

بررسی مقاومت به خوردگی پوشش WC-10Co-4Cr اعمال شده روی زیرلایه فولادی به روش پاشش حرارتی HVOF

الهام کیانی مطلق^۱، سعیدرضا اله کرم^{۲*}، رضا سلطانی^۳

^۱ کارشناسی ارشد، دانشکده مهندسی متالورژی و مواد، دانشکدگان فنی دانشگاه تهران

^{۲*} استاد، دانشکده مهندسی متالورژی و مواد، دانشکدگان فنی دانشگاه تهران

^۳ دانشیار، دانشکده مهندسی متالورژی و مواد، دانشکدگان فنی دانشگاه تهران

* نویسنده مسئول: akaram@ut.ac.ir

تاریخ دریافت: ۱۴۰۳/۰۶/۲۱ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۳/۱۲/۲۹

چکیده

برای افزایش مقاومت به خوردگی و سایش سطوح قطعات و تجهیزات صنعتی، از فرایندهای مهندسی سطح و پوشش دهی استفاده می شود. در این پژوهش خواص مکانیکی، سطحی و مقاومت به خوردگی پوشش های WC-10Co-4Cr که به ترتیب با عناوین پوشش A (با ضخامت ۲۰۰ میکرومتر)، پوشش B (۳۰۰ میکرومتر) و پوشش C (۴۰۰ میکرومتر) نام گذاری شده اند، مورد بررسی قرار گرفت. این پوشش ها روی زیرلایه فولاد ساده کربنی با استفاده از روش پاشش حرارتی HVOF اعمال شدند. تجزیه و تحلیل XRD پوشش نشان داد که افزایش دمای ذرات حین پوشش دهی منجر به کربن زدایی فاز WC می شود و به W_2C که سخت تر و شکننده تر از WC است، تبدیل شده است. آزمون سختی نشان داد که با افزایش ضخامت پوشش، سختی پوشش هم افزایش می یابد. نتایج EDS و XRD پس از آزمون خوردگی وجود محصولات خوردگی روی سطح را نشان داد و نتایج EIS نشان داد پوشش A تقریباً ۶ برابر مقاومت به خوردگی بالاتری نسبت به زیرلایه و ۳ برابر نسبت به پوشش B و C دارد. دانسیته جریان خوردگی با استفاده از روش پلاریزاسیون، برای زیرلایه و پوشش A، B و C به ترتیب برابر با $۸/۸۰۴ \times ۱۰^{-۶}$ ، $۶/۲۶۸ \times ۱۰^{-۷}$ ، $۸/۰۱۱ \times ۱۰^{-۶}$ ، $۴/۷۷۴ \times ۱۰^{-۶}$ آمپر بر سانتی متر مربع است، که پوشش A مقاومت به خوردگی بسیار بالاتری نسبت به زیرلایه و پوشش B و C دارد.

کلیدواژه: پاشش حرارتی، پوشش WC-10Co-4Cr، خواص مکانیکی، خوردگی، HVOF.

Examining Corrosion Resistance of WC-10Co-4Cr Coatings Applied on the Steel Substrate by Thermal Spraying Method HVOF

E. Kianimotlagh¹, S. Allahkaram^{2*}, R. Soltani³

¹ MSc, School of Metallurgy and Materials Engineering, College of Engineering, University of Tehran.

^{2*} Professor, School of Metallurgy and Materials Engineering, College of Engineering, University of Tehran.

³ Associate Professor, School of Metallurgy and Materials Engineering, College of Engineering, University of Tehran.

* Corresponding Author: akaram@ut.ac.ir

Submission: 2024, 09, 11 Acceptance: 2025, 03, 19

Abstract

To enhance the resistance of industrial component surfaces to corrosion, wear, and other forms of degradation, surface engineering processes and coating techniques are employed. In this study, the mechanical properties, surface characteristics, and corrosion resistance of WC-10Co-4Cr coatings with three different thicknesses-Coating A (200 μm), Coating B (300 μm), and Coating C (400 μm)-applied on a plain carbon steel substrate (uncoated sample) using the HVOF (High-Velocity Oxy-Fuel) thermal spraying method were investigated. XRD analysis of the coatings revealed that the increase in particle temperature during the coating process leads to decarburization of the WC phase, transforming it into W_2C , which is harder and more brittle than WC. Hardness testing showed that the hardness of the coatings increased with increasing coating thickness. EDS and XRD analyses after corrosion testing indicated the presence of corrosion products on the surfaces. EIS results indicated that Coating A exhibited approximately six times higher corrosion resistance compared to the uncoated sample and three times higher than Coating B and Coating C. The corrosion current densities, measured by the polarization method, for the uncoated sample, Coating A, Coating B, and Coating C were 8.804×10^{-6} , 6.268×10^{-7} , 8.011×10^{-6} , and 4.774×10^{-6} A/cm², respectively, indicating that Coating A has significantly higher corrosion resistance compared to both the uncoated sample and coatings with greater thicknesses.

Keywords: Thermal spray, Coating WC-10Co-4Cr, Mechanical Properties, Corrosion, HVOF.

۱- مقدمه

خوردگی فرایندی است که خسارات شدیدی به بار می آورد، از جمله می توان به کاهش عمر قطعات، کاهش کارایی و خسارات مادی مانند هزینه های تعمیر و بازسازی، اشاره کرد. قطعاتی که در جریان این سیال ها قرار می گیرند، اغلب شامل پمپ ها و توربین ها هستند. وقتی محیط خورنده و ساینده باشد، آسیب چندین برابر می شود. به همین جهت برای محافظت از سطح اجزا و قطعات در برابر خوردگی، سایش و رفتگی خوردگی روش های مختلفی وجود دارد. یکی از بهترین روش ها، استفاده از پوشش روی سطوح است [۱].

پاشش حرارتی نام کلی برای مجموعه ای از روش هایی است که برای ایجاد پوشش در سطح قطعات، با استفاده از تلفیقی از انرژی حرارتی و انرژی جنبشی انجام می گیرد. این فرایند را می توان به شش گروه اصلی تقسیم بندی نمود:

- پاشش شعله ای^۱
- پاشش با قوس الکتریکی^۲
- پاشش پلاسمایی^۳
- پاشش سوخت و اکسیژن با سرعت بالا^۴ (HVOF)
- فرایند تفنگ انفجاری^۵
- فرایند پاشش سرد^۶

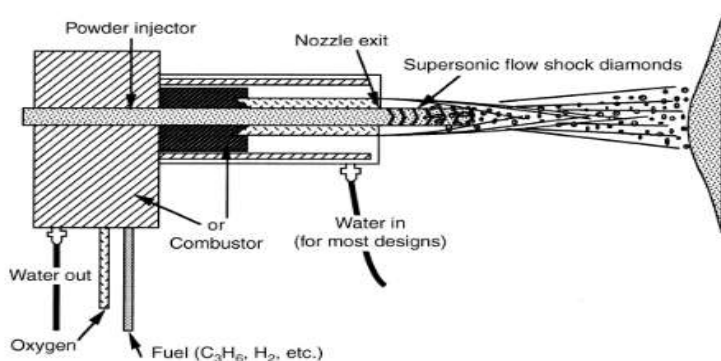
روش HVOF روش نسبتاً جدیدی است. به دلیل کیفیت و خواص برتر آن نسبت به روش های دیگر، پیشرفت سریع تری داشته است. با وجود این که مواد متفاوتی از طریق HVOF پوشش دهی می شوند، ولی به دلیل کاربرد زیاد و اهمیت پوشش های کاربردی خصوصاً کاربرد تنگستن، بسیاری از مقالات تحقیقاتی و تکنولوژیکی را به خود اختصاص داده است. پوشش های کاربرد تنگستن به طور خاص در طیف گسترده ای از کاربردها، در صنعت استفاده می شود. این پوشش ها بیش تر برای افزایش عمر اجزا مورد استفاده قرار می گیرد. عملکرد اصلی پوشش های کاربرد تنگستن مقاومت در برابر سایش و سختی بالایی دارند. فرایند HVOF می تواند

پوشش های متراکمی با چسبندگی خوب به بستر ایجاد کند. می توان از آن برای تولید پوشش هایی برای محافظت در برابر سایش و فرسایش استفاده کرد [۲].

