به نام خدا

دانشگاه شهید باهنر کرمان

دانشکده فنی و مهندسی

گروه مهندسی مواد و متالورژی

پایان نامه تحصیلی جهت دریافت درجه کارشناسی ارشد مهندسی متالورژی
گرایش خوردگی و حفاظت از مواد

بررسی اثر آلومینایزینگ بر رفتار خوردگی پوشش‌های ایجاد شده به روش پاشش قوس الکتریکی

اساتید راهنما:

دکتر مریم احتشام‌زاده

دکتر محمد ابراهیم اعلمی آل آقا

استاد مشاور:

دکتر علی محمد رشیدی

مؤلف:

آرش رشیدی

شهریور ۱۳۸۸

دانشگاه شهید باهنر کرمان

این پایان نامه به عنوان یکی ازشرایط احرازکارشناسی ارشد به

گروه مهندسی موادو متالورژی

دانشکده فنی ومهندسی

دانشگاه شهیدباهنر کرمان

تسلیم شده است وهیچگونه مدرکی به عنوان فراغت ازتحصیل دوره مزبورشناخته نمی شود.

نام ونام خانوادگی:

دانشجو: آرش رشیدی

استاد راهنما۱: دکترمریم احتشام زاده

استاد راهنما۲: دکتر محمد ابراهیم اعلمی آل آق

داور۱: دکتر شهریار شرفی

داور۲: دکتر سید محمد علی حسینی

نماینده تحصیلات تکمیلی : دکتر حسن هاشمی پور رفسنجانی (دانشگاه شهید باهنر)

حق چاپ محفوظ ومخصوص دانشگاه است

تقدیم به تمامی پویندگان علم،

و با سپاس و تشکر فراوان از زحمات بی‌شائبه و بی‌دریغ، راهنمایی‌های روشن و کارگشای

اساتید محترم:

خانم دکتر مریم احتشام زاده
آقای دکتر محمد ابراهیم اعلمی آل آقا
آقای دکتر علی محمد رشیدی

مسئولین محترم آزمایشگاه:

آقای مهندس پناهی
خانم مهندس دادگری
خانم مهندس بقایی

چکیده

جهت استفاده از پوشش‌های پاشش حرارتی در محیط‌های حاوی الکترولیت بهینه سازی فرایند پاشش و یا استفاده از یک عملیات بعدی بر روی پوشش همواره یک امر ضروری می‌باشد. استفاده از پوشش پاشش قوس الکتریکی بر روی فولاد بدون استفاده از پر کننده‌های آلی، مقاومت کمی در برابر خوردگی در محلول آبی از خود نشان می‌دهد و استفاده عملی ندارد. در این تحقیق امکان آلومینایز کردن پوشش پاشش قوس الکتریکی در دمای ۵۵۰ ?C و مقاومت خوردگی این پوشش دو لایه، متشکل از پوشش پاشش قوس الکتریکی و لایه آلومینایز شده آن بر روی فولاد کربنی ساده، در محلول NaCl ۳/۵% توسط میکروسکوپ SEM، آنالیز عنصری EDX، پلاریزاسیون پتانسیودینامیک و طیف‌نگاری امپدانس الکتروشیمیایی مورد بررسی قرار گرفته است. نتایج نشان می‌دهد که امکان تشکیل یک لایه آلومیناید به صورت ترکیب بین فلزی Fe_2Al_5 بر روی پوشش پاشش حرارتی در دمای پایین وجود داشته و این لایه تشکیل شده، می‌تواند به عنوان عاملی موثر جهت کنترل و کاهش خوردگی پوشش پاشش حرارتی و زیرلایه استفاده شود.

واژه‌های کلیدی: میکروسکوپ SEM، آنالیز EDX، پلاریزاسیون پتانسیودینامیک، طیف‌نگاری امپدانس.

