

بررسی تاثیر افزودن تقویت کننده Cr_2O_3 بر خواص مکانیکی و رفتار اکسیداسیون دمای بالای پوشش استلایت ۶ تولید شده به روش پاشش پلاسمایی بر روی زیر لایه IN-738

مصطفی طهری^{۱*}، محمد گواهیان جهرمی^۲، محمد جهانبازی گوجانی^۲، محمد نجفی بیرگانی^۲
۱- مربی، گروه مهندسی مواد و متالورژی، مجتمع آموزش عالی فنی و مهندسی اسفراین، خراسان شمالی، ایران
۲- گروه مهندسی مواد و متالورژی، مجتمع آموزش عالی فنی و مهندسی اسفراین، خراسان شمالی، ایران
*m.tahari@esfarayen.ac.ir
(تاریخ دریافت: ۱۳۹۵/۱۰/۲۶، تاریخ پذیرش: ۱۳۹۵/۱۲/۲۰)

چکیده

در این مطالعه تاثیر افزودن تقویت کننده Cr_2O_3 بر خواص اکسیداسیون دمای بالا و خواص مکانیکی پوشش پاشش حرارتی استلایت ۶ بررسی شد. بدین منظور پودر های کامپوزیتی مورد نیاز برای فرایند پاشش حرارتی، با مخلوط کردن مقادیر صفر، ۱۰، ۲۰ و ۳۰ درصد اکسید کروم به پودر استلایت ۶ تهیه شدند و در ادامه با استفاده از روش پاشش حرارتی پلاسمایی بر روی زیر لایه آلیاژ IN_738 پوشش دهی شدند. به منظور بررسی خواص ریز ساختاری و مکانیکی پوشش از جمله تخلخل سنجی، ضخامت سنجی، سختی سنجی، فاز شناسی و بررسی های ریز ساختاری، از میکروسکوپ نوری و الکترونی، پراش پرتو ایکس (XRD) و دستگاه میکروسختی سنج ویکرز استفاده شد. با هدف بررسی تاثیر افزودن تقویت کننده سرامیکی بر رفتار اکسیداسیون پوشش های کامپوزیتی بدست آمده، پوشش های مذکور به مدت ۵۰ ساعت در دماهای ۶۵۰، ۷۵۰ و ۸۵۰ درجه سانتیگراد در شرایط اتمسفر محیط تحت اکسیداسیون قرار گرفتند. یافته ها حاکی از این بود که پوشش استلایت ۶ حاوی ۱۰ درصد وزنی تقویت کننده اکسید سرامیک، کمترین نرخ اکسیداسیون را در بین پوشش های کامپوزیتی از خود نشان داده است. همچنین نتایج نشان داد که این پوشش نسبت به پوشش فاقد ذرات کامپوزیتی Cr_2O_3 سختی بالاتری دارد. نتایج آزمون پراش اشعه ایکس نیز بیان کننده این امر است که وجود تقویت کننده سرامیکی Cr_2O_3 در پوشش، شرایط را به گونه ای رقم زده است که لایه اکسید کروم راحت تر تشکیل شده است که احتمالاً به دلیل ترجیحی بودن جوانه زنی و رشد اکسید کروم در مجاورت ذرات تقویت کننده اکسید کروم بوده است.

واژه های کلیدی:

استلایت ۶، اکسیداسیون دمای بالا، پاشش پلاسمایی، پوشش های کامپوزیتی.

۱- مقدمه

گران قیمت صنعتی در برابر عوامل مخرب خارجی عمل چندان صحیحی نیست و عملاً از لحاظ اقتصادی، استفاده از مواد با

یکی از عوامل تعیین کننده عمر قطعات صنعتی، کیفیت و شرایط سطحی آنها می باشد. در بسیاری از موارد به کارگیری آلیاژهای

اکسیداسیون آن کمتر از نیکل است. اما افزودن عناصری مانند کروم، تنگستن، مولیبدن، نیکل و برخی عناصر دیگر به آن سختی، اکسیداسیون، خوردگی و مقاومت به سایش آلیاژهای حاصل را به شدت افزایش می‌دهد [۵ و ۱۰-۱۱]. از جمله خصوصیات عمومی آلیاژهای استلایت می‌توان به حفظ استحکام مکانیکی در دمای بالا، مقاومت در برابر شرایط سایشی شدید، مقاومت به خوردگی و اکسیداسیون، مقاومت به خستگی حرارتی و خزش اشاره نمود [۱۲]. آلیاژ استلایت ۶ مقاومت بالایی در محیط‌های مختلف خورنده دارد و مقاومت به اکسیداسیون بسیار مناسبی تا دمایی در حدود 1100°C از خود نشان می‌دهد [۱۳]. به همین دلیل از دیرباز مقاومت به خوردگی و اکسیداسیون دمای بالای پوشش استلایت ۶ توسط محققین در صنایع شیمیایی، پتروشیمی، فولادسازی و غیره مورد بررسی قرار گرفته است [۱۴-۱۶]. به عنوان مثال از این پوشش بر روی شیرهای دروازه‌ای در مسی‌هایی که تحت خوردگی در دمای بالا [۱۷] و همچنین در پره‌های توربین بخار استفاده می‌شود [۱۸-۱۹].

کامپوزیت‌های زمینه فلزی یکی از مهمترین مواد مورد استفاده در دمای بالا هستند [۲۰]. تاکنون تقویت کننده‌های مختلفی مانند WC، VC و SiC به پوشش استلایت ۶ اضافه شده‌اند. شیخی و همکاران با اضافه کردن کاربید کروم به پوشش استلایت ۶ خواص سایشی و مکانیکی پوشش را بهبود دادند [۲۱]. محققین دیگر با اضافه کردن تقویت کننده‌های دیگر مقاومت به اکسیداسیون را مورد ارزیابی قرار دادند [۲۲]. یکی از مهمترین مشکلات اضافه کردن تقویت کننده‌های سرامیکی به پوشش استلایت ۶ عدم پایداری حرارتی این تقویت کننده‌ها است. اکسید کروم به دلیل پایداری حرارتی و سختی بیشتر نسبت به کاربید کروم و کاربید تنگستن یکی از موادی است که می‌توان به عنوان تقویت کننده در بهبود نرخ اکسیداسیون مطرح کرد. با توجه به موارد ذکر شده در بالا و در نظر گرفتن نیاز به بهبود عملکرد پوشش‌های استلایت ۶، در این پژوهش سعی شده است با افزودن تقویت کننده سرامیکی اکسید کروم، خواص

