

اثر فاصله پاشش و نرخ تغذیه پودر در فرآیند HVOF بر رفتار خوردگی داغ پوشش‌های NiCrAlY

سمیه شریف‌حسن^{۱*}، ضیاء والفی^۲، سید حجت‌اله حسینی^۳ و کوروش جعفرزاده^۴

۱- کارشناس ارشد مهندسی مواد، مرکز آموزشی تحقیقاتی مواد فلزی، دانشگاه صنعتی مالک اشتر، تهران

۲- عضو هیأت علمی مرکز آموزشی تحقیقاتی مواد فلزی، دانشگاه صنعتی مالک اشتر، تهران

۳- محقق مرکز آموزشی تحقیقاتی مواد فلزی، دانشگاه صنعتی مالک اشتر، تهران

۴- استادیار، مرکز آموزشی تحقیقاتی مواد فلزی، دانشگاه صنعتی مالک اشتر، تهران

*s_sharifhasan@yahoo.com

(تاریخ دریافت: ۸۹/۰۵/۲۸، تاریخ پذیرش: ۸۹/۰۸/۱۹)

چکیده

در این پژوهش پوشش NiCrAlY توسط روش پاشش شعله‌ای سرعت بالا (HVOF) و تحت شرایط متفاوت از لحاظ فاصله پاشش و نرخ تغذیه پودر بر روی نمونه‌های فولادی اعمال گردید. رفتار خوردگی داغ پوشش‌های اعمالی به روش کوره‌ای در مخلوط نمک Na_2SO_4 - $60\% \text{V}_2\text{O}_5$ و در دمای ۹۰۰ درجه سانتی‌گراد مورد بررسی قرار گرفت. برای تعیین مشخصه‌های ساختاری و فازی پوشش‌ها بعد از آزمون خوردگی از میکروسکوپ نوری و میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM/EDS) استفاده شد. نتایج به دست آمده نشان داد که فاصله پاشش و نرخ تغذیه پودر اثر قابل ملاحظه‌ای بر خواص پوشش‌های NiCrAlY از جمله مجموع فازهای اکسیدی و تخلخل موجود در پوشش دارند. نمونه پوششی با فاصله پاشش ۲۰ سانتی‌متر و نمونه پوششی با نرخ تغذیه پودر ۳۲ گرم بر دقیقه به دلیل مقدار اکسید کمتر بهترین مقاومت به خوردگی را از خود نشان دادند.

واژه‌های کلیدی:

خوردگی داغ، پوشش NiCrAlY، پاشش شعله‌ای سرعت بالا.

۱- مقدمه

میلادی خوردگی داغ به عنوان عامل اصلی تخریب توربین‌های گازی گزارش شده است [۲]. اجزاء مختلف توربین‌های گازی که در دمای بالا کار می‌کنند، بایستی دارای خواص ویژه‌ای همچون استحکام، مقاومت به خزش و مقاومت به خستگی حرارتی یا مکانیکی باشند. علاوه بر

خوردگی داغ اکسیداسیون تسریع‌شده‌ای است که ناشی از حضور آلانده‌های نمکی مثل سولفات سدیم، کلرید سدیم و پتتا اکسید وانادیم است. این رسوبات مذاب اکسیدهای سطحی محافظ را تخریب می‌کنند [۱]. به طوری که در اوایل دهه ۱۹۴۰

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): مشخصات پودر مورد استفاده.

ترکیب شیمیایی	Ni-22%Cr-10%Al-1%Y
اندازه ذرات	۱۰-۴۵μm
روش تولید	اتمیزاسیون با گاز خنثی
چگالی	۷/۲۵ g/cm ³
شرکت سازنده	Sulzer-Metco
مشخصه پودر	NI-343 (Amdry-962)
مورفولوژی پودر	کروی

در تحقیق حاضر تأثیر پارامترهای فاصله پاشش و نرخ تغذیه پودر بر رفتار خوردگی داغ پوشش‌های NiCrAlY اعمال شده توسط فرآیند HVOF در نمک مذاب Na₂SO₄-60%V₂O₅ و در دمای ۹۰۰ درجه سانتی‌گراد مورد ارزیابی قرار گرفت.

۲- روش تحقیق

۲-۱- نمونه‌های آزمایش و فرآیند پوشش‌دهی

در این تحقیق از فولاد ساده کربنی St-37 به عنوان زیرلایه جهت اعمال پوشش استفاده شد؛ که ترکیب شیمیایی تعیین شده توسط کوانتومتری در جدول (۱) ارائه شده است.

نمونه‌های فولادی مورد استفاده جهت پوشش‌دهی به شکل استوانه بوده که قطر و ارتفاع آن‌ها به ترتیب برابر با ۲۵ و ۴۰ میلی‌متر انتخاب شد. از پودر NiCrAlY جهت اعمال پوشش به روش HVOF استفاده شد که در جدول (۲) به برخی از ویژگی‌های آن اشاره شده است.

جهت اعمال پوشش، از دستگاه پاشش HVOF سیستم CDS متعلق به شرکت Plasma Technik ساخت کشور سوئیس استفاده شد. در این فرآیند، از اکسیژن و پروپان به عنوان گاز سوختی و نیتروژن به عنوان حامل پودر (با فشار ۴ بار) استفاده شد. لازم به ذکر است سرعت سیلان نیتروژن به عنوان

