱۸ گرم بر دقیقه است، می‌توان مشاهده کرد. مقایسه تصاویر همچنین نشان می‌دهد که بعضی از سطوح با محصولات خوردگی به صورت رگه‌ای و بعضی دیگر از آنها با محصولات خوردگی مسطح و پهن پوشیده



شکل ۷. تصویر بدست آمده توسط SEM نمونه شماره ۵ با بزرگنمایی بالاتر بعد از خوردگی



شکل ۸. تصویر بدست آمده توسط SEM نمونه شماره ۲ با بزرگنمایی بالاتر بعد از خوردگی



شکل ۹. تصویر بدست آمده با آنالیز EDX نمونه های پوشش داده شده پس از خوردگی

شکل (۷)، سطح نمونه پوشش داده شده را پس از خوردگی با شرایط پاشش نسبت سوت به اکسیژن ۱/۰۷ و نرخ تغذیه پودر ۳۶ گرم بر دقیقه (نمونه ۵) با بزرگنمایی بالاتر که با SEM گرفته شده است، نشان می دهد.

حضور اکسید آهن در سطح میانی پوشش زیرلایه، حضور سوراخ ها و جاهای خالی را در بین لایه ها که منجر به نفوذ الکترولیت به داخل پوشش و ایجاد خوردگی شده، تأیید می کند. همچنین پیل های گالوانیکی بین فازهای سخت پوشش پایه نیکلی که نجیب تر هستند و فاز زمینه تشکیل می شود. مناطقی که دارای مورفولوژی متفاوتی هستند، بینگر این فرآیند اتحلال می باشند [۲۴].

شکل (۸)، ریزساختار سطح پوشش را با شرایط پاشش نسبت سوت به اکسیژن ۱/۲۵ و نرخ تغذیه پودر ۱۸ گرم بر دقیقه، پس از خوردگی نشان می دهد.

می توان مشاهده کرد که نوع اصلی حمله خوردگی، خوردگی یکنواخت فاز زمینه است. در این حالت، خوردگی با حضور فازهای سخت (مناطق اکسیدی) شتاب می گیرد زیرا فصل مشترک بین این فازها و فاز زمینه، محل مناسبی برای خوردگی گالوانیکی و شیاری است. تصاویر SEM، تأیید کننده همزمان هر دو نوع خوردگی است.

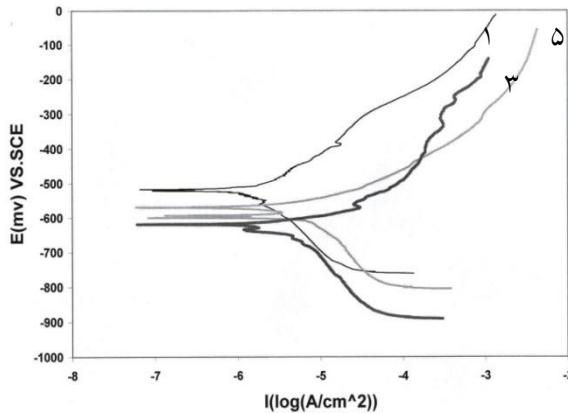
پوشش پاشیده شده پس از خوردگی با آنالیز EDX شکل (۹) تصویر آنالیز EDX نمونه های پوشش داده شده که بعد از آزمایش خوردگی مورد بررسی قرار گرفته اند نشان می دهد.

بدلیل شباهت شکل های بدست آمده در تمامی نمونه ها، به اختصار تصویر مربوط به یکی از آنها آورده شده است.