هزینه کمتر ارجحیت دارد. بسیاری از مکانیزم‌های تخریب قطعات از سطح شروع می‌شود. لذا در این گونه موارد توصیه می‌شود که سطح قطعات با استفاده از پوشش‌های سطحی محافظت شوند. نیاز به مواد فلزی در دمای بالا، برای یافتن آلیاژهایی با قابلیت حفظ خواص استحکامی در شرایط سخت کاری و مقاومت به اکسیداسیون مناسب از دیرباز تحقیقات گسترده‌ای را به جریان انداخته است. اکثر سوپر آلیاژهای پایه نیکل به دلیل مقاومت به خوردگی مناسب در دمای بالا به طور گسترده در صنایع هوا فضا، هسته‌ای، پتروشیمی، نفت و غیره استفاده می‌گردند [۱]. با پیشرفت بیشتر سوپر آلیاژهای دمای بالا، پوشش‌ها و دیگر فناوری‌های مهندسی سطح، تحقیقات گسترده‌ای در زمینه بهبود خواص سطحی این قطعات و کاهش تخریب سطوح صورت گرفته است [۲-۳]. با گسترش پوشش‌های نفوذی و سپس معرفی پوشش‌های فلزی که به صورت یک لایه مستقل با پاشش بروی زیر لایه سوپر آلیاژ نشانداده شد گامی جدید در تحقیقات آغاز شد. بنابراین، به منظور محافظت از زیر لایه فلزی زیرین، پوشش‌های محافظی بر روی سطح سوپر آلیاژ اعمال می‌شوند. سوپر آلیاژهای پایه کبالت در اوایل سال ۱۹۰۰ کشف شد و بعد از آن آلیاژهای استلایت نقش بسزایی در مواد صنعتی ایفا کردند [۴]. استلایت‌ها به عنوان گروهی از آلیاژهای رویه سخت پایه کبالت شناخته می‌شوند که از طریق استحکام دهی محلول جامد و رسوب دهی کاربیدها استحکام می‌یابند [۵-۹]. در میان آلیاژهای مختلف استلایت، استلایت ۶ به طور گسترده‌ای در برنامه‌های کاربردی تریبولوژیکی به دلیل سختی بالا آنها استفاده می‌شود. استلایت ۶ از جمله آلیاژهایی است که اخیراً به عنوان ماده‌ای برای پوشش دهی به منظور ارتقای خصوصیات سایشی و خوردگی مورد استفاده قرار گرفته است. در آلیاژ استلایت ۶، کروم با تشکیل کاربیدهای M_7C_3 و $M_{23}C_6$ باعث افزایش سختی و مقاومت به سایش این پوشش می‌گردد و با تشکیل اکسید کروم بر روی سطح، مقاومت به خوردگی و اکسیداسیون پوشش افزایش می‌یابد [۵-۶]. کبالت خالص نرم بوده و مقاومت به

سیلیسی ماسه پاشی شده و توسط استون برای زدودن چربی‌ها و گرد و غبار شست و شو داده شدند. برای آماده‌سازی پودر کامپوزیتی نانوساختار از روش آلیاژسازی مکانیکی استفاده شد. برای این کار از پودرهای تجاری استلایت ۶ و اکسید کروم (با خلوص ۹۹/۹) ساخت شرکت GTV استفاده شد. ترکیب شیمیایی پودر استلایت ۶ مورد استفاده در جدول (۲) آمده است. پوشش‌های کامپوزیتی مورد نظر با استفاده از دستگاه APS با نام تجاری PS50، ساخت شرکت متالیزیشن بر روی زیر لایه اعمال شد. پارامترهای مورد استفاده جهت فرایند پوشش‌دهی در جدول (۳) آورده شده است.

مکانیکی این پوشش‌ها از جمله سختی آن است. افزایش سختی پوشش باید به گونه‌ای باشد که خواص اکسیداسیون این پوشش دچار نقصان و ضعف نگردد. به همین منظور در این پژوهش رفتار اکسیداسیون دمای بالای پوشش کامپوزیتی استلایت ۶/ اکسید کروم که به روش پاشش حرارتی پلاسمایی (APS^۱) بر روی زیر لایه IN-738 بدست آمده است، مورد بررسی قرار خواهد گرفت.

۲- مواد و انجام روش تحقیق

در این تحقیق از IN-738 به عنوان زیرلایه استفاده شد. ترکیب شیمیایی آلیاژ IN-738 در جدول (۱) آمده است. برای آماده‌سازی زیرلایه، نمونه‌ها قبل از پوشش‌دهی توسط ماسه

جدول (۱): ترکیب شیمیایی اینکونل ۷۳۸

عنصر	Ni	Cr	Co	Mo	Fe	Al	C	Mg	Si
درصد وزنی	>۴۴/۵	۲۴-۲۲	۱۵-۱۰	۱۰-۸	<۰/۳	۰/۱-۸/۵	۰/۰-۰۵/۱۵	<۰/۱	<۰/۱

جدول (۲): ترکیب شیمیایی پودر استلایت ۶

عنصر	Co	Cr	W	Fe	Ni	C	Si	Mn	Mo
درصد وزنی	بقیه	۲۹	۵	۲	۲/۱	۱/۳	۱/۱	۰/۳	<۰/۳

جدول (۳): پارامترهای مورد استفاده برای پوشش‌دهی به روش پاشش پلاسمایی

پارامتر	نرخ تغذیه پودر (gr/min)	فاصله پاشش (mm)	شدت جریان (A)	ولتاژ (V)
مقدار	۴۰	۱۰۰	۸۵۰	۴۰

جهت مطالعات ریزساختاری، مقاطع عرضی از نمونه‌های پوشش‌دهی شده تهیه شدند که بیانگر تمامی خصوصیات نمونه اصلی باشد و پس از آماده‌سازی توسط روش‌های متعارف متالوگرافی مورد بررسی قرار گرفتند. با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی، میکروسکوپ نوری و میکروسختی‌سنج خصوصیات پوشش‌ها مورد ارزیابی قرار گرفت. ریز ساختار مقطعی نمونه‌ها تازه اسپری شده و نمونه‌های اکسید شده با تاکید بر لایه TGO^۲ با استفاده از یک میکروسکوپ الکترونی SEM مدل SEM Philips MI 30 انجام شد. به منظور بررسی ریز

ساختاری پوشش و تخلخل‌سنجی آنها، از تصاویر بدست آمده از آشکارگرهای الکترون‌های ثانویه (SE) و الکترون‌های برگشتی (BSE) استفاده شد. تصاویر میکروسکوپ الکترونی از سطح مقطع پوشش و با بزرگ‌نمایی ۵۰۰ برابر تهیه شد. با اندازه‌گیری تخلخل در ۴ ناحیه مختلف، تخلخل پوشش گزارش شد. میزان تخلخل و ضخامت پوشش‌ها با ارزیابی این تصاویر به وسیله نرم‌افزار کامپیوتری آنالیز تصویری z Image تعیین گردید. تخلخل‌سنجی پوشش‌ها با استفاده از استاندارد ASTM E2109 انجام شد. آنالیز تفرق پرتو ایکس (XRD) با تاکید بر فازهای

جهت مطالعات ریزساختاری، مقاطع عرضی از نمونه‌های پوشش‌دهی شده تهیه شدند که بیانگر تمامی خصوصیات نمونه اصلی باشد و پس از آماده‌سازی توسط روش‌های متعارف متالوگرافی مورد بررسی قرار گرفتند. با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی، میکروسکوپ نوری و میکروسختی‌سنج خصوصیات پوشش‌ها مورد ارزیابی قرار گرفت. ریز ساختار مقطعی نمونه‌ها تازه اسپری شده و نمونه‌های اکسید شده با تاکید بر لایه TGO^۲ با استفاده از یک میکروسکوپ الکترونی SEM مدل SEM Philips MI 30 انجام شد. به منظور بررسی ریز