آن همانطور که گفته شد این قطعات در دمای بالا تحت پدیده‌های اکسیداسیون و خوردگی داغ قرار می‌گیرند و کیفیت آن‌ها کاهش می‌یابد. تاکنون آلیاژهای پایه نیکل و کبالت بهترین آلیاژها برای ساخت قطعات توربین بوده‌اند اما حتی با بهینه کردن ترکیب شیمیایی سوپرآلیاژها امکان دستیابی به کلیه خواص مطلوب فوق وجود ندارد، به گونه‌ای که این سوپرآلیاژها قادر نیستند به طور همزمان مقاومت به خوردگی داغ و استحکام دمای بالا را تأمین کنند [۳-۱] و زمانی که آلیاژها در دمای بالا برای مدت زمانی طولانی استفاده می‌شوند خوردگی داغ در آن‌ها اجتناب‌ناپذیر است [۴]. بنابراین، به منظور حفاظت از زیرلایه فلزی زیرین، پوشش‌های محافظی بر روی سطح سوپرآلیاژها اعمال می‌شود [۵]. آلیاژهای MCrAlY از مهمترین انواع مواد پوشش مورد استفاده جهت حفاظت سوپرآلیاژهای پایه نیکل از خوردگی داغ و اکسیداسیون دمای بالا می‌باشند. امروزه معمولاً این پوشش‌ها توسط فرآیندهای پاشش حرارتی اعمال می‌شوند. در میان فرآیندهای پاشش حرارتی، فرآیند پاشش شعله‌ای سرعت بالا به طور موفقیت‌آمیزی جهت ایجاد پوشش‌های MCrAlY مورد استفاده قرار می‌گیرد. سرعت بالای برخورد ذرات در فرآیند HVOF امکان پاشش ذرات در حالت پلاستیک را فراهم می‌کند و منجر به پوشش‌هایی عاری از تخلخل و با تراکم بالا می‌شود [۶]. اما از آنجایی که فرآیند پاشش HVOF در اتمسفر محیط انجام می‌شود مواد پاشش شده در معرض مستقیم یک محیط اکسیدی در حین فرآیند پاشش هستند. بنابراین اکسیداسیون در موادی که حساس به اکسیداسیون هستند رخ می‌دهد. لاگسچیدرا^۱ و همکارانش گزارش دادند که پارامترهای پاشش HVOF مانند فاصله پاشش، نسبت سوخت/اکسیژن و نرخ تغذیه پودر نقش مهمی را در کنترل مقدار اکسیژن ایفا می‌کنند. وقوع پدیده‌ی اکسیداسیون در طی فرآیند HVOF و حضور آن‌ها در پوشش MCrAlY مقاومت به خوردگی این پوشش‌ها را کاهش می‌دهد [۷].

جدول (۳): پارامترهای متغیر فرآیند پاشش.

نرخ تغذیه پودر (gr/min)	فاصله پاشش (cm)	سرعت سیلان پروپان (lit/min)	شماره نمونه
۳۲	۲۰	۶۰	۱
۳۲	۲۵	۶۰	۲
۳۲	۳۰	۶۰	۳
۱۶	۳۰	۸۰	۴
۳۲	۳۰	۸۰	۵
۴۸	۳۰	۸۰	۶

جدول (۴): ترکیب مخلوط نمک مورد استفاده در آزمایش خوردگی داغ.

نقطه ذوب (درجه سانتی‌گراد)	درصد وزنی	اجزای مخلوط نمک
۸۸۴	۴۰	سولفات سدیم (Na_2SO_4)
۶۷۰	۶۰	پنتا اکسید وانادیم (V_2O_5)

جهت تعیین زمان‌های لازم قرارگیری در کوره، نمونه‌ها پس از متالوگرافی توسط میکروسکوپ نوری مورد بررسی ریزساختاری قرار گرفتند. پس از انجام آزمایش خوردگی داغ نمونه‌ها تحت فرآیند آماده‌سازی جهت متالوگرافیک به شرح زیر قرار گرفتند. جهت حفاظت پوسته و آماده‌سازی بهتر در مراحل بعد نمونه‌ها مانت سرد شدند. بعد از مانت سرد، نمونه‌ها پولیش شدند. پولیش نمونه‌ها توسط سیستم پولیش اتوماتیک صورت گرفت. مشخصه‌های ساختاری و فازی پوشش‌ها بعد از آزمون خوردگی با استفاده از میکروسکوپ نوری Unimet مدل Union 8799، میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و طیف‌سنجی پراکنشی انرژی توسط پرتو ایکس (EDS) مدل VEGATESCAN ساخت جمهوری چک مورد ارزیابی قرار گرفت. برای تعیین درصد فاز تیره موجود در پوشش یعنی مجموع اکسید و تخلخل از نرم‌افزار Image Analyzer مدل Clemex استفاده شد.

برای به دست آوردن میزان چسبندگی پوشش به سطح از استاندارد ASTM-C633 بهره گرفته شد [۸].

۳- نتایج و بحث

۳-۱- بررسی اثر فاصله پاشش

۳-۱-۱- اثر فاصله پاشش بر رفتار خوردگی داغ پوشش‌های

اعمالی

تصاویر میکروسکوپ نوری نمونه‌های پوششی بعد از سه و نه ساعت خوردگی در نمک مذاب $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-}60\%\text{V}_2\text{O}_5$ در دمای ۹۰۰ درجه سانتی‌گراد در شکل‌های (۱) و (۲) نشان داده شده است.

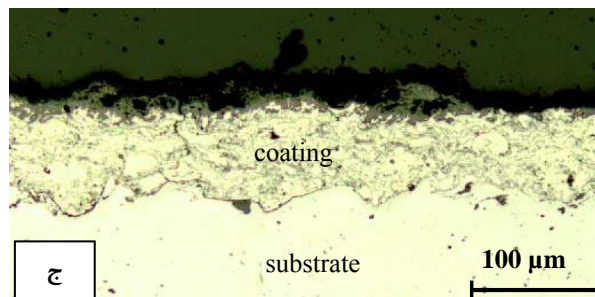
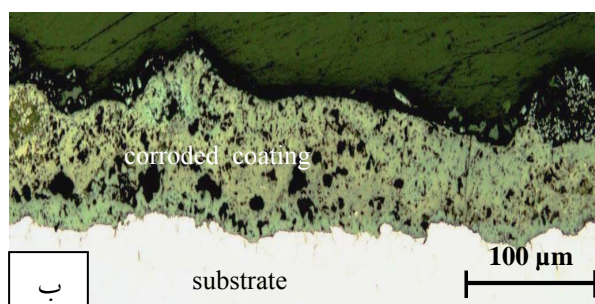
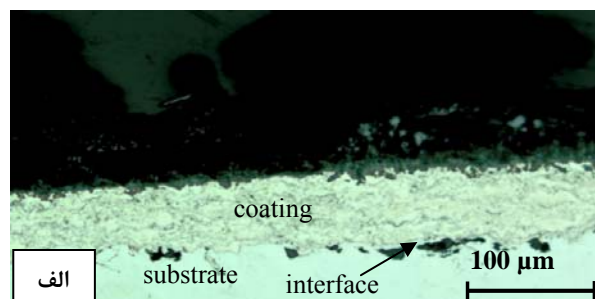
گاز کمکی ۵۰ لیتر بر دقیقه بود. برای به دست آوردن ضخامت موردنظر پوشش، بعد از اولین پاس، ضخامت پوشش اعمال شده با استفاده از ریزسنج اندازه‌گیری شد و با توجه به ضخامت کل پوشش، تعداد پاس‌ها مشخص شد. در ضمن ضخامت پوشش‌های اعمالی در محدوده ۱۰۰ تا ۱۵۰ میکرومتر بود.