فهرست

عنوان صفحه

فصل اول

۱- مقدمه ۱

فصل دوم

۲- مروری بر منابع ۳

۲-۱- معرفی پوشش‌های پاشش حرارتی و بررسی دقیق‌تر پوشش‌های تولید شده به روش پاشش قوس الکتریکی ۴

۲-۱-۱- انواع فرایندهای پاشش حرارتی ۵

۲-۱-۱-۱- پاشش شعله‌ای ۵

۲-۱-۱-۲- پاشش الکتریکی(قوس-سیم) ۷

۲-۱-۱-۳- پاشش پلاسما ۸

۲-۱-۱-۴- پاشش سرعت بالای اکسیژن- سوخت (HVOF) ۹

۲-۱-۱-۵- تفنگ انفجاری ۱۰

۲-۱-۲- خواص، ساختار و عملکرد پوشش‌های پاشش حرارتی ۱۱

۲-۱-۳- بهینه سازی و آنالیز پارامترهای فرایند ۱۴

۲-۱-۳-۱- آماده سازی سطح ۱۵

۲-۱-۳-۲- درزبندهای پوشش و عملیات سطح ۱۶

۲-۱-۴- فرایند پاشش قوس الکتریکی (Wire Arc Spray Process) ۱۶

۲-۱-۴-۱- نحوه تشکیل و ساختار پوشش‌های پاشش قوس سیمی ۱۹
۲-۱-۴-۲- اثر عوامل مختلف فرایند بر روی خواص پوشش ۲۷
۲-۱-۴-۲-۱- تاثیر تغییر شکل نازل و استفاده از پوشش مکانیکی و گاز خنثی ۲۷
۲-۱-۴-۲-۲- اثر شکل نازل ۲۸
۲-۱-۴-۲-۳- اثر گاز خنثی ثانویه ۳۰
۲-۱-۴-۳- رفتار پوشش‌های قوس پاشش قوس در محیط‌های خورنده ۳۴
۲-۲- آلومینایزینگ با استفاده از روش سمنتاسیون فشرده ۳۵
۲-۲-۱- فرایند سمنتاسیون فشرده ۳۶
۲-۲-۱-۱- روش‌های قرار دادن قطعه در داخل محفظه ۳۷
۲-۲-۱-۲- مراحل مختلف فرایند سمنتاسیون فشرده ۳۷
۲-۲-۱-۲-۱- مرحله اول- ایجاد حالت تعادل بین فلز پوشش دهنده و فعال کننده ۳۸
۲-۲-۱-۲-۲- مرحله ۲- انتقال ترکیب‌های گازی هالیدهای فلز ۳۸
۲-۱-۱-۲-۳- مرحله ۳- واکنش‌های شیمیایی در سطح زیر لایه ۴۰
۲-۱-۱-۲-۴- مرحله ۴- نفوذ در حالت جامد به درون زیر لایه ۴۱
۲-۲-۲- انواع فرایندهای سمنتاسیون فشرده ۴۳
۲-۲-۳- فرایند آلومینایزینگ به وسیله روش فشرده سمنتاسیون ۴۳
۲-۲-۴- آلومینایزینگ فولادها توسط روش فشرده سمنتاسیون ۴۹
۲-۲-۴-۱- مکانیزم آلومینایزینگ فولادها ۵۰
۲-۲-۴-۲- تاثیر پارامترهای مختلف بر روی فرایند آلومینایزینگ ۵۲
۲-۲-۴-۲-۱- نوع فعال کننده ۵۲
۲-۲-۴-۲-۲- اثر میزان Al در مخلوط فشرده ۵۲
۲-۲-۴-۲-۳- تاثیر دما ۵۳
۲-۲-۴-۲-۴- اثر مدت زمان ۵۶

فصل سوم

۳- مواد و روش‌های انجام آزمایش ۵۸

۳-۱- مراحل مختلف ایجاد پوشش ۵۹

۳-۱-۱- پوشش پاشش قوس الکتریکی ۵۹

۳-۱-۲- پوشش آلومینایز ۶۲

۳-۲- آزمایش تفرق پرتو اشعه ایکس (XRD, Philips X-ray Diffractometer, CuKa radiation) ۶۲

