

بررسی اثر پارامترهای فرآیند HVOF بر رفتار خوردگی داغ پوشش‌های NiCrAlY

سمیه شریف‌حسن، ضیاء والفی، کوروش جعفرزاده و سید حجت‌اله حسینی

مجتمع دانشگاهی مواد، دانشگاه صنعتی مالک‌اشتر، تهران

(دریافت مقاله : ۸۹/۵/۲۳ - پذیرش مقاله : ۸۹/۱۱/۱۰)

چکیده

در این تحقیق رفتار خوردگی داغ پوشش‌های NiCrAlY اعمال شده بر روی نمونه‌های فولادی توسط روش پاشش حرارتی سوخت اکسیژن سرعت بالا (HVOF) تحت پارامترهای مختلف پاشش مانند سرعت سیلان پروپان، فاصله پاشش و نرخ تغذیه پودر مورد بررسی قرار گرفت. بدین منظور برای بررسی تأثیر پارامترهای مذکور بر رفتار خوردگی داغ این پوشش‌ها، نمونه‌ها تحت آزمون خوردگی داغ به روش کوره‌ای با اتمسفر هوا و مخلوط نمک $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-}60\%\text{V}_2\text{O}_5$ در زمان‌های مختلف سی دقیقه تا ۲۲ ساعت در دمای ۹۰۰ درجه سانتیگراد قرار گرفتند. مشخصه‌های ساختاری و فازی پوشش‌ها بعد از آزمون خوردگی با استفاده از میکروسکوپ نوری، میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM/EDS) و پراش سنجی پرتو ایکس (XRD) مورد ارزیابی قرار گرفت. مطالعات نشان می‌دهد که تغییر پارامترهای مذکور تأثیر قابل ملاحظه‌ای بر خواص پوشش‌های NiCrAlY به ویژه مقدار اکسید موجود در پوشش و در نتیجه مقاومت به خوردگی این پوشش‌ها دارند. بهترین مقاومت به خوردگی مربوط به نمونه پوشش داده شده با سرعت سیلان پروپان ۶۰ لیتر بر دقیقه، سرعت سیلان اکسیژن ۳۰۰ لیتر بر دقیقه، فاصله پاشش ۲۰ سانتیمتر و نرخ تغذیه پودر ۳۲ گرم بر دقیقه است.

واژه های کلیدی: خوردگی داغ، پوشش NiCrAlY، HVOF

A study in the influence of HVOF parameters on the hot-corrosion behaviour of NiCrAlY coatings

S. Sharifhasan, Z. Valfi, K. Jafarzadeh and S. H. Hosseini

Faculty of Materials Engineering, Malek-e-Ashtar University of Technology, Tehran, Iran

Abstract

In this investigation, NiCrAlY coatings were deposited on steel substrate using the HVOF process. Different spray parameters were applied such as Propane flow rate, spray distance and powder feed rate. The hot corrosion behavior of resulted samples was studied in salt mixture $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-}60\%\text{V}_2\text{O}_5$ at 900°C for 30 min to 22 h in an ambient atmosphere. After hot corrosion tests the microstructure and phase composition of these coatings were analysed using Optical microscope, Scanning electron microscopy/Energy dispersive spectroscopic analysis (SEM/ EDS), and X-ray Diffraction (XRD) techniques. The analysis of the results indicates that the parameters variation have a significant effect on the properties of NiCrAlY coatings, especially on the oxide phase content present in the coating, and therefore on the hot corrosion resistance of this coating. It was observed that coating prepared by 60 lit/min Propane flow rate, 300 lit/min Oxygen flow rate, 20 cm spray distance and 32 gr/min powder feed rate has the best corrosion resistance, because of the smaller oxide contents inside the coating.

Keywords: Hot Corrosion, NiCrAlY Coating, HVOF.

E-mail of corresponding author: ssharifhasan@gmail.com

مقدمه

سوپرآلیاژهایی که در دمای بالا و محیط خورنده در توربین‌ها مورد استفاده قرار می‌گیرند معمولاً با اکسیداسیون دمای بالا و خوردگی داغ مواجه می‌شوند [۱]. خوردگی داغ یکی از مهمترین انواع خوردگی در توربین گازی است. گوگرد موجود در سوخت با کلرید سدیم موجود در هوای تزریق شده برای احتراق واکنش کرده و به شکل سولفات سدیم ترکیب می‌شوند که روی قسمت‌های داغ توربین نظیر نازل‌های راهنما و تیغه‌های روتور، رسوب کرده و در نتیجه اکسیداسیون را شدت می‌دهد [۲].

یکی از روش‌ها برای حفاظت این قطعات اعمال پوشش است [۳، ۴]. اغلب پوشش‌های دمای بالا در برهم‌کنش با محیط تشکیل یک لایه اکسید محافظ آلومینیم ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) می‌دهند که نقش آن مجزا کردن پوشش از محیط خورنده و در نتیجه محدود کردن تخریب‌های ناشی از خوردگی در دمای بالا است [۵].

امروزه پوشش‌های دمای بالای متنوعی شامل پوشش‌های نفوذی^۱، پوشش‌های روکشی^۲ و پوشش‌های سد حرارتی^۳ استفاده می‌شوند [۶-۳]. پوشش‌های روکشی خانواده‌ای از آلیاژهای مقاوم در برابر خوردگی داغ هستند که برای حفاظت سطح در دمای بالا طراحی و اغلب تحت عنوان پوشش‌های M-Cr-Al-Y مشهور هستند، که در آن‌ها M فلز پایه از جنس نیکل، کبالت یا ترکیبی از این دو است که به همراه کرم، آلومینیم و ایتیم مورد استفاده قرار می‌گیرد [۷-۱۰]. معمولاً پوشش‌های MCrAlY توسط فرآیندهای پوشش حرارتی اعمال می‌شوند که در میان آن‌ها روش فرآیند پوشش حرارتی سوخت اکسیژن سرعت بالا^۴ بطور موفقیت‌آمیزی برای پوشش پوشش‌های MCrAlY مورد استفاده قرار می‌گیرد. سرعت بالای برخورد ذرات در فرآیند HVOF امکان پوشش ذرات در حالت پلاستیک را فراهم می‌کند و منجر به پوشش‌هایی عاری از تخلخل و متراکم می‌شود [۱۱]. در پوشش پودرهای

MCrAlY توسط فرآیند HVOF مشکل اساسی و قابل بررسی تشکیل اکسید در پوشش‌ها است که در اثر واکنش شیمیایی با اکسیژن ناشی از محصولات احتراق یا هوای ورودی تشکیل می‌شوند [۱۱].