برای بررسی تأثیر پارامترهای پاشش بر رفتار خوردگی داغ، اعمال پوشش تحت شرایط متفاوت از لحاظ فاصله پاشش و نرخ تغذیه پودر صورت گرفت. برای تمام آزمایش‌ها سرعت سیلان اکسیژن ۳۰۰ لیتر بر دقیقه در نظر گرفته شد. پارامترهای متغیر فرآیند پاشش در جدول (۳) ارائه شده است.

۳-۲- آزمایش خوردگی داغ

برای انجام آزمایش خوردگی داغ از روش کوره‌ای و مخلوط نمک با ترکیب ارائه شده در جدول (۴) استفاده شد.

آزمایش کوره‌ای به روش هم‌دما در دمای ۹۰۰ درجه سانتی‌گراد و برای ۳۰ دقیقه تا ۲۲ ساعت انجام شد. نمونه‌ها در مخلوطی از نمک $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-}60\%\text{V}_2\text{O}_5$ داخل بوتله‌های آلومینایی قرار داده شدند. میزان متوسط نمک در هر بوتله ۳-۴ گرم بود. بعد از تثبیت دمای کوره در دمای ۹۰۰ درجه سانتی‌گراد بوتله‌ها داخل کوره قرار داده شدند. بعد از گذشت سه ساعت بوتله‌ها از کوره خارج و برای حذف نمک عمل نکرده از سطح نمونه‌ها، توسط آب گرم شسته شدند.



شکل (۱): تصاویر میکروسکوپ نوری نمونه‌های پوششی بعد از ۳ ساعت خوردگی در نمک $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-}60\%\text{V}_2\text{O}_5$ و در دمای 90°C ؛ در سه فاصله پاشش: (الف) ۲۰، (ب) ۲۵ و (ج) ۳۰ سانتی متری (سرعت سیلان اکسیژن ۳۰۰ لیتر بر دقیقه، سرعت سیلان پروپان ۶۰ لیتر بر دقیقه، نرخ تغذیه پودر ۳۲ گرم بر دقیقه).

بنابراین جدا شدن پوشش از زیرلایه از نوع چسبندگی^۲ است [۸]. همانطور که از شکل (۴) مشاهده می‌شود استحکام چسبندگی از استحکام چسبندگی در فاصله پاشش ۲۵ سانتی متر حاصل شده است.

یکی از عوامل مؤثر بر استحکام چسبندگی پوشش‌ها، سرعت ذرات برخوردی با زیرلایه است. با افزایش فاصله پاشش تا فاصله ۲۵ سانتی متری در ابتدا استحکام چسبندگی افزایش یافته و

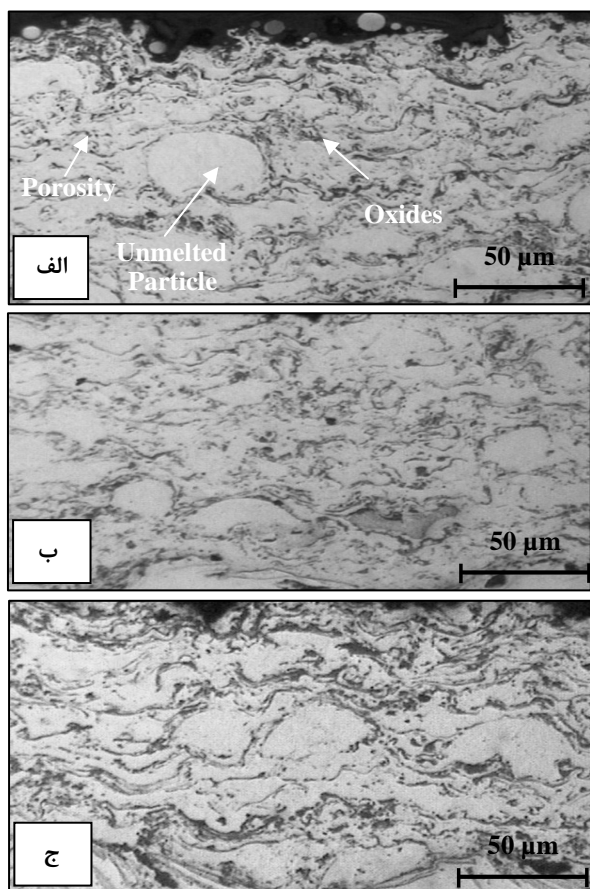
همانطور که از شکل (۱) مشخص است پوشش نمونه با فاصله پاشش ۲۵ سانتی متر بعد از سه ساعت قرارگیری در محیط خورنده به طور کامل خورده شده است. اما نمونه‌های پوششی با فاصله پاشش ۲۰ و ۳۰ سانتی متر بعد از این مدت زمان دارای پوشش می‌باشند. همچنین با توجه به شکل (۲) نمونه‌ی پوششی با فاصله پاشش ۳۰ سانتی متر بعد از ۹ ساعت خوردگی، مقاومت خود را از دست داده و پوشش آن به طور کامل خورده شده است و تنها نمونه پوششی با فاصله پاشش ۲۰ سانتی متر دارای پوشش می‌باشد.

بنابراین با توجه به شکل‌های (۱) و (۲) می‌توان گفت نمونه پوششی با فاصله پاشش ۲۰ سانتی متر از مقاومت به خوردگی بهتری برخوردار است. از آنجایی که در خوردگی داغ پوشش‌های MCrAlY مقدار اکسید موجود در پوشش یکی از عوامل مؤثر بر رفتار خوردگی داغ این پوشش‌ها است، در نتیجه انتظار می‌رود مقاومت به خوردگی خوب پوشش شماره ۱ به دلیل مقدار اکسید کمتر باشد. نتایج حاصل از Image Analyzer در جدول (۵) ارائه شده است. از آنجایی که امکان اندازه‌گیری اکسید و تخلخل به صورت جداگانه وجود نداشت، بنابراین فاز سیاه اندازه‌گیری شده بیانگر مجموع اکسید و تخلخل موجود در پوشش است.