۳-۳- بررسی نمونه‌ها توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی ۶۳

۳-۴- مطالعات خوردگی توسط آزمون‌های الکتروشیمیایی ۶۳

فصل چهارم

۴- نتایج و یافته‌ها ۶۶

۴-۱- نتایج آزمایش‌های بررسی پوشش پاشش قوس الکتریکی ۶۷

۴-۲- نتایج آزمایش‌های پوشش دولایه آلومیناید و پاشش قوس الکتریکی ۶۹

۴-۳- نتایج آزمایش‌های خوردگی ۷۸

۴-۳-۱- آزمایش پلاریزاسیون پتانسیودینامیک ۷۸

۴-۳-۲- نتایج آزمایش طیف نگاری امپدانس الکتروشیمیایی ۸۰

فصل پنجم

۵- بحث و نتیجه‌گیری ۸۶

۵-۱- پوشش پاشش قوس الکتریکی ۸۷

۵-۲- پوشش دولایه آلومیناید و پاشش قوس الکتریکی ۸۷

۵-۳- آزمایش‌های خوردگی ۸۹

۵-۳-۱- آزمایش پلاریزاسیون پتانسیودینامیک ۸۹

۵-۳-۲- آزمایش طیف نگاری امپدانس الکتروشیمیایی ۹۰

فصل ششم

۶- مراجع **۹۸**

فصل اول

مقدمه

مقدمه

پوشش‌های ایجاد شده با روش پاشش حرارتی از نوع فولاد زنگ نزن، یک انتخاب مناسب برای حفاظت از فولادها در برابر محیط‌های خورنده هستند. اما این پوشش‌ها در محیط‌های حاوی محلول آبی قادر به حفاظت از زیر لایه فولادی نمی‌باشند. پوششی که توسط پاشش قوس الکتریکی ایجاد می‌گردد، حاوی مقدار زیادی تخلخل و اکسید می باشد. تخلخل و شیارهای بین لایه‌های درون پوشش باعث نفوذ محلول خورنده به فصل مشترک و از بین رفتن اتصال مکانیکی و در نتیجه جدا شدن پوشش از زیر لایه می شود. علاوه بر این مواد پاشیده شده در طول فرایند پاشش به شدت اکسید می‌شوند و اکسید شدن عناصر آلیاژی مانند کروم باعث تغییر پتانسیل الکتروشیمیایی پوشش و در نتیجه معیوب شدن و خرابی رفتار خوردگی پوشش می‌شود. بنابراین کم بودن میزان تخلخل و اکسیدشوندگی دو ویژگی مهم پوشش‌های پاشش حرارتی برای مقاومت در برابر خوردگی می‌باشد[۱]. جهت مقابله با این عیوب، پوشش‌های پاشش حرارتی به همراه رزین‌های پر کننده آلی در محیط‌های آبی استفاده می‌شوند [۲]. این رزین‌های آلی، به مرور زمان از بین رفته و استفاده از آنها به دمای محیط محدود می‌شود. پوشش‌های اسپری حرارتی معمولاً حاوی عناصری مانند Al و Zn و یا آلیاژهای Al-Zn هستند که از خاصیت فدا شوندگی آن‌ها استفاده می‌شود. با وجود این خاصیت فداشوندگی، این پوشش‌ها بدون انجام عملیات اصلاح پوشش و یا سیل کردن، در محیط‌های حاوی یون کلر و محیط با دمای بالا و یا شرایط کاویتاسیون، مقاومت خوبی در برابر خوردگی ندارند [۳]. یک راه حل پیشنهادی جهت رفع مشکل پوشش‌های پاشش حرارتی، بکارگیری فرایند تلفیقی پاشش حرارتی-آلومینایزینگ است. وجود لایه آلومینایز بر روی پوشش پاشش حرارتی مانع از نفوذ سیال خورنده به درون پوشش پاشش حرارتی می‌شود و در صورت نفوذ سیال خاصیت فدا شوندگی پوشش آلومینایز مانع تخریب پوشش پاشش حرارتی و زیرلایه می شود. علاوه بر موارد ذکر شده عملیات حرارتی ناشی از فرایند آلومینایز تا حدی باعث کاهش میزان تخلخل موجود در پوشش پاشش حرارتی و در نتیجه بهینه سازی پوشش خواهد شد [۴].