در تحقیق صورت گرفته توسط تنگ [۱۱] و همکارانش مشخص شده است که ترکیب شیمیایی و ریزساختار پوسته اکسیدی می‌تواند به طور قابل ملاحظه‌ای توسط مقدار اکسیژن پوشش MCrAlY تأثیر پذیرد. همچنین شرایط پاشش HVOF بر روی مقدار اکسیژن موجود در پوشش، تأثیرگذار است. اکسیژن با ذرات در حال پرواز و ذرات برخوردی واکنش می‌دهد. در نتیجه اکسیدهای فلزی در مرزهای اسپلت و سطح پوشش در حین فرآیند پاشش HVOF تشکیل می‌شوند. حضور این اکسیدها در پوشش MCrAlY مقاومت به خوردگی این پوشش‌ها را کاهش می‌دهد.

در تحقیق حاضر تأثیر پارامترهای سرعت سیلان پروپان، فاصله پاشش و نرخ تغذیه پودر بر رفتار خوردگی داغ پوشش NiCrAlY اعمال شده توسط فرآیند HVOF در نمک مذاب $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-}9\%\text{V}_2\text{O}_5$ در دمای ۹۰۰ درجه سانتیگراد مورد بررسی قرار گرفت.

مواد و روش آزمایش

نمونه آزمایش و روش پوشش‌دهی

در این تحقیق از فولاد ساده کربنی St-37 به عنوان زیرلایه برای اعمال پوشش استفاده شد؛ آنالیز کوانتومتری این فولاد در جدول ۱ ارائه شده است.

نمونه‌های فولادی مورد استفاده برای پوشش‌دهی به شکل استوانه بوده که قطر و ارتفاع آن‌ها به ترتیب برابر با ۲۵ و ۴۰ میلی‌متر انتخاب شد. از پودر NiCrAlY با ترکیب شیمیایی Ni-22%Cr-10%Al-1%Y برای اعمال پوشش به روش HVOF استفاده شد. برای اعمال پوشش، از دستگاه پاشش HVOF سیستم CDS متعلق به شرکت Plasma Technik ساخت کشور سوئیس استفاده شد. در این فرآیند، اکسیژن و پروپان به عنوان گاز سوختی و نیتروژن بعنوان گاز کمکی با سرعت سیلان ۵۰ لیتر بر دقیقه مورد استفاده قرار

¹ - Diffusion Coatings

² - Overlay Coatings

³ - Thermal Barrier Coating (TBC)

⁴ - High Velocity Oxygen Fuel

جدول ۱. ترکیب شیمیایی فولاد زیرلایه

عنصر	C	Mn	P	S	Si	Ni	Cr	Mo	Co	Fe
درصد وزنی	۰/۱۵	۰/۵۷	۰/۰۱	۰/۰۱	۰/۲۲	۰/۱۷	۰/۱۴	۰/۰۸	۰/۰۱	Bal.

جدول ۲. متغیرهای فرآیند پاشش.

شماره نمونه	فاصله پاشش (سانتیمتر)	سرعت سیلان پروپان (لیتر بر دقیقه)	نرخ تغذیه پودر (گرم بر دقیقه)
۱	۳۰	۶۰	۳۲
۲	۲۵	۶۰	۳۲
۳	۲۰	۶۰	۳۲
۴	۳۰	۸۰	۳۲
۵	۳۰	۸۰	۱۶
۶	۳۰	۸۰	۴۸

مانت سرد و سطح آن‌ها توسط سیستم پولیش اتوماتیک (تا سنباده ۱۰۰۰) صاف شد. سپس با استفاده از محلول آلومینا (با اندازه ذرات ۳ میکرون) و توسط همان دستگاه پولیش سطح آن‌ها پرداخت شد.

مشخصه‌های ساختاری و فازی پوشش‌ها بعد از آزمون خوردگی با استفاده از میکروسکوپ نوری Unimet مدل Union 8799، پراش پرتو ایکس (XRD) مدل Philips PW1800 ساخت شرکت Philips، میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و طیف سنجی پراکنشی انرژی توسط پرتو ایکس (EDS) مدل VEGATESCAN ساخت جمهوری چک مورد ارزیابی قرار گرفت. برای ارزیابی درصد فاز تیره یعنی مجموع اکسید و تخلخل موجود در پوشش قبل از فرآیند خوردگی داغ از نرم‌افزار Image Analyzer مدل Clemex استفاده شد. قابل ذکر است که در این مقاله فقط نتایج مربوط به نمونه‌های خورده شده در سه ساعت آورده شده است.

نتایج و بحث

بررسی اثر فاصله پاشش بر رفتار خوردگی داغ پوشش‌های اعمالی

تصاویر میکروسکوپ نوری نمونه‌های ۱، ۲ و ۳ در شکل ۱ نشان داده شده است. همانطور که از شکل مشاهده می‌شود

گرفت. لازم به ذکر است فشار گاز نیتروژن بعنوان گاز حامل پودر ۴ بار در نظر گرفته شد. ضخامت پوشش‌های اعمالی در محدوده ۱۰۰ تا ۱۵۰ میکرومتر بود.

برای بررسی تأثیر پارامترهای پاشش بر رفتار خوردگی داغ، شش نمونه با تغییر در پارامترهای پاشش مانند سرعت سیلان پروپان، فاصله پاشش و نرخ تغذیه پودر، پوشش داده شدند. لازم به ذکر است برای تمام آزمایش‌ها سرعت سیلان اکسیژن ثابت و برابر ۳۰۰ لیتر بر دقیقه در نظر گرفته شد. پارامترهای متغیر پاشش در جدول ۲ ارائه شده است.

آزمایش خوردگی داغ

آزمایش خوردگی داغ به روش کوره‌ای در مخلوط نمک با ترکیب $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-}60\%\text{V}_2\text{O}_5$ و در دمای ۹۰۰ درجه سانتیگراد انجام شد. نمونه‌ها در مخلوطی از نمک $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-}60\%\text{V}_2\text{O}_5$ داخل بوته‌های آلومینایی قرار داده شدند. میزان متوسط نمک در هر بوته ۳-۴ گرم بود. بعد از تثبیت دمای کوره در دمای ۹۰۰ درجه سانتیگراد بوته‌ها داخل کوره قرار داده شدند. بعد از گذشت زمان‌های مورد نظر بوته‌ها از کوره خارج و نمونه‌ها توسط آب گرم شسته شدند.

