

بررسی رفتار خوردگی پوشش‌های پلاسمایی Cr_2O_3 و Cr_2O_3 -20YSZ در محیط ۳/۵ NaCl با/بدون نشت‌بند

سید مهدی هاشمی^{۱*}، نادر پروین^۲، ضیاء والفی^۳

^۱ کارشناسی ارشد، دانشکده مهندسی معدن و متالورژی، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران

^۲ دانشیار، دانشکده مهندسی معدن و متالورژی، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران

^۳ استادیار، دانشکده مواد فلزی، دانشگاه صنعتی مالک اشتر، تهران

* نویسنده مسئول: mahdi.hashemi@aut.ac.ir

تاریخ دریافت: ۱۳۹۷/۰۲/۱۴ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۷/۰۸/۱۹

چکیده

در این پژوهش تولید پوشش‌های Cr_2O_3 (C) و Cr_2O_3 -20YSZ (CZ) از طریق آسیاکاری پودرهای اولیه به مدت ۵ ساعت، مخلوط کردن پودرهای آسیاشده به نسبت‌های مشخص و متعاقباً پاشش پلاسمایی اتمسفری پودرهای آگلومره شده بر سطح زیرلایه فولادی ۳۰۴ انجام گرفت. عملکرد خوردگی پوشش‌ها بدون/با رزین اپوکسی توسط آزمایش‌های غوطه‌وری و الکتروشیمیایی (پلاریزاسیون پتانسیودینامیک و طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی) در محلول ۳/۵ NaCl ارزیابی شدند. نتایج بررسی تصاویر میکروسکوپی از ریزساختار پوشش‌ها نشان داد که با افزودن ذرات YSZ به پوشش Cr_2O_3 ، درصد تخلخل از ۸/۷ به ۱۰/۲ افزایش میزان پهن شونده‌گی اسپلت‌ها کاهش یافت. نتایج حاصل از آزمون‌های الکتروشیمیایی نشان داد که پوشش‌های اکسید کروم خالص با توجه به ساختار متراکم‌تر در مقایسه با پوشش‌های کامپوزیتی، مقاومت به خوردگی بالاتری داشتند. نشت‌بندی پوشش‌ها با رزین اپوکسی با محدود کردن دسترسی الکترولیت به سطح زیرلایه به صورت قابل ملاحظه‌ای موجب بهبود مقاومت به خوردگی (ohm.cm^2) پوشش‌های C و CZ به ترتیب از ۱۹۱ و ۳۷۹ به ۲۳۱۸۹ و ۷۷۹۱۶ گردید.

کلیدواژه: نانو؛ آسیاکاری؛ Cr_2O_3 ؛ YSZ؛ پاشش پلاسمایی؛ خوردگی؛ طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی؛ نشت‌بندی

Corrosion Behavior of Plasma-Sprayed Cr_2O_3 and Cr_2O_3 -20YSZ Coatings in 3.5wt%NaCl Solution with and Without Sealing

S. M. Hashemi^{1*}, N. Parvin², Z. Valefi³

¹ MS Student, Department of Mining & Metallurgical Engineering, Amirkabir University of Technology, Tehran

² Associate Professor, Department of Mining & Metallurgical Engineering, Amirkabir University of Technology, Tehran

³ Assistant Professor, Department of Metallic Materials, Malek-Ashtar University of Technology, Tehran

*Corresponding author: mahdi.hashemi@aut.ac.ir

Submission: 2018, 05, 04 Acceptance: 2018, 11, 10

Abstract

In the present work, Cr_2O_3 (C) and Cr_2O_3 -YSZ (CZ) coating were produced using ball milling of the starting powders, mixing the milled powder, and subsequently atmospheric plasma spraying of the agglomerated powders on 304L steel substrate. The corrosion behavior of the coatings with and without sealing was evaluated by electrochemical potentiodynamic polarization and electrochemical impedance spectroscopy as well as immersion tests in a 3.5% NaCl solution. The results of microscopic image analysis showed that addition of YSZ to C coating caused an increase in coating porosity from 8.7% to 10.2% and a decrease in splats degree of flattening. Data obtained from electrochemical tests indicated the better corrosion resistance for individual Cr_2O_3 coating that was related to its denser microstructure. Sealing treatment by limiting electrolyte access to the substrate surface considerably increased the corrosion resistance (ohm.cm^2) of the C and CZ coatings from 191 and 379 to 23189 and 77916, respectively.