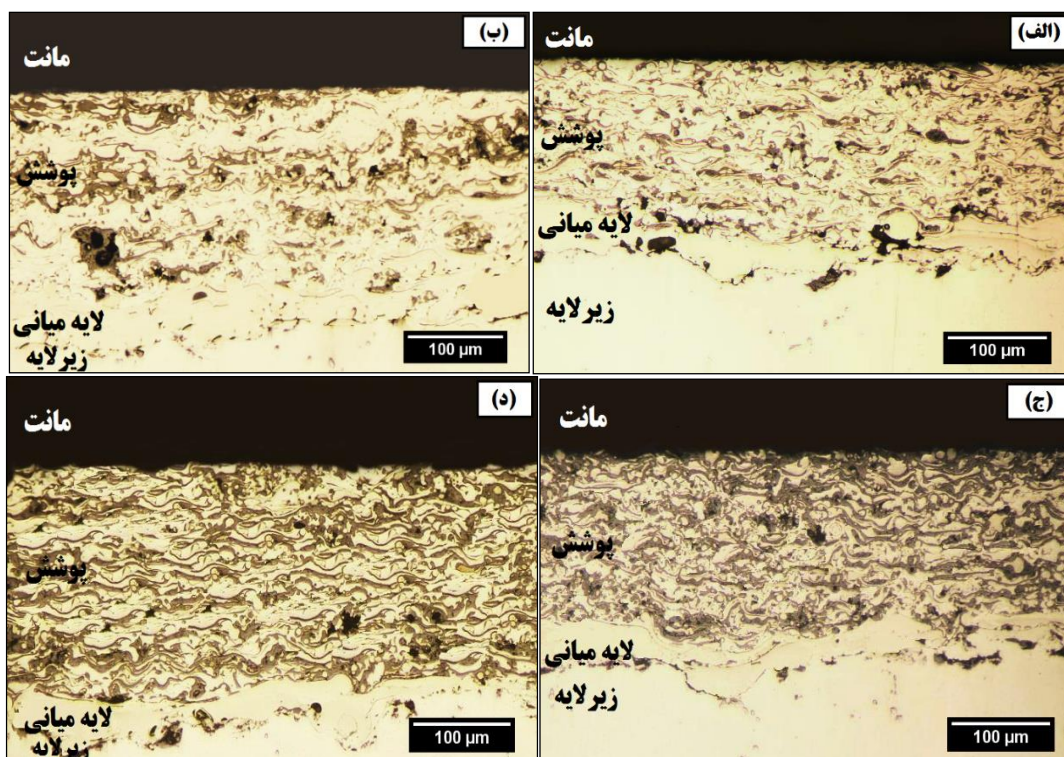
اکسیدی در زمان‌های مختلف، نرخ اکسیداسیون پوشش‌ها اندازه گیری گردید.

۳- نتایج و بحث

در شکل (۱) تصاویر متالوگرافی گرفته شده توسط میکروسکوپ نوری از سطح مقطع پوشش‌ها نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود ساختار به صورت کاملاً لایه‌ای است و در آن ذرات کاملاً ذوب شده، ذوب نشده، نیمه ذوب شده آخال‌ها و تخلخل نمایان است. در ناحیه فصل مشترک، مشاهده می‌شود پوشش و زیرلایه از چسبندگی مناسبی به زیرلایه برخوردار است. شکسته شدن ذرات پودر در حین بازش باعث شده تا اکسید کروم به صورت ذرات ریز در پوشش پراکنده شود. از تصاویر بدست آمده چگالی نسبتاً مناسب پوشش و پایین بودن میزان تخلخل آن به خوبی مشخص است. با استفاده از آنالیز تصویری، آزمون تخلخل‌سنجی و ضخامت‌سنجی انجام شد. ضخامت لایه پوششی پیوندی استلایت ۶ در حدود ۳۰۰-۱۵۰ میکرومتر می‌باشد.

موجود در لایه TGO با استفاده از دستگاه Philips X'Pert-MPD با پرتو $\text{Cu } \alpha\alpha$ ($\lambda = 0.15406\text{nm}$) تحت ولتاژ ۴۰ kV و جریان ۳۰mA مورد مطالعه قرار گرفت. فازبندی نمونه‌ها با استفاده از مقایسه زاویه پراش و شدت پیک الگوی پراش به وسیله نرم افزار X'pert تعیین شد. آزمون سختی‌سنجی پوشش با استفاده از دستگاه ریزسختی‌سنج ویکرز ساخت شرکت کوپا استفاده و مطابق با استاندارد ASTM-E384 تحت بار ۳۰۰ گرم انجام شد.

به منظور ارزیابی تاثیر اضافه کردن تقویت کننده بر مقاومت به اکسیداسیون پوشش‌ها، آزمون اکسیداسیون سیکلی، در اتمسفر محیط و در دماهای ۷۵۰، ۶۵۰ و ۸۵۰ درجه سانتیگراد بر روی پوشش‌ها انجام شد. به منظور بررسی سرعت رشد لایه اکسیدی در طی فرایند اکسیداسیون، در زمان‌های ۲، ۵، ۱۵ و ۵۰ ساعت نمونه‌گیری انجام شد و ضخامت لایه اکسیدی تشکیل شده بر سطح پوشش‌ها اندازه‌گیری شد. با استفاده از ضخامت لایه



شکل (۱): تصاویر میکروسکوپ نوری از سطح مقطع پوشش‌های: (الف): stellit6، (ب): Stellit6%10wt.Cr₂O₃، (ج): Stellit6%20wt.Cr₂O₃ و (د):