بعد از انجام آزمایش‌های خوردگی داغ نمونه‌ها تحت آماده‌سازی متالوگرافیکی قرار گرفتند، لذا برای حفاظت پوسته و آماده‌سازی بهتر در مراحل بعد نمونه‌ها در رزین اپوکسی

پوشش نمونه شماره ۲ بعد از سه ساعت آزمایش خوردگی بطور کامل خورده شده است. اما نمونه‌های شماره ۱ و ۳ بعد از این مدت زمان دارای پوشش می‌باشند.

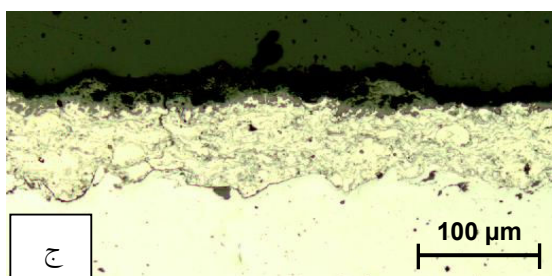
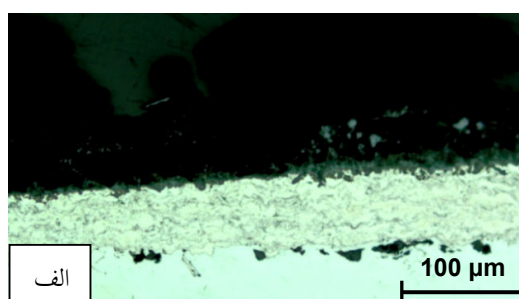
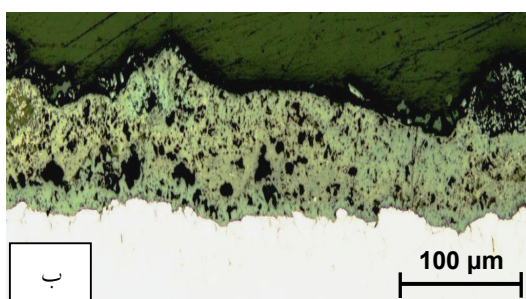
لازم به ذکر است که پوشش نمونه شماره ۱ بعد از نه ساعت و پوشش نمونه شماره ۳ بعد از ۲۲ ساعت به طور کامل خورده شدند. بنابراین آزمون خوردگی برای نمونه شماره ۳ بعد از این مدت زمان متوقف شد. با توجه به آنچه که در قسمت مقدمه ذکر شد از آنجایی که تشکیل و حضور اکسید در پوشش MCrAlY منجر به کاهش مقاومت به خوردگی این پوشش‌ها می‌شود [۱۱]، پس انتظار می‌رود علت مقاومت خوب پوشش ۳ کم بودن مقدار اکسید در آن باشد. برای اثبات این امر مقدار فاز تیره موجود در پوشش قبل از فرآیند خوردگی توسط Image Analyzer اندازه‌گیری و در جدول ۳ ارائه شده است.

جدول ۳. درصد فاز تیره (مجموع اکسید و تخلخل) موجود در نمونه‌های پوششی با تغییر فاصله پوشش.

فاصله پوشش (سانتیمتر)	۲۰	۲۵	۳۰
مقدار فاز تیره (درصد حجمی)	۱۵	۱۸/۵	۲۲

نتایج حاصله نشان می‌دهد که با افزایش فاصله پوشش از ۲۰ به ۳۰ سانتیمتر درصد فاز تیره موجود در پوشش افزایش یافته است. با توجه به اینکه امکان اندازه‌گیری مقدار اکسید و تخلخل به صورت جداگانه وجود نداشت برای بررسی اثر فاصله پوشش بر مقدار اکسید و تخلخل موجود در پوشش از نتایج استحکام چسبندگی کمک گرفته شد [۱۲] که نتایج در جدول ۴ آورده شده است.

با توجه به نتایج جدول مشاهده می‌شود که نمونه پوششی با فاصله پوشش ۲۵ سانتیمتر از حداکثر استحکام چسبندگی برخوردار است. می‌توان گفت با افزایش فاصله پوشش تا فاصله ۲۵ سانتیمتر در ابتدا ذرات به دلیل رسیدن به نوک جت تشکیل شده فرصت می‌یابند که شتاب پیدا کرده و با سرعت بیشتری به زیرلایه برخورد کنند؛ در نتیجه اتصال بهتری بین ذرات بر خوردی با سطح زیرلایه ایجاد می‌شود. از طرف دیگر افزایش بیشتر فاصله پوشش، تا ۳۰ سانتیمتر، به دلیل افزایش فاصله به تدریج از سرعت ذرات پودر کاسته شده و ذرات با سرعت کمتری به زیرلایه برخورد می‌کنند [۱۳]، در نتیجه اتصال مناسبی بین ذرات پودر و زیرلایه برقرار نخواهد شد.



شکل ۱. تصاویر میکروسکوپ نوری نمونه‌های پوششی بعد از سه ساعت خوردگی در نمک $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-}60\%\text{V}_2\text{O}_5$ و در دمای 900°C ؛ در سه فاصله پوشش: (الف) ۲۰؛ (ب) ۲۵؛ (ج) ۳۰ سانتیمتری (سرعت سیلان اکسیژن ۳۰۰ لیتر بر دقیقه، سرعت سیلان پروپان ۶۰ لیتر بر دقیقه، نرخ تغذیه پودر ۳۲ گرم بر دقیقه).

جدول ۴. تغییر استحکام چسبندگی نمونه‌های پوششی با تغییر فاصله پاشش [۱۲].

۳۰	۲۵	۲۰	فاصله پاشش (سانتیمتر)
۵۳/۴±۱/۵	۶۰/۹±۴/۴	۴۸/۷±۷/۳	استحکام چسبندگی (مگاپاسکال)

نتایج تحقیقات گیل^۲ و استایا^۳ [۱۵] که اثر پارامترهای HVOF بر مقاومت به خوردگی پوشش‌های NiWCrBSi بررسی کردند، منطبق است.