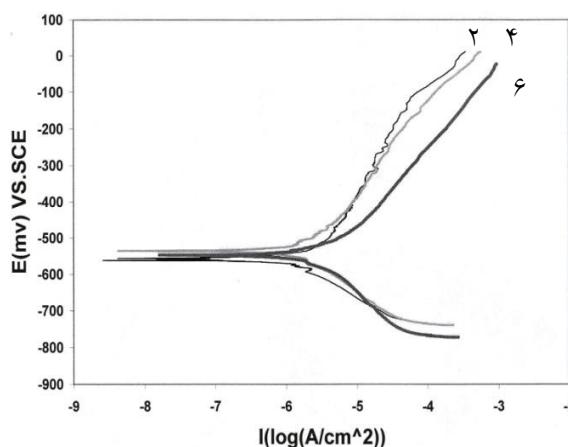
با دقت در شکل مذکور می توان دریافت که میزان اکسیژن محصولات خوردگی در مقایسه با قبل بطور قابل ملاحظه ای افزایش داشته است. همچنین میزان عناصر تشکیل دهنده دیگر نظیر کروم و نیکل تغییر کرده است. عناصر کروم و آهن افزایش یافته در حالی که عنصر نیکل کاهش یافته است. کاهش نیکل بدلیل حل شدن آن در حین آزمایشات خوردگی است. همچنین اکسیدها که بیشتر ترکیبی از آهن و کروم هستند تشکیل شده و منجر به افزایش میزان کروم و آهن می شوند.

خوردگی به میزان تقریباً دو برابر می شود. با افزایش این چگالی جریان، پتانسیل خوردگی نیز تا حدودی کاهش یافته و مقاومت خوردگی سیستم پوشش - زیرلایه کمتر می شود. این رفتار متناسب با افزایش میزان تخلخل پوشش است که تاثیر محربی بر مقاومت خوردگی دارد.

چگالی جریان خوردگی به نرخ تغذیه پودر، نسبت سوخت به اکسیژن و همچنین اثر توام بین نسبت سوخت به اکسیژن



شکل ۱۰: منحنی های پلاریزاسیون نمونه های شماره ۱، ۳ و ۵



شکل ۱۱: منحنی های پلاریزاسیون نمونه های شماره ۲، ۴ و ۶

وجود پیک های مربوط به عناصر سدیم و کلر نیز به دلیل نفوذ محلول نمک طعام بعنوان الکتروولیت، از طریق جاهای خالی پوشش به داخل پوشش آن و رسیدن به فصل مشترک پوشش - زیرلایه است.

بررسی نتایج بدست آمده از آزمایشات پلاریزاسیون

قبل از آنکه نمونه ها توسط پودر پایه نیکلی و با روش HVOF پوشش داده شوند، تحت آزمایش پلاریزاسیون پتانسیو استاتیک قرار گرفته و پس از آن در محلول ۳/۵ درصد نمک طعام، تحت آزمایش پلاریزاسیون قرار گرفتند.

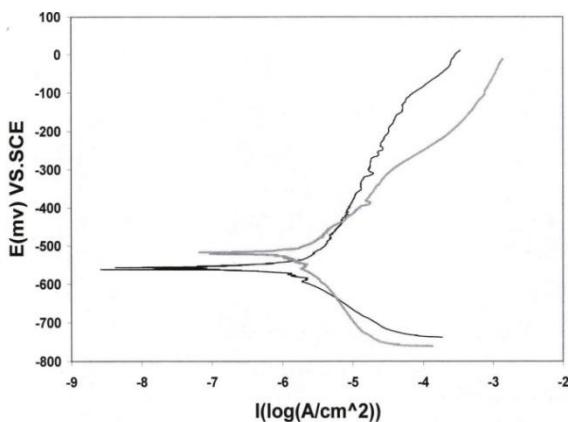
میزان E_{corr} و i_{corr} نمونه های پوشش داده شده و نمونه بدون پوشش در جدول (۴) آمده است. با مقایسه منحنی های بدست آمده و همچنین مقادیر E_{corr} و i_{corr} موجود در جدول (۴) می توان داشتیم تمام نمونه های پوشش داده شده رفتار خوردگی بسیار بهتری نسبت به نمونه بدون پوشش از خود نشان داده اند. شب شاخه کاتدی منحنی های پلاریزاسیون نیز در تمام آنها، نسبت به شب شاخه کاتدی منحنی نمونه بدون پوشش کمتر شده است. مورد دیگری که می توان به آن اشاره کرد آن است که پوشش های تشکیل شده در حین آزمایشات خوردگی به شکل پسیو در نیامده اند.

شکل های (۱۰) و (۱۱) منحنی های پلاریزاسیون نمونه های شماره ۱، ۳ و ۵ با هم و ۲، ۴ و ۶ را در جایی که نرخ تغذیه پودر در شرایط پاشش تغییر کرده و نسبت سوخت به اکسیژن ثابت است، نشان می دهد.

