

بررسی ساختار و رفتار خوردگی پوشش‌های $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ ایجاد شده به روش پاشش پلاسمایی در محیط 3.5%NaCl

پژمان زمانی مقدم^۱، کوروش جعفرزاده^{۲*}، ضیاء والفی^۳، مسعود میرجانی^۴

^۱ دانشجوی دکتری، مجتمع دانشگاهی مواد و فناوری‌های ساخت؛ دانشگاه صنعتی مالک اشتر

^۲ دانشیار، مجتمع دانشگاهی مواد و فناوری‌های ساخت؛ دانشگاه صنعتی مالک اشتر

^۳ استادیار مجتمع دانشگاهی مواد و فناوری‌های ساخت؛ دانشگاه صنعتی مالک اشتر

^۴ محقق، مجتمع دانشگاهی مواد و فناوری‌های ساخت؛ دانشگاه صنعتی مالک اشتر

* نویسنده مسئول: Kjafarzadeh@gmail.com

تاریخ پذیرش: ۱۳۹۷/۰۶/۲۰

تاریخ دریافت: ۱۳۹۷/۰۳/۱۲

چکیده

در این پژوهش، ترکیبات Al_2O_3 و Cr_2O_3 و ترکیبات کامپوزیتی $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-}25, 50, 75\text{wt}\%\text{Al}_2\text{O}_3$ ، به روش پاشش پلاسمای اتمسفری روی فولاد کربنی St37 پوشش‌دهی شدند. تخلخل‌سنجی پوشش‌ها به روش غوطه‌وری ارشمیدسی انجام شد. آزمایش‌های خوردگی روی پوشش‌ها شامل غوطه‌وری و طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی در محلول ۳/۵wt% NaCl بودند. ریزساختار پوشش‌ها توسط میکروسکوپی نوری و الکترونی روبشی، قبل و بعد از آزمایش خوردگی بررسی شدند. نتایج نشان دادند که پوشش Cr_2O_3 بهترین مقاومت به خوردگی را دارد که به حضور تخلخل‌های کمتر (حدود ۴ درصد) در آن مربوط می‌شود. پوشش $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-}25\text{wt}\%\text{Al}_2\text{O}_3$ دارای بیشترین تخلخل‌های متصل و باز سطحی (حدود ۸/۲ درصد) و در نتیجه کمترین مقاومت به خوردگی نسبت به سایر پوشش‌ها بود. به طور کلی پوشش‌های پس از پاشش تا ۳/۵ برابر ($332/8 \text{ ohm.cm}^2$) برای زیرلایه لخت و 1149 ohm.cm^2 برای متراکم‌ترین پوشش (افزایش در مقاومت انتقال بار (R_p)) در آزمایش امپدانس از خود نشان دادند که قابل ملاحظه نبود. این به دلیل ساختار متخلخل پوشش‌های سرامیکی پاشش پلاسمایی و دسترسی محلول خورنده از طریق تخلخل‌های باز سطحی و متصل به هم به زیرلایه است. پس از ۲۸ روز غوطه‌وری نمونه‌ها در محلول، محصولات خوردگی روی سطح پوشش‌ها مشاهده شد. آنالیز توزیع عناصر حضور آهن را در سراسر سطح پوشش تایید کرد. این نشان می‌دهد که محصولات خوردگی با شناور شدن در محلول خورنده از طریق تخلخل‌های متصل و باز سطح به سمت سطح پوشش حرکت کرده‌اند.

کلمات کلیدی: پوشش کامپوزیتی، پاشش پلاسمایی، Al_2O_3 ، Cr_2O_3 ، ریزساختار، خوردگی، طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی؛

Investigation on Structure and Corrosion Behavior of Plasma Sprayed $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ Coatings in 3.5%NaCl Solution

P. Zamani moghaddam ¹, K. Jafarzadeh ^{2*}, Z. Valefi ³, M. Mirjani ⁴

¹ PhD student, Faculty of Materials & Manufacturing Process, Malek Ashtar University.

² Associate Professor, Faculty of Materials & Manufacturing Process, Malek Ashtar University.

³ Assistant Professor, Faculty of Materials & Manufacturing Process, Malek Ashtar University.

⁴ Researcher, Faculty of Materials & Manufacturing Process, Malek Ashtar University.

* Corresponding Author: Kjafarzadeh@gmail.com

Submission: 2018, 06, 02

Acceptance: 2018, 09, 11

Abstract

In the present research, Al_2O_3 and Cr_2O_3 compounds and $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ composite compounds were deposited by atmospheric plasma spraying on St37 carbon steel substrates. The porosity of the as-sprayed coatings was measured by the Archimedes water immersion technique. Corrosion tests on the samples were included immersion and electrochemical impedance spectroscopy in 3.5wt% NaCl solution. Microstructure of the coatings were characterized using optical and scanning electron microscopy before and after the corrosion test. The results showed the best corrosion resistance for pure Cr_2O_3 that it is attributed to lowest porosities (about 4%). The $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-25wt}\%\text{Al}_2\text{O}_3$ coating showed the highest open and interconnected porosities (about 8.2%) consequently the weakest corrosion resistance. Generally, as-sprayed coatings reached up to 3.5 times increase in charge transfer resistance (332.8 ohm.cm^2 for uncoated substrate and 1149 ohm.cm^2 for Cr_2O_3 coating) that it was not significant. The reason comes from porous structure of the ceramic plasma sprayed coatings causing easy access ability of the corrosive solution toward the metallic substrate surface. After 28 days immersion test in the same solution, corrosion products were observed on the coatings surface. Elemental distribution analysis confirmed the presence of iron on the coatings surface. This shows that the corrosion products floating in the solution and come out through the interconnected and open porosities.

Keywords: composite coating, plasma spraying, Al_2O_3 , Cr_2O_3 , microstructure, corrosion, electrochemical impedance spectroscopy;

۱ - مقدمه

پوشش‌ها عمدتاً برای تامین مقاومت در برابر خوردگی و سایش توسعه یافته‌اند که مواد را در مقابل فعل و انفعالات شیمیایی و فیزیکی با محیط‌شان محافظت می‌کنند. معضل خوردگی در بازه وسیعی از کاربردهای صنعتی وجود دارد که منجر به تخریب اجزا و کاهش بازدهی سیستم‌ها می‌گردد. تکنولوژی‌های مختلفی برای رسوب‌دهی انواع پوشش‌های فلزی و غیر فلزی جهت محافظت از سطح اجزا قابل استفاده هستند. پوشش‌های سرامیکی به علت ماهیت‌شان، مقاومت خوبی در برابر اکثر محیط‌های خوردنده نشان می‌دهند. اخیراً فرآیند پاشش پلاسمایی با قابلیت اعمال پوشش‌های سرامیکی روی سطح فلزات مختلف برای محافظت از آنها در محیط‌های خوردنده مختلف مورد توجه قرار گرفته‌اند. مقاومت خوردگی یک پوشش، توانایی به محافظت زیرلایه از خوردگی تعریف می‌شود [۱-۳].

پوشش‌های Al_2O_3 ، Cr_2O_3 ، ZrO_2 و TiO_2 ، رایج‌ترین پوشش‌های سرامیکی پاشش حرارتی هستند که برای توسعه کاربردهای صنعتی به کار گرفته می‌شوند. اکسید زیرکونیوم به دلیل هدایت حرارتی کمتر و ضریب انبساط حرارتی بالاتر بیشتر برای کاربردهای سد حرارتی در اجزای داغ توربین‌های گازی استفاده می‌شود. در دهه گذشته، تلاش‌های زیادی برای بررسی خواص مکانیکی، رفتار خوردگی و تریبولوژیکی پوشش‌های سرامیکی پاشش پلاسمایی Al_2O_3 و Cr_2O_3 انجام شده است [۴-۸].