بنابراین علت مقاومت به خوردگی پایین نمونه پاششی شماره ۲ مقدار اکسید زیاد در این پوشش است. مقدار اکسید بیشتر بیانگر این مطلب است که امکان اکسیداسیون آلومینیم و عناصر فعال موجود در پوشش در حین پاشش بیشتر شده و در نتیجه میزان کاهش آلومینیم در پوشش افزایش یافته و پوشش از فاز β (NiAl) که تأمین کننده آلومینیم است فقیرتر می‌شود، لذا به دلیل کاهش آلومینیم موجود در پوشش مذکور امکان تشکیل لایه اکسید محافظ آلومینیم ($\text{Al}_2\text{O}_3\alpha$) - که نقش مجزا کردن پوشش از محیط خورنده و در نتیجه محدود کردن تخریب‌های ناشی از خوردگی در دمای بالا را دارد [۵]، کم می‌شود. بنابراین به دلیل عدم توانایی پوشش در تشکیل لایه محافظ پوشش بعد از سه ساعت تخریب می‌شود. اما علت مقاومت به خوردگی کمتر نمونه ۱ نسبت به نمونه ۳ مقدار اکسید بیشتر آن نسبت به نمونه ۱ می‌باشد.

تحلیل رفتار خوردگی داغ نمونه شماره ۳

آنالیز خطی نمونه شماره ۳ بعد از سه ساعت خوردگی در شکل ۲ نشان داده شده است. در نقطه ۱ شکل ۲ با توجه به شدت پیک‌ها، از آنجایی که شدت پیک‌های آلومینیم و کرم زیاد است اما شدت پیک نیکل کاهش می‌یابد به نظر می‌رسد پوسته خاکستری تشکیل شده در نقطه ۱ غنی از کرم، آلومینیم و درصد ناچیزی نیکل است. در واقع، خوردگی داغ در دو مرحله شروع و گسترش رخ می‌دهد. در مرحله شروع، پوشش از عناصری که مسئول تشکیل پوسته محافظ (معمولاً کرم و آلومینیم) هستند، تخلیه

این نتیجه با نتایج تحقیقات لاگسچیدر^۱ و همکارانش [۱۴] که اثر پارامترهای HVOF را بر پوشش‌های MCrAlY بررسی کردند منطبق است.

بنابراین در فاصله پاشش ۲۰ سانتیمتر به دلیل کاهش زمان توقف ذرات در داخل جت شعله به علت کم بودن فاصله پاشش می‌توان گفت میزان اکسیداسیون در حال پرواز ذرات نیز کاهش می‌یابد، از طرفی به دلیل کاهش سرعت ذرات برخوردی انتظار می‌رود میزان تخلخل موجود در پوشش افزایش یابد. پس به نظر می‌رسد که درصد تخلخل پوشش بیش از مقدار اکسید باشد. با افزایش فاصله پاشش از ۲۰ تا ۲۵ سانتیمتر سرعت ذرات برخوردی افزایش می‌یابد افزایش سرعت برخورد ذرات منجر به ایجاد پوشش‌هایی متراکم‌تر شده، لذا پوشش از مقدار تخلخل کمتری برخوردار است، از طرفی با توجه به نتایج استحکام چسبندگی می‌توان گفت که علاوه بر افزایش سرعت برخوردی دما نیز افزایش یافته است که این امر منجر به افزایش اکسیداسیون ذرات خواهد شد. از این رو در این حالت، اکسیداسیون در حین پرواز تعیین کننده اکسیداسیون در حین فرآیند پاشش است، بنابراین درصد بیشتر فاز تیره اندازه‌گیری شده را اکسید تشکیل می‌دهد. افزایش بیشتر فاصله پاشش، از ۲۵ به ۳۰ سانتیمتر، به دلیل افزایش فاصله پاشش از زیرلایه و در نتیجه کاهش بار حرارتی بر روی زیرلایه سبب کاهش اکسیداسیون در پوشش می‌شود از طرف دیگر افزایش فاصله پاشش منجر به کاهش سرعت ذرات برخوردی به سمت زیرلایه می‌شود، در نتیجه پوشش‌هایی با دانسیته کمتر تشکیل می‌شود. همچنین در اثر کاهش دمای ذرات برخوردی به سطح زیرلایه، کسر حجمی ذرات ذوب نشده افزایش می‌یابد. بنابراین این دو عامل سبب افزایش قابل توجه تخلخل در پوشش می‌شوند، این نتیجه با

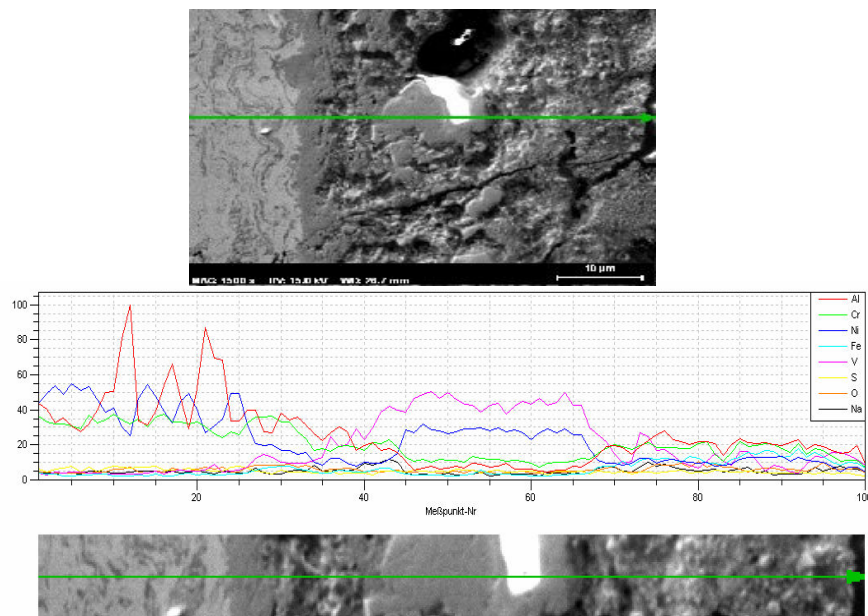
² - Gil
³ - Staia

¹ - Lugscheider

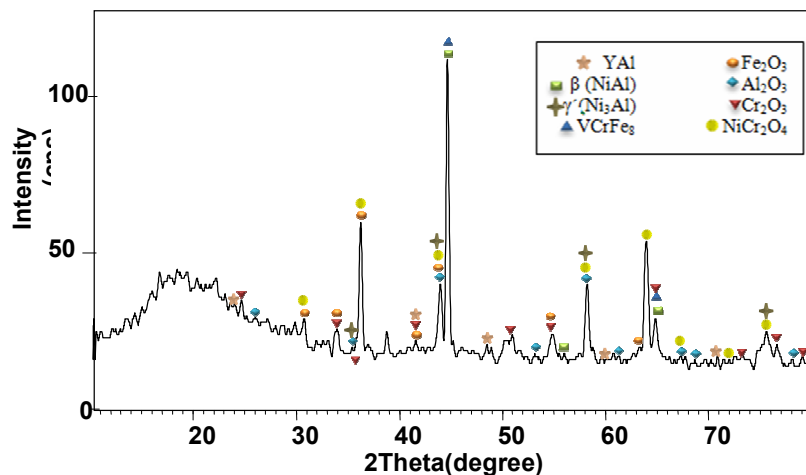
شتاب می‌گیرد و بنابراین نیکل جهت تشکیل پوسته غیرمحافظ NiO به سمت بیرون شروع به نفوذ می‌کند. حضور وانادیم نیز بیانگر نفوذ عوامل خوردنده و تشکیل محصولات خوردگی است.