Keywords: Nano; Ball milling; Cr_2O_3 ; YSZ; Plasma spray; Corrosion behavior; EIS; Sealing

۱ - مقدمه

فولادهای زنگ‌نزن آستنیتی برای جبران مقاومت به خوردگی پایین فولادهای زنگ‌نزن مارتنزیتی و تردی بالای فولادهای زنگ‌نزن فریتی توسعه یافته‌اند. فولاد زنگ‌نزن آستنیتی ۳۰۴L با مقدار حداقل ۱۸٪ کروم و ۸٪ نیکل بیشترین استفاده (حدود ۷۰٪) در خانواده فولادهای زنگ‌نزن را دارند. فولاد مذکور مقاومت به خوردگی، پلاستیسیته و میزان فرم‌پذیری بالاتر و قابلیت‌های جوشکاری بهتری نسبت به فولادهای زنگ‌نزن فریتی و مارتنزیتی دارد [۱ و ۲]. با این وجود، این نوع فولاد در محیط‌های دریایی که ترکیبی از خواص ذکرشده مورد نیاز است نمی‌تواند انتظارات را برآورده سازد؛ بنابراین، پوشش‌دهی یک راه آسان برای دستیابی به عملکرد بهتر است [۳]. پوشش‌ها عمدتاً برای تأمین مقاومت در برابر خوردگی و سایش مواد توسعه یافته‌اند تا آن‌ها را در مقابل فعل و انفعالات شیمیایی و فیزیکی با محیطشان محافظت کنند. معضل خوردگی در بازه وسیعی از کاربردهای صنعتی وجود دارد که منجر به تخریب اجزا و کاهش بازدهی سیستم‌ها می‌گردد [۴].

مواد سرامیکی به دلیل سختی و استحکام بالا، پایداری شیمیایی و مقاومت به اکسیداسیون مناسب در دماهای بالا، برای کاربردهای مقاوم به خوردگی و سایش مورد توجه هستند. هزینه‌های تولید بالا و تردی سرامیک‌های بالک، از مهم‌ترین چالش‌های توسعه این مواد به‌شمار می‌روند؛ لذا اعمال پوشش‌های سرامیکی روی زیرلایه‌های فلزی توسعه پیدا کرده‌اند. فرآیند پوشش پلاسمای اتمسفری (APS) به دلیل توانایی ایجاد دماهای بالا در پلاسما و قابلیت اعمال پوشش‌های سرامیکی روی سطح فلزات مختلف و سرعت لایه نشانی بالا، گزینه مناسبی برای تولید باکیفیت پوشش‌های سرامیکی است [۵-۸].

پوشش‌های TiO_2 ، ZrO_2 ، Cr_2O_3 ، Al_2O_3 رایج‌ترین پوشش‌های سرامیکی پوشش حرارتی هستند که برای توسعه کاربردهای صنعتی روی اجزای فلزی به کار گرفته می‌شوند. در دهه گذشته، تلاش‌های زیادی برای بررسی خواص

