



## بررسی مقاومت خوردگی و سایشی پوشش کرمات- فسفات غنی از آلومینیوم بر روی فولاد زنگ نزن

حمیدرضا آقار<sup>۱</sup>، کوروش شیروانی<sup>۲</sup>

۱. نجف آباد، دانشگاه آزاد اسلامی نجف آباد، دانشکده مواد، گروه خوردگی (دانشجو)
۲. تهران، پژوهشگاه عصر انقلاب، پژوهشکده مواد پیشرفته وانرژیهایی نو (دکتری متالورژی)

### چکیده

در تحقیق حاضر ابتدا سعی بر بومی سازی نوعی از پوشش های غنی از آلومینیوم می باشد. سپس ویژگیها، مورفولوژی و رفتار خوردگی و سایشی پوششهای کرمات- فسفات غنی از آلومینیوم یا عبارتی پوششهای سرامیک- فلز (سرمتل) بر روی فولاد مارتنزیتی سختی رسوبی شونده PH 4-17 ارزیابی می شود. مطالعه ساختار میکروسکوپی پوشش، توسط میکروسکوپ نوری و الکترونی روبشی و فاز شناسی پوشش بوسیله پراش پرتو ایکس انجام گرفت. آزمونهای الکتروشیمیایی انجام شده بر روی فولاد مذکور و فولاد پوشش داده شده در محلول NaCl ۳/۵٪ نشان می دهد که پوشش قادر خواهد بود عملکرد موثری در حفاظت از خوردگی فلز زیر لایه بعنوان پوششهای فدا شونده ارائه نماید. بررسی سطح پوشش توسط استاندارد ASTM D968 مقاومت به سایش پوشش را ارزیابی و تأیید می نماید. همچنین بررسی سطح پوشش با آزمون مه نمکی به مدت ۱۰۰ ساعت نیز هیچ گونه تخریب و تاول زدگی و ریزش پوشش را نشان ندادند.

واژه های کلیدی: PH 4-17، سرمتل، خوردگی، سایش

<sup>۱</sup>. hamidaghalar@gmail.com

## ۱- مقدمه

استفاده از فلزات مختلف بویژه فولادهای زنگ نزن مارتنزیتی سختی رسوبی شونده در ساخت تیغه های کمپرسور توربین های زمینی ، کاربرد گسترده ای دارد و پدیده سایش و خوردگی در دمای متوسط (حداکثر ۴۰۰ درجه سانتی گراد) خصوصاً در محیطهای حاوی اتمسفر دریایی شدیداً خورنده ، از علل عمده تخریب این تیغه ها می باشند. تحقیق بر روی بهبود عملکرد پوششهای بکار رفته در کمپرسور توربینها ، به منظور افزایش راندمان و بازده توربین ها و حفاظت از تخریب توسط پدیده های سایش و خوردگی ، همواره یکی از هدفهای عمده محققین و سازندگان این سازه ها می باشد. این دو پدیده بصورت توأم با یکدیگر موجب تخریب قطعات می گردند.

پدیده سایش در هنگام کار دستگاه وارد عمل می شود و در زمان استراحت دستگاه ، پدیده خوردگی موجب تخریب ، کاهش عمر قطعات ، افزایش تعمیرات و نگهداری و در نتیجه کاهش راندمان توربین می گردد. [1] در شکل ۱ آسیبهای ناشی از خوردگی و سایش در قسمتهای مختلف یک کمپرسور به نمایش گذاشته شده است. همانطور که مشاهده می شود ، در صورت پیشرفت خوردگی ، آسیبها به صورت مکانیکی ظاهر می گردند.

راهکارهای کاهش خسارات عبارتند از : انتخاب مواد مناسب ، انجام ترم های عملیات حرارتی و مکانیکی مورد نیاز بر روی مواد ، استفاده از فیلتراسیون جهت کاهش ذرات خورنده بالای ۱۰ میکرون و در نهایت استفاده از پوششهای محافظ در برابر سایش و خوردگی در دمای متوسط. [2]

پدیده سایش را می توان با فیلتراسیون کنترل کرد ولی شدت خوردگی به رطوبت ، غلظت گازهای اسیدی و ترکیب ذرات وابسته است. [2]

از جمله روشهایی که اخیراً جهت حفاظت از تیغه های کمپرسورها مورد استفاده قرار گرفته است و جایگزین پوشش های حاوی کادمیوم است ، استفاده از پوشش های سرمتل می باشد و با توجه به شرایط تحریم و نیاز کشور به اینگونه پوششها ، در این تحقیق سعی در بومی سازی مشابه پوشش های وارداتی به کشور و بهینه سازی آن گردیده است.