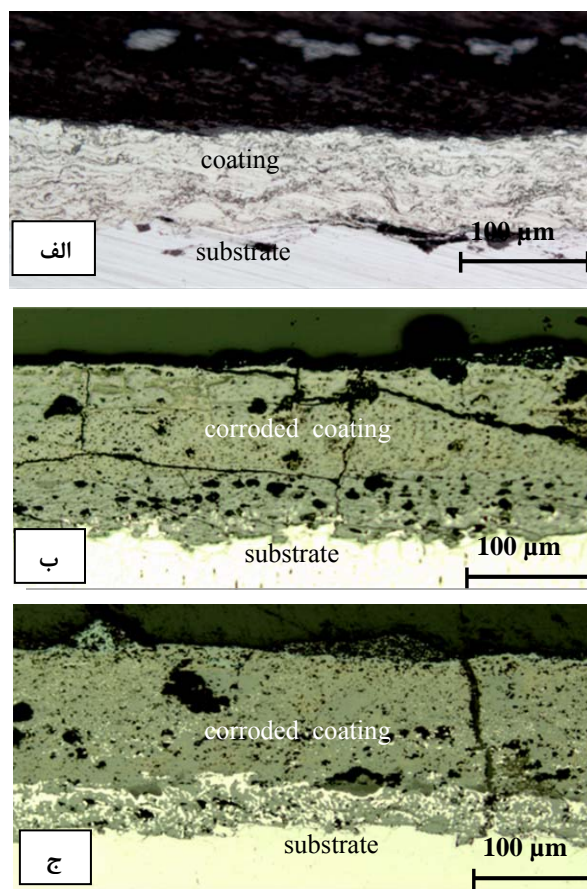
برای تعیین اثر تغییر فاصله پاشش بر مقدار اکسید و تخلخل موجود در پوشش به صورت کیفی از بررسی ریزساختار پوشش‌ها قبل از فرآیند خوردگی داغ و نتایج استحکام چسبندگی استفاده شد. تصاویر میکروسکوپی از نمونه‌ها قبل از فرآیند خوردگی در شکل (۳) آورده شده است.

در شکل (۳) مشاهده می‌شود هر دو پوشش از یک ریزساختار لایه لایه تشکیل شده‌اند. در ریزساختار پوشش‌ها یک ریزساختار غیرهمگن مشاهده می‌شود که در آن‌ها ذرات ذوب نشده، اکسیدها و نیز مقادیر جزئی تخلخل دیده می‌شود.

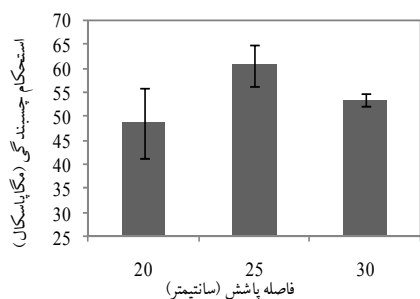
شکل (۴) نتایج حاصل از استحکام چسبندگی را نشان می‌دهد. لازم به ذکر است که در تمام نمونه‌ها، جدایش پوشش از زیرلایه از فصل مشترک پوشش/زیرلایه صورت گرفت.



شکل (۳): ریزساختار نمونه‌های پوششی در سه فاصله پاشش: (الف) ۲۰، (ب) ۲۵ و (ج) ۳۰ سانتی‌متر [۸].



شکل (۲): تصاویر میکروسکوپ نوری نمونه‌های پوششی بعد از نه ساعت خوردگی، (الف) ۲۰، (ب) ۲۵ و (ج) ۳۰ سانتی‌متری.



شکل (۴): تغییر استحکام چسبندگی با تغییر فاصله پاشش [۸].

بیشتر فاصله پاشش، تا ۳۰ سانتی‌متر، موجب کاهش استحکام چسبندگی پوشش شده است. دلیل این امر آن است که با افزایش فاصله به تدریج از سرعت ذرات پودر کاسته شده و

جدول (۵): درصد فاز سیاه موجود در پوشش.

فاصله پاشش (سانتی‌متر)	۲۰	۲۵	۳۰
مقدار فاز سیاه (درصد حجمی)	۱۸/۵	۲۰	۲۳

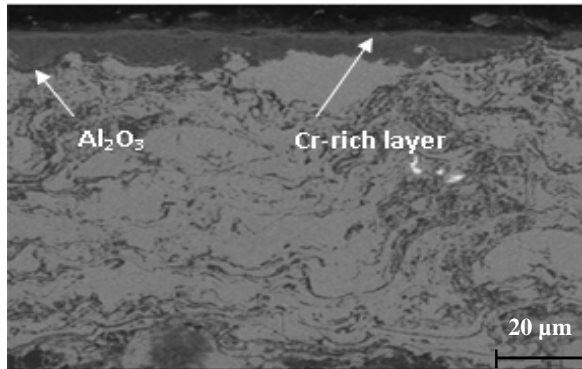
فاصله پاشش ۲۰ تا ۲۵ سانتی‌متر افزایش و سپس از فاصله پاشش ۲۵ تا ۳۰ سانتی‌متر کاهش یافته است. به طوریکه حداکثر مقدار سپس کاهش می‌یابد. دلیل این امر آن است که با افزایش فاصله پاشش در ابتدا ذرات به دلیل رسیدن به نوک جت تشکیل شده فرصت می‌یابند که شتاب پیدا کرده و با سرعت بیشتری به زیرلایه برخورد کنند؛ در نتیجه اتصال بهتری بین ذرات برخوردی با سطح زیرلایه ایجاد می‌شود. از طرف دیگر افزایش

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 نتایج تحقیقات گیل^۴ و استایا^۵ [۱۰] که اثر پارامترهای HVOF بر مقاومت به خوردگی پوشش‌های NiWCrBSi بررسی کردند، منطبق است.