زیرکونیا به دلیل تافنس مناسب، به صورت افزودنی به پوشش‌های نسبتاً ترد Al_2O_3 و Cr_2O_3 اضافه می‌شود. اکسید تیتانیوم به دلیل دمای ذوب کم ($1860^\circ C$) برای بهبود قابلیت پاشش حرارتی به Al_2O_3 و Cr_2O_3 اضافه می‌گردد. اخیراً پوشش‌های کامپوزیتی اکسید کروم - اکسید آلومینیوم برای تأمین مقاومت به سایش رینگ پیستون - موتورهای دریایی، مورد آزمایش قرار گرفته‌اند. این پوشش‌ها

به دلیل اثر Al_2O_3 روی افزایش چقرمگی Cr_2O_3 و همچنین اثر Cr_2O_3 روی پایداری فاز مطلوب آلفای آلومینا، خواص بهتری در سختی و یکپارگی، چقرمگی شکست، میزان تخلخل، هدایت حرارتی و ریزساختار، نسبت به پوشش‌های تک‌جزئی Al_2O_3 و Cr_2O_3 نشان داده‌اند؛ علاوه بر این، عملکرد سایشی فوق‌العاده‌ای برای پوشش‌های کامپوزیتی $Al_2O_3-Cr_2O_3$ گزارش شده است [۹-۱۱]. با وجود این توسعه، رفتار خوردگی این پوشش‌ها به خصوص در مقابله با محیط خوردنده آب دریا، هنوز مبهم است. شائو و همکاران [۱۲] تأثیر عملیات حرارتی و سیلان‌های معدنی روی رفتار خوردگی پوشش‌های کامپوزیتی $Al_2O_3-Cr_2O_3$ بررسی کرده‌اند؛ با این وجود اطلاعات بیشتری در مورد طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی این پوشش‌ها مورد نیاز است.

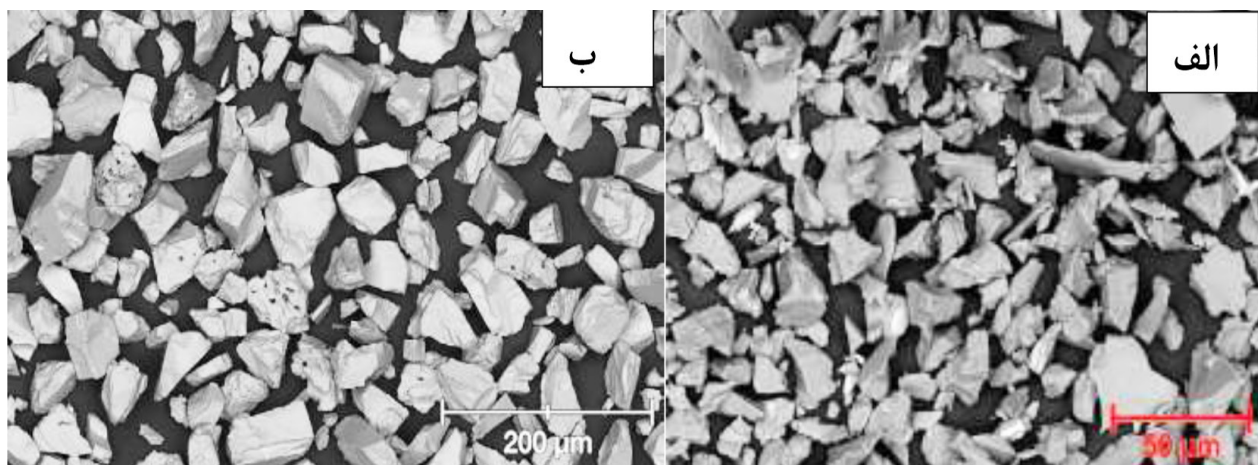
در این پژوهش، عملکرد خوردگی پوشش‌های تک‌جزئی Al_2O_3 و Cr_2O_3 و پوشش‌های کامپوزیتی $Cr_2O_3-25wt\%Al_2O_3$ ، $Al_2O_3-50wt\%Cr_2O_3$ و $Al_2O_3-75wt\%Cr_2O_3$ تولید شده به روش پاشش پلاسمایی ارزیابی شدند.

۲ - روش تحقیق

۲-۱ - مواد اولیه

به منظور ایجاد پوشش‌های پاشش پلاسمایی، از زیرلایه جنس فولاد ساده کربنی (St37) استفاده گردید. ابتدا میله‌ای از این ماده به قطر ۲۵ mm تهیه شد و قرص‌هایی با ارتفاع ۱۰ mm توسط دستگاه برش سیم از آن جدا شدند.

پودرهای مورد استفاده جهت تولید پوشش‌های مورد نظر، اکسید آلومینیوم (Metco 106 NS) و اکسید کروم (Metco 101 NS) (Sulzer Metco, USA) بودند تصاویر SEM پودرها در شکل ۱ آورده شده‌اند. توزیع اندازه پودرها به ترتیب ۴۵+۱۱- و ۹۰+۱۱- بودند.



شکل ۱ - تصاویر SEM پودرهای اولیه پوشش (الف) اکسید آلومینیوم، (ب) اکسید کروم

۲-۳- مشخصه‌یابی ریزساختار پوشش‌ها

برای مطالعه مورفولوژی پوشش‌ها پس از پاشش و نیز بررسی سطوح خورده شده نمونه‌های پوششی از میکروسکوپ الکترونی روبشی تی‌اسکن مدل VEGA3 XMU مجهز به طیف‌سنج تفکیک انرژی اشعه ایکس استفاده گردید. تصاویر تهیه شده از سطح پوشش‌ها بدون آماده‌سازی اولیه و مستقیماً پس از فرآیند پوشش‌دهی تهیه شدند. از روش غوطه‌وری ارشمیدسی جهت محاسبه درصد تخلخل‌های پوشش مطابق با استاندارد ASTM C 373 استفاده شد. در این روش از تفاضل وزن اشباع (اشباع در آب مقطر) و وزن خشک پوشش، حجم تخلخل‌های موجود در پوشش محاسبه گردید. سپس با تعیین حجم پوشش، درصد تخلخل‌ها برای هر پوشش محاسبه گردید [۱۳].

۲-۴- آزمایش خوردگی

به منظور ارزیابی عملکرد خوردگی پوشش‌ها پس از پاشش پلاسمایی، آزمایش الکتروشیمیایی طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی (Electrochemical Impedance Spectroscopy, EIS) توسط دستگاه پتانسیواستات / گالوانواستات مدل Biologic-VSP در محلول ۳/۵ درصد وزنی نمک NaCl در دمای اتاق انجام شد. جهت انجام این آزمایش از الکترومد مرجع کالومل اشباع و الکترودم کمکی جنس پلاتین استفاده شد. آزمون EIS در موج AC با دامنه ۱۰ mV و محدوده فرکانس ۱۰۰ kHz تا ۱۰ mHz انجام شد. طیف‌های حاصل توسط نرم‌افزار Zview2 آنالیز شدند. با توجه به اینکه در آزمون‌های الکتروشیمیایی به دلیل زمان کم، محصولات خوردگی به میزان چشمگیر تشکیل نمی‌شوند، آنالیز میکروسکوپی محصولات خوردگی پس از ۲۸ روز غوطه‌وری نمونه‌ها در محلول مشابه انجام شدند.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- بررسی ریزساختار پوشش‌ها

شکل ۲ تصویر طیف‌سنجی الکترون‌های ثانویه در بزرگنمایی ۲۰۰۰ برابر، مورفولوژی‌های سطح مقطع پولیش شده پوشش‌های C، 3C1A و 1C3A را نشان می‌دهد. دو لایه اصلی سیستم پوشش

پودرهای اولیه مورد استفاده برای پوشش‌دهی سطح زیرلایه‌ها، Cr_2O_3 و Al_2O_3 و مخلوط کامپوزیتی $Cr_2O_3-25wt\%Al_2O_3$ به ذکر است که پودرهای کامپوزیتی به صورت مکانیکی با هم مخلوط شدند. کدگذاری نمونه‌ها به ترتیب نشان داده شده در جدول ۱ است.