این پوششها متشکل از:

- یک بایندر آبی- اسیدی حاوی یونهای فسفات و یکسری از ترکیبات غیر آلی از گروههای کرومات ، فسفات ، مولیدات .
- یک پودر آلومینیوم کروی که متشکل از ذرات کروی پودر آلومینیوم با اندازه سائز زیر ۱۰ میکرون و یا مش ۱۲۰۰ می باشد. [3]

استفاده از آلومینیوم به خاطر فعالیت بودن نسبت به فلز زیر لایه و سرعت خوردگی کم خود بخود (Low Self-Corrosion Rate) یکی از مناسبترین پوششهای مورد استفاده در شرایط دریایی می باشد. اعمال این پوشش توسط روش اسپری سرد (Cold Spray) و یا غوطه وری ، امکان پذیر می باشد. در این تحقیق به روش اسپری صورت پذیرفته است.

## ۲- مواد و روش تحقیق

### ۲-۱- مواد و نمونه های مصرفی

نمونه هایی از فولاد PH 4-17 از یکی از تیغه های کمپرسور توسط روش وایرکات با ابعاد  $1 \times 3 \times 6$  میلیمتر با ترکیب شیمیایی جدول ۱ بعنوان زیر لایه تست های الکتروشیمیایی خوردگی و بررسی مورفولوژی سطح انتخاب شدند.

نمونه هایی از فولاد ساده کربنی با ترکیب شیمیایی جدول ۲ با ابعاد  $1/5 \times 100 \times 200$  میلیمتر نیز برای تست مه نمکی و تست فرسایش تهیه گردیدند.

مواد شیمیایی مورد نیاز جهت ساخت بایندر محلول پوشش نیز در جدول ۳ ارائه گردیده است. لازم به ذکر است تمامی مواد مورد استفاده در تحقیق حاضر دارای گرید صنعتی می باشند و از منابع داخلی تهیه گردیده اند. پودر آلومینیوم استفاده شده در این تحقیق، پودر آلومینیوم کرومی اتمایز شده با میانگین قطر زیر  $12 \mu\text{m}$  می باشد.

#### ۲-۲- اعمال پوشش [3]

پس از توزین مواد فوق، ابتدا پودر اکسید کروم را به همراه مقداری آب توسط همزن مغناطیسی به شکل محلول در آورديم و بعد این محلول را به آرامی به محلول اسیدفسفریک اضافه نمودیم. در مرحله بعدی پودر حاوی یونهای منیزیم را که شامل اکسید و کربنات منیزیم است را به آهستگی فراوان به محلول کرومات-فسفات اضافه کردیم زیرا اضافه کردن این مواد به محلول که همراه با یک واکنش گرمازا است منجر به تولید گاز دی اکسید کربن می کرد و باعث اختلال در کار می گردید. سپس مواد افزودنی که در این تحقیق از  $\text{H}_2\text{O}_2$  و Fumed Silica استفاده شده است را به آن اضافه نمودیم. در نهایت این مواد را به مدت حدوداً نیم ساعت توسط همزن مغناطیسی به منظور خروج کامل گاز دی اکسید کربن و جلوگیری از ایجاد حباب در پوشش همزده شد. پودر آلومینیوم به میزان ۶۰ درصد وزنی از بایندر اضافه می گردد و با یک همزن با سرعت بالا، مخلوط می گردد.