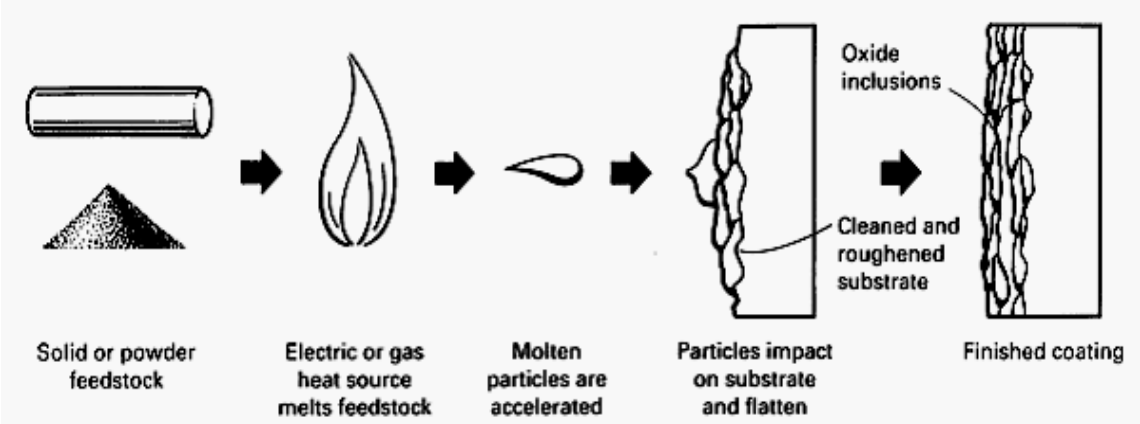
روش سمنتاسیون فشرده یک روش معمول برای ایجاد پوشش آلومینایدی بر روی فولادهای زنگ‌نزن می‌باشد. این فرایند معمولاً در دماهای بالای ۹۰۰ C؟ و زمان‌های طولانی، تا حدود ۲۰ ساعت، انجام می‌شود. مطالعات زیادی در مورد واکنش‌های شیمیایی، محصولات واکنش، ساختار پوشش و تاثیر میزان و نوع مواد مورد استفاده در ترکیب سمنتاسیون انجام شده [۸-۵]، همچنین تاثیر دما و زمان در فرایند سمنتاسیون فشرده بر روی ساختار و ضخامت پوشش نیز مورد بررسی قرار گرفته است [۹]. در یک تحقیق با استفاده از ایجاد ضربه‌های مکانیکی در اثر برخورد ساچمه‌های ریز به زیر لایه در داخل محفظه سمنتاسیون، امکان ایجاد پوشش آلومینایز بر روی زیرلایه فولاد زنگ نزن در دماهای کمتر از ۶۵۰ C؟ بررسی شده است [۱۰]. با این حال تاکنون مطالعات اندکی در مورد آلومینایزینگ پوشش‌های پاشش حرارتی به روش سمنتاسیون فشرده صورت گرفته است. به دلیل وجود تخلخل فراوان در این پوشش‌ها انتظار می‌رود سرعت نفوذ هالیدهای آلومینیوم و در نتیجه نفوذ آلومینیوم به درون این پوشش طی فرایند آلومینایزینگ با روش سمنتاسیون فشرده، بیشتر از زیر لایه با همان ترکیب شیمیایی و فاقد تخلخل باشد، که این امر می‌تواند شکل‌گیری لایه آلومینایدی در دماهای پایین تر از دماهای متداول کنونی را ممکن ساخته و آنرا تسریع کند. تحقیق حاضر در راستای این ایده انجام شده و طی آن امکان آلومینایز کردن پوشش پاشش حرارتی ایجاد شده به روش پاشش قوس الکتریکی با فرایند سمنتاسیون فشرده در دمای ۵۵۰ C؟ و اثر حفاظتی این پوشش بر روی زیر لایه، به دلیل اثر سیل کنندگی و خواص فداشوندگی الکتروشیمیایی و مقابله با تخلخل و حفره‌ها مورد بررسی قرار گرفته است.

فصل دوم

مروری بر منابع

۲-۱- معرفی پوشش‌های پاشش حرارتی و بررسی دقیق‌تر پوشش‌های تولید شده به روش پاشش قوس الکتریکی