HVOF یکی از روش های پاشش حرارتی است که در آن از احتراق سوخت (پروپان، پروپیلن، هیدروژن و گاهی کروژین یا نفت سفید) به همراه اکسیژن، به عنوان منبع گرمایی استفاده می شود. در این روش، طراحی خاص نازل سبب انبساط گاز و سرعت گرفتن آن به میزان بیش از سرعت صوت می شود. شمایکی از فرایند پاشش به روش HVOF در شکل ۱ نشان داده شده است. در این روش مواد پوشش به صورت پودر وارد جت اسپری می شود و در حالی که ذوب می شود، با سرعت بسیار زیادی به سطح قطعه که از پیش آماده سازی شده است برخورد نموده و تشکیل یک پوشش با چسبندگی بالا را می دهد. در این فرایند، ذرات پودر تزریقی معمولاً به طور کامل یا جزئی ذوب شده و با سرعتی بیش از ۶۰۰ متر بر ثانیه به سطح قطعه پرتاب می شوند. به دلیل سرعت بسیار بالای برخورد ذرات به سطح قطعه، پوشش حاصله با این روش، دارای استحکام چسبندگی بسیار خوب، در حدود ۷۰ مگاپاسکال، تخلخل کم، و دانسیته نزدیک به دانسیته تئوری است. سرعت بالای پرواز ذرات همچنین موجب کوتاه شدن زمان ماندن آن ها در شعله و در نتیجه کاهش اکسیداسیون و آلودگی آن ها می شود. این روش پوشش دهی کاملاً مناسب برای پوشش دهی انواع کاربردها بر روی سطح قطعات صنعتی است [۳-۹].

بنابراین باتوجه به نیاز صنعت و استفاده روز افزون از مواد مقاوم به سایش و خوردگی و همچنین، برای پایین آوردن هزینه ی ساخت و تعمیر قطعات، روش های پاشش حرارتی مورد توجه صنعتگران قرار گرفتند. برای توسعه پوشش های سرمت، روش HVOF با اعمال پوششی چگال و کم تخلخل گزینه مناسبی است. تکنیک HVOF به این دلیل انتخاب شد که ذرات پودر می توانند تا سرعت ۸۰۰-۱۰۰۰ متر بر ثانیه پاشیده شوند،

^۱Flame Spray^۲Arc Spray^۳Plasma Spray^۴High-Velocity Oxygen Fuel^۵Detonation Gun^۶Cold Spray



شکل ۱. شماتیک فرایند HVOF [۴].

۲-۱-۲- مواد پوشش دهی

به منظور بهبود رفتار سایشی و فرسایشی از پوشش های ایجاد شده توسط روش پاشش حرارتی HVOF استفاده شد. به عنوان ماده پوشش از پودر کاربید تنگستن-کبالت-کروم با ضخامت های متفاوت استفاده شد. مشخصات پودر مورد استفاده در جدول ۲ آمده است.

جدول ۲. مشخصات پودر مورد استفاده در این پژوهش

نوع پودر	اندازه دانه	برند
WC-10Co-4Cr	+۱۵، -۴۵ μm	Hogonas

به منظور ایجاد شفافیت و انسجام در بخش بحث و تحلیل نتایج، پوشش های حرارتی پاشیده شده WC-10Co-4Cr به صورت نظام مند و بر اساس ضخامت، کدگذاری شدند. تمامی نمونه ها تحت شرایط یکسان فرآیند HVOF و با استفاده از پودر اولیه یکسان تولید گردیدند و تنها متغیر موجود، ضخامت پوشش ها بود. کدهای اختصاص یافته به هر پوشش در جدول ۳ ارائه شده اند و در سراسر مقاله به منظور ارجاع و انجام تحلیل های مقایسه ای مورد استفاده قرار خواهند گرفت.

در نتیجه پوشش های بسیار متراکمی تولید می شود که برای کاربردهای ضدسایش مهم هستند. پوشش های WC-10Co-4Cr به دلیل خواص مکانیکی برجسته ای که دارند، به طور گسترده ای در صنایع مختلفی از جمله هوافضا، خودروسازی، نفت و گاز، و صنایع دریایی مورد استفاده قرار می گیرند.

۲- مواد و روش تحقیق

در این پژوهش، پوشش های A، B و C روی زیرلایه فولادی ck45 اعمال شد. سپس، آزمون های سختی سنجی، تخلخل سنجی، سایش، زبری سطح، خوردگی الکتروشیمیایی و پلاریزاسیون روی این پوشش انجام شد. نتایج به دست آمده با استفاده از تجزیه و تحلیل دقیق داده ها مورد ارزیابی قرار گرفت. همچنین مشخصه یابی پوشش مورد بررسی و بحث قرار گرفت.

۲-۱-۲- مواد اولیه

۲-۱-۱- فولاد زیرلایه

در پژوهش حاضر از فولاد ساده کربنی ck45 به عنوان زیرلایه استفاده شد. ترکیب شیمیایی این فولاد توسط آنالیز^۱ EDS و آنالیز کوانتومتری تعیین شد که در جدول ۱ ارائه شده است.

جدول ۱. ترکیب شیمیایی فولاد ck45 مورد استفاده در این

پژوهش

عنصر	Fe	C	Si	Mn	Ni
درصد وزنی	۹۸.۱۲	۰.۴۶	۰.۳۸	۰.۶۷	۰.۳۷

^۱Energy Dispersive Spectroscopy

جدول ۳. کدگذاری پوشش‌ها به همراه ترکیب و ضخامت

متناظر

کد پوشش	ترکیب پوشش	ضخامت (میکرومتر)
پوشش A	WC-10Co-4Cr	۲۰۰
پوشش B	WC-10Co-4Cr	۳۰۰
پوشش C	WC-10Co-4Cr	۴۰۰

میکروسکوپ الکترونی روبشی از هر گونه آلودگی در سطح زدوده شدند.

۲-۳-۲- آنالیز XRD^۴

برای بررسی فازهای موجود در پوشش، از دستگاه پراش سنج پرتو ایکس (XRD) مدل Philips X'Pert Pro ساخت شرکت فیلیپس، کشور هلند، استفاده شد.

۲-۳-۳- سختی سنجی

سختی سنجی ویکرز مطابق با استاندارد ASTM E384 انجام شد [۱۰]. برای اندازه‌گیری سختی نمونه‌های پوشش داده شده ابتدا نمونه‌ها مقطع زده شدند سپس مانت گردیدند. بعد از این مرحله پولیش مکانیکی مقطع نمونه به وسیله کاغذ سنباده از شماره ۶۰ تا ۲۵۰۰ و سپس پولیش نهایی توسط نمک با پودر آلومینا انجام گرفت. در نهایت آزمون سختی سنجی به روش ویکرز تحت نیروی معادل ۳۰۰ گرم و مدت زمان ۱۵ ثانیه توسط دستگاه سختی سنجی ویکرز مدل ولپرت^۵ ساخت کشور آلمان، از سطح مقطع پوشش‌ها و نمونه بالک اندازه گرفته شد.

۲-۳-۴- زبری سنجی

زبری سطح نمونه‌های پوشش داده شده با استفاده از دستگاه زبری سنج اندازه‌گیری شد. برای هر نمونه پوشش داده شده این آزمون حداقل سه بار تکرار شد و میانگین آن‌ها به عنوان عدد زبری میانگین (R_a) گزارش شد.