سایشی و خوردگی پوشش‌های سرامیکی پوشش پلاسمایی نظیر Al_2O_3 و Cr_2O_3 انجام شده است [۹ و ۱۰]. در این میان، پوشش Cr_2O_3 سختی، مقاومت به سایش و خوردگی بالاتری نسبت به دیگر سرامیک‌ها نشان داده است. با وجود این ویژگی‌های مطلوب، اکسید کروم ذاتاً بسیار ترد است که رشد ترک و شکست، به‌راحتی در آن رخ می‌دهد. عمده تحقیقات پیشین در زمینه خواص مکانیکی و سایشی پوشش‌های سرامیکی و بهبود آن از طریق ایجاد کامپوزیت انجام شده، به گونه‌ای که بررسی رفتار خوردگی پوشش‌های کامپوزیتی اکسید کروم ایجادشده بر فولاد زنگ‌نزن به‌ویژه فولاد پر کاربرد ۳۰۴L به مطالعات بیشتری نیاز دارد [۱۱ و ۱۲]. یکی از زمینه‌های مورد بحث در سال‌های ۲۰۱۶ و ۲۰۱۷ میلادی که توجه بسیاری از محققین را به خود جلب کرده است، تولید مواد نانو ساختار سرامیکی و پوشش‌های آن‌ها بوده است [۱۳-۱۶]. سریع‌ترین و ساده‌ترین روش برای ایجاد پوشش‌های نانو ساختار، استفاده از نانو پودرها است [۱۷]. از بین فرآیندهایی که از طریق آن‌ها می‌توان پودرهای با اندازه نانو را تولید کرد، روش آسیاکاری مکانیکی در مقیاس‌های وسیع و کاربردهای تجاری استفاده شده است [۱۵].

پوشش‌های سرامیکی ایجادشده به روش پوشش پلاسما، ذاتاً شامل تخلخل و ترک هستند. تخلخل‌های باز و بسته در پوشش‌های پوشش پلاسما ناشی از چندین عامل مختلف هستند: ذرات ذوب‌نشده یا به‌طور جزئی ذوب نشده، جریان ناکافی یا متلاشی شدن قطرات مذاب هنگام برخورد به زیرلایه، اثر سایه‌ناشی از کم بودن زاویه ایده‌آل و حبس گاز در حین انجماد مذاب؛ به عبارت دیگر، وجود کمتر از ۳۵٪ تماس بین دو اسپلت، با ایجاد تخلخل موازنه می‌شود. ترک‌ها نیز از نرخ انجماد بالا و پیوند بین لایه‌ای ضعیف، نشأت می‌گیرند. همچنین آزاد شدن تنش حین سرد شدن موجب ایجاد ترک در اسپلت‌ها می‌شود. این نقص‌های ساختاری، نه تنها مقاومت به خوردگی سیستم پوشش-زیرلایه را کم می‌کند، بلکه خواص مکانیکی و متعاقباً مقاومت سایشی پوشش‌ها را نیز کاهش می‌دهد. یک راه

طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی) در محلول NaCl ۳/۵٪ ارزیابی شد.

۲- روش تحقیق

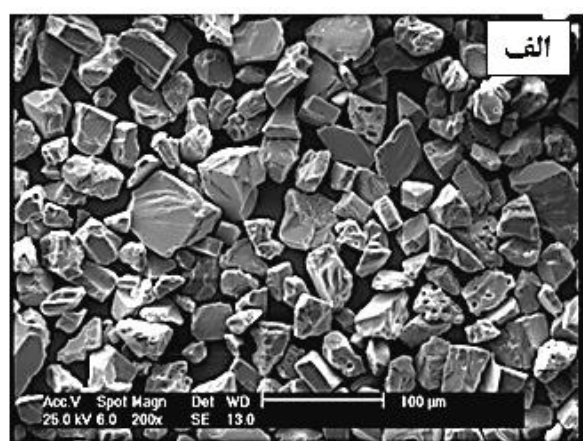
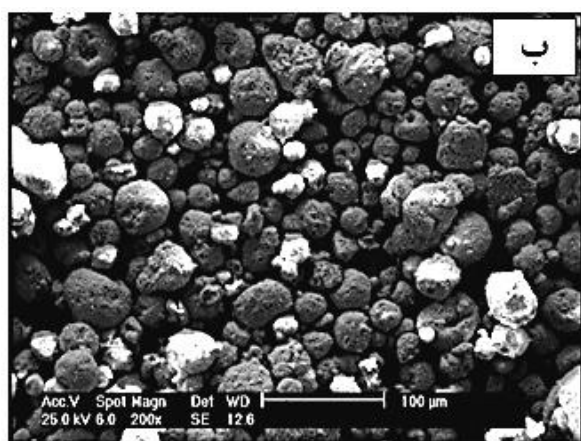
۲-۱- آماده‌سازی پوشش‌ها

در این تحقیق به منظور ساخت پوشش کامپوزیتی موردنظر، از ذرات پودرهای اولیه اکسید کروم با توزیع اندازه ذره ۷۰-۲۰ میکرون به عنوان زمینه کامپوزیت و از ذره سرامیکی YSZ^3 با ترکیب ZrO_2 -8wt% Y_2O_3 و با توزیع اندازه ذره ۶۰-۱۰ میکرون به عنوان تقویت کننده استفاده شد. شکل ۱ تصاویر میکروسکوپ الکترونی از مورفولوژی ذرات پودر اولیه را نشان می‌دهد.