آنالیز XRD نمونه مذکور نیز بعد از سه ساعت خوردگی در شکل ۳ نشان داده شده است. با مشاهده طیف‌های XRD وجود فازهای Al_2O_3 ، Cr_2O_3 ، $NiAl$ ، Ni_3Al ، YAl ، $NiCr_2O_4$ و $VCrFe_8$ قابل رویت است.

می‌شود. کرم و آلومینیم به دلیل تشکیل پوسته اکسیدی محافظ، جزو عناصر محافظ در پوشش محسوب می‌شوند و نیکل زمینه پوشش را تشکیل می‌دهد. در نتیجه این عناصر جهت حفاظت و تشکیل اکسید محافظ از پوشش به سطح نفوذ می‌کنند. بعد از افت شدت پیک نیکل در نقطه ۱ در نقطه ۲ شدت پیک نیکل افزایش می‌یابد. این امر می‌تواند بیانگر این مطلب باشد که با افزایش زمان آلومینیم جهت تشکیل لایه محافظ در حال کاهش است، در نتیجه انحلال آلومینا و کرمیا

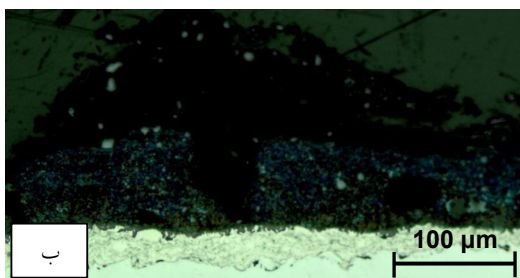
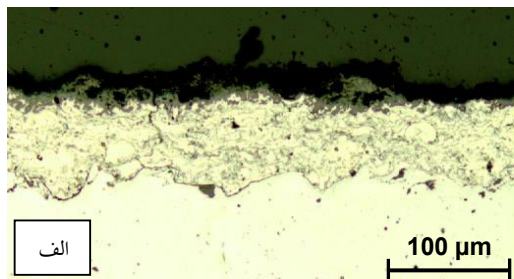


شکل ۲. آنالیز خطی نمونه پوششی با فاصله پاشش ۲۰ سانتیمتر بعد از سه ساعت خوردگی.



شکل ۳. آنالیز XRD نمونه پوششی با فاصله پاشش ۲۰ سانتیمتر بعد از سه ساعت خوردگی.

لذا شاید بتوان گفت با توجه به نتایج جدول ۵ درصد زیادی از فاز تیره موجود در پوشش نمونه شماره ۴ را فاز اکسیدی تشکیل می‌دهد. بنابراین ممکن است با توجه به مطالب گفته شده در پارامتر قبل علت مقاومت به خوردگی پایین نمونه ۴ بیشتر بودن مقدار اکسید موجود در پوشش نسبت به نمونه ۱ باشد.



شکل ۴. تصاویر میکروسکوپ نوری نمونه‌ها بعد از سه ساعت خوردگی در نمک $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-}60\%\text{V}_2\text{O}_5$ و در دمای 900°C با تغییر سرعت سیلان پروپان؛ (الف) ۶۰، (ب) ۸۰ لیتر بر دقیقه، (سرعت سیلان اکسیژن ۳۰۰ لیتر بر دقیقه، فاصله پاشش ۳۰ سانتیمتر، نرخ تغذیه پودر ۳۲ گرم بر دقیقه).

جدول ۵. درصد فاز تیره (مجموع اکسید و تخلخل) موجود در پوشش‌ها بر حسب سرعت سیلان پروپان.

۸۰	۶۰	سرعت سیلان پروپان (لیتر بر دقیقه)
۲۶	۲۲	درصد فاز تیره (درصد حجمی)

تحلیل رفتار خوردگی داغ نمونه ۱ آنالیز خطی نمونه با سرعت سیلان پروپان ۶۰ لیتر بر دقیقه، سرعت سیلان اکسیژن ۳۰۰ لیتر بر دقیقه، فاصله پاشش ۳۰ سانتیمتر و نرخ تغذیه پودر ۳۲ گرم بر دقیقه بعد از سه ساعت خوردگی در شکل ۵ آورده شده است. پوسته تشکیل شده شامل آلومینیم، کرم و درصد کمی نیکل

با توجه به نتایج XRD بنظر می‌رسد مقاومت به خوردگی خوب پوشش به دلیل تشکیل فازهای اکسیدی Cr_2O_3 و NiCr_2O_4 است. همانطور که مشاهده می‌شود شدیدترین پیک مربوط به فاز بین فلزی NiAl است. با توجه به آنچه که قبلاً گفته شد فاز NiAl بعنوان ذخیره آلومینیم برای تشکیل لایه اکسیدی آلومینای محافظ عمل می‌کند. بنابراین هنگامی که پیک اصلی مربوط به این فاز است می‌تواند نشان‌دهنده غنی بودن پوشش از عنصر آلومینیم و کم بودن مقدار اکسید موجود در پوشش باشد.