پاشش حرارتی[1] یک عبارت عمومی برای گروهی از فرایندها است که در آن مواد فلزی، سرامیکی، فلزی-سرامیکی و بعضی پلیمرها به صورت پودر، سیم و یا میله به درون یک تورچ یا تفنگ[2] هدایت شده و تا نزدیک دمای ذوب و یا بالاتر از آن حرارت داده می‌شوند. قطرات مواد مذاب یا نزدیک به دمای ذوب، در داخل یک جریان گاز شتاب داده می‌شوند و به سمت یک سطح از قبل آماده شده، که باید پوشش داده شود (زیرلایه)[3] هدایت می‌شوند. در اثر برخورد، قطرات به ذرات لایه‌ای و نازک تبدیل شده که به زیرلایه می‌چسبند و روی همدیگر قرار می‌گیرند و در هنگام جامد شدن به داخل هم قفل می‌شوند. ضخامت کلی ایجاد شده پوشش معمولاً در اثر چند بار حرکت دستگاه پوشش دهنده به وجود می‌آید[۱۱]. شکل ۲-۱ نمایی کلی از فرایندهای پاشش حرارتی را نشان می‌دهد:



شکل ۲-۱: نمایی کلی از فرایند پاشش حرارتی.[۱۲]

1 - Thermal Spray
2 - Torch or Gun
3 - Substrate

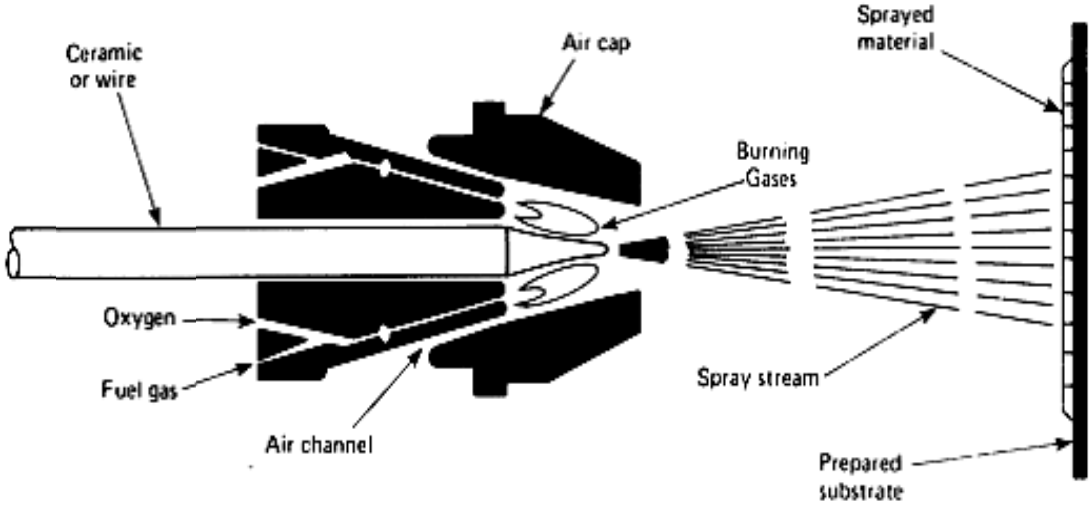
مهمترین مزیت فرایندهای پاشش حرارتی این است که می‌توان گروه وسیعی از مواد را برای ایجاد پوشش استفاده کرد. به طور کلی هر ماده‌ای که ذوب شود بدون اینکه تجزیه شود را می‌توان استفاده کرد. دومین مزیت فرایندهای پاشش حرارتی توانایی اعمال پوشش بر روی زیرلایه بدون گرم شدن قابل ملاحظه زیرلایه می‌باشد. بنابراین مواد با دمای ذوب بسیار بالا را می‌توان بر روی سطوح آماده و از قبل عملیات حرارتی شده اعمال کرد بدون اینکه خواص مورد نظر زیرلایه تغییر کند و تنش های حرارتی بوجود آید. مزیت سوم توانایی برداشتن و اعمال مجدد پوشش در مواردی که پوشش آسیب دیده، بدون اینکه ابعاد و یا خواص زیرلایه از بین برود. مهمترین عیب این فرایند این است که فقط می‌توان سطوحی را که در راستای دید تورچ یا تفنگ پاشش قرار دارد، پوشش داد. بنابراین حفره‌های عمیق و کوچک را به راحتی نمی‌توان پوشش داد [۱۲].