با توجه به اینکه پوشش نمونه با فاصله پاشش ۲۵ سانتی‌متر بعد از سه ساعت به طور کامل دچار خوردگی شده است (شکل ۱). شاید علت این مسئله مقدار اکسید زیاد در پوشش باشد. از آنجایی که در حین فرآیند پاشش حرارتی HVOF اکسیژن عمدتاً با آلومینیم موجود در ذرات در حین فرآیند پاشش واکنش می‌دهد در نتیجه میزان کاهش آلومینیم بیشتر شده و پوشش از فاز β که تأمین‌کننده آلومینیم است فقیرتر می‌شود. در نتیجه مقاومت به خوردگی پوشش مذکور کاهش می‌یابد. اما در شکل (۲) مشاهده می‌شود که پوشش نمونه با فاصله پاشش ۳۰ سانتی‌متر بعد از نه ساعت به طور کامل خورده شده است و تنها نمونه با فاصله پاشش ۲۰ سانتی‌متر دارای پوشش است. به نظر می‌رسد با توجه به اینکه مقدار اکسید موجود در این پوشش کم است عامل دیگری غیر از مقدار اکسید موجود در پوشش بر مقاومت به خوردگی این پوشش مؤثر بوده است. با توجه به اینکه با افزایش فاصله پاشش از ۲۵ به ۳۰ سانتی‌متر سرعت ذرات برخوردی کاهش و در نتیجه تخلخل افزایش می‌یابد، شاید بتوان گفت عامل مؤثر در کاهش مقاومت به خوردگی این نمونه مقدار تخلخل بیشتر بوده است. با توجه به مطالب ذکر شده می‌توان گفت هر چند نقش اکسیدهای موجود در پوشش در مقاومت به خوردگی پوشش‌های مورد بررسی، بسیار حائز اهمیت است، اما تخلخل هم می‌تواند در این حالت (تغییر فاصله پاشش) به عنوان یک پارامتر تأثیرگذار در مقاومت به خوردگی پوشش‌های پاشش حرارتی مطرح باشد. پوشش‌های متراکم معمولاً نسبت به پوشش‌های متخلخل مقاومت به خوردگی بهتری را از خود نشان می‌دهند؛ زیرا تخلخل‌ها منجر به از بین

ذرات با سرعت کمتری به زیرلایه برخورد می‌کنند [۹]، در نتیجه اتصال مناسبی بین ذرات پودر و زیرلایه برقرار نخواهد شد. این نتیجه با نتایج تحقیقات لاگسچیدر و همکارانش [۷] که اثر پارامترهای HVOF را بر پوشش‌های MCrAlY بررسی کردند منطبق است. با توجه به نتایج استحکام چسبندگی می‌توان گفت با افزایش فاصله پاشش تا ۲۵ سانتی‌متر به دلیل افزایش سرعت ذرات برخوردی به زیرلایه مقدار تخلخل کاهش و مقدار اکسید موجود در پوشش افزایش می‌یابد اما با افزایش بیشتر فاصله پاشش تا ۳۰ سانتی‌متر به علت کاهش سرعت ذرات برخوردی به زیرلایه مقدار تخلخل افزایش و از درصد فاز اکسیدی کاسته خواهد شد.

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^۳ ذرات نیز کاهش می‌یابد، از طرفی به دلیل کاهش سرعت ذرات برخوردی انتظار می‌رود میزان تخلخل موجود در پوشش افزایش یابد. بنابراین 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 پوشش‌های متراکم‌تر شده و لذا پوشش از مقدار تخلخل کمتری برخوردار است، از طرفی با توجه به نتایج استحکام چسبندگی که در فاصله پاشش ۲۵ سانتی‌متر حداکثر مقدار حاصل شده است 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 تعیین‌کننده 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



شکل (۵): تصویر میکروسکوپ الکترونی نمونه پوششی با فاصله پاشش ۲۰ سانتی‌متر بعد از یک ساعت خوردگی.

تشکیل این لایه پیوسته و متراکم ترجیح داده می‌شود. بنابراین تشکیل لایه محافظ و پیوسته $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ سبب افزایش مقاومت به خوردگی نمونه پوششی می‌شود. همانطور که از شکل (۵) مشاهده می‌شود بعد از ناحیه ۲ شدت پیک آلومینیم کاهش می‌یابد اما شدت پیک کروم افزایش می‌یابد در واقع پوسته اکسیدی تشکیل شده غنی از کروم می‌باشد (نقطه ۳).

بنابراین یک پوسته اکسیدی دولایه مشاهده می‌شود که پوسته بالایی شامل درصد نسبتاً بالایی از کروم و درصد کمی آلومینیم و پوسته زیرین شامل درصد بالایی از آلومینیم است. پس به نظر می‌رسد مکانیزم حفاظتی این پوشش، تشکیل پوسته اکسیدی آلومینیم چسبنده و تقریباً متراکم همراه با اکسید غنی از کروم در سطح است.

۳-۲- اثر نرخ تغذیه پودر

۳-۲-۱- بررسی اثر نرخ تغذیه پودر بر رفتار خوردگی داغ پوشش اعمالی

تصویر میکروسکوپی نمونه‌های شماره ۴، ۵ و ۶ بعد از سه ساعت خوردگی در نمک $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-}6\%\text{V}_2\text{O}_5$ در شکل (۷) آورده شده است. همانطور که از شکل مشخص است پوشش نمونه‌های ۴ و ۶ بعد از سه ساعت به طور کامل خورده شده است و فقط نمونه با نرخ تغذیه پودر ۳۲ گرم بر دقیقه دارای پوشش است. در نتیجه به نظر می‌رسد نمونه شماره ۵ بهترین مقاومت به

رفتن مقاومت به خوردگی پوشش‌ها می‌شوند و به عنوان مسیرهای ناپیوسته بین پوشش و محیط خورنده عمل می‌کنند و سبب نفوذ عوامل خورنده از میان پوشش و رسیدن آن‌ها به فصل مشترک پوشش و زیرلایه و تخریب پیوند بین پوشش و زیرلایه می‌شوند. همچنین به نظر می‌رسد مقدار اکسید موجود در پوشش نمونه با فاصله پاشش ۳۰ سانتی‌متر نسبت به نمونه با فاصله پاشش ۲۰ سانتی‌متر بیشتر باشد و حضور آن در کنار تخلخل بیشتر، کاهش مقاومت به خوردگی را تشدید می‌کند به طوری که بعد از نه ساعت پوشش نمونه به طور کامل تخریب می‌شود.