۲-۳-۵- آزمایش‌های خوردگی

به منظور بررسی رفتار خوردگی پوشش اعمال شده، آزمایش پلاریزاسیون و امپدانس الکتروشیمیایی^۶ گرفته شد. در تمام آزمایش‌های خوردگی، یک سطح به ابعاد $2 \times 2 \text{ cm}^2$ به عنوان سطح تماس با محلول آب مقطر حاوی ۳/۵ درصد وزنی نمک طعام الکترولیت مورد استفاده برای انجام آزمون خوردگی در نظر گرفته شد. برای تهیه این محلول از نمک طعام موجود در بازار با علامت تجاری دکترمجللی با خلوص ۹۹/۹ درصد استفاده شد. آزمایش‌ها با استفاده از دستگاه سولارترون^۷ ساخت کشور انگلستان در زمان‌های مختلف انجام شد.

۲-۲- آماده‌سازی نمونه‌ها جهت پوشش دهی

از فولاد موردنظر با استفاده از روش وایرکات با توجه به آزمون‌های مورد نظر در این پژوهش نمونه‌های مربعی شکل به ابعاد ۲ سانتی متر در ۲ سانتی متر تهیه شد. نمونه‌های مربعی شکل جهت انجام آزمون خوردگی، آنالیز فازی، آزمون سختی مورد استفاده قرار خواهد گرفت.

برای تمیزکاری و زبرسازی سطح نمونه‌ها قبل از انجام فرایند پاشش حرارتی HVOF، سطح نمونه‌ها سندبلاست می‌شود. شن SiC با مش ۱۶ جهت زبرسازی استفاده می‌شود. سپس نمونه‌ها با استفاده از استون به منظور زدودن غبار و چربی شستشو می‌شوند.

۲-۳- بررسی پوشش‌های اعمال شده

۲-۳-۱- بررسی‌های میکروسکوپی الکترونی

برای بررسی‌های میکروسکوپی الکترونی و نوری روی سطح مقطع نمونه‌های پوشش داده شده و پس از سنباده‌زنی و پولیش کاری انجام شد.

بررسی‌های میکروسکوپی الکترونی توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی^۱ (SEM) مدل کوانتا^۲ FEG ۴۵۰ ساخت شرکت FEI، کشور آمریکا، مجهز به آنالیزگر EDS و بررسی‌های میکروسکوپی نوری توسط میکروسکوپ المپوس^۳ مدل BH ساخت کشور ژاپن انجام شد.

همچنین بعد از انجام آزمون‌های خوردگی سطح نمونه‌ها با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) بررسی شدند. نمونه‌ها قبل از قرار گرفتن در محفظه دستگاه

^۱Scanning Electron Microscope^۲Quanta^۳Olympus^۴X-ray Diffraction^۵Wolpert^۶Electrochemical impedance spectroscopy^۷Solartron

سرعت اسکن آزمون‌های پلاریزاسیون 2 mV/s و دامنه ولتاژ از -300 تا $+1500$ میلی‌ولت نسبت به پتانسیل مدار باز (OCP) در نظر گرفته شد. جهت انجام این آزمایش از الکتروود مرجع Ag/AgCl و الکتروود کمکی از جنس پلاتین استفاده گردید. نمودارهای حاصل از آزمون پلاریزاسیون توسط نرم افزار CVIEW2 و کمیت‌های مورد نیاز از آن استخراج شد. آزمون‌های امپدانس الکتروشیمیایی نیز در محلول $3/5\%$ وزنی کلرید سدیم انجام شده و نمودارهای نایکوئیست پوشش رسم شد. محدوده فرکانس برای انجام این آزمایش‌ها بین $0/01$ تا 100000 هرتز و دامنه پتانسیل اعمالی $10 \pm \text{mV}$ نسبت به پتانسیل مدار باز در نظر گرفته شد. نتایج حاصل از این آزمایش‌ها توسط نرم افزار Zview2 مورد آنالیز قرار گرفته و مدار الکتریکی معادل حاصل از آزمایش امپدانس برای پوشش‌ها رسم گردید.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- مشخصه یابی پوشش

شکل ۲ پیک‌های پراش اشعه ایکس پوشش WC-10Co-4Cr را نشان می‌دهد. همانطور که نشان داده شده است، پیک‌های W_2C ، WC نشان‌دهنده فاز اصلی پوشش است. فاز W_2C پایدارتر از فاز WC است و شدت پیک WC بیش‌تر از پیک W_2C است که نشان‌دهنده‌ی درجه پایین تجزیه WC به W_2C است. بنابراین، افزایش دمای ذرات حین پوشش‌دهی منجر به کربن زدایی فاز WC و تبدیل به W_2C می‌شود که سخت‌تر و شکننده‌تر از WC است. کربن زدایی را می‌توان با معادلات زیر توصیف کرد:



در پوشش A، B و C پیک‌های جزئی $\text{Co}_6\text{W}_6\text{C}$ ، $\text{Co}_3\text{W}_3\text{C}$ ، Cr_3C_2 و Cr_{23}C_6 مشاهده می‌شود.

فازهای $\text{Co}_6\text{W}_6\text{C}$ ، $\text{Co}_3\text{W}_3\text{C}$ ، W_2C به دلیل خنک شدن سریع در طول پاشش پوشش WC-10Co-4Cr تشکیل می‌شوند. این دگرگونی‌ها با سرعت خنک‌کنندگی بالایی صورت می‌گیرد. افزودن کروم در پوشش، شدت پیک‌ها را کاهش می‌دهد و از کربن زدایی WC به تنگستن جلوگیری می‌کند [۱۹-۱۱].

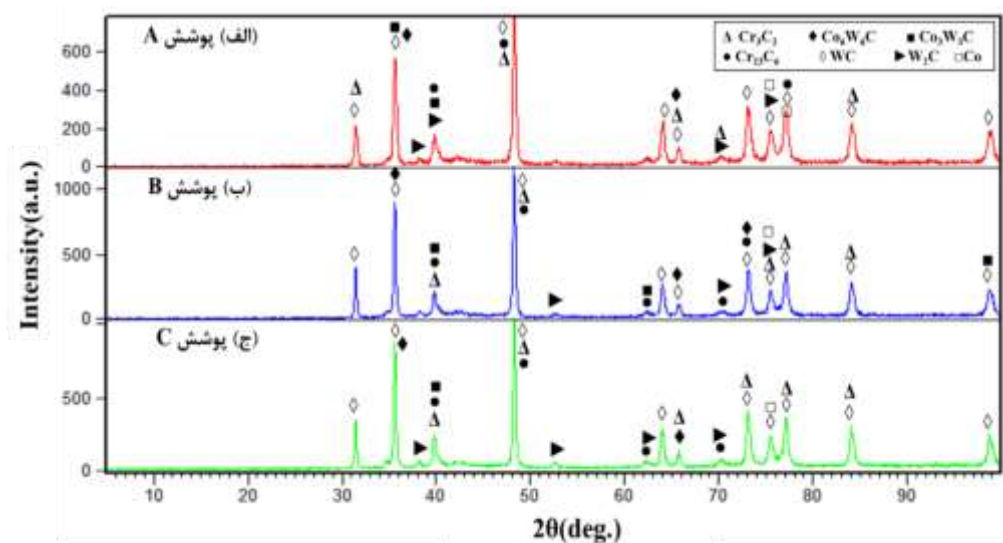
تصاویر SEM سطح مقطع پوشش WC-10Co-4Cr با ضخامت‌های مختلف بعد از پوشش‌دهی در شکل ۳ نشان داده

شده است. تصاویر SEM سطح مقطع پوشش WC-10Co-4Cr با ضخامت‌های مختلف با زیرلایه در شکل ۳ نشان می‌دهد که پوشش به خوبی به زیرلایه چسبیده شده است. ساختار سطح مقطع پوشش A و B، متراکم است و زیرلایه و پوشش با اتصال مکانیکی به یکدیگر متصل شده‌اند. هیچ ترک آشکاری در داخل پوشش A و B وجود ندارد؛ زیرا، فرایند پاشش HVOF می‌تواند به طور قابل توجهی از تجزیه کاربرد سمیت در طول پاشش جلوگیری کند، اکسیداسیون فاز ماده چسباننده را کاهش دهد و استحکام پیوند بین زیرلایه و پوشش را افزایش دهد و همچنین با فرآیند HVOF، که ذرات را با سرعت بیش‌تری اسپری می‌کند، پوشش متراکم‌تری تولید می‌شود. همانطور که در شکل ۳ نشان داده شده است، منافذی روی پوشش C اتفاق افتاده است. وجود منافذ پوشش به محلول خورنده اجازه می‌دهد تا در طول منافذ به داخل پوشش نفوذ کند و در نتیجه باعث آسیب خوردگی پوشش شود [۲۲-۲۰].