۲-۱-۱- انواع فرایندهای پاشش حرارتی:

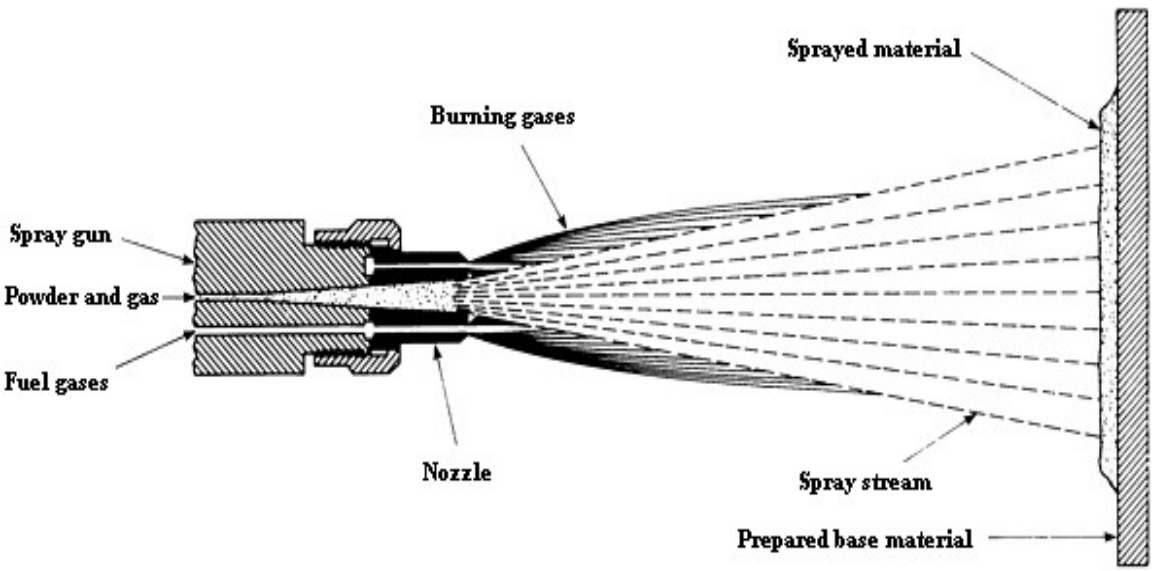
۲-۱-۱-۱- پاشش شعله‌ای[1]: در این روش از یک گاز قابل اشتعال به عنوان منبع حرارتی جهت ذوب کردن ماده پوشش دهنده استفاده می‌شود. تفنگ‌های (تورچ) پاشش حرارتی جهت پاشیدن مواد اولیه پوشش به صورت پودر، سیم یا میله وجود دارند. بیشتر تفنگ‌های پاشش قادر به ترکیب کردن گازهای متفاوت برای رسیدن به پوشش دلخواه هستند. معمولاً گاز استیلن، پروپان، متیل استیلن پروپادین و یا هیدروژن به همراه مقدار مشخصی اکسیژن جهت ذوب کردن مواد پوشش دهنده استفاده می‌شود. شکل ۲-۲ تفنگ پاشش شعله‌ای پودر و سیم را نشان می دهند:

(الف: سیمی، ب: پودر)

1 - Flame Spray



الف)



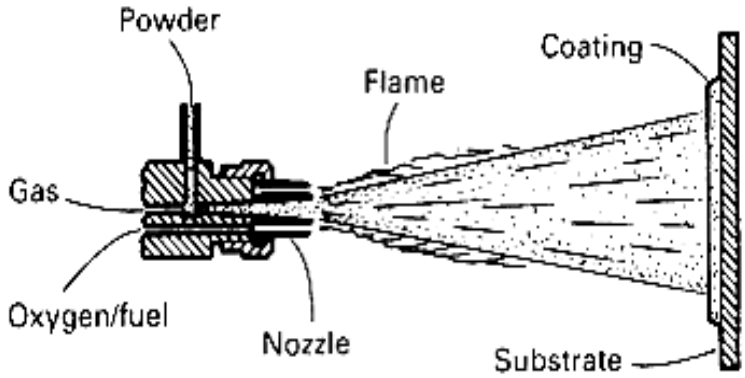
ب)

شکل ۲-۲: تفنگ‌های معمول پاشش شعله‌ای الف): سیم ب): پودر.[۱۱]