Stellit6%30wt.Cr₂O₃

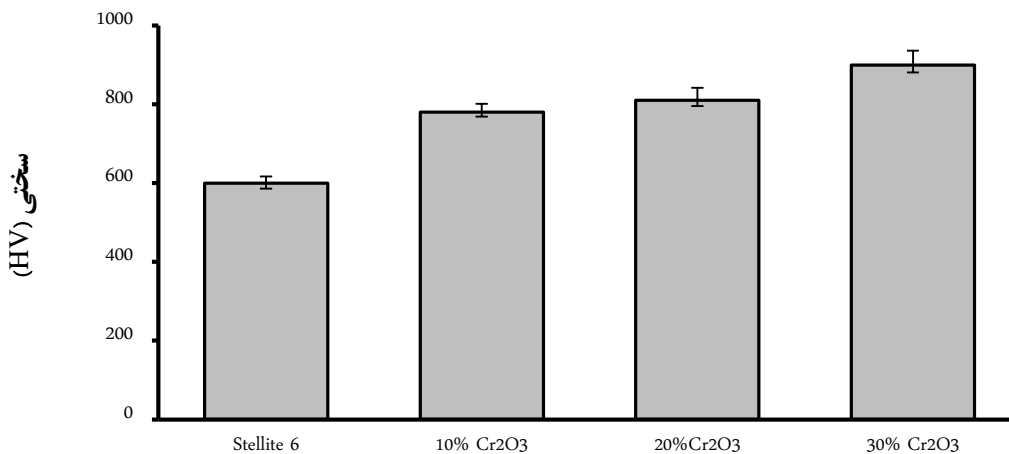
کامپوزیتی استلایت ۶/اکسید کروم برحسب ویکرز را نشان می‌دهد. نتایج حاکی از این است که افزودن تقویت کننده سرامیکی باعث افزایش سختی پوشش استلایت ۶ می‌شود. این نتیجه در تحقیقات دیگر محققین به وضوح آمده است [۲۱]. طبق شکل (۲) پوشش Stellite6/30%Wt.Cr₂O₃ دارای بیشترین سختی است. این در حالی است که میزان تخلخل آن نیز نسبت به سایر نمونه‌های دیگر بیشتر است. بنابراین، علیرغم وجود تخلخل بالاتر به دلیل وجود ذرات اکسید کروم با توزیع یکنواخت در زمینه، سختی پوشش‌ها افزایش یافته است. البته این سختی بالا را می‌توان به خاطر ماهیت استلایت ۶ نیز دانست [۲۵].

جدول (۴): میزان تخلخل پوشش‌های کامپوزیتی

ترکیب پوشش	میزان تخلخل پوشش %
stellite6	۱/۲
Stellite6/% 10wt.Cr ₂ O ₃	۱/۸
Stellite6/% 20wt.Cr ₂ O ₃	۳/۴
Stellite6/% 30wt.Cr ₂ O ₃	۴/۶

جدول (۴) مقادیر تخلخل بدست آمده برای پوشش‌های مختلف را نشان می‌دهد. تخلخل از خصوصیات پوشش‌های پاشش حرارتی است. تخلخل در این گونه پوشش‌ها نقش بسزایی در مقاومت به خوردگی و اکسیداسیون دمای بالا می‌تواند داشته باشد. بهادرزاده و همکاران نشان دادند که پوشش‌های متراکم محافظت به خوردگی بهتری نسبت به پوشش‌های متخلخل دارند [۱۸]. همانطور که مشاهده می‌شود پوشش استلایت خالص دارای کمترین میزان تخلخل است. نتایج بدست آمده به خوبی نشان می‌دهد که با افزایش مقدار اکسید کروم در پوشش‌های کامپوزیتی، میزان تخلخل پوشش‌ها افزایش یافته است. سمپاد و همکاران معتقدند وجود ذرات با دمای ذوب بالا و هدایت حرارتی پایین باعث بوجود آمدن ذرات ذوب نشده بیشتر در پوشش و بالطبع افزایش تخلخل پوشش می‌گردد [۲۴]. با توجه به اینکه پودر اکسید کروم نسبت به استلایت ۶ نقطه ذوب بالاتر و هدایت کمتر دارد، افزایش تخلخل با افزایش مقدار اکسید کروم قابل توجیه است.

سختی در اکثر مواقع نمایانگر برخی خواص مکانیکی از جمله مقاومت به سایش است. شکل (۲) تغییرات سختی برای پوشش



شکل (۲): نمودارهای تغییرات سختی برای پوشش‌های استلایت تقویت شده با ذرات Cr₂O₃

شدن سرعت اکسیداسیون می‌گردد. در اکسیداسیون یک آلیاژ قسمتی که در معرض تهاجم بیشتر یون اکسیژن است، یک لایه

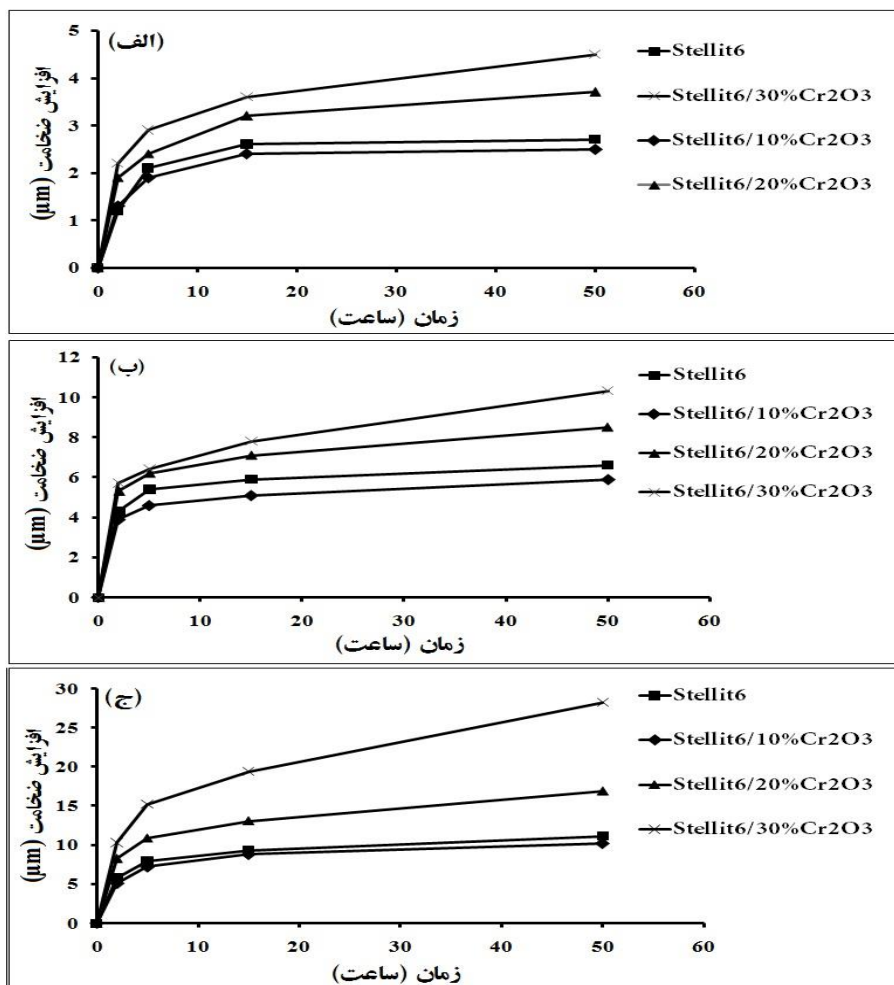
در آلیاژها تغییرات انرژی آزاد به دما، فشار، اکسیژن و فعالیت شیمیایی اجزای آن بستگی دارد. بالا رفتن دما منجر به بیشتر

لایه TGO از معادله پارابولیک (۱) که در زیر آمده است، پیروی می کند.

$$X^2 = k_p t \quad (1)$$

که در این جا t زمان اکسیداسیون، k_p ثابت اکسیداسیون با واحد $\mu\text{m}^2/\text{h}$ می باشد. مشاهده می شود در پوشش فاقد تقویت کننده استلایت ۶ و پوشش کامپوزیتی $\text{Stellite6}/10\% \text{Wt.Cr}_2\text{O}_3$ با افزایش زمان و بیشتر شدن ضخامت لایه اکسیدی، سرعت رشد لایه اکسیدی به شدت کم می شود. این امر نشان می دهد لایه اکسیدی تشکیل شده بر سطح این پوشش ها به خوبی از نفوذ یون های خورنده و اکسیداسیون بیشتر جلوگیری کرده است.