جدول ۱- ترکیب پودر اولیه و کدگذاری نمونه‌ها

کد نمونه	ترکیب پودر اولیه
C	100wt% Cr_2O_3
3C1A	75wt% $Cr_2O_3-25wt\%Al_2O_3$
CA	50wt% $Cr_2O_3-50wt\%Al_2O_3$
1C3A	25wt% $Cr_2O_3-75wt\%Al_2O_3$
A	100wt% Al_2O_3

۲-۲- عملیات پوشش‌دهی

جهت پوشش دادن نمونه‌ها، از دستگاه پاشش پلاسمای اتمسفری (Atmospheric Plasma Spraying, APS) پلاسمای تکنیک مدل A-3000S استفاده شد. این دستگاه مجهز به تفنگ پلاسمای F4 و سیستم تزریق پودر 10^{-2} Twin ساخت شرکت سولزرماتکو بود. در این فرایند گازهای اولیه و ثانویه به ترتیب آرگون و هیدروژن به عنوان گاز کار برای تشکیل پلاسمای بودند. همچنین برای انتقال ذرات پودر از منبع تغذیه به جت پلاسمای، از گاز آرگون به عنوان گاز حامل استفاده شد.

در این پژوهش، قبل از پاشش عملیات ذره‌پاشی روی سطح زیرلایه فولادی با استفاده از ذرات ساینده آلومینا انجام شد. فشار هوای فشرده به میزان تقریباً ۴ bar، با فاصله‌ی پاشش تقریبی ۲۰ cm و زاویه حدوداً ۹۰° برای ذره‌پاشی کلیه نمونه‌ها استفاده گردید. پودرهای خالص و کامپوزیتی 3C1A، CA، 1C3A و C و A بر اساس پارامترهای نشان داده شده در جدول ۳ اعمال شدند. هدف از اعمال این پوشش‌ها، دستیابی به مقاوم‌ترین پوشش در برابر خوردگی در محیط شبیه‌سازی آب دریا بود.

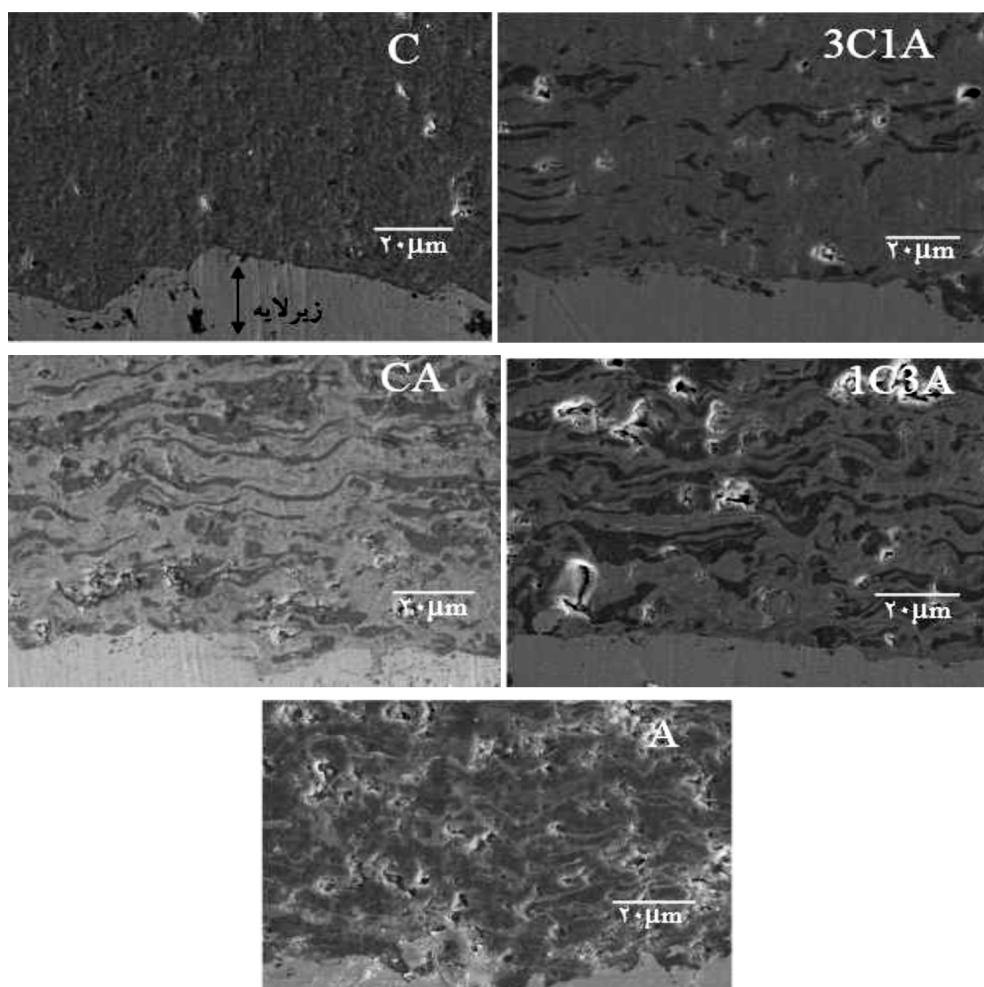
جدول ۲- پارامترهای پاشش پلاسمای

کد نمونه	جریان گاز اولیه (l/min)	جریان گاز ثانویه (l/min)	جریان قوس (A)	فاصله پاشش (cm)	نرخ تغذیه پودر (g/min)	نرخ جریان گاز حامل پودر (l/min)
C	۴۰	۱۳	۶۵۰	۱۱	۳۰	۲/۵
سایر	۴۱	۱۲	۵۳۰	۱۱	۲۱	۳/۴

پوشش‌های با ریزساختار همگن از ترکیب‌های دوتایی، باید پودر خام آلیاژ شده استفاده شود. فهم چگونگی تشکیل ریزساختار این پوشش‌ها، نیازمند دنبال کردن اتفاقات متوالی طی رسوب یک قطره مذاب روی زیرلایه و انجماد آن است. بر اساس اصول فرآیند پاشش پلاسمایی، در این فرآیند از انرژی حرارتی یک جت پلاسما برای ذوب و پرتاب ذرات با سرعت بالا روی زیرلایه استفاده می‌شود. ذرات پودری تزریق شده به داخل جت پلاسما، طی گذر از میان آن ذوب شده و با سرعت زیاد به سمت زیرلایه پرتاب می‌شوند. ذرات ذوب شده به سطح زیرلایه، که برای بهبود چسبندگی زبر شده است، برخورد می‌کنند. این ذرات به وسیله نیروی ضربه‌ای، پهن شده و به شکل اسپلت، با سرعت سرد شدن بسیار زیاد (حدود 10^6 K/s)، منجمد می‌شوند. این نرخ سرمایش بالا به دلیل اختلاف بسیار زیاد دمای ذرات و زیرلایه است. در ادامه ذرات مذاب به طور پیوسته روی اسپلت‌هایی که قبلاً منجمد شده‌اند، رسوب کرده و پوشش را به صورت لایه‌لایه با مورفولوژی اسپلتی، شکل می‌دهند [۱۴ و ۱۵].