عملیات آسیاکاری مکانیکی از طریق دستگاه آسیاب غلشی مدل NARYA MPM 2*250 انجام شد. این آسیاب از دو محفظه استوانه‌ای شکل با حجم ۲۵۰ سی‌سی تشکیل شده که در هر محفظه تعداد زیادی گلوله قرار می‌گیرد. گلوله‌ها و محفظه از جنس فولاد سخت کاری شده بودند. نسبت وزن گلوله به پودر ۱۰ به ۱ در نظر گرفته شد به گونه‌ای که ۶۵٪ محفظه خالی بوده و در هر محفظه از ۲۵ گرم پودر به همراه ۲۵ گرم گلوله فولادی استفاده شد.

برای بستن تخلخل‌ها و ترک‌های متصل^۱ در پوشش‌های پاشش حرارتی، عملیات نشت‌بندی^۲ پوشش‌ها است. نشت‌بندی بیشتر با درزگیرهای آلی بر پایه اپوکسی‌ها، فنولیک‌ها، فوران‌ها، سیلیکون‌ها، پلی‌استرها و واکس‌ها متداول است و مواد معدنی به ندرت مورد استفاده قرار می‌گیرند. درواقع، نشت‌بندی، بستن یا پر کردن نقص‌های ساختاری بازی است که به سطح ماده دسترسی دارند [۱۸-۲۰].

در این تحقیق، عملکرد خوردگی پوشش کامپوزیتی Cr_2O_3 -YSZ که به روش پاشش پلاسمایی بر زیرلایه از جنس فولاد زنگ نزن ۳۰۴L و با استفاده از پوشش میانی از جنس Ni-Al ایجاد شده، ارزیابی گردیده و با پوشش Cr_2O_3 خالص مقایسه شده است. با توجه به نقص‌های ذاتی ریزساختار پوشش‌های پلاسمایی شامل تخلخل‌های باز سطحی و ترک‌های عمودی و افقی، جهت محدود کردن دسترسی محیط خورنده به سطح زیرلایه، عملیات نشت‌بندی با رزین اپوکسی روی سطح پوشش‌ها انجام شد. مقاومت به خوردگی پوشش‌ها با و بدون نشت‌بند توسط آزمایش‌های غوطه‌وری و الکتروشیمیایی (پلاریزاسیون پتانسیودینامیک و



شکل ۱- تصاویر میکروسکوپ الکترونی از مورفولوژی پودرهای اولیه: (الف) Cr_2O_3 و (ب) YSZ.

^۳Ytria-stabilized zirconia

^۱Interconnected cracks

^۲Sealing

توسط گرمکن تا 120°C به مدت ۱۵ دقیقه گرم شده و سپس در محیط به مدت چهار ساعت خشک گردید.

جدول ۱- شرایط پاشش پلاسمایی جهت پاشش پوشش‌های میانی و اصلی

متغیرها	پوشش میانی	پوشش اصلی
شدت جریان (آمپر)	۶۰۰	۶۰۰
ولتاژ (ولت)	۵۷	۵۷
فاصله پاشش (سانتیمتر)	۱۱	۶
جریان گاز آرگون (لیتر بر دقیقه)	۶۵	۴۵
جریان گاز هیدروژن (لیتر بر دقیقه)	۱۰	۱۰
جریان گاز حمل‌کننده (لیتر بر دقیقه)	۳/۲	۲/۹
نرخ تغذیه پودر (گرم بر دقیقه)	۵۱	۱۲
تعداد پاس	۱	۲۸
ضخامت پوشش (میکرون)	۹۰-۱۱۰	۲۸۰-۳۱۰

رزین‌های اضافی توسط تیغ از روی سطح پوشش زدوده شد تا طی آزمون خوردگی، رزین به‌عنوان یک پوشش جداگانه عمل نکند. پوشش‌های نشت‌بندشده C و CZ به ترتیب به نام‌های S-C و S-CZ کدگذاری شدند.