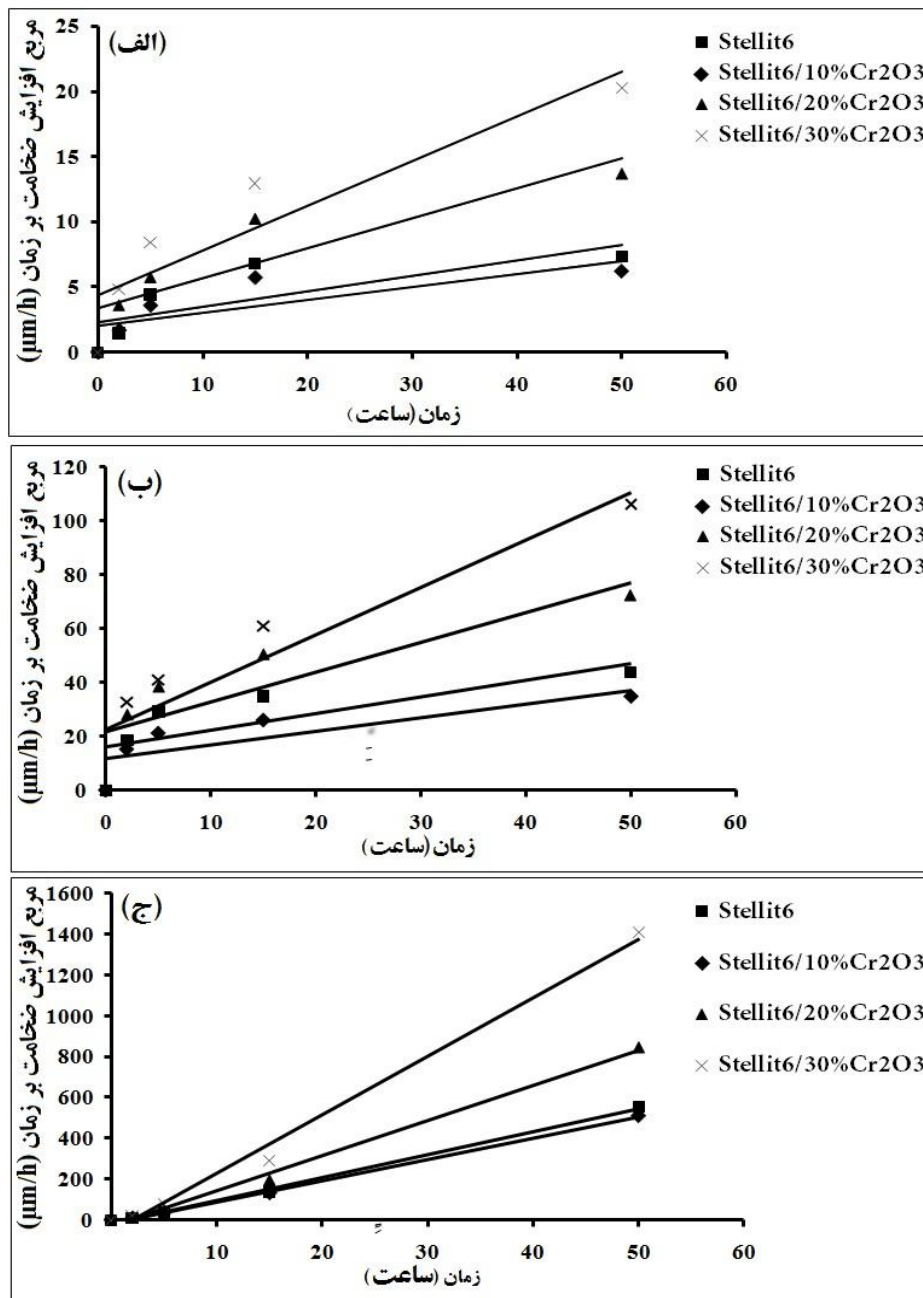
اکسید، روی سطح آلیاژ قرار می گیرد. در صورتی که این لایه اکسیدی پیوسته، به مقدار کافی سطح آلیاژ را بپوشاند، این لایه اکسیدی می تواند از اکسید شدن بیشتر آلیاژ جلوگیری کرده و سطح آلیاژ را در برابر یون های خورنده محافظت کند. این لایه موسوم به TGO است. سرعت اکسیداسیون را می توان با مانع شدن نفوذ یون ها به پوسته کاهش داد. همان طور که ملاحظه می شود شکل (۳) افزایش ضخامت لایه TGO در دماهای ۶۵۰، ۷۵۰ و ۸۵۰ درجه سانتیگراد را نشان می دهد. همان طور که مشاهده می شود منحنی اکسیداسیون پوشش های مورد بررسی از سنتیک رشد پارابولیک پیروی می کند. بنابراین طبق نتایج دیگر محققان [۲۱] می توان نتیجه گرفته که در مرحله پارابولیک، رشد



شکل (۳): نمودار افزایش ضخامت لایه اکسیدی تشکیل شده بر سطح پوشش ها پس از اکسیداسیون در دمای: (الف): ۶۵۰°C، (ب): ۷۵۰°C و (ج): ۸۵۰°C به مدت ۵۰ ساعت

اکسیداسیون دارند به علت وجود لایه‌های اکسیدی غیرهمگنی است که بر روی اسپلت‌ها در حین پاشش به وجود می‌آید [۲۶].
براین اساس می‌توان گفت که با افزایش زمان و بیشتر شدن ضخامت TGO، لایه اکسیدی به عنوان سد نفوذی، در برابر یون‌های اکسیژن سرعت لایه اکسیدی کاهش یافته است.

شکل (۴) مربع افزایش ضخامت لایه TGO برحسب زمان را نشان می‌دهد. همانطور که مشاهده می‌شود نمونه دارای انحراف ناچیز از قانون سهمی است و نقاط بدست آمده بر روی خطوط رسم شده به خوبی تطبیق داده شده‌اند. محققان بر این باورند که علت انحراف کمی که پوشش‌های پاشش حرارتی در حین



شکل (۴): نمودار (افزایش ضخامت لایه اکسیدی) / ۲ زمان برحسب زمان برای اکسیداسیون دردمای: (الف): ۶۵۰ °C، (ب): ۷۵۰ °C و (ج): ۸۵۰ °C به مدت ۵۰

محاسبه k_p ثابت سرعت پارابویک اکسیداسیون آلیاژ با استفاده از روش پیراگی [۲۷] بدست آمد و E_a انرژی فعال سازی با استفاده از معادله آرنیوس محاسبه شد.

$$K_p = A \cdot \exp(-E_a/RT) \quad (2)$$

که در آن A یک ثابت، E_a انرژی فعال سازی، R ثابت گازها 8.314 J/mol.K و T دما به کلوین می باشد.