یعنی زیرلایه فولادی و پوشش رویی کاملاً در تصویر مشخص هستند. ساختار لایه‌ای پوشش‌های رسوب داده شده به وضوح دیده می‌شود. همانطور که در شکل مشاهده می‌شود، فرآیند پاشش پلاسمایی به صورت مطلوب انجام شده است؛ به نحوی که لایه‌های پوشش از یکنواختی مطلوب با توزیع تخلخل مناسب برخوردارند و هیچگونه ترک و ناپیوستگی در پوشش مشاهده نمی‌شود. فرآیند پاشش پلاسمایی، پوشش‌هایی با ذرات پهن شده به نام اسپلت تشکیل می‌دهد. اسپلت‌ها، لایه‌هایی در پوشش می‌سازند و این لایه‌ها، ساختار رسوب را لایه‌لایه می‌کنند [۱۴].

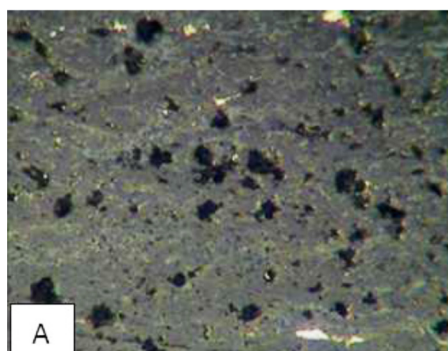
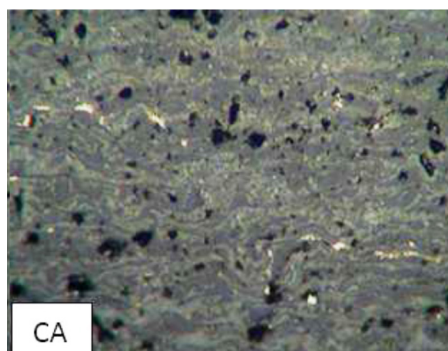
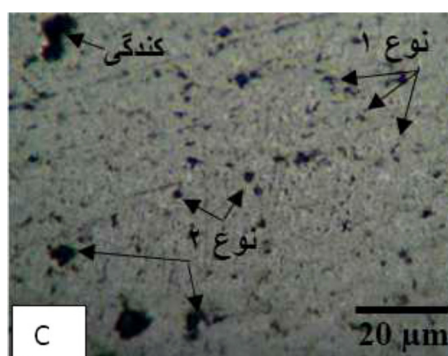
چینش اسپلت‌ها و فازهای مختلف به وضوح رویت می‌شوند. غیر همگن به نظر رسیدن ترکیب فازی به دلیل عیب مخلوط کردن پودرهای اولیه به صورت مکانیکی است که فقط یکی از اجزا می‌تواند با پارامترهای بهینه پاشش شود و پوشش‌های حاصل از این پودرها همیشه غیر همگن هستند. تشکیل محلول‌های جامد به طور کامل از پودرهای مخلوط طی فرآیند پاشش، تقریباً غیر ممکن است. زیرا این فرآیندها بر اساس نفوذ هستند. برای تولید



شکل ۲ - تصاویر میکروسکوپی الکترون ثانویه از سطح مقطع پولیش شده پوشش‌ها

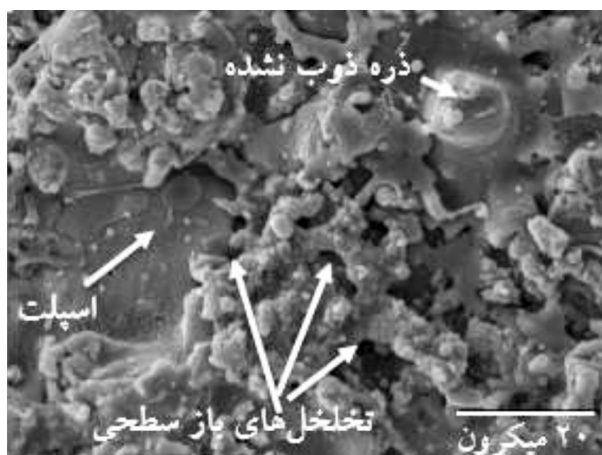
تخلخل‌های ریز جزء خواص ذاتی پوشش بوده و ناشی از حبس گازهای محیط در حین سرد شدن ساختار و در بین لایه‌هاست [۱۴-۱۶]. در تصاویر کندگی‌های نسبتاً بزرگی ناشی از عملیات سنباده‌زنی وجود دارند که میزان آن‌ها با افزایش اکسید آلومینیوم، بیشتر شده است.

بررسی‌های مورفولوژی سطح رو و سطح مقطع پوشش‌ها نشان داد که ساختار تمام پوشش‌ها حاوی تخلخل‌های باز و بسته و ترک است. نقایص ساختاری، نقش حفاظت از خوردگی زیرلایه توسط پوشش را تحت تأثیر قرار می‌دهد. با توجه به آنکه مقاومت خوردگی یک پوشش، به توانایی محافظت زیرلایه فلزی در برابر خوردگی تعریف می‌شود، کاهش نقایص ساختار و در نتیجه مسدود کردن مسیر محیط خورنده به زیرلایه، می‌تواند تأثیر چشمگیری بر عملکرد خوردگی پوشش‌های $3C1A$ ، CA ، $1C3A$ و A داشته باشد.



شکل ۴ - تصاویر میکروسکوپی نوری سطح مقطع پولیش شده پوشش‌ها
نمایش تخلخل‌های نوع اول و دوم در پوشش‌ها

شکل ۳، تصویر مورفولوژی سطح پوشش $CA (Cr_2O_3-50wt\%Al_2O_3)$ انتخاب شده جهت نمایش تخلخل‌ها و ترک‌های درون اسپلتی و همچنین تخلخل‌های باز بین اسپلتی را نشان می‌دهد. حضور ذرات کاملاً ذوب شده، نیمه مذاب (خمیری) و ذوب نشده در تمامی ساختارها قابل رویت هستند. با توجه به ایجاد تنش‌های فشاری در پوشش‌های سرامیکی ترک‌های بسیار کمی در اسپلت‌ها یافت می‌شوند. تخلخل‌های بسیار کوچک و کروی در سطح اسپلت‌ها ناشی از حبس گازها هستند و بین اسپلت‌ها به خصوص آنهایی که ترشوندگی مناسبی نداشته اند ناپیوستگی‌های نامنظم و نسبتاً بزرگتری مشاهده می‌شود. میزان این ناپیوستگی‌ها به پارامترهای پاشش پلاسما و همچنین تاریخچه حرارتی عبور ذرات از نواحی مختلف جت پلاسما مربوط می‌شود. به طور کلی پذیرفته شده است که میزان تخلخل موجود در پوشش با درجه پهن‌شوندگی اسپلت‌ها رابطه عکس دارد [۱۴]. در جت پلاسما، از مرکز به سمت نواحی بیرونی آن، دما به شدت افت می‌کند، بنابراین در امتداد جهت‌های محوری و شعاعی دارای دماهای متفاوتی است. پس احتمال قرار گرفتن برخی از این ذرات در نواحی با دمای پایین‌تر، زبانه پلاسما افزایش می‌یابد. در نتیجه هر ذره نرخ گرمایش متفاوتی تجربه می‌کند [۱۵].