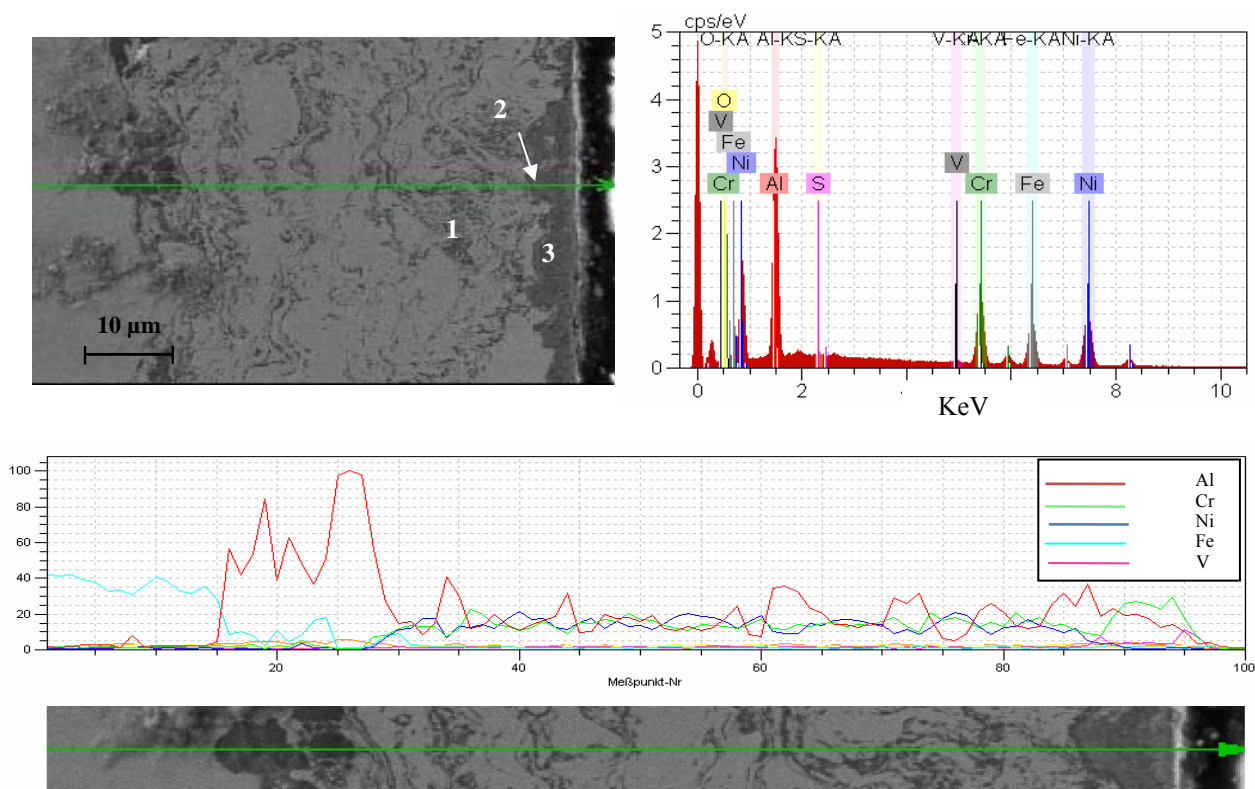
۳-۱-۲- بررسی و تحلیل رفتار خوردگی داغ پوشش با فاصله پاشش ۲۰ سانتی‌متر

تصویر میکروسکوپ الکترونی نمونه پوشش داده شده با فاصله پاشش ۲۰ سانتی‌متر بعد از یک ساعت خوردگی در شکل (۵) نشان داده شده است.

همانطور که از شکل (۵) مشخص است پوسته اکسیدی تشکیل شده یکنواخت و پیوسته است. همچنین در زیر پوسته اکسیدی، یک لایه محافظ تقریباً پیوسته از آلومینا تشکیل شده است.

آنالیز خطی نمونه پوششی نیز در شکل (۶) نشان داده شده است. در نقطه ۱ و نقاط مشابه که به صورت لایه‌هایی با رنگ سیاه در داخل پوشش وجود دارند پیک‌های قوی آلومینیم مشاهده می‌شود. این لایه‌ها نشان‌دهنده حضور اکسید آلومینیم در مرزهای اسپلت می‌باشند. بنابراین، واضح است که در حین فرآیند پاشش حرارتی HVOF اکسیژن عمدتاً با آلومینیم موجود در ذرات در حین فرآیند پاشش واکنش می‌دهد که با نتایج حاصل از تحقیق انجام شده توسط فننگ تنگ^۶ و همکارانش [۱۱] منطبق است.

لایه زیرین (نقطه ۲) (لایه سیاه) پوسته تشکیل شده شامل پیک تقریباً قوی آلومینیم می‌باشد که می‌توان گفت لایه نازکی از اکسید آلومینای محافظ می‌باشد. در حقیقت به دلیل نفوذ پایین اکسیژن و عناصر فلزی از طریق این لایه، در آلیاژهای MCrAlY



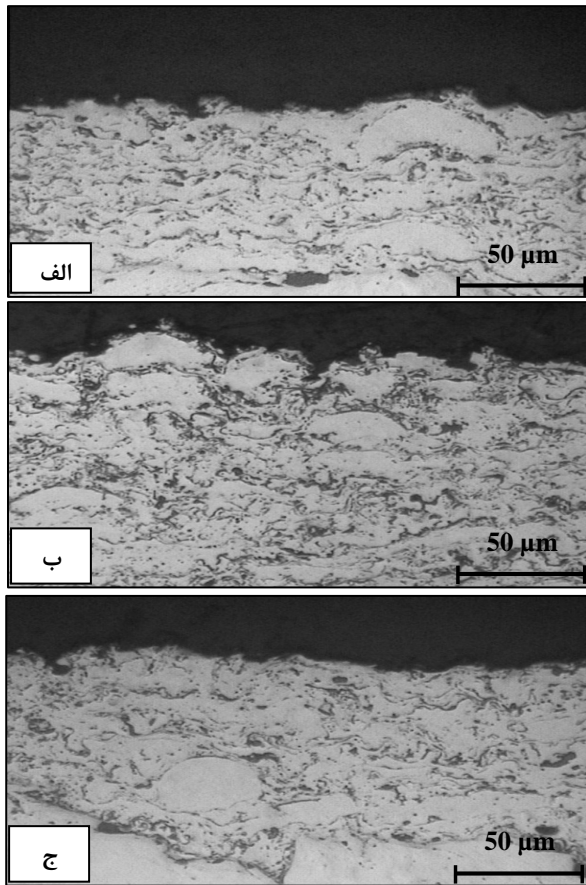
شکل (۶): آنالیز خطی نمونه شماره ۱ بعد از یک ساعت خوردگی در نمک $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-}60\%\text{V}_2\text{O}_5$ در دمای 900°C .