قبل از اعمال پوشش، نمونه ها می بایست آماده سازی اولیه گردند. بهمین منظور نمونه ها تحت عملیات ماسه پاشی با پودر آلومینا با مش ۳۲۵ قرار گرفتند تا از هرگونه اکسید و ناخالصی سطحی، پاکسازی گردند. سپس به منظور تمیز کاری نهایی و چربی گیری، در محلول استون-اتانول با نسبت حجمی مساوی تحت عملیات آلتراسونیک قرار داده شدند. پس از خشک شدن نمونه ها، عملیات پوشش دهی با اسپری صورت پذیرفت. پس از خشک کردن سریع نمونه ها در دمای محیط، نمونه تحت عملیات پخت در دمای  $330$  تا  $340$  درجه سانتی گراد قرار گرفتند. این عمل را می توان به صورت چند لایه نیز استفاده کرد.

#### ۲-۳- مشخصه یابی پوشش

فاز شناسی پوشش اعمالی بوسیله پرتو اشعه ایکس انجام گرفت. جهت بررسی میکرو ساختار پوشش و بررسی مورفولوژی سطح پوشش و چگالی پوشش از میکروسکوپ الکترونی روبشی استفاده گردید. از تصاویر میکروسکوپ نوری و الکترونی برای اندازه گیری ضخامت نمونه های مقطع زده شده پوشش استفاده گردید.

#### ۲-۴- آزمون سایش [4]

مقاومت سایشی فیلم پوشش آلومینیوم-سرامیک با استفاده از روش سقوط ماسه (روش A) به روش استاندارد ASTM D968، اندازه گیری گردید. این روش شامل ریزش مقادیر مشخصی از ماسه سیلیسی در محدوده مش ۲۰ تا ۳۰ است. عبارتی نمی بایست بیشتر از ۱۵ درصد از این ماسه سیلیسی با مش ۲۰ در غربال باقی بماند و بیشتر از ۵ درصد از غربال با مش ۳۰ عبور کند. این ماسه سیلیسی پس از عبور از یک لوله با قطر مشخص به سطح پوشش داده شده تحت زاویه ۴۵ درجه ریزش می کند. با محاسبه ضریب سایش برای مواد پوشش با

استفاده از اندازه گیری حجم مواد ساینده مورد نیاز برای سایش پوشش و ارائه آن حجم نسبت به ضخامت پوشش خورده شده ، تعیین می گردد. برای انجام این آزمون ، دستگاهی مطابق با استاندارد مذکور که ابعاد آن در شکل ۲ ارائه گردیده است ، ساخته شد.

ابتدا ضخامت دو نمونه پوشش داده شده با استفاده از ابزار اندازه گیری غیر مخرب Elcometer کالیبره شده اندازه گیری شد. سپس یکی از نمونه ها تحت زاویه ۴۵ درجه و با فاصله 25.4 mm از انتهای لوله دستگاه نصب گردید. ماسه سیلیسی مورد نظر به درون قیف ریخته شده و از طریق لوله به سطح مورد نظر پوشش ریزش می شود. این عمل آنقدر تکرار می شود تا سطح پوشش با عرضی در حدود 4 mm سائیده شود. سپس نمونه ها در محلول استون- متانول با نسبت مساوی تحت عملیات آلتراسونیک قرار گرفت تا تمیز و آماده اندازه گیری مجدد ضخامت گردند.

برای محاسبه مقاومت سایشی مطابق با معادله ۱، می بایست مقدار لیتر ماسه مصرفی را بر ضخامت سائیده شده پوشش تقسیم نمود تا به مقدار یا ضریب سایش A دست یافت.

$$A = \frac{V}{T} \quad (\text{L/mils}) \quad (1)$$

#### ۲-۵- تست مه نمکی

تست مه نمکی یا Salt Spray یکی از روشهای اندازه گیری مقاومت خوردگی رنگ ، فیلم و پوشش در صنعت خصوصاً صنایع توربینی می باشد. این آزمون شامل قرار دادن و معلق نگه داشتن قطعه پوشش داده شده در مه بوجود آمده از ذرات اتمایز شده کلرید سدیم ۰.۵٪ می باشد. این روش در استاندارد ASTM B117 توضیح داده شده است. از نمونه های با زیر لایه فولاد ساده کربنی جهت بررسی استفاده گردید. برای انجام آزمون می بایست با یک وسیله نوک تیز خراشی به شکل "X" بر روی پوشش ایجاد نمود و سپس نمونه را در دستگاه به صورت معلق نگهداشت.