شکل ۳ - تصویر SEM سطح پوشش CA جهت نمایش اسپلت، ذره ذوب نشده و تخلخل‌های باز سطحی

تصویر میکروسکوپی نوری انتخاب شده از نمونه CA ، C و A در بزرگنمایی ۴۰۰ برابر مطابق شکل ۴، به وضوح نشان دهنده حضور تخلخل‌های ریز و درشت در ساختار پوشش‌هاست. تخلخل‌های موجود در پوشش‌ها از نظر اندازه به دو گروه تقسیم‌بندی می‌شوند: نوع ۱، میکرو تخلخل‌ها با اندازه کمتر از $1\mu m$ و نوع ۲، ماکرو تخلخل‌ها با اندازه بزرگتر از $1\mu m$. تخلخل‌های درشت مربوط به نقایص ساختاری ناشی از قرار گرفتن نادرست ورقه‌ها و حضور ذرات نیمه ذوب شده یا حتی ذوب نشده در ساختار پوشش است.

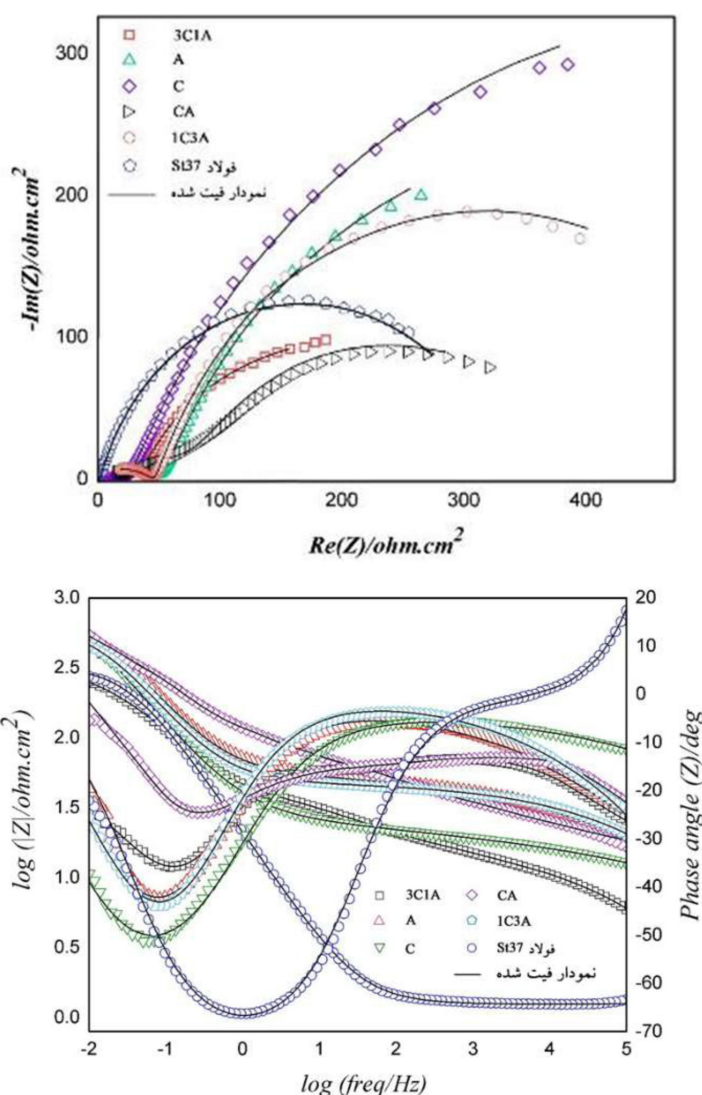
حرارتی بیشتر، درجه پهن شوندگی اسپلت‌ها بیشتر می‌گردد و در نهایت ریزساختار با تراکم بیشتری حاصل شود.

۳-۲- طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی (EIS)

همانطور که گفته شد، در فولاد کربنی St37 با پوشش‌های سرامیکی متخلخل، نفوذ محلول خورنده از طریق تخلخل‌های موجود در پوشش، می‌تواند سبب خوردگی زیرلایه شود. برای تایید صحت این مکانیزم و همچنین درک بیشتر از رفتار و مکانیزم خوردگی در سیستم مورد مطالعه، آزمون طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی (EIS) انجام شد.

در شکل ۵، منحنی‌های نایکوئیست و بد حاصل از آزمون EIS برای زیرلایه فولاد کربنی St37 و پوشش‌های 3C1A، CA، 1C3A و C در محیط ۳.۵wt% NaCl ارائه شده است.

لازم به ذکر است که بسیاری از حفره‌های موجود در سطح مقطع ممکن است کندگی‌های ناشی از عملیات سنباده‌زنی باشند. این کندگی‌ها با افزایش آلومینا بیشتر می‌شوند زیرا سختی آلومینا نسبت به اکسید کروم کمتر است و توسط صفحه سنباده SiC سایب بیشتری در آن ایجاد می‌شود. حضور کندگی‌ها و همچنین میزان کندگی‌های مختلف در پوشش‌های متفاوت منجر به خطاهای زیاد در محاسبه درصد تخلخل از روش آنالیز تصاویر سطح مقطع پولیش شده پوشش‌ها می‌گردد. در نتیجه برای محاسبه درصد تخلخل‌ها از روش غیر مخرب غوطه‌وری ارشمیدسی استفاده شد. درصد تخلخل پوشش‌های 3C1A، CA، 1C3A و C به ترتیب ۴، ۸/۲، ۷/۳، ۵/۷ و ۴/۵ درصد به دست آمد. این روند با آنالیز ریزساختار مطابقت دارد. بنابراین با افزودن آلومینا در پودر خام اولیه، به دلیل دمای ذوب و توزیع سائز اولیه پایین‌تر و هدایت

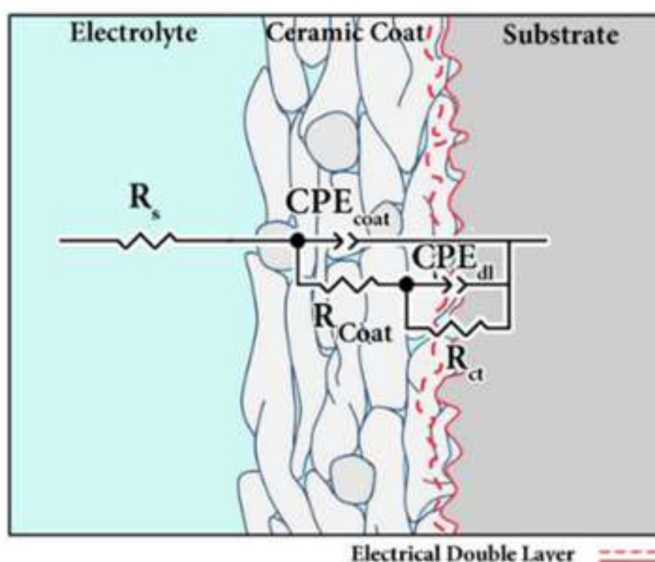


شکل ۵ - بالا) منحنی‌های نایکوئیست (پایین) منحنی‌های بد مربوط به زیرلایه فولاد کربنی St37 و پوشش‌های 3C1A، CA، 1C3A و C در محلول ۳.۵wt% NaCl

فوق را برآورده می‌کند مطابق شکل ۶ است. همچنین برای درک بیشتر مدار معادل انتخاب شده برای سیستم زیرلایه فولادی پوشش سرامیکی در محیط خورنده، در شکل ۶ شماتیک قرارگیری اجزای آن روی نمونه با پوشش سرامیکی در آزمون EIS آورده شده است. نتایج حاصل از برازش در جدول ۳ آورده شده‌اند.