با توجه به شکل (۹) مشخص است که نمونه با نرخ تغذیه پودر ۱۶ گرم بر دقیقه، از حداکثر استحکام چسبندگی برخوردار است. همچنین مشاهده می‌شود با افزایش نرخ تغذیه از ۱۶ تا ۳۲ گرم بر دقیقه استحکام چسبندگی پوشش، کاهش می‌یابد؛ به علاوه همانطور که در نمودار مشخص است با افزایش بیشتر در نرخ تغذیه پودر یعنی تا ۴۸ گرم بر دقیقه تغییر قابل توجهی در استحکام چسبندگی پوشش مشاهده نمی‌شود. این امر می‌تواند به کاهش دمای ذرات برخوردی با زیرلایه نسبت داده شود. در واقع با افزایش نرخ تغذیه پودر، تعداد ذراتی که در هر پاس پاشش به سطح زیرلایه و یا لایه‌های اعمال شده قبلی، برخورد می‌کنند افزایش می‌یابد. حضور تعداد ذرات زیاد پودر در جت شعله موجب می‌شود که دمای ذرات تزیق 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

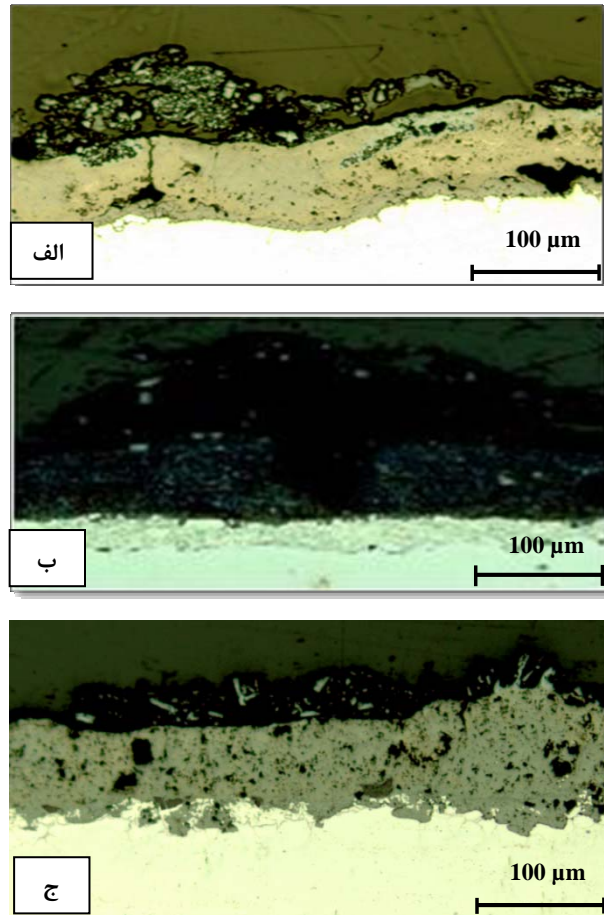
خوردگی را داشته باشد. برای اندازه‌گیری فاز تیره یعنی مجموع فاز اکسیدی و تخلخل توسط نرم‌افزار Image Analyzer از تصاویر میکروسکوپی نمونه‌ها قبل از فرآیند خوردگی استفاده شد که نتایج حاصله در جدول (۶) ارائه شده است.

در این حالت نیز فاز سیاه اندازه‌گیری شده معرف مجموع اکسید و تخلخل است. تصاویر میکروسکوپی نمونه‌ها با تغییر نرخ تغذیه پودر در شکل (۸) نشان داده شده است. با توجه به ریزساختار این پوشش‌ها می‌توان دریافت که درصد نواحی به رنگ تیره که نشان‌دهنده مجموع اکسید و تخلخل در پوشش می‌باشند؛ در پوشش با نرخ تغذیه ۳۲ گرم بر دقیقه نسبت به دو پوشش دیگر بیشتر است. مانند پارامتر قبلی برای مشخص نمودن مقدار فاز اکسیدی و تخلخل به صورت کیفی از نتایج استحکام چسبندگی کمک گرفته شد.

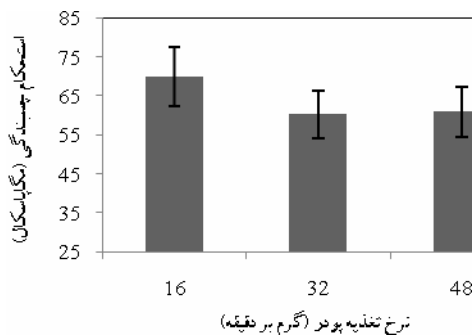
شکل (۹) نتایج حاصل از بررسی استحکام چسبندگی نمونه‌های ۴، ۵ و ۶ را نشان می‌دهد.



شکل (۸): ریزساختار نمونه‌های پوششی در سه نرخ تغذیه پودر متفاوت: (الف) ۱۶، (ب) ۳۲ و (ج) ۴۸ گرم بر دقیقه (سرعت سیلان اکسیژن ۳۰۰ لیتر بر دقیقه، سرعت سیلان پروپان ۸۰ لیتر بر دقیقه، فاصله پاشش ۳۰ سانتی‌متر) [۸].



شکل (۷): 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 و (ج) ۴۸ گرم بر دقیقه (سرعت سیلان اکسیژن ۳۰۰ لیتر بر دقیقه، سرعت سیلان پروپان ۸۰ لیتر بر دقیقه، فاصله پاشش ۳۰ سانتی‌متر).



شکل (۹): تغییر استحکام چسبندگی نمونه‌های پوششی با تغییر نرخ تغذیه پودر [۸].

جدول (۶): مقدار فاز سیاه موجود در پوشش بر حسب نرخ تغذیه پودر.

نرخ تغذیه پودر (گرم بر دقیقه)	۴۸	۳۲	۱۶
مقدار فاز سیاه (درصد حجمی)	۱۹	۲۶	۱۶/۵

همین کاهش میزان ذوب شدن ذرات در مکانیزم اتصال بین لایه‌ها تأثیرگذار است. بنابراین با افزایش نرخ تغذیه پودر، کاهش در استحکام چسبندگی پوشش مشاهده می‌شود. تغییر نرخ تغذیه پودر نقش مهمی را در میزان تخلخل، اکسید و در نتیجه کیفیت پوشش ایفا می‌کند. به نظر می‌رسد با افزایش

لازم به ذکر است که در پوشش‌های MCrAlY، آلومینیم مورد نیاز جهت تشکیل قشرهای محافظ آلومینایی به میزان بسیار زیادی توسط فاز مونوآلومینایدی (MAI) در طول عمر مفید این پوشش‌ها تأمین می‌گردد.