#### ۲-۶- تست خوردگی

برای انجام آزمون خوردگی از دستگاه پتانسیو استات استفاده گردید. قبل از انجام آزمون ، سطح نمونه ها توسط آب مقطر و محلول استون- اتانول مورد شستشو قرار گرفت و با هوای گرم خشک گردید. انجام تست در یک سل با سیستم سه الکترودی انجام گردید. الکترود پلاتین (Pt) بعنوان الکترو کمکی و الکترود کالومل اشباع شده بعنوان الکترو مرجع (SCE) مورد استفاده واقع گردید. آزمون ها در محلول ۳/۵٪ NaCl انجام گرفت. نرخ روبش دستگاه پتانسیو استات ۱ میلی ولت بر ثانیه قرار داده شد. در نهایت پتانسیل خوردگی و دانسیته جریان خوردگی به کمک نمودارها و به روش برون یابی تافل بدست آمد.

### ۳- نتایج و بحث

#### ۳-۱- مشخصه یابی پوشش

الگوی پراش پرتو ایکس (XRD) حاصل شده در شکل ۳ ارائه گردیده است. بررسی این پراش نشان می دهد که تنها فاز موجود در سطح پوشش ، آلومینیوم خالص است که در هنگام اعمال و پخت پوشش تشکیل شده است.

تصاویر میکروسکوپ نوری نیز در شکل ۴ آمده است. تصویر میکروسکوپ نوری از سطح مقطع عرضی پوشش پس از پولیش کاری در بزرگنمایی  $500 \times$  تهیه گردیده است. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) نیز در شکل ۵ و ۶ با بزرگنمایی های مختلف ارائه گردیدند. در این تصاویر مخلوطی از پیگمنت های آلومینیوم کرومی که در امتداد یکدیگر قرار گرفته شده اند را نشان می دهند که با سایزهای مختلف به شکل کپسول در آمده اند.

### ۳-۲- تست مه نمکی

یکی از تست های محیطی که بر روی پوشش مذکور انجام گرفت، تست مه نمکی است. در شکل ۷ و ۸ به ترتیب نمونه ها قبل و بعد از ۱۰۰ ساعت معلق بودن در مه نمکی آورده شده اند. همانطور که ملاحظه می شود، نتایج حاکی از هرگونه تاول زدگی، پوسته پوسته شدن و ریزش پوشش در لبه های "X" خراش روی پوشش و سایر نواحی پوشش می باشد.

### ۳-۳- آزمون خوردگی

در شکل ۹، نمودار پلاریزاسیون تافل زیر لایه فولاد PH 4-17 و پوشش آلومینیوم-سرامیک در دمای اتاق و در محلول  $NaCl$  ۳/۵٪ ارائه شده است. مقادیر پتانسیل خوردگی و دانسیته جریان خوردگی به روش برون یابی تافل و استفاده از نمودار شکل ۹ محاسبه گردیده است و در جدول ۴ آورده شده است.

همان طور که دیده می شود دانسیته خوردگی پوشش بیشتر از فلز زیر لایه می باشد. در صورت دسترسی الکترولیت و نفوذ آن به زیر لایه، با توجه به فعالیت بودن پوشش نسبت به زیر لایه، سل گالوانیک تشکیل شده در فصل مشترک پوشش و زیر لایه به نحوی است که زیر لایه از خوردگی مصون می گردد و خوردگی پوشش بیشتر می گردد. همین علت می تواند دلیل بالاتر بودن سرعت خوردگی آلومینیوم پوشش نسبت به آلومینیوم بالک در همین محلول باشد. عبارتی پوشش آلومینیوم نقش آند فداشونده را ارائه می نماید.

### ۳-۴- آزمون سایش

شکل ۱۰ نتیجه تست سایش را نشان می دهد. با توجه به مقدار لیتر ماسه مصرف شده نسبت به ضخامت سائیده شده مقدار ضریب سایش (A) برابر ۲۹۰ گردید که با توجه به الزامات مورد نیاز کمپرسورها، مقدار ضریب سایش می بایست بیشتر از ۱۰۰ باشد. شکل ۱۱ نیز تصویر SEM از سطح نمونه، پس از انجام تست، را نشان می دهد.