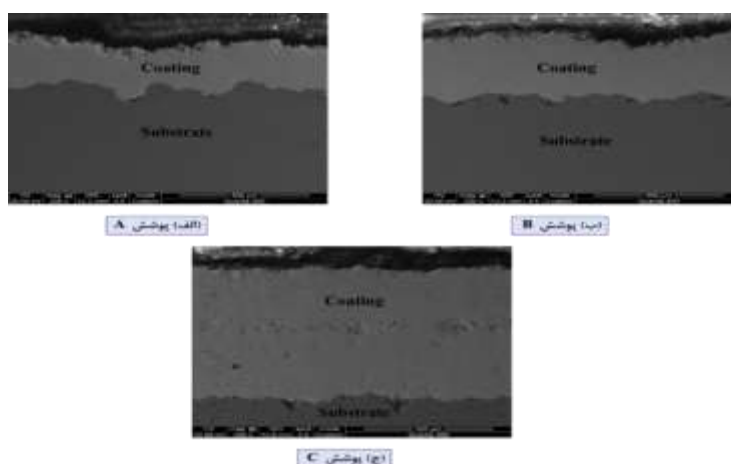
۳-۲- سختی سنجی پوشش

مقادیر سختی پوشش A، B و C به روش میکروسختی سنجی ویکرز و با اعمال نیروی 300 گرم و مدت زمان 15 ثانیه اندازه‌گیری شد و در شکل ۴ آورده شده است. سختی پوشش پاشیده شده با ضخامت‌های متفاوت به طور قابل توجهی در مقایسه با بستر افزایش یافت. پوشش C بیش‌ترین سختی را نشان داد درحالی‌که پوشش A کم‌ترین سختی را نشان داد. سختی پوشش‌ها به وجود فازهای سخت در ریزساختار مربوط می‌شود. پوشش‌های ضخیم‌تر به دلیل وجود فاز سخت‌تر W_2C ، سختی بالاتری از خود نشان می‌دهند. سختی پوشش‌های HVOF به دلیل وجود فازهای کاربید افزایش یافت [۲۳].

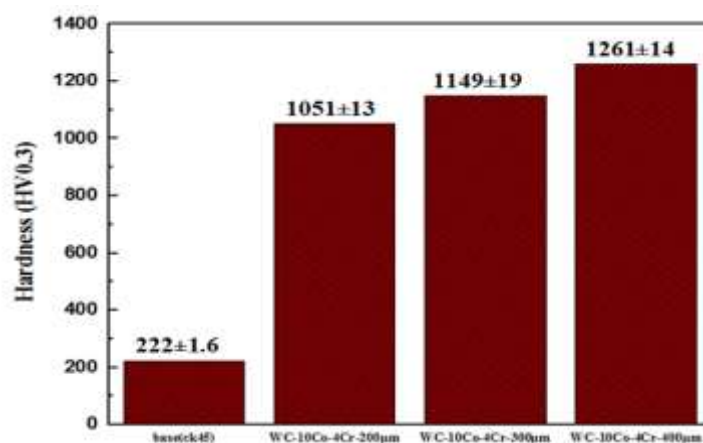
نتایج آزمایشات سختی نشان داد که با افزایش ضخامت پوشش WC-10Co-4Cr، سختی سطحی آن افزایش می‌یابد، اما تخلخل و چسبندگی به زیرلایه ممکن است تحت تأثیر قرار بگیرد. برای پوشش A، میانگین سختی اندازه‌گیری شده 13 ± 1051 ویکرز بود، درحالی‌که برای پوشش C این مقدار به 14 ± 1261 ویکرز افزایش یافت. افزایش سختی سطحی با افزایش ضخامت پوشش WC-10Co-4Cr متوجه‌کننده است. این امر ممکن است به دلیل افزایش حجم WC و کاربیدهای W_2C در ساختار پوشش باشد.



شکل ۲. نتایج الگوی پراش پرتو ایکس برای پوشش‌های WC-10Co-4Cr با ضخامت‌های مختلف: (الف) پوشش A، (ب) پوشش B، (ج) پوشش C.



شکل ۳. تصاویر SEM سطح مقطع پوشش‌های WC-10Co-4Cr با ضخامت‌های مختلف: (الف) پوشش A، (ب) پوشش B، (ج) پوشش C.



شکل ۴. سختی زیرلایه و نمونه‌های پوشش WC-10Co-4Cr با ضخامت‌های مختلف ۲۰۰، ۳۰۰ و ۴۰۰ میکرومتر C.

۳-۳- زبری سنجی پوشش

تست زبری سنجی با استفاده از دستگاه زبری سنجی با مقیاس میکرومتری انجام شده است. برای بررسی زبری سطحی نمونه‌ها، روی هر نمونه ۳ بار آزمون زبری سنجی انجام گرفت و میانگین آن‌ها محاسبه شد، مقادیر زبری سطح (R_a) برای سطح پوشش A، B و C در جدول ۴ نشان داده شده است.

جدول ۴. مقادیر زبری سطح پوشش‌های WC-10Co-4Cr با ضخامت‌های مختلف: پوشش A، پوشش B و پوشش C

پوشش	زبری سنجی (μm)
A	۴/۶۳
B	۴/۷۹
C	۴/۶

توزیع زبری سطح در همه ضخامت‌ها یک‌نواخت است، پوشش A، B و C روی زیرلایه فولاد ck45، عملکرد خوبی را در تست زبری سنجی نشان داده است. هر سطحی که ناهمواری بیش‌تری داشته باشد می‌تواند مقدار R_a بیش‌تری داشته باشد.

۳-۴- آزمون‌های الکتروشیمیایی پوشش

به منظور بررسی رفتار خوردگی پوشش A، B و C، آزمون طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی و پلاریزاسیون روی نمونه‌ها انجام شد و نمودارهای آزمون طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی در شکل ۵ (نمودارهای نایکوئیست^۱ و بد^۲) و نمودارهای آزمون پلاریزاسیون در شکل ۸ آورده شده است. یکی از روش‌های مطلوب نمایش داده‌های حاصل از امپدانس الکتروشیمیایی، منحنی نایکوئیست می‌باشد. هر منحنی نایکوئیست از نیم دایره تشکیل شده است که قطر این نیم دایره‌ها بیانگر مقاومت نمونه در برابر خوردگی است [۲۴].