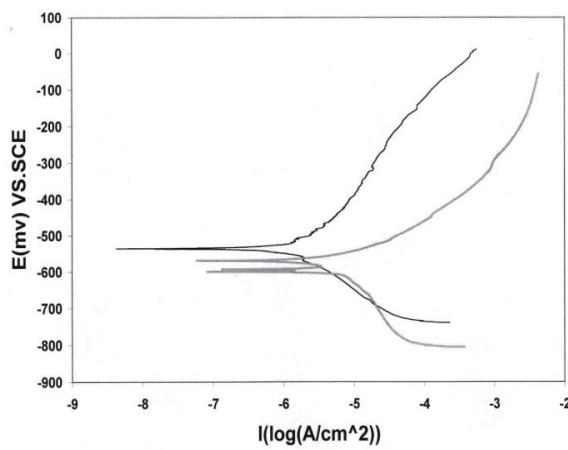
همانطور که از شکل های (۱۰) و (۱۱) معلوم است، افزایش نرخ تغذیه پودر از ۱۸ تا ۳۶ گرم بر دقیقه در نسبت سوخت به اکسیژن ثابت ۱/۰۷ و ۱/۲۵، باعث افزایش چگالی جریان

جدول ۴: مقادیر E_{corr} و i_{corr} بدست آمده از آزمایش پلاریزاسیون نمونه ها

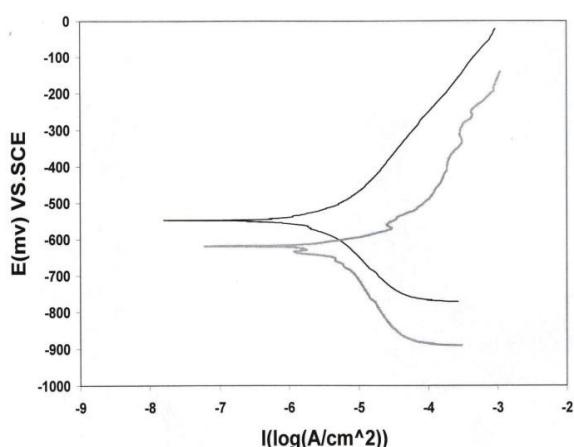
شماره نمونه	i_{corr} ($\frac{\mu A}{cm^2}$)	E_{corr} (mV)
۱۸	۲/۸	-۶۷۸
۶	۴/۸	-۶۰۳
۵	۱/۹	-۶۲۱
۴	۴/۲	-۵۳۸
۳	۱/۴	-۵۷۸
۲	۲/۲	-۵۵۸
۱	۷/۲	-۵۲۰



شکل ۱۲: منحنی‌های پلاریزاسیون نمونه‌های شماره ۱ و ۲



شکل ۱۳: منحنی‌های پلاریزاسیون نمونه‌های شماره ۳ و ۴



شکل ۱۴: منحنی‌های پلاریزاسیون نمونه‌های شماره ۵ و ۶

و همچنین اثر توام بین نسبت سوخت به اکسیژن و نرخ تغذیه پودر وابسته است. اما در مورد پتانسیل خوردگی بیشترین تأثیر مربوط به نسبت سوخت به اکسیژن است. با تحلیل شکل‌های (۱۰) و (۱۱) می‌توان دریافت که نرخ تغذیه پودر تأثیر مشخصی بر مقدار E_{corr} دارد. در نسبت سوخت به اکسیژن ثابت، با بیشتر شدن نرخ تغذیه پودر، چگالی جریان خوردگی به طور قابل ملاحظه و با شتاب زیاد افزایش می‌یابد. همچنین مشاهده می‌شود که با افزایش نرخ تغذیه پودر در زمانی که نسبت سوخت به اکسیژن ثابت است، E_{corr} منفی تر می‌شود، لذا مقاومت خوردگی پوشش کاهش می‌یابد. اگرچه وقتی نرخ تغذیه پودر مقدار ۳۶ گرم بر دقیقه است تأثیر بر روی E_{corr} فقط با تغییر نسبت سوخت به اکسیژن مشهود است. بنابراین به منظور حفظ مقاومت خوردگی بالا در نرخ تغذیه پودر بالاتر، افزایش دما ضروری است [۲۱].