### ۴- نتیجه گیری

- ۱) اعمال پوشش کرومات-فسفات غنی از آلومینیوم می تواند بعنوان روشی موثر جهت حفاظت از خوردگی و سایش تیغه های توربین ها مورد استفاده قرار گیرد.
- ۲) نتایج آزمون پلاریزاسیون تافل آندی در محلول  $NaCl$  ۳/۵٪ نشان داد که پوشش آلومینیومی توانایی پسیو شدن را داراست و می تواند بعنوان یک پوشش فدا شونده زیر لایه را محافظت نماید.
- ۳) نتایج ناشی از تست سایش نیز مقاومت به سایش این پوشش در مقابل ذرات بالای ۱۰ میکرون را به نمایش گذاشت.
- ۴) نتایج ناشی از تست محیطی مه نمکی نیز هیچ گونه ریزش و حتی تاول زدگی پوشش را نشان نداد.

## ۵- تشکر و قدردانی

با تشکر از استاد راهنمای محترم به خاطر حمایت از اینجانب در به پایان رساندن این تحقیق

## ۶- مراجع

1. Bill McCune and Luke Hilty Sermatech International, Limerick, PA. "PROTECTIVE COATINGS FOR TURBOMACHINERY" Proceedings from the 13th National Industrial Energy Technology Conference, Houston, TX, June 12-13, 1991
2. David H. Linden Associates, Inc. Allentown, Pennsylvania. "CORROSION CONTRL IN INDUSTRIAL AXIAL FLOW COMPRESSORS" Proceedings of the 30<sup>th</sup> Turbo Machinery Symposium
3. Allen, Charlotte. U.S. Patent 3,248,251 Inorganic Coating and Bonding Composition (1966).
4. ASTM D 968-93(2001) Test Methods for Abrasion Resistance of Organic Coatings Falling Abrasive. American Society for Testing and Materials.

جدول ۱: ترکیب شیمیایی فولاد زنگ نزن PH 17-4

Carbon	0.07 max
Manganese	1.00 max
Phosphorus	0.040 max
Sulfur	0.030 max
Silicon	1.00 max
Chromium	15.00 - 17.50
Nickel	3.00 - 5.00
Copper	3.00 - 5.00
Columbium plus Tantalum	0.15 - 0.45

جدول ۲: ترکیب شیمیایی فولاد ساده کربنی

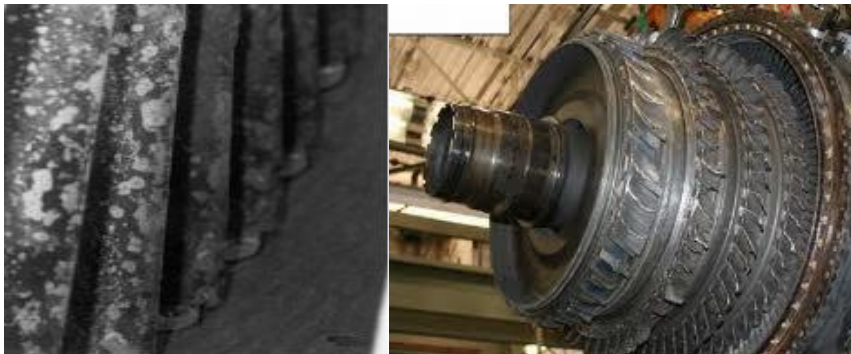
Carbon	0.2
Manganese	0.5
Phosphorus	0.01 max
Sulfur	0.03 max
Silicon	0.3

جدول ۳: مواد شیمیایی مورد نیاز جهت ساخت بایندر محلول پوشش

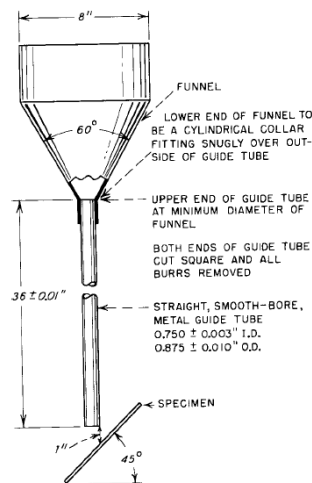
H3PO4	323 gr
MgO	72 gr
MgCO3	74.5 gr
CrO3	92 gr
H2O	To 1000 cc
Fumed Silica	2 gr
H2O2	2 gr
Aluminum powder	600gr