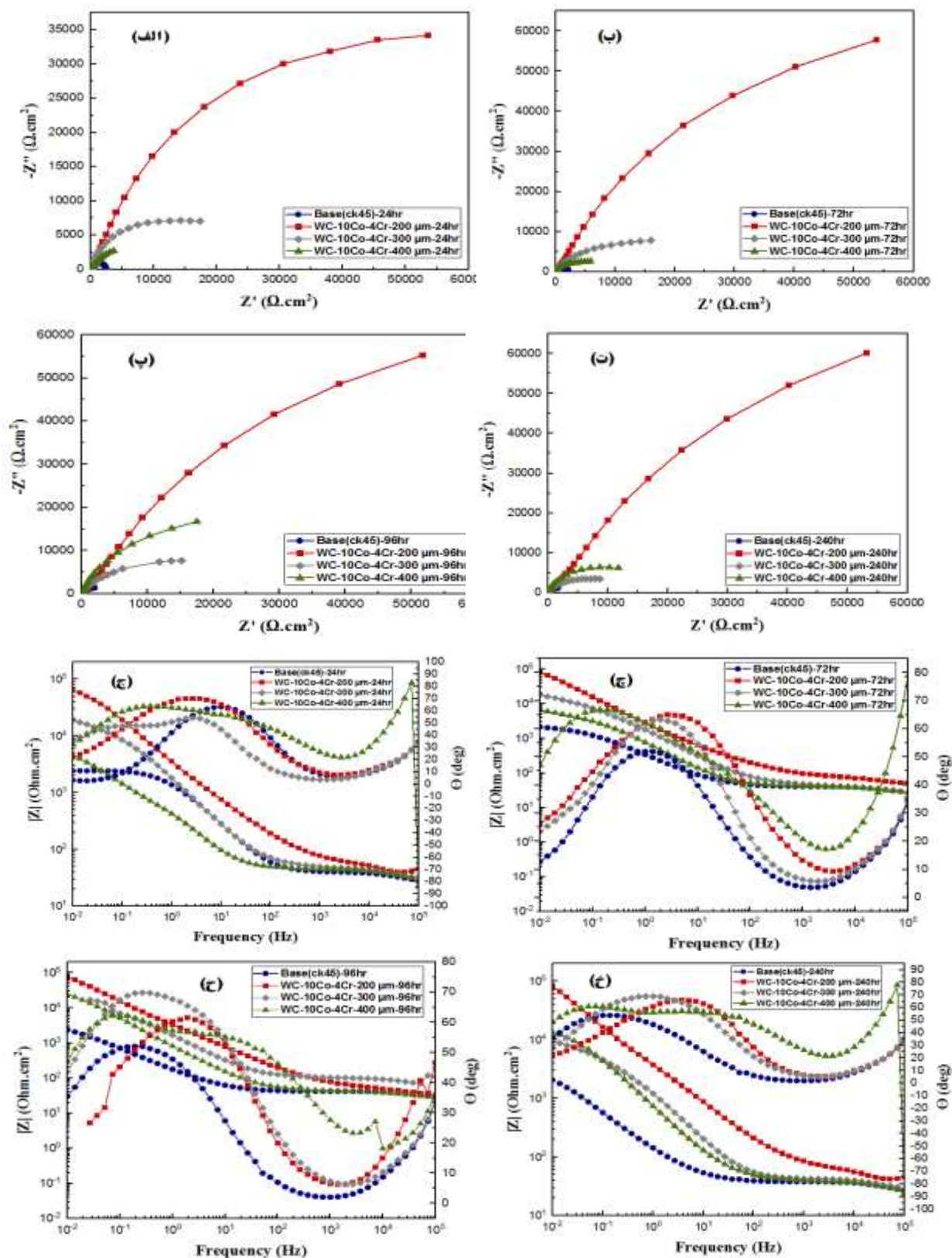
معادل‌سازی نمونه‌ها با مدار معادل توسط نرم‌افزار Zview انجام شد. رفتار الکتروشیمیایی زیرلایه توسط مدار رندالز که در شکل ۶ آورده شده است شبیه‌سازی شده است و برای پوشش A، B و C مدار معادل شکل ۷ استفاده شده است.

در شکل ۶، المان فاز ثابت (CPE1) و مقاومت در برابر انتقال بار (R_{ct}) مربوط به سطح نمونه است و R_s مقاومت محلول در حد فاصل الکتروکداری (نمونه مورد آزمون) و الکتروکداری را نشان می‌دهد که تقریباً ثابت است. سطح الکتروکداری (پوشش یا سطح فولاد در نمونه بدون پوشش) رفتار ایده‌آل خازنی از خود نشان نداده که باعث می‌شود به جای خازن از المان فاز ثابت به منظور مدل‌سازی این بخش از سیستم استفاده شود. موارد مختلفی که باعث می‌شود سطح تحت آزمون از رفتار ایده‌آل خازنی فاصله بگیرد، می‌توان به مواردی مانند زبری سطح، حفرات موجود در سطح و ناهمگونی‌های ساختاری سطح اشاره کرد [۲۵]. در شکل ۷، R_1 ، R_2 ، R_3 ، CPE1، CPE2 به ترتیب نشان‌دهنده مقاومت محلول، مقاومت منافذ، مقاومت واکنش در سطح مشترک فلز/پوشش، ظرفیت پوشش و ظرفیت لایه دوگانه هستند.

از نمودارهای نایکوئیست (شکل ۵ (الف-ت)) مشاهده می‌شود که طیف امپدانس به صورت نیم‌دایره‌های خازنی در فرکانس کامل نشان داده می‌شوند. اگرچه نیم‌دایره خازنی برای پوشش A بزرگتر از پوشش B، C و همچنین زیرلایه است. این نشان می‌دهد که مکانیزم الکتروشیمیایی یکسان است؛ اما، نرخ خوردگی متفاوت است. قطر نیم‌دایره خازنی با مقاومت انتقال بار، یعنی مقاومت به خوردگی مرتبط است. قطر بزرگتر نیم‌دایره خازنی به معنای سرعت خوردگی کندتر است. بنابراین، می‌توان مشاهده کرد که پوشش A سرعت خوردگی کم‌تری دارد، یعنی مقاومت به خوردگی بهتری نسبت به پوشش B و C و زیرلایه دارد. مقاومت در برابر خوردگی بهتر، از نمودارهای بد هم آشکار است (شکل ۵ (ج-خ)) که پوشش A دارای یک ثابت زمانی کاملاً مشخص است. پوشش A، ثابت زمانی را در فرکانس پایین‌تر و زاویه فاز بالاتر نشان می‌دهد که حاکی از عملکرد ضد خوردگی بهتر است، که با نتیجه آزمایش پلاریزاسیون پتانسیودینامیک مطابقت دارد. بنابراین پوشش یکنواخت بوده و حفرات یا ترک‌هایی که به سطح زیرلایه برسند در پوشش به جز پوشش C بعد از ۲۴ ساعت وجود ندارند. در پوشش C بعد از ۲۴ ساعت، طیف مربوطه دارای دو ثابت زمانی می‌باشد. همانطور که در نمودار فاز بر حسب فرکانس دیده می‌شود، دو قله در این طیف مشهود است.

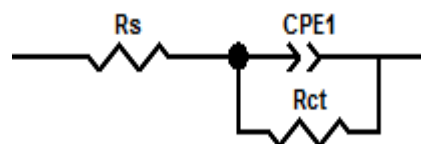
¹Nyquist

²Bode

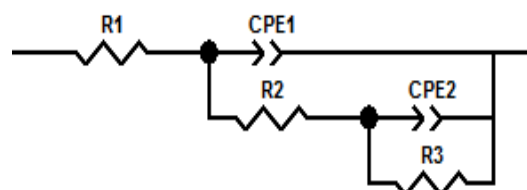


شکل ۵. نمودارهای حاصل از آزمون امپدانس الکتروشیمیایی برای زیرلایه و پوشش های WC-10Co-4Cr با ضخامت های مختلف A, B و C: نمودارهای نیکویست در زمان های (الف) ۲۴ ساعت، (ب) ۷۲ ساعت، (پ) ۹۶ ساعت، (ت) ۲۴۰ ساعت؛ و نمودارهای فاز-بند در زمان های (ج) ۲۴ ساعت، (چ) ۷۲ ساعت، (ح) ۹۶ ساعت، (خ) ۲۴۰ ساعت.