۲-۳- آزمایش‌های خوردگی

به‌منظور ارزیابی رفتار الکتروشیمیایی فولاد زنگ‌نزن ۳۰۴ و پوشش‌های نشت‌بندشده/نشده C و CZ، آزمایش‌های پتانسیل مدارباز و پلاریزاسیون پتانسیودینامیک توسط دستگاه پتانسیواستات/گالوانواستات مدل Biologic-VSP تحت نرم‌افزار EC-Lab در محلول ۳/۵٪ NaCl در سل حاوی ۱۰۰۰CC محلول و در دمای اتاق انجام شد. جهت انجام این آزمایش‌ها از الکتروود مرجع کالومل اشباع و الکتروود کمکی از جنس پلاتین استفاده شد. آزمون پلاریزاسیون، با سرعت روبش 1mV/sec از -200 تا $+500\text{mV}$ پیرامون پتانسیل مدارباز (OCP) انجام شد. قبل از آزمون پلاریزاسیون، حدود ۱ ساعت برای پایداری پتانسیل مدارباز زمان یا به عبارتی، تشکیل پایدار لایه دوگانه الکتریکی (EDL) صرف شد. پس از آزمون نیز داده‌های آزمایشگاهی توسط نرم‌افزار EC-Lab تحلیل شد. با توجه به منحنی‌های پلاریزاسیون به‌دست‌آمده،

در پژوهش حاضر جهت دستیابی به پودرهای فوق‌ریز، آسیاکاری با حداکثر سرعت چرخش محفظه آسیاب که برابر با ۵۰۰ دور بر دقیقه بود، انجام شد و پودرهای اولیه، هر کدام به‌صورت جداگانه و به مدت ۵ ساعت آسیاب شده و سپس در محفظه باز شده و پودرهای آسیاب‌شده خارج گردیدند. برای اندازه‌گیری توزیع ذرات پودر، از یک دستگاه اندازه‌گیر توزیع اندازه ذرات (PSA) استفاده شد. پس از آسیاکاری پودرها، اکسید کروم خالص و مخلوط پودری با ترکیب Cr_2O_3 -20YSZ (درصد حجمی) تهیه گردیدند. هر ۵ گرم مخلوط پودری موردنظر را با ۱ گرم چسب پلی وینیل الکل مخلوط کرده و برای مدت ۱۰ دقیقه بر روی گرمکن الکتریکی و در دمای 80°C درجه‌سانتی‌گراد حرارت داده تا پودرهای خشک و گرانول به دست آیند. پس‌ازآن، پودرها از طریق الک‌های شماره ۱۲۰ و ۶۳۵ غربال شدند تا ذرات پودری با اندازه ذره‌ای بین ۲۰ تا ۱۲۵ میکرون به دست آیند.

زیر لایه مورداستفاده در این پژوهش از جنس فولاد ۳۰۴L و به شکل دیسک به قطر ۲۵ میلی‌متر و ارتفاع ۱۰ میلی‌متر انتخاب شد. پاشش پلاسمایی اتمسفری توسط سیستم پلازما مدل F4 ساخت شرکت Sulzer Metco و با به‌کارگیری مخلوط‌های پودری غربال‌شده انجام گرفت. قبل از ایجاد پوشش نهایی، یک پوشش میانی با ترکیب Ni-5%Al (Amdry 956) ایجاد گردید. پاشش‌های حرارتی برای ایجاد پوشش میانی و پوشش اصلی مطابق با جدول ۱ صورت گرفت. لازم به ذکر است پاشش‌های اصلی پس از پیشگرم زیرلایه‌ها تا ۲۰۰ درجه سانتی‌گراد انجام شد.