جدول ۴: پارامترهای بدست آمده از نمودار پلاریزاسیون

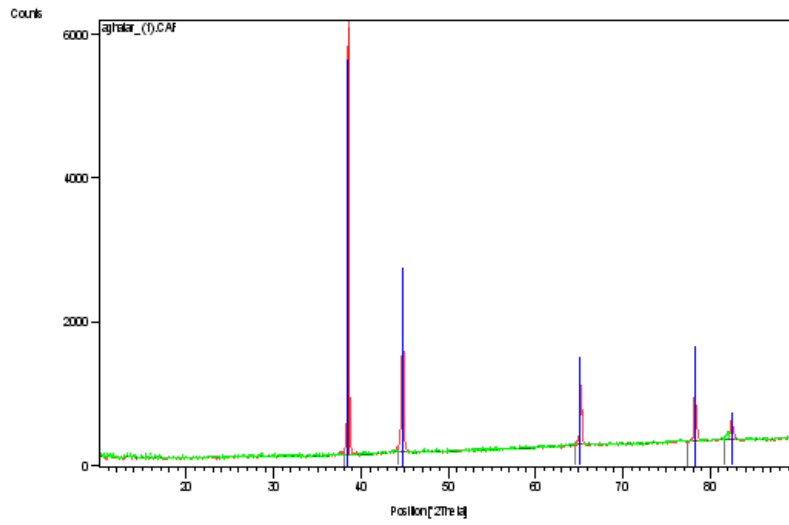
پوشش	زیر لایه	واحد	پارامتر خوردگی
-۱۸۰	-۵۰۰	(mV SCE)	پتانسیل خوردگی
۰/۰۰۰۰۰۰۷۵	۰/۰۰۰۰۰۲	(A/Cm <sup>2</sup> )	چگالی جریان خوردگی



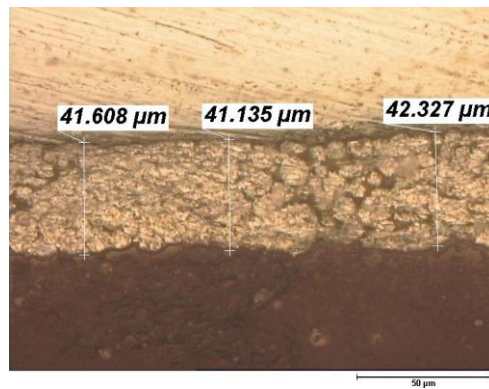
شکل ۱: نمونه هایی از آسیبهای ناشی از خوردگی و خوردگی سایشی در کمپرسور



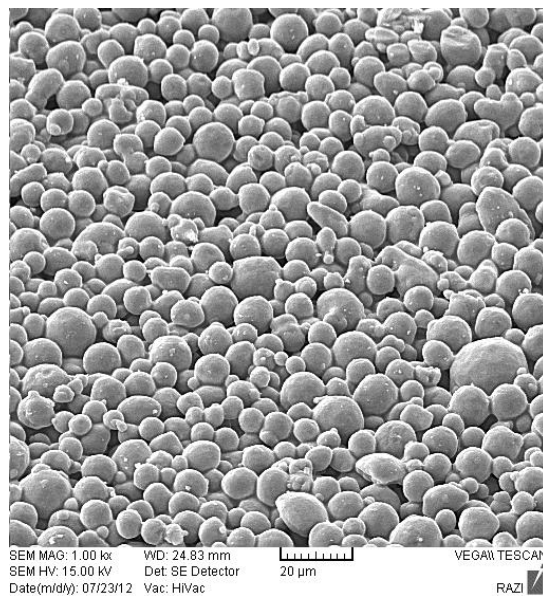
شکل ۲: شماتیکی از دستگاه تست سایشی [4]