بنابراین به نظر می‌رسد نمونه پوششی شماره ۴ به دلیل کاهش مقدار آلومینیم قادر به تشکیل لایه محافظ آلومینا نیست و در نتیجه از مقاومت به خوردگی کمتری برخوردار است. در نمونه پوششی با نرخ تغذیه پودر ۴۸ گرم بر دقیقه اگر چه مقدار اکسید کم است اما مقدار تخلخل موجود در پوشش بیشتر است در نتیجه از آنجایی که تخلخل‌ها به عنوان مسیرهای ناپیوسته بین پوشش و محیط خورنده عمل می‌کنند سبب نفوذ عوامل خورنده از میان پوشش و رسیدن آن‌ها به فصل مشترک پوشش و زیرلایه و تخریب بین پیوند پوشش و زیرلایه می‌شوند. در نتیجه نمونه شماره ۶ از مقاومت به خوردگی کم برخوردار است. در نتیجه شاید بتوان گفت نمونه شماره ۵ به دلیل مقدار اکسید کمتر نسبت به نمونه شماره ۴ و تخلخل کمتر نسبت به نمونه شماره ۶ از مقاومت به خوردگی بهتری برخوردار است.

۴- نتیجه گیری

قبل از بیان نتایج لازم است به نکته زیر که در نتیجه گیری مؤثر است، توجه شود:

به نظر می‌رسد که افزایش استحکام چسبندگی نشان‌دهنده نزدیک شدن به ترکیب استوکیومتری 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. با توجه به نتایج به دست آمده شاید بتوان گفت مهمترین عامل تعیین کننده در مقاومت به خوردگی داغ پوشش‌های NiCrAlY مقدار اکسید موجود در پوشش باشد.

۱- با تغییر فاصله پاشش از ۲۰ تا ۳۰ سانتی‌متر نمونه پوششی با فاصله پاشش ۲۰ سانتی‌متر به دلیل مقدار اکسید کمتر موجود در پوشش، بهترین مقاومت به خوردگی را نشان می‌دهد.

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 نتیجه ذرات به صورت ذوب نشده درآمده و 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.

بنابراین درصد زیادی از فاز سیاه 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. به نظر 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 شماره ۴ و ۵ بیشتر می‌شود و دما نیز 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 تعیین کننده رفتار خوردگی پوشش‌های مورد مطالعه است؛ در نتیجه انتظار می‌رود علت مقاومت به خوردگی پایین نمونه شماره ۴ افزایش مقدار اکسید موجود در پوشش باشد. مقدار اکسید بیشتر بیانگر این مطلب است که امکان اکسیداسیون عناصر ایجاد کننده لایه محافظ مانند آلومینیم و عناصر فعال در پوشش افزایش می‌یابد و بسته به افزایش اکسیدهای حین پاشش، میزان کاهش آلومینیم در پوشش بیشتر شده و پوشش از فاز NiAl (β) که تأمین کننده آلومینیم است فقیرتر می‌شود.

[۸] م. طاهری، ک. زنگنه‌مدار، ض. والفی، "بررسی تأثیر پارامترهای فرآیند HVOF بر ریزساختار و استحکام چسبندگی پوشش‌های پاششی NiCrAlY"، پایان نامه کارشناسی ارشد، دانشگاه صنعتی مالک اشتر، ۱۳۸۷.

- [9] W. Li, S. H. Yang, C. Y. Su, S. C. Huang, I. C. Hsu, 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, pp. 54-60, 2000.
- [10] L. Gil, M. H. Staia, "Influence of HVOF Parameters on the Corrosion Resistance of NiWCrBSi Coatings", *Thin Solid Films* 420-421, pp. 446-454, 2002.
- [11] F. Tang, L. Ajdelsztajn, G. E. Kim, V. Provenzano, J. M. Schoenung, "Improvement in Oxidation Behavior of Nanostructured CoNiCrAlY Bond Coat Dispersed with Nano-Size Alumina Particles", *Fundamental Science of Energy*, University of California, 2002.

۶- پی‌نوشت

- 1- Lugscheider
- 2- Adhesive Failure
- 3- in-flight
- 4- Gil
- 5- Staia
- 6- F. Tang

۲- با افزایش نرخ تغذیه پودر از ۱۶ تا ۴۸ گرم بر دقیقه، نمونه پوششی با نرخ تغذیه پودر ۳۲ گرم بر دقیقه به دلیل مقدار اکسید و تخلخل کمتر نسبت به دو نمونه دیگر، از مقاومت به خوردگی بهتری برخوردار است.

۵- مراجع

- [1] T. S. Sidhu, S. Prakash and R. D. Agrawal, Hot Corrosion and Performance of Nickel- Based Coating, *Review Article, Current Science* 90, No. 1, pp. 41-47, 2006.
- [2] R. A. Mahesh, R. Jayaganthan, S. Prakash, "Evaluation of Hot Corrosion Behaviour of HVOF Sprayed NiCrAl Coating on Superalloys at 900°C", *Materials Chemistry and Physics*, Vol. 111, pp. 524-533, 2008.
- [3] K. L. Luthra, H. S. Spacil, "Impurity Deposits in Gas Turbines from Fuels Containing Sodium and Vanadium", *Journal of Electrochemical Society*, Vol. 129, No. 3, pp. 649-656, 1982.
- [4] T. S. Sidhu, S. Prakash, 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*, Vol. 15, No. 1, pp. 130-138, 2006.
- [5] E. Eskner, "Mechanical Behaviour of Gas Turbine Coatings", *Doctoral Thesis*, Royal Institute of Technology, Sweden, 2004.
- [6] F. Tang, L. Ajdelsztajn, J. M. Schoenung, "Characterization of Oxide Scales Formed on HVOF NiCrAlY Coatings with Various Oxygen Contents Introduced During Thermal Spraying", *Scripta Materialia*, Vol. 51, pp. 25-29, 2004.
- [7] E. Lugscheider, C. Herbst, L. Zhao, "Parameter Studies on High-Velocity Oxy-Fuel Spraying of MCrAlY Coatings", *Surface and Coatings Technology* 108-109, pp. 16-23, 1998.