دما و خصوصیات شعله بستگی به نسبت گاز سوختی به اکسیژن و همچنین فشار جریان گاز دارد. از خصوصیات این فرایند هزینه کم تجهیزات، سرعت پاشش بالا، بازدهی بالا و سادگی عملیات پاشش می‌باشد. عموماً پوشش بوجود آمده به وسیله این روش، استحکام چسبندگی کمتر، تخلخل بیشتر و انتقال حرارت بیشتری به زیرلایه نسبت به دیگر روش‌های پاشش حرارتی دارد. این روش برای ترمیم پوشش‌های از بین رفته کاربرد زیادی دارد که معمولاً از مواد پوشش دهنده پایه نیکل استفاده می‌شود. استفاده از روی برای ایجاد پوشش مقاوم به خوردگی در پل‌ها و سازه‌های حجیم به وسیله این روش مرسوم است [۱۱].

۲-۱-۱-۲- پاشش الکتریکی(قوس-سیم)[1]**:** در این فرایند مواد اولیه تشکیل دهنده پوشش (خوراک) به صورت سیم مصرف می‌شود و نیازی به گاز جهت ایجاد حرارت نمی‌باشد. شکل ۲-۳ شماتیکی از این فرایند را نشان می‌دهد. دو سیم اولیه که در ابتدا جدا از هم هستند به صورت الکترود عمل کرده و توسط یک قرقره جلو رانده می‌شوند و در یک نقطه مشخص در داخل یک جریان گاز که به گاز اتمایز کننده معروف است به هم می‌رسند. اختلاف پتانسیلی در داخل این سیم‌ها ایجاد شده، و باعث ایجاد یک قوس الکتریکی در نوک سیم‌ها و در نتیجه ذوب شدن سر سیم‌ها می‌شود. یک جریان گاز فشرده، معمولاً هوا، از محل قوس عبور داده شده و باعث جدا شدن ذرات مذاب از نوک سیم شده و قطرات مذاب را با سرعت نسبتاً بالایی به سمت زیر لایه هدایت می‌کند.

1 - Wire Arc Spray

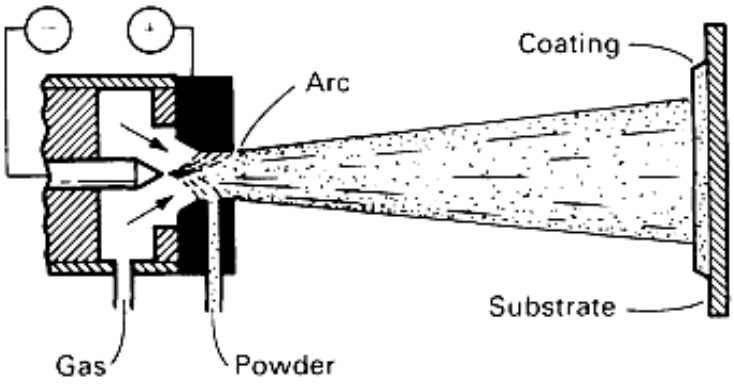


شکل ۲-۳: نمایی شماتیک از فرایند پاشش قوس الکتریکی.[۱۲]

به دلیل دمای بسیار بالا در ناحیه قوس، این پوشش دارای استحکام چسبندگی[1] بالا بین پوشش و زیرلایه و همچنین لایه‌های مختلف درون پوشش می‌باشد. در اثر دمای بالای ذرات در هنگام برخورد به زیرلایه، برهم کنش‌های متالورژیکی در محل برخورد به وجود می‌آید. این فعل و انفعالات کوچک باعث بوجود آمدن جوش نقطه‌ای می‌شود و به همین دلیل استحکام چسبندگی بیشتری نسبت به پوشش ایجاد شده به روش پاشش شعله‌ای بوجود می‌آید. به دلیل عدم وجود حرارت ناشی از شعله زیر لایه نسبت به فرایندهای شعله‌ای کمتر گرم می‌شود.[۱۲]

۲-۱-۱-۳- پاشش پلاسما[2]: در این فرایند مواد اولیه پوشش به صورت پودر می‌باشد که در اثر حرارت ناشی از پلاسما ذوب می‌شود. پلاسما یک دمای قابل تنظیم ایجاد می‌کند و تقریباً هر ماده‌ای را می‌توان با حرارت ناشی از آن ذوب کرد. جهت ایجاد پلاسما یک گاز خنثی از میان یک قوس الکتریکی ایجاد شده عبور داده می‌شود، در این حالت قوس باعث یونیزاسیون گاز می‌شود. نمایی شماتیک از این فرایند در شکل ۲-۴ آمده است.