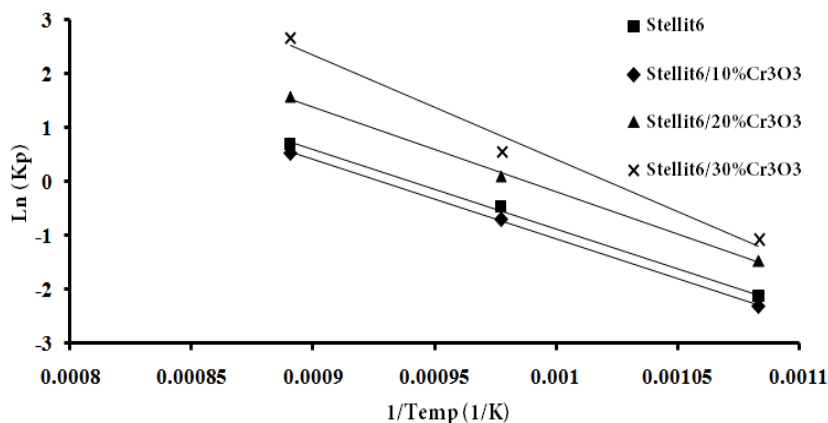
$$\ln(k_p) = \ln(-E_a/R) + (1/T) + \ln(A) \quad (3)$$

شیب خطوط بدست آمده از شکل (۴) نمایانگر K_p (سرعت اکسیداسیون) است. مقادیر K_p برای پوشش های مختلف در دماهای مختلف در جدول (۵) آمده است. به منظور محاسبه انرژی فعال سازی واکنش های اکسیداسیون، نمودار ثابت سرعت سهموی به عنوان تابعی از درجه حرارت در شکل (۵) رسم شد. شیب این نمودار بیانگر $(-E_a/R)$ و عرض از مبدا آن برابر $\ln(A)$ است. نتایج به دست آمده در جدول (۵) نشان داده شده است.

مطابق شکل (۴) پس از یک دوره اولیه که با افزایش ضخامت سریع همراه است در همه موارد واکنش اکسیداسیون از رشد سهموی معمولی پیروی می کند. افزایش تقویت کننده به پوشش ها باعث شده تا ابتدا نرخ اکسیداسیون که همان شیب نمودار است به صورت تصاعدی افزایش یابد، با گذشت زمان نفوذ اکسیژن مشکل تر شده و به علت افزایش ضخامت لایه اکسیدی نرخ اکسیداسیون کاهش یافته است. در نمونه های استلایت ۶ و $\text{Stellite6/10\% Wt.Cr}_2\text{O}_3$ با افزایش زمان از ۲ ساعت تا ۱۵ ساعت، افزایش واضحی در ضخامت لایه TGO در پوشش ها دیده می شود. اما با افزایش بیشتر زمان نرخ اکسیداسیون به شدت کاهش یافته است. نعیمی و همکاران [۲۷] معتقدند که این نوع اکسیداسیون مربوط به موادی است که یک لایه اکسیدی متراکم و یکنواخت بر سطح آن تشکیل شده و مانع از نفوذ بیشتر اکسیژن می شود.

جدول (۵): سرعت اکسیداسیون و انرژی فعال سازی برای پوشش استلایت ۶/اکسید کروم

پوشش	$K_p (\mu\text{m}^2/\text{hr})$			$E_a (\text{Kj/mol})$
	650°C	750°C	850°C	
استلایت ۶	۰٫۱۱۹	۰٫۶۲۲	۲٫۰۱۱	۱۲۲٫۶۷
استلایت ۶/۱۰٪ Cr_2O_3	۰٫۰۹۹	۰٫۵۰۵	۱٫۷۱۲	۱۱۹٫۳۳
استلایت ۶/۲۰٪ Cr_2O_3	۰٫۲۲۹	۱٫۱۰۲	۴٫۸۳۳	۱۳۱٫۱۰۷
استلایت ۶/۳۰٪ Cr_2O_3	۰٫۳۴۳	۱٫۷۶۱	۱۴٫۵۸۰	۱۶۰٫۷۷

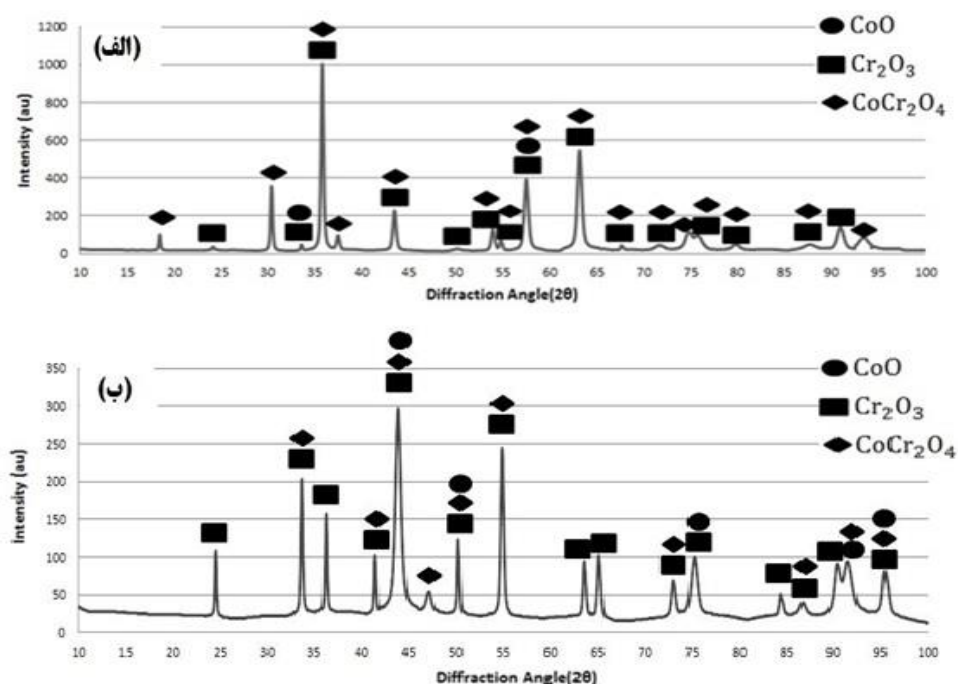


شکل (۵): ثابت سرعت سهموی به عنوان تابعی از درجه حرارت

مربوط به نمونه‌های $10\text{wt. Cr}_2\text{O}_3$ و $30\text{wt. Cr}_2\text{O}_3$ اکسید شده به مدت ۵۰ ساعت در دمای 850°C را نشان می‌دهد که لایه اکسیدی تشکیل شده بر سطح نمونه حاوی $10\text{wt. Cr}_2\text{O}_3$ ، مقادیر بالایی از اکسید کروم را از خود نشان داده است، در حالی که مقدار اکسید کبالت و اکسیدهای کمپلکس بر سطح آن بسیار کم می‌باشد. در حالی لایه اکسیدی تشکیل شده بر سطح پوشش $30\text{wt. Cr}_2\text{O}_3$ عمدتاً شامل اکسید کبالت و اکسیدهای کمپلکس می‌باشد.