نتایج EIS نشان داد که افزایش ضخامت پوشش، در ابتدا ممکن است مقاومت بالاتری را ایجاد کند؛ اما، پس از یک نقطه خاص، این تاثیر کاهش می یابد. پوشش A بیشترین مقاومت در برابر خوردگی را نشان داد، به ویژه در مقایسه با پوشش های B و C. این موضوع احتمالاً به واسطه ساختار متراکم تر و عدم وجود تخلخل های بزرگتر در پوشش A است. در حالی که، پوشش های ضخیم تر ممکن است مقاومت بیشتری در برابر محیط های خورنده داشته باشند، اگر لایه ها به طور یک نواخت و صحیح اعمال نشوند، تخلخل هایی در سطح پوشش ایجاد می شود که می تواند نرخ خوردگی را در نواحی خاص افزایش دهد. در نمودارهای بد، زاویه فاز و مقدار امپدانس به طور واضح روند تغییرات ویژگی های خوردگی را در فرکانس های مختلف نشان می دهند. در فرکانس های بالا، مقدار زاویه فاز در پوشش A بیش تر از سایر پوشش ها بود که نشان دهنده رفتار مقاومتری در برابر خوردگی در این محدوده فرکانسی است. این نکته بسیار مهم است زیرا در فرکانس های بالا، فرآیندهای الکتروشیمیایی در سطح لایه پوشش غالب می شوند، و زاویه فاز بالاتر نشان دهنده کنترل بهتر واکنش های الکتروشیمیایی توسط پوشش است.



شکل ۶. مدار معادل (رندالز) جهت شبیه سازی رفتار الکتروشیمیایی نمونه فولاد ساده کربنی (زیرلایه).



شکل ۷. مدار معادل جهت شبیه سازی رفتار الکتروشیمیایی پوشش A، B و C.

نمودار پلاریزاسیون نمونه بدون پوشش (زیرلایه) و پوشش

A، B و C در شکل ۸ نشان داده شده است و پارامترهای حاصل از انجام این آزمون به روش برون یابی تافل در جدول ۵ آورده شده است. با توجه به شکل ۸ و جدول ۵، E_{corr} پوشش A در محلول ۳/۵ درصد وزنی NaCl کم تر از پوشش B و C است. بنابراین، پوشش A بهترین مقاومت در برابر خوردگی را نشان داد که می توان آن را به تخلخل کم نسبت داد. مقاومت به خوردگی پوشش A توسط نتایج EIS تایید شده است. شیب کاتدی پوشش A کم تر از شیب آنودی است پس سینتیک خوردگی در محلول ۳/۵ درصد وزنی NaCl تحت کنترل آنودی است. برای پوشش B و C شیب کاتدی بیش تر از شیب آنودی است پس سینتیک خوردگی در محلول ۳/۵ درصد وزنی NaCl تحت کنترل کاتدی است.

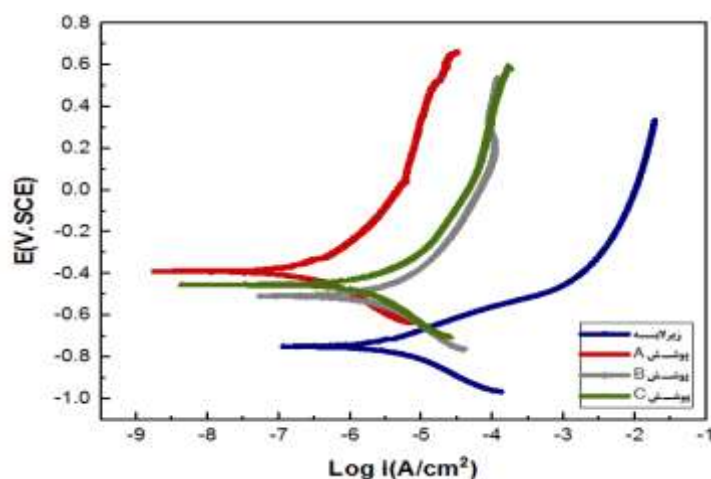
از شکل ۸ مشاهده می شود که شدت جریان خوردگی پوشش A بهتر از پوشش B و C و زیرلایه است.

شکل ۹ تصاویر SEM از سطح پوشش WC-10Co-4Cr را پس از ۱۰ روز آزمون امپدانس الکتروشیمیایی و پلاریزاسیون در محلول ۳/۵ درصد NaCl نشان می دهد. می توان با بررسی نتایج EDS (شکل ۹ ب، ج، د) و XRD (شکل ۱۰ الف، ب، ج) از سطح پوشش به تشکیل محصولات خوردگی مانند CoO، Cr_2O_3 و WO_3 و همچنین سطحی غنی از اکسید WO_3 پی برد، که این محصولات خوردگی، پوشش را از حمله خوردگی شدید محافظت می کنند. از طریق میکروگراف های SEM، همچنین می توان مشاهده کرد که فرآیند خوردگی در سطح مشترک با زیرلایه رخ نمی دهد و تنها در مناطق پوشش نزدیک به سطح قرار دارد، که محافظ بودن و چگالی این نمونه ها را تایید می کند.

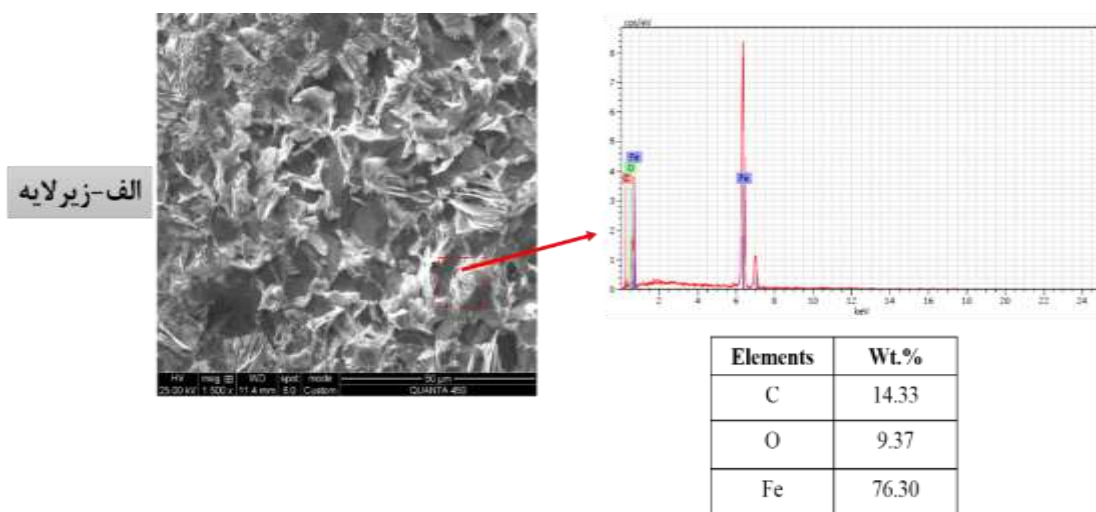
کبالت به طور فعال در محلول اسیدی و خنثی حل می شود که به این دلیل اتفاق می افتد که پتانسیل کم تر ماده چسباننده کبالت نسبت به فاز WC باعث می شود که ترجیحاً حل شود. از آنجا که یک لایه Cr_2O_3 با توجه به نمودار XRD در شکل ۱۰ ظاهر شده است، وجود Cr مقاومت به خوردگی بالاتری برای پوشش ایجاد می کند.