بررسی اثر سرعت سیلان پروپان بر رفتار خوردگی داغ پوشش‌های اعمالی

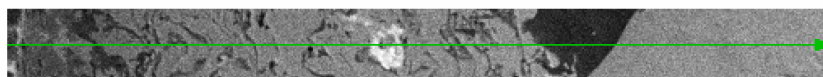
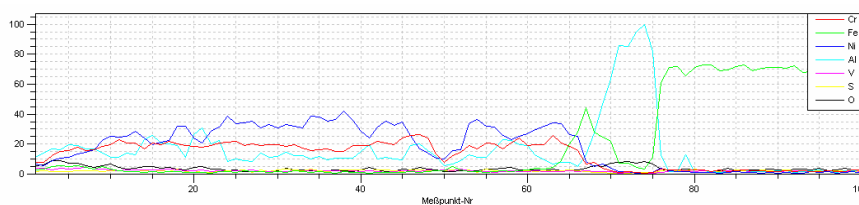
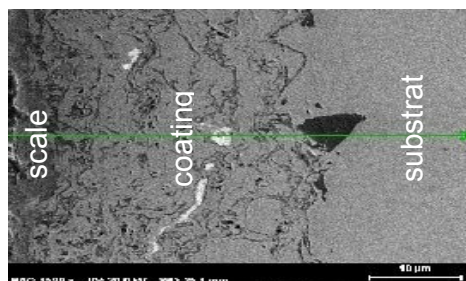
اثر سرعت سیلان پروپان بین دو مقدار ۶۰ و ۸۰ لیتر بر دقیقه مورد بررسی قرار گرفت. تصاویر میکروسکوپ نوری این نمونه‌ها بعد از سه ساعت خوردگی در شکل ۴ آورده شده است.

با توجه به شکل می‌توان گفت میزان پوشش باقیمانده در نمونه شماره ۱ بیشتر است. بنابراین به نظر می‌رسد این نمونه از مقاومت به خوردگی بهتری نسبت به نمونه ۴ برخوردار باشد. نتایج حاصل از اندازه‌گیری درصد فاز تیره موجود در پوشش نشان‌دهنده افزایش مقدار درصد فاز تیره با افزایش سرعت سیلان پروپان از ۶۰ به ۸۰ لیتر بر دقیقه است (جدول ۵).

برای تعیین اثر سرعت سیلان پروپان بر مقدار اکسید و تخلخل موجود در پوشش مانند پارامتر قبل از نتایج استحکام چسبندگی استفاده شد که در جدول ۶ آورده شده است [۱۲]. با توجه به نتایج جدول ۶ به نظر می‌رسد دلیل افزایش استحکام چسبندگی با افزایش سرعت سیلان پروپان از ۶۰ به ۸۰ لیتر بر دقیقه نزدیک شدن به ترکیب استوکیومتری است. به عبارتی در مقادیر نزدیک به ترکیب استوکیومتری به دلیل دمای بالا، مقدار استحکام چسبندگی افزایش می‌یابد، پس می‌توان گفت افزایش سرعت سیلان پروپان سبب افزایش دمای شعله و در نتیجه افزایش دمای ذرات می‌شود، که این امر سبب افزایش میزان ذوب ذرات در حین پاشش می‌شود.

جدول ۶. استحکام چسبندگی نمونه‌های پوششی بر حسب سرعت سیلان پروپان [۱۲].

سرعت سیلان پروپان (لیتر بر دقیقه)	۶۰	۸۰
استحکام چسبندگی (مگاپاسکال)	۵۳/۴±۱/۵	۶۰/۲±۶/۰



شکل ۵. آنالیز خطی نمونه پوششی با سرعت سیلان پروپان ۶۰ لیتر بر دقیقه بعد از سه ساعت خوردگی (سرعت سیلان اکسیژن ۳۰۰ لیتر بر دقیقه، فاصله پاشش ۳۰ سانتیمتر و نرخ تغذیه پودر ۳۲ گرم بر دقیقه).

تخریب می‌شود. به همین دلیل برای این پارامتر آزمون خوردگی داغ در مدت زمان حداکثر نه ساعت متوقف شد. به نظر می‌رسد نمونه پوششی با نرخ تغذیه پودر ۳۲ گرم بر دقیقه نسبت به دو نمونه دیگر از مقاومت به خوردگی بهتری برخوردار باشد. برای اندازه‌گیری فاز تیره یعنی مجموع فاز اکسیدی و تخلخل توسط نرم‌افزار Image Analyzer از تصاویر میکروسکوپی نمونه‌ها قبل از فرآیند خوردگی استفاده شد که نتایج حاصله در جدول ۷ ارائه شده است. مانند پارامترهای قبلی برای مشخص نمودن مقدار فاز اکسیدی و تخلخل به صورت کیفی از نتایج استحکام چسبندگی کمک گرفته شد [۱۲] (جدول ۸).

جدول ۷. درصد فاز تیره (مجموع اکسید و تخلخل) موجود

در نمونه‌های پوششی بر حسب نرخ تغذیه پودر.

نرخ تغذیه پودر (گرم بر دقیقه)	۱۶	۳۲	۴۸
مقدار فاز تیره (درصد حجمی)	۱۶/۵	۲۶	۲۴

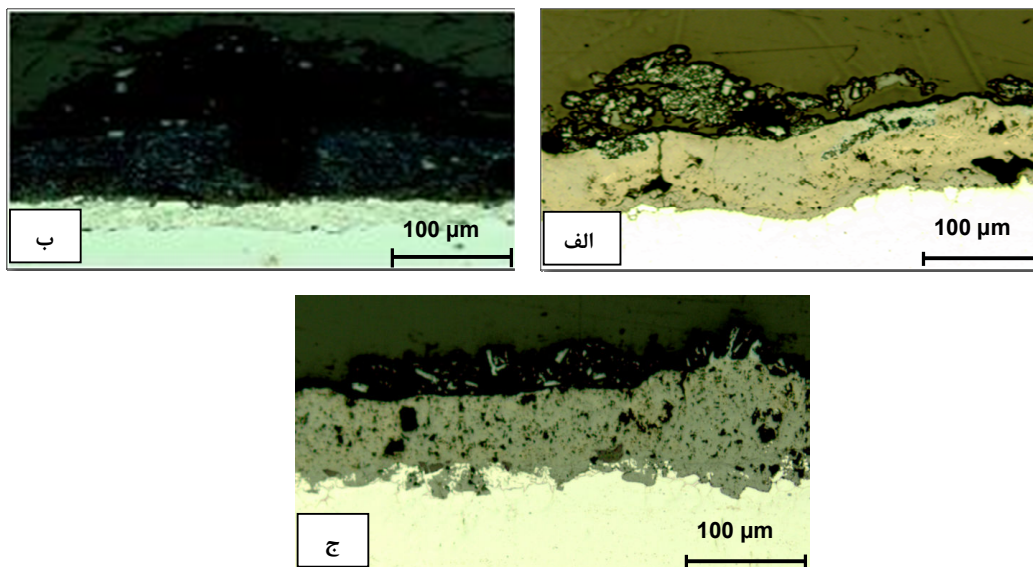
می‌باشد. با توجه به شکل ۵ در پوسته اکسیدی تشکیل شده پیک‌های آلومینیم و کرم نسبت به پیک نیکل از شدت بیشتری برخوردار هستند، لذا می‌توان گفت پوسته اکسیدی تشکیل شده غنی از آلومینیم و کرم است، در واقع اکسید تشکیل شده نقش حفاظتی را ایفا می‌کند. در نتیجه مشاهده می‌شود که بخش قابل توجهی از پوشش سالم باقی مانده است.