شکل‌های (۱۲)، (۱۳) و (۱۴)، منحنی‌های پلاریزاسیون نمونه‌های ۱ و ۲، ۳ و ۴، ۵ و ۶ را در جایی که نسبت سوخت به اکسیژن در شرایط پاشش تغییر کرده و نرخ تغذیه پودر ثابت است، نشان می‌دهد.

نتایج بدست آمده از شکل‌های (۱۲)، (۱۳) و (۱۴) بیان کننده این واقعیت است که با افزایش نسبت سوخت به اکسیژن پوشش‌ها به داشتن سطحی هموار متمایل می‌شوند و ذراتی که به حالت جزیی ذوب شده‌اند، به واسطه افزایش دمای سیستم، کاهش می‌یابند. به عبارت دیگر، این نسبت درجه حرارت مشعل و غلظت اکسیژن اضافی را کنترل می‌کند. زمانی که این نسبت افزایش می‌یابد، درجه حرارت شعله نیز بیشتر شده و در این حالت، در شرایطی که مقدار سوخت در جت زیاد باشد حفاظت ذرات در برابر اکسیداسیون حاصل می‌شود. این شرایط ضامن توزیع یکنواخت بیشتر ذرات و درنتیجه تخلخل کمتر پوشش و نیز افزایش مقاومت خوردگی آن می‌شود.

آنالیز شرایط پژوهش حاضر و بررسی اطلاعات آزمایشگاهی بدست آمده در مورد نسبت سوخت به اکسیژن و نرخ تغذیه پودر، می‌تواند شرایط بهینه را که منجر به بهبود خواص پوشش HVOF با پودر NiCr شود، تعیین نماید.

منابع

- J. G. La Barbera-Sosa, Y. Y. Santana, C. Villalobos-Gutiérrez, S. Cabello-Sequera, M. H. Staia and E. S. Puchi-Cabrera, *Effect of spray distance on the corrosion-fatigue behavior of a medium-carbon steel coated with a Colmonoy 88 alloy deposited by HVOF thermal spray*, Surface & Coatings Technology 205 (2010) 1137-1144.
- D. W. Parker, *HVOF-spray technology poised for growth*, Advance Material and Processes, 4(1991) 68-74.
- G. Davis, M. Breitsameter, Design and development of a powder mixing device, Weld.Res.A broad 43 (1)(1997)5.
- R. Thorpe, H. Kopech and N. Gagne, *HVOF thermal spray technology*, Advanced Materials and Processes, 157 (2000) 27-29.
- E. S. Pushi-Cabrera, M. H. Staia, M. J. Ortiz-Mancilla, J. G. La Barbera-Sosa, E.A. Ochoa Pérez, C. Villalobos-Gutiérrez, S. Bellayer, M. Traisnel, D. Chicot and J. Lesage, *Fatigue behavior of a SAE 1045 steel coated with Colmonoy 88 alloy deposited by HVOF thermal spray*, Surface & Coatings Technology 205(2010) 1119–1126.
- B. Wielage, A. Wank, H. Pokhmurska, T. Grund, C. Rupprecht, G. Reisel and E. Friesen, *Development and trends in HVOF spraying technology*, Surface & Coatings Technology 201(2006) 2032–2037.
- L. zhao and E. Lugscheider, *Influence of the spraying processes on the properties of 316L stainless steel coatings*, Surface & Coatings Technology 162(2002) 6-10.
- P. Sitonen, T. Konos and P. O. Kettunen, *Corrosion properties of stainless steel coatings made by different method of thermal spraying*, proceedings of NTSC, Boston, USA, (1994) 105-110.
- M. R. Dorfman and J. Adebarro, *Development and application of corrosion resistant thermal spray coatings*, Proceedings of ITSC, Kobe, Japan, (1995) 567-572.
- S. Tobe, *A Review on protection from Corrosion, oxidation and hot corrosin by thermal spray coatings*, Proceedings of ITSC, Nice, France,(1998) 3-11.
- T. Suzuki, K. Ishikawa and Y. Kitamura, *Corrosion characteristics of thermal sprayed stainless steel alloy coating in choloride solutions*, Proceedings of ITSC, Kobe, Japan,(1995) 1033-1038.