جدول ۵. پارامترهای حاصل از آزمون پلاریزاسیون برای زیرلایه و پوشش‌های WC-10Co-4Cr با ضخامت‌های مختلف A، B و C

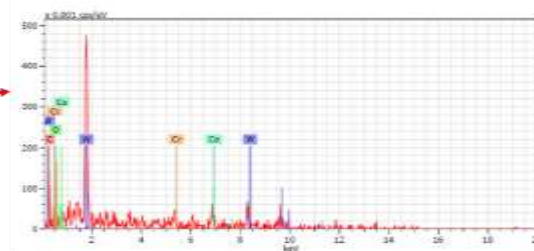
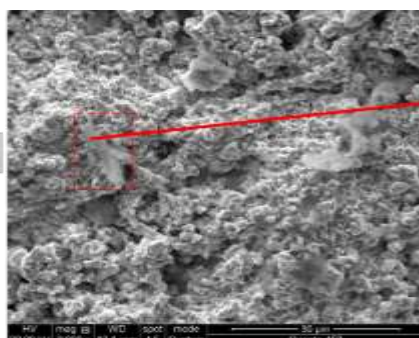
مقاومت پلاریزاسیون $R_p(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	شیب کاتدی $(\Omega \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1})$	شیب آنودی $(\Omega \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1})$	شدت جریان خوردگی $i_{\text{corr}}(\text{A}/\text{cm}^2)$	پتانسیل خوردگی $E_{\text{corr}}(\text{V vs. SCE})$	نمونه
3.51×10^{-6}	۱۳۹/۸۱	۱۴۵/۴۸	8.804×10^{-6}	-۰/۷۴۸۲	زیرلایه (فولاد ساده کربنی ck45)
6.52×10^{-7}	۱۶۲/۹۶	۲۲۲/۹	6.268×10^{-7}	-۰/۳۸۸۳۱	پوشش A
6.69×10^{-6}	۲۵۸/۹۵	۲۳۶/۲۳	8.011×10^{-6}	-۰/۵۰۶۴	پوشش B
9.79×10^{-6}	۲۳۳/۴۹	۲۰۰/۰۷	4.774×10^{-6}	-۰/۴۵۴۹	پوشش C



شکل ۸. نمودار حاصل از آزمون پلاریزاسیون برای زیرلایه و پوشش‌های WC-10Co-4Cr با ضخامت‌های A، B و C.

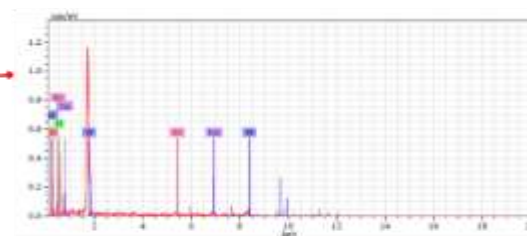
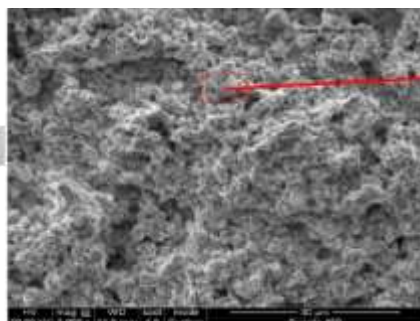


ب- پوشش A



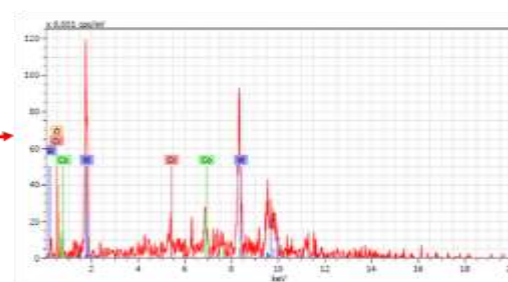
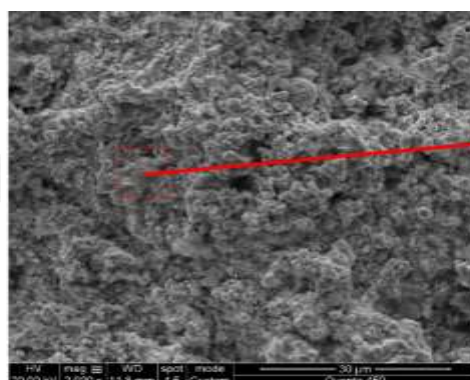
Elements	Wt. %
C	30.70
O	29.59
Cr	4.87
Co	5.91
W	28.93

ج- پوشش B



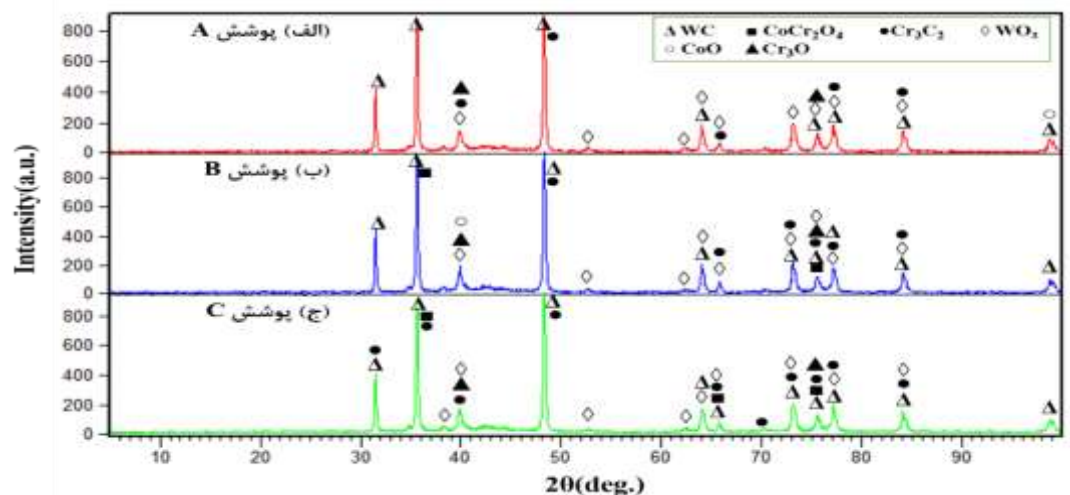
Elements	Wt. %
C	13.49
O	54.45
Cr	2.74
Co	2.16
W	27.15

د- پوشش C



Elements	Wt. %
O	52.91
Cr	6.56
Co	4.57
W	35.96

شکل ۹. تصاویر SEM از سطح خوردگی (الف) زیرلایه، (ب) پوشش A، (ج) پوشش B، (د) پوشش C.



شکل ۱۰. نمودار پراش پرتو ایکس از سطح پوشش‌های WC-10Co-4Cr با ضخامت‌های مختلف پس از آزمون خوردگی: (الف) پوشش A، (ب) پوشش B، (ج) پوشش C.

۴- نتیجه گیری

در این پژوهش خواص مکانیکی، سطحی و مقاومت به خوردگی پوشش‌های WC-10Co-4Cr که به ترتیب با عناوین پوشش A (با ضخامت ۲۰۰ میکرومتر)، پوشش B (۳۰۰ میکرومتر) و پوشش C (۴۰۰ میکرومتر) نام گذاری شدند، مورد ارزیابی قرار گرفت و نتایج زیر حاصل گردید:

- با افزایش ضخامت پوشش از A به C، سختی پوشش افزایش پیدا کرد. به عبارت دیگر، پوشش‌های ضخیم‌تر سختی بیش‌تری داشتند. این می‌تواند به دلیل ساختار ریزتر و بیش‌تر مواد تشکیل‌دهنده در پوشش‌های ضخیم‌تر باشد.
- پوشش A کم‌ترین میزان تخلخل را داشت و به تبع آن، ساختار متراکم‌تری را نشان داد. پوشش C بیش‌ترین تخلخل را داشت که می‌تواند بر عملکرد ضد خوردگی آن تأثیر منفی بگذارد.
- از نظر مقاومت به خوردگی، پوشش A بهترین عملکرد را در آزمایش‌های الکتروشیمیایی نشان داد. به دلیل ساختار متراکم‌تر و تخلخل کم‌تر، این پوشش کم‌ترین نفوذ را برای محلول خورنده داشت. در مقابل، پوشش‌های ضخیم‌تر (B و C) عملکرد کم‌تری در برابر خوردگی داشتند که احتمالاً به دلیل افزایش تخلخل و ساختار غیرمتراکم‌تر آن‌ها است.
- پوشش C دارای منافذ و تخلخل بیش‌تری بود که ممکن است موجب نفوذ محلول خورنده به داخل پوشش و در نتیجه کاهش مقاومت به خوردگی شود.
- پوشش A به دلیل داشتن ساختار متراکم‌تر، بهترین عملکرد ضد خوردگی و سایشی را از خود نشان دادند. از این رو، برای کاربردهایی که نیاز به مقاومت بالا در برابر خوردگی دارند، پوشش A مناسب‌تر به نظر می‌رسند.