همانطور که در جدول ۳ ملاحظه می‌شود در ستون اول داده‌های R_s آورده شده‌اند. پارامتر R_s نشان‌دهنده مقاومت جبران‌نشده بین الکتروود کار و مرجع هستند و مقدار آن به فاصله میان این دو الکتروود، نوع الکتروولیت و دمای آن بستگی دارد [۱۷]. بنابراین با توجه به اینکه برای همه نمونه‌ها از سل سه الکتروودی با الکتروولیت یکسان در انجام آزمون امپدانس استفاده شده و فاصله بین الکتروود کار و الکتروود مرجع همواره ثابت بوده است، در نتیجه مقدار R_s

با توجه به تعداد ثوابت زمانی موجود و همچنین ریزساختار پوشش در شکل ۵ مدار معادل شکل ۶ جهت تحلیل نمودارهای امپدانس ارائه می‌گردد که در آن: R_s : مقاومت جبران‌نشده بین الکتروود کار و الکتروود مرجع، R_{ct} : مقاومت انتقال بار یا مقاومت خوردگی در فصل مشترک فلز و لایه دوگانه الکتریکی، R_{coat} : مقاومت پوشش، C_{EDL} یا C_{dl} : خازن لایه دوگانه الکتریکی، C_{coat} : خازن لایه پوشش. نمودار نایکوئیست نمونه بدون پوشش شامل یک ثابت زمانی و نمونه‌های پوشش‌دار از دو ثابت زمانی تشکیل شده‌اند. همچنین با آزمون و خطا در هنگام انتخاب مدار معادل برای منحنی‌های نمونه‌های پوشش‌دار، مشخص شد که مدار معادل با دو ثابت زمانی و به صورت موازی، حداکثر انطباق را بین منحنی‌های حاصل از آزمایش و منحنی‌های فیت شده برقرار می‌کند. مدار معادل الکتریکی مناسب برای نمونه‌های با پوشش سرامیکی که توضیحات



شکل ۶ - نمای کلی قرارگیری اجزای مدار معادل الکتریکی روی سیستم پوشش زیرلایه در محیط آب دریا. مدار معادل مورد استفاده برای آنالیز داده‌های EIS مربوط به فولاد کربنی St37 پوشش‌دار

جدول ۳ - پارامترهای الکتروشیمیایی بدست‌آمده از آزمون EIS برای نمونه‌ها در محیط 3.5wt% NaCl

sample	R_s (ohm. cm ²)	R_{ct} (ohm. cm ²)	C_{dl} (μF. cm ⁻²)	R_{coat} (ohm. cm ²)	CPE_{Coat} (μF. cm ⁻² . s ⁿ)
steel	۱/۲۴۳	۳۳۲/۸	۱۰۹۸۰	-	-
C	۳/۹۶	۱۱۴۹	۳۰۰۰	۲۱	۹۰
A	۱/۰۳	۸۲۳/۳	۴۵۰۰	۵۴	۱۲۰
1C3A	۱/۳۸	۶۲۲/۵	۷۰۰۰	۴۶	۴۴۰
CA	۱۰/۷۷	۴۰۹/۵	۹۱۰۰	۸۷/۱۶	۵۲۰۰
3C1A	۱۳/۱۶	۳۸۷/۴	۱۰۶۰۰	۶۹	۱۵۸۰

لایه (C_{coat}) بالاتر باشد، پوشش سرامیکی از تراکم بیشتری برخوردار است و نفوذ الکترولیت به سطح زیر لایه محدودتر می‌شود؛ در نتیجه مساحت سطح لایه دوگانه‌ی تشکیل شده روی زیر لایه کمتر شده و بنابراین انتقال بار با مقاومت بیشتری همراه است. با توجه به نتایج جدول فوق و توضیحات بیان شده، ملاحظه می‌شود که مقاومت به خوردگی (R_{ct}) نمونه با پوشش سرامیکی اکسید کروم (C) و اکسید آلومینیوم (A) نسبت به سه نمونه کامپوزیتی دیگر (1C3A، 3C1A و 3C1A) از میزان بالاتری برخوردار است. همچنین مشاهده می‌شود پوشش کامپوزیتی CA کمترین اثر خازنی را نشان می‌دهد که این موضوع نتیجه‌گیری کلی از رفتار پوشش‌ها را دشوار می‌سازد. بطور کلی می‌توان گفت با توجه به عدم خوردگی پوشش سرامیکی هر سه نمونه، نتایج بدست آمده بطور قطع به این موضوع اشاره می‌کنند که تفاوت در میزان مقاومت به خوردگی این نمونه‌ها مربوط به تخلخل موجود درون پوشش سرامیکی است. این نتایج نشان می‌دهند که نمونه با پوشش سرامیکی اکسید کروم و اکسید آلومینیوم بیشترین تراکم را نسبت به دو نمونه دیگر داشته و افزودن اکسید کروم به پوشش سرامیکی آلومینا منجر به افزایش تخلخل آن شده و در نتیجه نفوذ الکترولیت به پوشش میانی تسهیل گشته است. با توجه به این نتایج، داده‌های حاصل از تخلخل سنجی و مقاومت انتقال بار (R_{ct}) برای پوشش‌های 1C3A، CA، 3C1A و C و A به ترتیب ۴، ۴/۵، ۵/۷، ۷/۳ و ۸/۲ درصد حجمی و ۱۱۴۹، ۸۲۳/۳، ۶۲۲/۵ و ۴۰۹/۵ اهم سانتی‌متر مربع بودند که روند آن‌ها با هم مطابقت دارند.

همان‌طور که در منحنی امپدانس نمونه‌ها مشخص است، نمودارهای نایکوئیست به شکل کمانی از دایره ولی بصورت لهیده می‌باشند و یا شاید بتوان گفت که مرکز نیم‌دایره، پایین‌تر از محور افقی قرار گرفته است. دلیل این لهیده بودن نیم‌دایره وجود رفتار شبه خازنی به دلیل ناهموازی‌های سطحی موجود روی سطح پوشش‌ها مطابق با شکل ۳ است. این موضوع منجر به این می‌شود که رفتار پوشش از حالت خازن ایده‌آل (C) فاصله گرفته و المان مداری دیگری به نام عنصر فاز ثابت (CPE) جایگزین آن شود.

مقدار امپدانس المان فاز ثابت با استفاده از رابطه (۱) محاسبه می‌شود [۱۹]:

$$Z_{\text{CPE}} = 1/(T(j\omega)^n) \quad \text{رابطه (۱):}$$

در این رابطه ω فرکانس زاویه، T عنصر فاز ثابت (ظرفیت خازن) و n توان T می‌باشد. پارامتر T با سطح فعال پوشش نسبت مستقیم دارد. پارامتر n نیز به مورفولوژی سطح پوشش مربوط است. هر دو این پارامترها مستقل از فرکانس بوده و به دما وابسته‌اند [۱۹]. مشاهده می‌شود که میزان ظرفیت شبه خازنی لایه دوگانه (C_{dl})

برای تمام نمونه‌ها تقریباً نزدیک به هم مشاهده می‌شود. از آنجا که در مدار معادل انتخاب شده برای نمونه‌های پوشش دار، دو ثابت زمانی وجود دارد، بنابراین طیف کلی امپدانس به بزرگی نسبی هر یک از این ثوابت زمانی بستگی دارد. هرچه ثابت زمانی یک مدار سری RC کوچکتر باشد، شارژ و دشارژ شدن خازن سریعتر است و امپدانس آن عمدتاً در فرکانس‌های بالا ظاهر می‌شود و اصولاً مدار برای فرکانس پایین به صورت اتصال باز عمل می‌کند. در این مدار معادل نیز رفتار کلی امپدانس را بزرگی نسبی مقدار المان‌های R_{ct} ، C_{coat} ، CPE_{coat} و CPE_{dl} تعیین می‌کنند [۱۸].