شکل ۳: الگوی پراش اشعه ایکس سطح پوشش



شکل ۴: تصویر میکروسکوپ نوری از مقطع عرضی

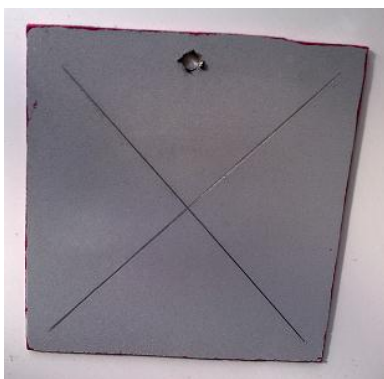


شکل ۵: تصویر میکروسکوپ الکترونی





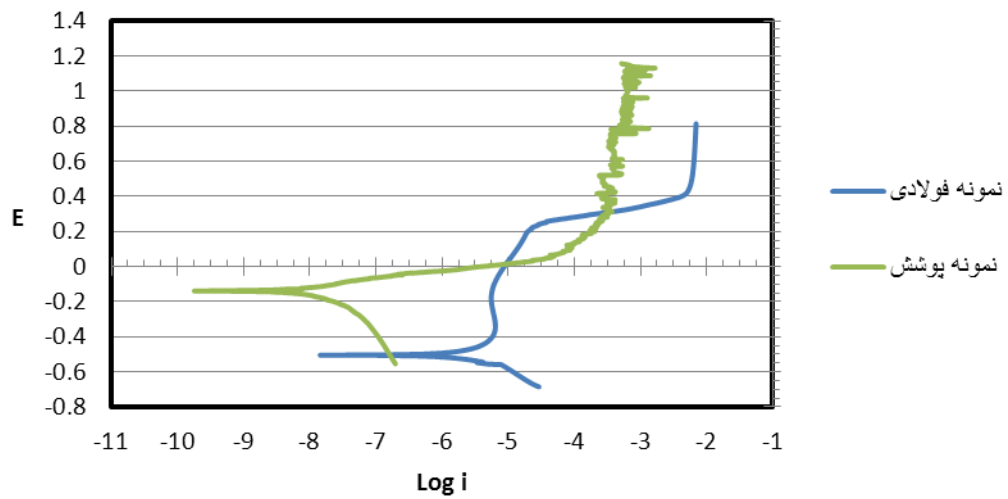
شکل ۶: تصویر میکروسکوپ الکترونی



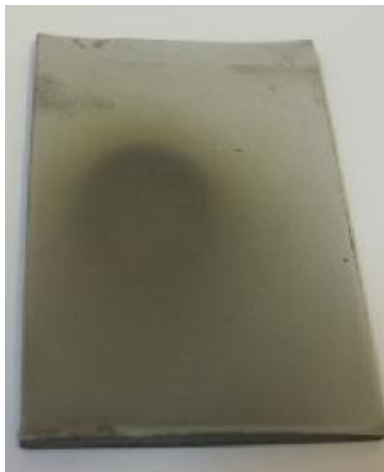
شکل ۷: تصویر نمونه قبل از تست مه نمکی



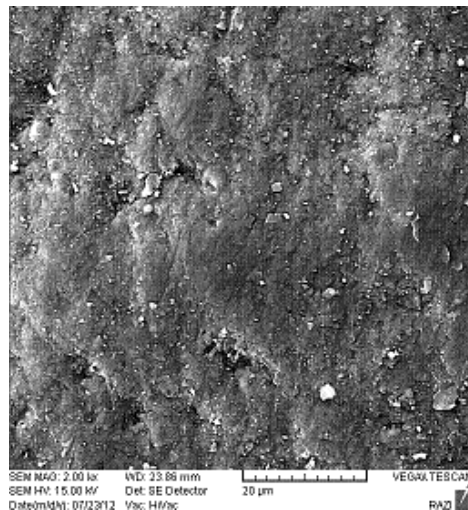
شکل ۸: تصویر نمونه پس از ۱۰۰ ساعت تست مه نمکی



شکل ۹: منحنی های پولاریزاسیون زیر لایه فولادی و پوشش غنی از آلومینیوم



شکل ۱۰: تصویر نمونه پس از تست سایش



شکل ۱۱: تصویر SEM پس از تست سایش