تشکر و قدردانی

بدینوسیله از مجتمع فولاد مبارکه به دلیل حمایت مالی از این تحقیق تشکر و قدردانی می‌گردد.

مراجع

- [1] M. Fontana and N. Greene, Corrosion Engineering, Iranidata, 1987.
- [2] G.S. Ham, R. Kreethi, H. Jun Kim, S. Hoon Yoon, and K.A. Lee, Effects of different HVOF thermal sprayed cermet coatings on tensile and fatigue properties of AISI 1045 steel, Journal of Materials Research and Technology, Vol. 15, 2021, pp. 6647–6658.
- [3] مهدی طاهری، محمود حیدرزاده سهی، فرزین قدمی، "پاشش حرارتی: ویژگی ها و کاربردها"، چاپ اول، انتشارات رهیویان خرد، تهران، ۱۳۸۷.
- [4] J.R. Davis, Handbook of Thermal Spray Technology, ASM International, 2004.
- [5] A. Raza, F. Ahmad, T.M. Badri, M.R. Raza, and K. Malik, An influence of oxygen flow rate and spray distance on the porosity of HVOF coating and its effects on corrosion – A review, Materials (Basel), Vol. 15, 2022, pp. 1–25.
- [6] V. Sharun, M. Rajasekaran, S.S. Kumar, V. Tripathi, R. Sharma, G. Puthilibai, M. Sudhakar, and K. Negash, Study on developments in protection coating techniques for steel, Advances in Materials Science and Engineering, Volume 2022, Article ID. 2843043, 2022, pp. 1-10.
- [7] R. de Medeiros Castro, A. da Silva Rocha, E.I.M. Curi, and F. Peruch, A comparison of microstructural, mechanical and tribological properties of WC-10Co-4Cr - HVOF coating and hard chrome to use in hydraulic cylinders, American Journal of Materials Science, Vol. 8, No. 1, 2018, pp. 15–26.
- [8] فرزین قدمی، علیرضا صبور روح اقدم، معصومه حمدی، ارزیابی فرآیند اکسیداسیون در مراحل اولیه برای پوشش نانو ساختار NiCrAlY اعمال شده به روش پاشش HVOF، فصلنامه علوم و مهندسی خوردگی، شماره پیاپی ۴۰، سال دوازدهم، تابستان ۱۴۰۰، صفحات ۶۵ تا ۷۶.
- [9] فرزین قدمی، علیرضا صبور روح اقدم، سهیل قدمی، بهنوش نوایی فرد، رفتار اکسیداسیون سیکلی و هم دمای پوشش نانو ساختار MCrAlY اعمال شده به روش پاشش حرارتی، فصلنامه علوم و مهندسی خوردگی، شماره پیاپی ۳۷، سال دوازدهم، پاییز ۱۳۹۹، صفحات ۸۱ تا ۹۶.
- [10] ASTM International, Standard Test Method for Microindentation Hardness of Materials, ASTM E384, 1999.
- [11] T.K. Mishra, A. Kumar, S. Sinha, and S. Sharma, Investigation of sliding wear behaviour of HVOF carbide coating, Materials Today: Proceedings, Vol. 5, 2018, pp. 19539–19546.
- [12] N. Vashishtha, R.K. Khatirkar, and S.G. Sapate, Tribological behavior of HVOF sprayed WC-12Co, WC-10Co- 4Cr and Cr₃C₂-25NiCr coatings, Tribology International, Vol. 105, 2017, pp. 55–68.
- [13] S.G. Sapate, N. Tangelwar, S.N. Paul, R.C. Rathod, S. Mehar, D.S. Gowtam, and M. Roy, Effect of coating thickness on the slurry erosion resistance of HVOF-sprayed WC-10Co-4Cr coatings, Journal of Thermal Spray Technology, Vol. 30, No. 5, 2021, pp. 1365–1379.
- [14] J.A. Picas, S. Menargues, E. Martin, and M.T. Baile, Cobalt-free metallic binders for HVOF thermal sprayed wear resistant coatings, Surface and Coatings Technology, Vol. 456, 2023, pp. 129-243.
- [15] B. Song, J.W. Murray, R.G. Wellman, Z. Pala, and T. Hussain, Dry sliding wear behaviour of HVOF thermal sprayed WC-Co-Cr and WC-CrxCy-Ni coatings, Wear, Vol. 442–443, 203114, 2020, pp. 1-17.
- [16] P.-H. Gao, B.-Y. Chen, W. Wang, H. Jia, J.-P. Li, Z. Yang, and Y.-C. Guo, Simultaneous increase of friction coefficient and wear resistance through HVOF sprayed WC-(nano WC-Co), Surface and Coatings Technology, Vol. 363, 2019, pp. 379–389.
- [17] S. Hong, Y. Wu, Y. Zheng, B. Wang, W. Gao, and J. Lin, Microstructure and electrochemical properties of nanostructured WC-10Co-4Cr coating prepared by HVOF spraying, Surface and Coatings Technology, Vol. 235, 2013, pp. 582–588.
- [18] X. Liu, J. Kang, W. Yue, G. Ma, Z. Fu, L. Zhu, D. She, J. Liang, W. Weng, H. Wang, and C. Wang, Cavitation erosion behavior of HVOF sprayed WC-10Co4Cr cermet coatings in simulated sea water, Ocean Engineering, Vol. 190, 2019, pp. 1-14.
- [19] V.P.S. Sidhu, K. Goyal, and R. Goyal, Comparative study of corrosion behaviour of HVOF-coated boiler steel in actual boiler environment of a thermal power plant, Journal of the Australian Ceramic Society, Vol. 53, No. 2, 2017, pp. 925–932.
- [20] J. Qin, Z. Wei, Z. Wei, K. Wang, and S. Hong, Revealing the role of sealing treatment on the electrochemical corrosion properties of HVOF-sprayed WC-20Cr₃C₂-7Ni/MWCNTs coating, Journal of Materials Research and Technology, Vol. 25, 2023, pp. 2486–2497.
- [21] X. Chen, C. Li, Q. Gao, X. Duan, and H. Liu, Comparison of microstructure, microhardness, fracture toughness, and abrasive wear of WC-17Co coatings formed in various spraying ways, Coatings, Vol. 12, No. 6, 2022, pp. 1-20.

- [22] D. Mei, Z. Wei, K. Wang, Z. Wei, and S. Hong, Ultrasound-assisted sealing with different sealants for enhanced corrosion protection of HVOF-sprayed WC-Cr₃C₂-Ni/CNTs coating in 3.5 wt% NaCl solution, Alexandria Engineering Journal, Vol. 79, 2023, pp. 151-161.
- [23] E. Jonda, L. Łatka, and W. Pakieła, Comparison of different cermet coatings sprayed on magnesium alloy by HVOF, Materials (Basel), Vol. 14, No. 7, 2021, pp.1-14.
- [24] S. Wang, J. Zhang, O. Gharbi, V. Vivier, M. Gao, and M.E. Orazem, Electrochemical impedance spectroscopy, Nature Reviews Methods Primers, Vol. 1, No. 41, 2021, pp. 1-14.
- [25] H.S. Magar, R.Y.A. Hassan, and A. Mulchandani, Electrochemical impedance spectroscopy (EIS): Principles, construction, and biosensing applications, Sensors, Vol. 21, No. 19, 2021, pp.1-21.