بررسی اثر نرخ تغذیه پودر بر رفتار خوردگی داغ پوشش‌های اعمالی

تصاویر میکروسکوپی نمونه‌های پوششی با تغییر نرخ تغذیه پودر بعد از سه ساعت خوردگی در نمک Na_2SO_4 ۶۰٪ V_2O_5 در شکل ۶ نشان داده شده است. همانطور که از شکل مشخص است پوشش نمونه‌های ۵ و ۶ بعد از سه ساعت به طور کامل خورده شده است و فقط نمونه ۴ دارای پوشش است. لازم به ذکر است که پوشش این نمونه نیز بعد از سه ساعت مقاومت خود را از دست داده و به طور کامل

جدول ۷. تغییر استحکام چسبندگی نمونه‌های پوششی با تغییر نرخ تغذیه پودر [۱۲].

۴۸	۳۲	۱۶	نرخ تغذیه پودر (گرم بر دقیقه)
۶۰/۹±۶/۵	۶۰/۲±۶/۰	۷۰/۰±۷/۵	استحکام چسبندگی (مگاپاسکال)



شکل ۶. تصاویر میکروسکوپ نوری نمونه‌ها بعد از سه ساعت خوردگی در نمک $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-}60\%\text{V}_2\text{O}_5$ و در دمای 900°C ؛ در سه نرخ تغذیه پودر متفاوت: (الف) ۱۶؛ (ب) ۳۲؛ (ج) ۴۸ گرم بر دقیقه (سرعت سیلان اکسیژن ۳۰۰ لیتر بر دقیقه، سرعت سیلان پروپان ۸۰ لیتر بر دقیقه، فاصله پاشش ۳۰ سانتیمتر).

نتیجه ذرات به صورت ذوب نشده درآمده بنابراین بین ذرات پاشیده شده جاهای خالی و خلل و فرج بیشتری ایجاد می‌شود. پس می‌توان گفت در نمونه پوششی با نرخ تغذیه پودر ۱۶ گرم بر دقیقه که حجم ذرات وارد شده به داخل شعله کم است و با توجه به نتایج استحکام چسبندگی که توضیح داده شد به دلیل بالا بودن دما در این حالت ذرات به صورت کامل ذوب شده و در نتیجه امکان اکسیداسیون ذرات افزایش می‌یابد، لذا درصد زیادی از فاز تیره موجود در پوشش را اکسید تشکیل می‌دهد و مقدار تخلخل آن کم است. با افزایش نرخ تغذیه پودر تا ۳۲ گرم بر دقیقه به دلیل کاهش دما و افزایش نرخ تغذیه پودر از میزان اکسید موجود در پوشش کاسته شده اما مقدار ذرات ذوب نشده و در نتیجه تخلخل افزایش می‌یابد. بنظر می‌رسد با افزایش بیشتر نرخ تغذیه پودر از ۳۲ تا ۴۸ گرم بر دقیقه از آنجایی که حجم ذرات وارد شده به داخل شعله نسبت به نمونه‌های پوششی با نرخ تغذیه پودر ۱۶ و ۳۲ گرم بر دقیقه بیشتر می‌شود و دما نیز

با توجه به نتایج ارایه شده در جدول ۸ مشاهده می‌شود با افزایش نرخ تغذیه پودر از ۱۶ تا ۳۲ گرم بر دقیقه استحکام چسبندگی کاهش می‌یابد که علت آن کاهش دمای ذرات برخوردی با زیرلایه است. حضور تعداد ذرات زیاد پودر در جت شعله موجب می‌شود که دمای ذرات تزریق شده به داخل جت شعله کاهش یابد. یعنی از آنجا که به ازای هر ذره گرمای کمتری حاصل می‌شود، ذرات وارد شده به داخل شعله کمتر گرم شده و در نتیجه ذرات به میزان کمتری ذوب می‌شوند که همین کاهش میزان ذوب شدن ذرات در مکانیزم اتصال بین لایه‌ها تأثیرگذار است [۱۴]. بنابراین با افزایش نرخ تغذیه پودر کاهش استحکام چسبندگی پوشش مشاهده می‌شود.

تغییر نرخ تغذیه پودر نقش مهمی را در میزان تخلخل، اکسید و در نتیجه کیفیت پوشش ایفا می‌کند. با افزایش نرخ تغذیه پودر به دلیل بالا بودن حجم ذرات وارد شده به داخل شعله گرمای کافی برای ذوب آنها به صورت کامل وجود ندارد. در

۳- با تغییر سرعت سیلان پروپان از ۶۰ به ۸۰ لیتر بر دقیقه استحکام چسبندگی افزایش و به دلیل نزدیک شدن به ترکیب استوکیومتریکی، مقدار اکسید موجود در پوشش نیز افزایش می‌یابد، بنابراین پوشش با سرعت سیلان پروپان ۸۰ لیتر بر دقیقه از مقاومت به خوردگی کمتری برخوردار است.

۴- نمونه پوششی با نرخ تغذیه پودر ۱۶ گرم بر دقیقه به دلیل مقدار اکسید بیشتر موجود در پوشش نسبت به نمونه‌های پوششی با نرخ تغذیه پودر ۳۲ و ۴۸ گرم بر دقیقه از مقاومت به خوردگی کمتری برخوردار است.

۵- در بیشتر نمونه‌های مورد بررسی اکسید موجود در پوشش مؤثرترین پارامتر در مقاومت به خوردگی داغ نمونه‌ها است.

۶- با توجه به نتایج حاصله بنظر می‌رسد در بین نمونه‌های مورد بررسی نمونه پوششی با سرعت سیلان پروپان ۶۰ لیتر بر دقیقه، سرعت سیلان اکسیژن ۳۰۰ لیتر بر دقیقه، فاصله پاشش ۲۰ سانتیمتر و نرخ تغذیه پودر ۳۲ گرم بر دقیقه به دلیل مقدار اکسید کمتر در پوشش، آلومینیم بیشتر در پوشش و غنای پوشش از فاز NiAl (β) که تأمین کننده آلومینیم است، بهترین مقاومت به خوردگی را از خود نشان می‌دهد.