نتیجه گیری

- آنالیز خواص پوشش ها نشان داد که با افزایش نسبت سوخت به اکسیژن مقاومت به خوردگی بهبود می یابد.
- آنالیز خواص پوشش ها نشان داد که کاهش نرخ تعذیه پودر منجر به کاهش میزان تخلخل و افزایش مقاومت به خوردگی می شود.
- از بین فعالیت های آزمایش شده، نسبت سوخت به اکسیژن ۱/۲۵ و نرخ تعذیه پودر ۱۸ گرم بر دقیقه بهترین خواص پوشش ها را ایجاد می کند.
- عیوب پوشش از قبیل تخلخل، میکروترک ها، جاهای خالی بین لایه ها و ذرات ذوب نشده در مقاومت خوردگی پوشش تاثیرگذار است بگونه ای که با افزایش این عیوب مقاومت خوردگی پوشش کاهش می یابد.
- تنظیم پارامترهای پاشش حرارتی به منظور کاهش نواقص و معایب الکتروشیمیایی می تواند مقاومت خوردگی پوشش را بهبود بخشد.

- B. Arsenaultm, P. Gu, P. J. Legoux, B. Harvey and J. Fournier, *The development resistant coating by HVOF spraying*, NTSC, Cincinnati, USA(1996)193-201.
- L. Zhao and E. Lugscheider, *Influence of the spaying processes on the properties of 316L stainless steel coatings*, Surface & coatings Technology 162(2002)6-10.
- A. Lekatou, D. Zois and D. Grimanellis, *Corrosion properties of HVOF cermet coatings with bond coats in anaqueous chloride environment*, Thin Solid Films 516(2008) 5700–5705.
- C. H. Lee and K. O. Min, *Effects of heat treatment on the micro structure and properties of HVOF sprayed Ni-Cr-W-Mo-B alloy coatings*, Surface & Coatings Technology ,132 (2000) 49-57.
- J. M. Guilmelany, J. Fernandez, J. Delgado, A. V. Benedetti and F. Climent, *Effects of thickness coating on the electrochemical behaviour of thermal spray NiCr coatings*, Surface & Coatings Technology, 153(2002), 107-113.

17. L. Gil and M. H. Staia, *Microstructure and properties of HVOF thermal sprayed NiWC_xCrBSi coatings*, Surface & Coatings Technology, 120(1999) 423-429.
18. D. Harvey, O. Lunder, R. Henriksen, in: C. C. Berndt (Ed.), *Proceedings of the 1st International Thermal Spray Conference*, ASM International, (2000) 991-998.
۱۹. م. طاهری، ک. زنگنه مدار و ض. والفسی، بررسی تأثیر پارامترهای فرآیند HVOF بر ریز ساختار و استحکام چسبندگی پوشش‌های پاششی NiCrAlY پایان نامه کارشناسی ارشد، دانشگاه صنعتی مالک اشتر، ۱۳۸۷.
۲۰. س. شریف حسن، ض. والفسی، ح. حسینی و ک. جعفرزاده، اثر فاصله پاشش و نرخ تغذیه پودر در فرآیند HVOF بر رفتار خوردگی داغ پوشش‌های NiCrAlY فصلنامه علمی پژوهشی مهندسی مواد مجلسی، سال چهارم، شماره سوم، ۱۳۸۹.
21. L. Gil and M. H. Staia, *Influence of HVOF parameters on the corrosion resistance of NiWC_xCrBSi coatings*, Thin Solid Film, (2002) 420-421, 446-454.
22. A. J. Sturgeon, *High velocity oxy-fuel spraying promises better coatings*, Metals & Material, (1992) 547-548.
23. M. W. Zhao and S. J. Harris, *Microstructure formation & corrosion behavior in HVOF sprayed Inconel 625 coatings*, Material & Engineering, 344(2003) 45-56.
24. W. M. Zhao, , Y. Wang and L. Xi. Dong, *Corrosion mechanism of NiCrBSi coatings deposited by HVOF*, Surface and Coating Technology, 190(2005) 293-298.