1 - Cohesive Strength
2 - Plasma Spray

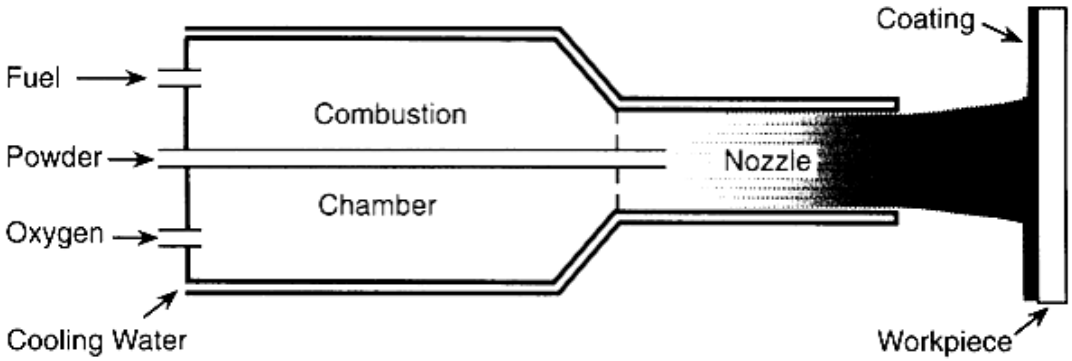


شکل ۲-۴: نمایی شماتیک از فرایند پاشش پلاسما.[۱۲]

روش پلاسما پوشش بسیار خوبی ایجاد می‌کند ولی تجهیزات آن بسیار پیشرفته و گران است. برای ایجاد پوشش‌های مقاوم به خوردگی و اعمال پوشش در سایت معمولاً از این روش استفاده نمی‌شود. این روش بیشتر برای ایجاد پوشش‌های مقاوم به خوردگی در محیط‌های شیمیایی خاص یا ایجاد پوشش‌های مقاوم به اکسیداسیون استفاده می‌شود [۱۲].

۲-۱-۱-۴- پاشش سرعت بالای اکسیژن- سوخت(HVOF)[1]: نمایی از این فرایند در شکل۲-۵ آمده است. سوخت مصرفی معمولاً گازهای استیلن، پروپان، متیل استیلن پروپادین و یا هیدروژن به همراه مقدار مشخصی اکسیژن می‌باشد که در داخل محفظه‌ای سوزانده می‌شود. مواد حاصل از احتراق از درون یک نازل عبور کرده و سرعت گاز به بالای سرعت صوت می‌رسد. پودر معمولاً به صورت هم محور با گاز وارد محفظه شده و از یک نازل عبور می‌کند، گرم شده و شتاب می‌گیرد. پودر به صورت کامل یا جزئی ذوب شده و در اثر عبور از نازل سرعت آن به بالای ۵۵۰ m/s می‌رسد. چون پودر در معرض محصولات احتراق قرار دارد مقداری اکسید فلز و کاربید تشکیل می‌شود.

1 - High Velocity Oxy-fuel Spraying



شکل ۲-۵: نمایی از فرایند پاشش سرعت بالای اکسیژن- سوخت(HVOF).[۱۱]

این فرایند تقریباً برای ایجاد پوشش همه فلزات و فلز-سرامیک[1] و بیشتر سرامیک‌ها استفاده می‌شود. این فرایند بیشتر برای ایجاد پوشش‌های مقاوم در برابر سایش استفاده می‌شود [۱۱].

۲-۱-۱-۵- تفنگ انفجاری[2]: در فرایند تفنگ انفجاری که در شکل ۲-۶ نشان داده شده است، مخلوطی از اکسیژن و استیلن همراه با مقداری پودر تشکیل دهنده پوشش وارد یک محفظه شده و به وسیله ایجاد یک جرقه انفجاری ایجاد می‌شود. در اثر گرما و موج ایجاد شده ناشی از انفجار، ذرات تا دمای ذوب یا بالای آن گرم شده و با سرعتی در حدود ۷۵۰ m/s به سمت جلو پرتاب می‌شوند.

1 - Cermet
2 - Detonation Gun