همان طور که مشاهده می‌شود در تمامی دماها، پوشش کامپوزیتی $\text{Stellite6}/10\text{wt. Cr}_2\text{O}_3$ کمترین نرخ اکسیداسیون را از خود نشان داده است. اما در مقابل پوشش‌های حاوی ۲۰ و ۳۰ درصد وزنی اکسید کروم نرخ اکسیداسیون بالایی را از خود نشان داده اند.

به منظور بررسی بیشتر رفتار اکسیداسیون پوشش‌های مورد نظر، آزمون پراش پرتو ایکس بر روی لایه اکسیدی تشکیل شده بر سطح پوشش‌ها انجام شد. شکل (۶) الگوی پراش اشعه ایکس



شکل (۶): الگوی پراش اشعه ایکس مربوط به نمونه‌های $10\text{wt. Cr}_2\text{O}_3$ و $30\text{wt. Cr}_2\text{O}_3$ اکسید شده به مدت ۵۰ ساعت در دمای 850°C را نشان می‌دهد

۴- نتیجه گیری

- ۱- اضافه کردن ذرات تقویت کننده به پودر استلایت ۶ موجب افزایش سختی پوشش‌های پاشش حرارتی APS شده است.
- ۲- کمترین میزان تخلخل مربوط به پوشش استلایت خالص می‌باشد که این امر به دلیل یکنواخت بودن پودر مورد استفاده بوده است.
- ۳- باگذشت زمان به علت افزایش ضخامت لایه اکسیدی متراکم در پوشش کامپوزیتی $\text{Stellite6/10\%Wt.Cr}_2\text{O}_3$ نفوذ اکسیژن مشکل‌تر شده و نرخ اکسیداسیون کاهش یافته است.
- ۳- بالا بودن میزان تخلخل در پوشش‌های حاوی ۲۰ و ۳۰ درصد وزنی اکسید کروم، باعث نفوذ اکسیژن به درون پوشش و افزایش نرخ اکسیداسیون و انرژی اکتیویته شده است.
- ۵- تشکیل اکسیدهای کمپلکس مانند CoCr_2O_4 و اکسیدهای اسپینل در لایه اکسیدی موجب افزایش نرخ اکسیداسیون و مکانیزم تخریب در پوشش می‌گردد.

۵- مراجع

- [1] H. Cho, K. Hyun Bang & B. Woo Lee, "Influence of refractory ceramiccoatings on high temperature properties of Inconel 617", Surface & Coatings Technology, Vol. 205, pp. 409-413, 2010.
- [2] W. S. Walston, "Coating and Surface Technologies For Turbine Air Foils", G. E Aircraft Engines, Cincinnati, OH, The Minerals, Metals & Materials Society, pp. 579-588, 2004.
- [3] س. ع. خسروی فرد، ا. ح. یقین، ا. اخباری زاده و ع. عراقی، "بررسی خواص خوردگی سایشی و خوردگی داغ پوشش آلومینا اعمال شده بر روی پایه فولادی به روش پاشش حرارتی حاصل از سوخت اکسیژن‌دار"، فرایندهای نوین در مهندسی مواد، دوره ۱۰، شماره ۱، ص ۵۹-۶۹، ۱۳۹۵.
- [4] U. Malayoglu, A. Neville & G. Beamson, "Characterisation of the passive film on HIPed Stellite 6 alloy using X-ray photoelectron spectroscopy", Materials Science and Engineering, Vol. 393A, pp. 91-101, 2005.

محققین معتقدند اکسیدهای کمپلکس و اکسید کبالت به خوبی نمی‌توانند جلوی نفوذ یون‌های اکسیژن به درون پوشش را بگیرند که همین امر باعث می‌شود نرخ اکسیداسیون در هنگام بوجود آمدن آنها بر روی سطح، نسبت به لایه‌های اکسیدی دیگر بیشتر باشد [۲۸-۲۹]. چوی و همکاران معتقدند وقتی اکتیویته اکسیژن در نواحی که از عناصر فعال مانند Cr تخلیه شده است، افزایش یابد اکسیدهایی CoO تشکیل می‌شوند. این اکسیدها در مجاورت اکسیدهای دیگر نظیر اکسید کروم ناپایدار است و با آن واکنش می‌دهد که نتیجه آن تشکیل اکسیدهای کمپلکس CoCr_2O_3 است [۳۰]. با توجه به موارد ذکر شده می‌توان گفت احتمالاً به دلیل بالا بودن میزان تخلخل در پوشش‌های حاوی ۲۰ و ۳۰ درصد وزنی Cr_2O_3 ، نفوذ اکسیژن به درون پوشش راحت‌تر بوده که همین امر موجب افزایش اکتیویته اکسیژن در پوشش و تشکیل فازهای کمپلکس شده است [۳۱-۳۲].

بررسی انرژی اکتیواسیون لازم برای تشکیل لایه اکسیدی نشان می‌دهد پوشش $\text{Stellite6/10\%Wt.Cr}_2\text{O}_3$ ، کمترین مقدار انرژی اکتیواسیون برای تشکیل لایه اکسیدی را دارا می‌باشد. با توجه به اینکه لایه اکسیدی تشکیل شده بر سطح این پوشش عمدتاً از اکسید کروم تشکیل شده است می‌توان گفت این مقدار انرژی اکتیواسیون بیشتر تحت تاثیر تشکیل اکسید کروم بوده است. تانک و همکاران معتقدند وجود اکسیدهایی که قبل از فرایند اکسیداسیون، در پوشش وجود دارند، در تشکیل فازهای موجود در لایه اکسیدی تاثیر زیادی دارند [۳۳]. با توجه به اینکه در پوشش $\text{Stellite6/10\%Wt.Cr}_2\text{O}_3$ تخلخل کمی وجود داشته است و حاوی تقویت کننده اکسید کروم نیز می‌باشد، به نظر می‌رسد ذرات تقویت کننده اکسید کروم باعث تشکیل یک لایه متراکم اکسید کروم بر سطح پوشش شده است که همین امر باعث کاهش نرخ اکسیداسیون این پوشش شده است. با توجه به اینکه کروم یک عنصر فعال می‌باشد و به راحتی با اکسیژن ترکیب می‌شود، پایین بودن انرژی اکتیواسیون این پوشش طبیعی به نظر می‌رسد.