همان‌طور که در شکل ۵ الف مشاهده می‌شود زیر لایه فولادی St37 در آزمون امپدانس تنها از یک ثابت زمانی (نیم‌دایره) تشکیل شده است که آن هم مربوط به لایه دوگانه الکتریکی روی سطح آن می‌باشد. میزان مقاومت انتقال بار (R_{ct}) (مقاومت به خوردگی) این نمونه در مقایسه با نمونه‌های پوشش دار (سیل نشده) به تشکیل لایه رویین (محافظ) روی سطح فولاد بستگی دارد. از آنجا که لایه رویین روی سطح فولاد St37 تشکیل نمی‌شود، محصولات خوردگی تشکیل شده روی سطح آن Fe(OH)_2 یا Fe(OH)_3 از مقاومت به خوردگی نسبتاً کمی برخوردار بوده و به راحتی به الکترولیت اجازه‌ی نفوذ به زیر لایه فولادی می‌دهد. پوشش سرامیکی نظیر اکسید کروم نسبت به زیر لایه فولادی لخت، مقاومت به خوردگی (R_{ct}) بیشتری از خود نشان می‌دهند بطوریکه مقاومت به خوردگی فولاد با اعمال پوشش روی سطح آن از حدود ۳۳۲ اهم سانتی‌متر مربع به ۱۱۴۹ اهم سانتی‌متر مربع (بیش از سه برابر) افزایش یافته است.

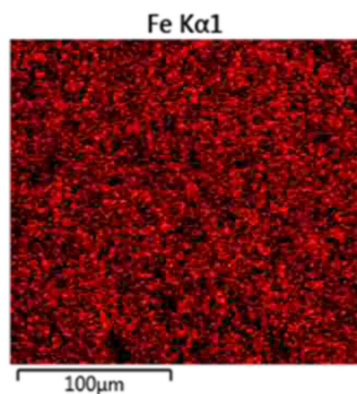
لازم به ذکر است میزان مقاومت نشان داده شده در جدول فوق (R_{ct}) برای نمونه‌های پوشش دار، مربوط به خوردگی و یا انتقال بار زیر لایه فولادی St37 است و به خوردگی پوشش سرامیکی ارتباطی ندارد؛ چرا که پوشش سرامیکی فوقانی از مقاومت به خوردگی بسیار بالایی برخوردار است و دچار فعل و انفعالات الکتروشیمیایی با الکترولیت نمی‌شود؛ لازم به ذکر است که قبل از انجام آزمایش الکتروشیمیایی حدود ۱ ساعت برای پایدار شدن پتانسیل مدار باز (Open Circuit Potential, OCP) نمونه‌ها زمان صرف شد و بعد از تشکیل و پایداری لایه دوگانه الکتریکی، آزمایش EIS روی نمونه‌ها اجرا شد. در واقع وجود تخلخل‌های درون پوشش سرامیکی، منجر به نفوذ الکترولیت به زیر لایه در حین آزمون امپدانس گشته و با این لایه در تماس قرار می‌گیرد. بنابراین همان‌طور که ملاحظه می‌شود میزان مقاومت به خوردگی زیر لایه فلزی در حضور پوشش سرامیکی روی آن، از مقاومت به خوردگی زیر لایه لخت بیشتر است و کمتر مورد خوردگی واقع می‌شود اما این میزان افزایش در R_{ct} توسط پوشش چشمگیر نیست. همچنین می‌توان گفت هر چه میزان مقاومت نشان داده شده برای

محصولات خوردگی، نمونه‌های پس از پاشش CA، 3C1A، C، 1C3A، و A به مدت ۲۸ روز غوطه‌ور شدند. شکل ۷، تصویر سطح پوشش‌های C را پس از آزمایش غوطه‌وری نشان می‌دهد. همانطور که در شکل ۷ الف مشاهده می‌شود، محصولات خوردگی به مقدار زیادی روی سرتاسر پوشش تشکیل شده‌اند. به نظر می‌رسد محصولات خوردگی پس از تشکیل، در محلول شناور شده‌اند و از طریق تخلخل‌های متصل و باز پوشش به سمت سطح پوشش حرکت کرده‌اند [۲۰]. آنالیز توزیع عناصر نشان داده در شکل ۷ ب نیز حضور آهن را در محصولات خوردگی تشکیل شده در سطح پوشش تایید می‌کند. بنابراین محصولات خوردگی مشاهده شده در شکل ۷ الف به احتمال زیاد زنگ آهن هستند که از طریق شناور شدن در محلول به سطح پوشش حرکت کرده‌اند. به طور خلاصه می‌توان گفت در این پژوهش، مکانیزم خوردگی پوشش‌ها عبارت است از نفوذ محلول خورنده از طریق نقایص پوشش و رسیدن به فصل مشترک سیستم پوشش زیرلایه و انجام فعل و انفعالات الکتروشیمیایی با فلز و در نهایت تشکیل محصولات خوردگی.

محصولات خوردگی سرتاسر سطح پوشش



(الف)



(ب)

شکل ۷ - (الف) تصویر نمونه با پوشش تک جزئی اکسید کروم پس از ۲۸ روز غوطه‌وری در محلول ۳/۵wt% NaCl (ب) آنالیز توزیع عنصر آهن در سطح پوشش الف

برای نمونه‌ی فولادی St37 در مقایسه با نمونه‌های پوشش‌دار بیشتر بوده ($10980 \mu F \cdot cm^{-2} \cdot s^n$) که نشان می‌دهد سطح فولاد لخت، به مقدار بیشتری در واکنش‌های لایه دوگانه الکتریکی شرکت می‌کند. همچنین C_{dl} برای نمونه‌های پوشش‌دار CA، 3C1A، C، 1C3A، و A به ترتیب ۳۰۰۰، ۴۵۰۰، ۷۰۰۰، ۹۱۰۰ و ۱۰۶۰۰ هستند که باز هم دلیل دیگری بر این ادعاست که نمونه با پوشش‌های تک‌جزئی اکسید کروم و اکسید آلومینیوم متراکم‌تر از سه نمونه دیگر هستند چرا که به دلیل تخلخل کمتر، مقدار الکترولیت کمتری به درون پوشش سرامیکی نفوذ کرده و به زیرلایه فولادی می‌رسد. در نتیجه مساحت سطح کمتری از زیرلایه در تماس با الکترولیت قرار می‌گیرد و بالتبع لایه دوگانه با مساحت کمتری روی این لایه تشکیل می‌شود و نتیجتاً میزان ظرفیت خازنی لایه دوگانه برای این نمونه کمتر از دو نمونه دیگر خواهد شد.

خازن پوشش (CPE_{coat}) نیز همانطور که قبلاً گفته شد، به دلیل اختلاف غلظت یون‌های مثبت و منفی در دو طرف پوشش سرامیکی و خواص دی‌الکتریک خود پوشش تشکیل می‌شود. همانطور که در جدول ۳ مشاهده می‌شود میزان ظرفیت شبه خازنی (CPE_{coat}) در نمونه‌های با پوشش A و C نسبت به نمونه‌های کامپوزیتی کمتر است. این اختلاف در میزان پارامتر CPE_{coat} نشان می‌دهد که در نمونه با پوشش‌های تک‌جزئی شده، به دلیل وجود تخلخل کمتر، اختلاف غلظت یون‌ها در دو طرف پوشش در مساحت وسیع‌تری از پوشش اتفاق می‌افتد. بنابراین، این نمونه از ظرفیت شبه خازنی پوشش کمتری برخوردار است. مقادیر این پارامتر برای پوشش‌های کامپوزیتی روند مشخصی ندارند. یک دلیل آن می‌تواند تفاوت در ضخامت پوشش‌ها ناشی از نرخ رسوب متفاوت پودرهای اولیه Al_2O_3 و Cr_2O_3 باشد. بنابراین، مطابق با رابطه هلمهولتز [۱۸] $C = \epsilon \epsilon_0 A/d$ تفاوت در ضخامت پوشش (d) منجر به تغییرات ظرفیت خازنی پوشش می‌گردد. با این وجود، ارتباط بین ظرفیت خازنی، ضخامت و ریزساختار پوشش به مطالعات بیشتری نیاز دارد.