منابع

1. R. A. Mahesh, R. Jayaganthan and S. Prakash, *Evaluation of hot corrosion behaviour of HVOF sprayed NiCrAl coating on superalloys at 900°C*, Materials Chemistry and Physics, 111(2008) 524-533.
2. T. S. Sidhu, S. Prakash and R.D. Agrawal, *Performance of High-Velocity Oxyfuel-Sprayed coatings on an Fe-based superalloy in Na₂SO₄-60%V₂O₅ environment at 900 °C, Part II: hot corrosion behavior of the coatings*, JMEPEG, 15(1) (2006) 130-138.
3. R. A. Mahesh, R. Jayaganthan and S. Prakash, *A study on hot corrosion behaviour of Ni-5Al coatings on Ni- and Fe-based superalloys in an aggressive environment at 900 °C*, Journal of Alloys and Compounds, 460 (2008) 220-231.
4. N. Priyantha, P. Jayaweera, A. Sanurjo, K. Lau, F. Lu and K. Krist, *Corrosion-resistant metallic coatings for applications in highly aggressive environments*, Surface and Coatings Technology 163-164(2003)31-36.

کاهش می‌یابد بنابراین انتظار می‌رود مقدار تخلخل در این نمونه نسبت به دو نمونه دیگر تحت بررسی بیشتر بوده و مقدار اکسید موجود در پوشش کمتر باشد.

همانطور که گفته شد در نمونه پوششی با نرخ تغذیه پودر ۱۶ گرم بر دقیقه مقدار اکسید موجود در پوشش بیشتر است، از آنجایی که اکسید یکی از عوامل مؤثر و تعیین کننده رفتار خوردگی پوشش‌های مورد مطالعه است؛ در نتیجه انتظار می‌رود علت مقاومت به خوردگی پایین این نمونه افزایش مقدار اکسید موجود در پوشش باشد که نقش آن در کاهش مقاومت به خوردگی پوشش‌ها قبلاً توضیح داده شد.

در نمونه پوششی با نرخ تغذیه پودر ۴۸ گرم بر دقیقه اگر چه مقدار اکسید موجود در پوشش کم است اما مقدار تخلخل موجود در پوشش بیشتر است که همین عامل سبب کاهش مقاومت به خوردگی می‌شود. در نتیجه مقاومت به خوردگی نمونه پوششی با نرخ تغذیه پودر ۴۸ گرم بر دقیقه کاهش می‌یابد. شاید بتوان گفت نمونه با نرخ تغذیه پودر ۳۲ گرم بر دقیقه به دلیل مقدار اکسید کمتر نسبت به نمونه با نرخ تغذیه پودر ۱۶ گرم بر دقیقه و تخلخل کمتر نسبت به نمونه با نرخ تغذیه پودر ۴۸ گرم بر دقیقه از مقاومت به خوردگی بهتری برخوردار است.

نتیجه‌گیری

۱- افزایش استحکام چسبندگی نشان‌دهنده نزدیک شدن به ترکیب استوکیومتریکی است. در مقادیر نزدیک به ترکیب استوکیومتری به دلیل دمای بالا و سرعت بالا مقدار استحکام چسبندگی افزایش و مقدار تخلخل کاهش می‌یابد، اما افزایش دما منجر به افزایش میزان اکسید موجود در پوشش می‌شود.

۲- با افزایش فاصله از ۲۰ به ۳۰ سانتیمتر مشاهده شد اگر چه نمونه با فاصله پاشش ۲۵ سانتیمتر دارای حداکثر استحکام چسبندگی است، اما به دلیل افزایش دما مقدار اکسید موجود در پوشش افزایش یافته است. بنابراین این نمونه به دلیل مقدار اکسید موجود در پوشش بیشتر نسبت به دو نمونه دیگر از مقاومت به خوردگی کمتری برخوردار است.

5. H. L. Berntein, *Materials issue for users of gas turbines*, Proceeding of the 27th Texas A&M Turbomachinery Symposium, 1998.
6. R. A. Mahesh, R. Jayaganthan and S. Prakash, *Microstructural characterization and hardness evaluation of HVOF sprayed Ni-5Al coatings on Ni and Fe-based superalloys*, Journal of Materials Processing Technology, Article in Press.
7. E. Eskner, *Mechanical behaviour of gas turbine coatings*, Doctoral Thesis, Royal Institute of Technology, Sweden, (2004).
8. T. S. Sidhu, S. Prakash and R.D. Agrawal, *Performance of high-velocity oxyfuel-sprayed coatings on an Fe-based superalloy in Na₂SO₄-60%V₂O₅ environment at 900°C Part I: characterization of the coatings*, Journal of Materials Engineering and Performance, 15(2006)122-129.
9. X. Ren and F. Wang, *High-temperature oxidation and hot-corrosion behavior of a sputtered NiCrAlY coating with and without aluminizing*, Surface & Coatings Technology, 201(2006)30-37.
10. Y. N. Wu, M. Qin, Z.C. Feng, Y. Liang, C. Sun and F.H. Wang, *Improved oxidation resistance of NiCrAlY coatings*, Materials Letters, 57(2003)2404-2408.
11. F. Tang, L. Ajdelsztajn and 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.
۱۲. طاهری مهشید، بررسی تأثیر پارامترهای فرآیند HVOF بر ریزساختار و استحکام چسبندگی پوشش‌های پاششی NiCrAlY، پایان‌نامه کارشناسی ارشد، دانشگاه صنعتی مالک اشتر، ۱۳۸۷.
12. W. Li, S. H. Yang, C.Y. Su, S.C. Huang, I.C. Hsu and M.S. Leu, *Effects of process parameters on molten particle speed and surface temperature and the properties of HVOF CrC/NiCr coatings*, Surface and Coatings Technology, 133-134(2000)54-60.
13. E. Lugscheider, C. Herbst and L. Zhao, *Parameter studies on high-velocity oxy-fuel spraying of MCrAlY coatings*, Surface and Coatings Technology, 108-109 (1998) 16-23.
14. L. Gil and M. H. Staia, *Influence of HVOF parameters on the corrosion resistance of NiWCrBSi coatings*, Thin Solid Films, 420-421(2002)446-454.