- Metallurgical and Materials Transactions, Vol. 37, pp. 3047-3056, 2006.
- [15] T. Sidhu, S. Prakash & R. D. Agrawal, "A comparative study of hot corrosion resistance of HVOF sprayed NiCrBSi and Stellite6 coated Ni based superalloy at 900°C", Materials Science and Engineering, Vol. 445, pp. 210-218, 2007.
- [16] L. Conceição & A. S. C. M. D'Oliveira, "The effect of oxidation on the tribolayer and sliding wear of a Co-based coating", Surface & Coatings Technology, Vol. 288, pp. 69-78, 2016.
- [۱۷] م. برمر، ب. لطفی و ز. صادقیان، "تاثیر ریزساختار روکش کامپوزیتی سوپر آلیاژ پایه کبالت استلایت ۶/ کاربرد بور تولید شده به روش جوشکاری GTAW بر مقاومت به خوردگی در محیط نمکی"، علوم و مهندسی سطح، شماره ۱۱، ص ۶۱-۶۷، ۱۳۸۹.
- [۱۸] ا. بهادرزاده و م. شمعیان، "مشخصه یابی پوشش های پاشش حرارتی استلایت ۶"، علوم و مهندسی سطح، شماره ۱۲، ص ۶۱-۶۷، ۱۳۹۰.
- [19] N. Jegadeeswaran & M. R. Ramesh, "Hot Corrosion Behaviour of HVOF Sprayed Stellite-6 Coatings on Gas Turbine Alloys", Trans Indian Inst Met, Vol. 67, pp. 87-93, 2014.
- [۲۰] م. طهری، "ارزیابی خواص مکانیکی و اکسیداسیون پوشش کامپوزیتی نانوساختار MCrAlY/YSZ تولید شده به روش HVOF. علوم و مهندسی سطح، شماره ۱۵، ص ۲۳-۳۱، ۱۳۹۱.
- [۲۱] ک. شیخی حموله و م. صالحی، "توسعه پوشش های پاشش حرارتی HVOF کامپوزیتی استلایت ۶/ کاربرد کروم و ارزیابی خواص آنها"، علوم و مهندسی سطح، شماره ۲۶، ص ۴۸-۳۵، ۱۳۹۴.
- [22] F. Tang, G. E. Kim, V. Provenzano & J. M. Schoenung, "Synthesis and oxidation behavior of nanocrystalline MCrAlY bond coatings", Thermal Spray Technology, Vol. 14, pp. 23-31, 2005.
- [23] K. Ma. Julie & M. Schoenung, "Isothermal oxidation behavior of cryomilled NiCrAlY bond coat: Homogeneity and growth rate of TGO", Surface & Coatings Technology, Vol. 205, pp. 5178-5185, 2011.
- [24] W. Zhang & S. A. Sampath, "Universal method for representation of in-flight particle characteristics in
- [5] Farnia & F. M. Ghaini, "Effect of Ta on the microstructure and hardness of Stellite 6 coating deposited by low power pulse laser treatments", Surface & Coatings Technology, Vol. 213, pp. 278-284, 2012.
- [۶] م. ربانی خواه، ن. نهبانی و م. پیکری، "بررسی خواص پوشش استلایت ۶ ایجاد شده به روش روکش کاری لیزر بر روی فولاد زنگ نزن مارتنزیتی AISI ۴۲۰"، فرایندهای نوین در مهندسی مواد دوره ۳، شماره ۴، ص ۴۱-۴۸، ۱۳۸۸.
- [7] U. Malayoglu & A. Neville, "Comparing the performance of HIPed and Cast Stellite 6 alloy in liquid-solid slurries", Wear, Vol. 255, pp. 181-194, 2003.
- [8] Radu & D. Y. Li, "The wear performance of yttrium-modified Stellite 712 at elevated temperatures", Tribology International, Vol. 40, pp. 254-265, 2007.
- [9] L. Klein, M. S. Killian & S. Virtanen, "The effect of nickel and silicon addition on some oxidation properties of novel Co-based high temperature alloys", Applied Surface Science, Vol. 370, pp. 357-363, 2016.
- [10] N. Cinca, E. López, S. Dosta & J. M. Guilemany, "Study of stellite-6 deposition by cold gas spraying", Surface & Coatings Technology, Vol. 232, pp. 891-898, 2013.
- [11] L. Klein, M. S. Killian & S. Virtanen, "The effect of nickel and silicon addition on some oxidation properties of novel Co-based high temperature alloys", Vol. 69, pp. 43-49, 2013.
- [12] G. Xu, M. Kutsuna, Z. Liu & L. Sun, "Characteristic Behaviours of Clad Layer by a Multi-Layer Laser Cladding with Powder Mixture of Stellite-6 and Tungsten Carbide", Surface & Coatings Technology, Vol. 201, pp. 3385-3392, 2006.
- [13] T. S. Sidhu, S. Prakash & R. D. Agrawal, "Investigations on role of HVOF sprayed Co and Ni based coatings to combat hot corrosion", Corrosion Eng. Sci. Technol, Vol. 43, pp. 335-342, 2008.
- [14] H. Singh, D. Puri, S. Prakash & V. V. rama, "On the High-Temperature Oxidation Protection Behavior of Plasma-Sprayed Stellite-6 Coatings",

۶- پی نوشت

- [1] Air Plasma Spray
- [2] Thermally Grown Oxide
- thermal spray processes”, Journal of Thermal Spray Technology, Vol. 18, pp. 23-34, 2009.
- [25] H. Hawthorne, B. Arsenault, J. Immarrigeon & J Legoux, “Comparison of slurry and dry erosion behavior of some HVOF thermal sprayed coatings”, Wear, Vol. 225, pp. 825-833, 1999.
- [26] R. A. Mahesh, R. J. ayaganthan & S. Prakash, “Oxidation behavior of HVOF sprayed Ni-5Al coatings deposited on Ni- and Fe-based superalloys under cyclic condition”, Materials Science and Engineering A, Vol. 475, pp. 327-335, 2008.
- [۲۷] ف. نعیمی، م. ر. رحیمی پور، م. صالحی، "تاثیر آماده سازی سطحی پوشش های پاشش حرارتی CoNiCrAlY بر رفتار اکسیداسیون این پوشش ها"، علوم و مهندسی سطح، شماره ۲۵، ص ۴۹-۵۸، ۱۳۹۴.
- [28] B. Pieraggi, “Calculations of parabolic reaction rate constants”, Oxid. Met, Vol. 27, pp. 177-185, 1987.
- [29] F. Tang, L. Ajdelsztajn & G. E. Kim, “Improvement in oxidation behavior of nanostructured CoNiCrAlY bond coat dispersed with nonosized alumina particles”, University of California Energy Institute's (UCEI) Energy Policy and Economics Working Paper Series, 2002.
- [30] T. Y. Choi, J. H. Yoon, K. S. Kim, K. O. Song, Y. K. Joo, W. Fang, S. H. Zhang, S. J. Youn, H. G. Chun & S. Y. Hwang, “A study on HVOF coatings of micron and nano WC-Co powders”, Surface & Coatings Technology, Vol. 202, pp. 5556-5559, 2008.
- [31] 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, Vol. 205, pp. 647-657, 2010.
- [32] D. Mercier, C. Kaplin, G. Goodall, G. Kim & M. Brochu, “Isothermal oxidation behavior of cryomilled NiCrAlY bond coat: Homogeneity and growth rate of TGO”, Surface & Coatings Technology, Vol. 205, pp. 5178-5185, 2011.
- [33] F. Tang, L. Ajdelsztajn, G. E. Kim, V. Provenzano & J. M. Schoenung, “Effects of surface oxidation during HVOF processing on the primary stage oxidation of a CoNiCrAlY coating”, Surface & Coatings Technology, Vol. 185, pp. 228-233, 2004.