به طور کلی، نتایج آزمون EIS نشان داد که پوشش‌های سرامیکی ایجاد شده به روش پاشش پلاسمایی، از تخلخل‌های زیادی تشکیل شده‌اند و در برابر نفوذ محلول خورنده به اصطلاح شفاف هستند و نمی‌توانند نقش حفاظتی چشمگیری ایفا کنند. اگرچه در این میان پوشش سرامیکی اکسید کروم به دلیل حضور تخلخل‌های کمتر از نمونه‌های دیگر، از مقاومت به خوردگی بیشتری برخوردار بود اما نسبت به نمونه بدون پوشش، افزایش مقاومت به خوردگی قابل توجهی حاصل نکرد.

نتایج به دست آمده از آزمون EIS، اطلاعات مفیدی در مورد رفتار الکتروشیمیایی و فعل و انفعالات خوردگی پوشش‌های مورد مطالعه در این پژوهش حاصل کرد. برای مشاهدات میکروسکوپی

نتیجه‌گیری

۱. پوشش‌های تک‌جزئی Al_2O_3 و Cr_2O_3 ، دارای ساختار متراکم‌تر، درجه پهن‌شدگی اسپلت‌های بیشتر و درصد تخلخل‌های کمتر نسبت به پوشش‌های کامپوزیتی بودند.
۲. مقاومت انتقال بار (R_{ct}) برای پوشش تک‌جزئی Cr_2O_3 حداکثر مقدار و برای پوشش کامپوزیتی $Cr_2O_3-75wt\%Al_2O_3$ حداقل مقدار بود.
۳. نمونه‌های پوشش‌دار افزایش مقاومت به خوردگی چشمگیری نسبت به زیرلایه فلزی نشان ندادند (بهترین حالت ۳/۴۵ برابر در R_{ct}).
۴. تصاویر میکروسکوپی و نقشه‌های EDS از سطح پوشش پس از آزمایش غوطه‌وری، تجمع محصولات خوردگی (عنصر آهن) را نشان دادند. این نشان می‌دهد که محصولات خوردگی با شناور شدن در محلول، از فصل مشترک پوشش زیرلایه از طریق تخلخل‌های متصل و باز سطحی به سطح پوشش نفوذ کرده‌اند.

مراجع

- [1] K. A. Habib, J. J. Saura, C. Ferrer, Comparison of flame sprayed Al_2O_3/TiO_2 coatings: their microstructure, mechanical properties and tribology behavior, Surface and coatings technology Vol. 201, No. 3-4, 2006, Pp.1436-1443.
- [2] J. Mehta, V. K. Mittal, P. Gupta, Role of Thermal Spray Coatings on Wear, Erosion and Corrosion Behavior: A Review, Journal of Applied Science and Engineering, Vol. 20, No. 4, 2017, Pp. 445-452.
- [3] M. Herrmann, F. L. Toma, L. M. Berger, G. Kaiser, Comparative study of the corrosion resistance of thermally sprayed ceramic coatings and their bulk ceramic counterparts, Journal of the European Ceramic Society, Vol. 34, No. 2, 2014, Pp. 493-504.
- [4] G. Bolelli, V. Cannillo, L. Lusvardi, Wear behaviour of thermally sprayed ceramic oxide coatings, wear, Vol. 261, No. 12, 2006, Pp. 701-709.
- [5] P. Zamani, Z. Valefi, Microstructure, phase composition and mechanical properties of plasma sprayed Al_2O_3 , Cr_2O_3 and $Cr_2O_3-Al_2O_3$ composite coatings, Surface and Coatings Technology, Vol. 316, 2017, Pp.138-145.
- [6] Z. Liu, Y. Dong, Z. Chu, Y. Yang, Corrosion behavior of plasma sprayed ceramic and metallic coatings on carbon steel in simulated seawater, Materials and Design, Vol. 52, 2013, Pp. 630-637.
- [7] H. Cetinel, E. Celik, M. I. Kusoglu, Tribological behavior of Cr_2O_3 coatings as bearing materials, Mater. Process. Technol., Vol. 196, 2008, Pp. 259-265.
- [8] S. Sathish, M. Geetha, Comparative study on corrosion behavior of plasma sprayed Al_2O_3 , ZrO_2 , Al_2O_3/ZrO_2 and ZrO_2/Al_2O_3 coatings, Transactions of Nonferrous Metals Society of China Vol. 26, No. 5, 2016, Pp. 1336-1344.
- [9] پژمان زمانی مقدم، پایان نامه کارشناسی ارشد، بررسی عملکرد سایشی پوشش کامپوزیتی اکسید کروم - اکسید آلومینیوم ایجاد شده به روش پاشش پلاسمای، دانشگاه صنعتی مالک اشتر تهران، ۱۳۹۵
- [10] B. Dhakar, S. Chatterjee, K. Sabiruddin, Phase Stabilization of Plasma Sprayed Alumina Coatings by Spraying Mechanically Blended Alumina-Chromia Powders, Materials and Manufacturing Processes, Vol. 32, No. 4, 2017, Pp. 355-364.
- [11] K. Yang, X. Zhou, C. Liu, S. Tao, C. Ding, Sliding Wear Performance of Plasma-Sprayed $Al_2O_3-Cr_2O_3$ Composite Coatings Against Graphite under Severe Conditions, Thermal Spray Technology, Vol. 22, No. 7, 2013, Pp. 1154-1162.

- [12] F. Shao, K. Yang, H. Zhao, C. Liu, Effects of inorganic sealant and brief heat treatments on corrosion behavior of plasma sprayed $Cr_2O_3-Al_2O_3$ composite ceramic coatings, *Surface and Coatings Technology*, Vol. 276, 2015, Pp. 8-15.
- [13] ASTM Standard, Standard Test Method for Water Absorption, Bulk Density, Apparent Porosity, and Apparent Specific Gravity for Fired White ware Products. Annual Book ASTM Standard 15, Pp. 112-113.
- [14] P. L. Fauchais, J. V. R. Heberlein, M. I. Boulos, *Thermal Spray Fundamentals*, Springer, New York, 2014.
- [15] L. Pawlowski, *The science and engineering of thermal spray coatings*, John Wiley and Sons, 2008.
- [16] R. B. Heimann, *plasma-spray coating: principles and applications*, VCH, Weinheim, Germany, 1996.
- [17] J. Flis, A. Gajek, Impedance parameters of nitrided 304L stainless steel in an acidified sulphate solution, *J. Electroanal. Chem.*, Vol. 515, 2001, Pp. 82-90.
- [۱۸] حسینی، میرقاسم، طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی (EIS): مبانی و کاربردها، انتشارات انجمن خوردگی ایران، ۱۳۹۰.
- [19] D. Wallinder, J. Pan, C. Leygraf, A. Delblanc-Bauer, EIS and XPS study of surface modification of 316LVM stainless steel after passivation, *Corros. Sci.*, Vol. 41, 1998, Pp. 275-289.
- [20] J. Zhang, Z. Wang, P. Lin, Corrosion of plasma sprayed $NiCrAl/Al_2O_3-13\text{ wt\%TiO}_2$ coatings with and without sealing, *Surface Engineering*, Vol. 28, No. 5, 2013, Pp. 345-350.