۲-۲- عملیات نشت‌بندی پوشش‌ها

برای یافتن اثر عملیات نشت‌بندی بر رفتار خوردگی پوشش‌ها، رزین اپوکسی روی سطح پوشش ریخته شد و جهت نفوذ هرچه بیشتر مایع رزین، سیستم زیرلایه-پوشش

۳- نتایج و بحث

۳-۱- آنالیز فازی پودرها و پوشش‌ها

در شکل ۲ الگوهای پراش اشعه ایکس پودرهای اولیه/آسیاب شده و پوشش‌ها آورده شده است. همان‌گونه که مشخص است هیچ فاز اضافی در الگوهای پراش اشعه ایکس وجود نداشت به طوری که در محدوده زاویه اندازه‌گیری، تنها پیک‌های مربوط به Cr_2O_3 و YSZ دیده می‌شوند که این امر ناشی از عدم وجود ناخالصی و یا ایجاد فاز جدید در حین آسیاکاری و همچنین گذر از منطقه پلازما است. با مقایسه الگوهای پراش پوشش‌های C و CZ مشاهده می‌گردد که در الگوی پراش پوشش CZ، پیک‌های مربوط به ذرات YSZ، در زوایای ۳۰، ۳۵ و ۶۰ درجه به پوشش C اضافه شده‌اند.

عدم انحراف مشهود در پیک‌ها حاکی از عدم تشکیل محلول جامد در حین پاشش است. مهم‌ترین تفاوت الگوهای پراش پودرهای اولیه و آسیاب شده، پهنای بیشتر پودرهای آسیاب شده به دلیل ریزدانه شدن ذرات پودر بود. علاوه بر این، پیک‌ها در اثر آسیاکاری به میزان اندکی به سمت زوایای بزرگ‌تر تغییر موقعیت دادند که همه این موارد نشان‌دهنده افزایش تنش‌های پسماند فشاری و کرنش‌های الاستیک در پودرها و کاهش اندازه دانه بر اثر آسیاکاری است [۲۱].

۳-۲- ریزساختار پوشش‌ها

پس از آسیاکاری، از طریق دستگاه PSA توزیع اندازه ذرات اکسید کروم و YSZ آسیاب شده به ترتیب در محدوده ۸۰-۶۰ و ۱۲۰-۹۰ نانومتر به دست آمد که محدوده اندازه نانو و فوق‌ریز است. با توجه به اینکه مشکل اصلی در پاشش ذرات در اندازه نانو، رسوب‌دهی این ذرات از طریق فرایند پاشش پلاسمایی به دلیل جرم کم ذرات و جریان پذیری کم آن‌ها است، لذا آگلومره شدن این ذرات جهت تولید ذراتی با قطر ۱۰ تا ۱۰۰ میکرون جهت استفاده در فرایند پاشش پلاسمایی اجتناب‌ناپذیر است [۲۲-۲۴].

مقادیر میانگین درصد تخلخل‌ها در پوشش‌های C و CZ از روش آنالیز رنگی از تصاویر میکروسکوپ نوری (شکل ۳)

مماس‌های آندی و کاتدی رسم شده و داده‌های لازم بر اساس برون‌یابی تافل استخراج گردید و پتانسیل خوردگی (E_{corr}) و جریان خوردگی (I_{corr}) از آن به دست آمد. همچنین با استفاده از داده‌های چگالی، وزن اکی والان و سطح در تماس با محلول، mpy محاسبه شد. آزمون EIS در محدوده ولتاژ ۱۰- تا ۱۰+ میلی ولت و محدوده فرکانس ۱۰ kHz تا ۱۰ mHz انجام شد. طیف‌های حاصل توسط نرم‌افزار Zview/Zplot آنالیز شدند. در آزمون غوطه‌وری آزمون‌های الکتروشیمیایی به دلیل زمان کم، ناحیه خوردگی به میزان چشمگیر تشکیل نمی‌شود، لذا آزمون غوطه‌وری به مدت ۲۴۰ ساعت جهت تغییر وزن پوشش‌ها و مشاهده محصولات خوردگی انجام شد.

۲-۴- مشخصه‌یابی ریزساختار و خواص

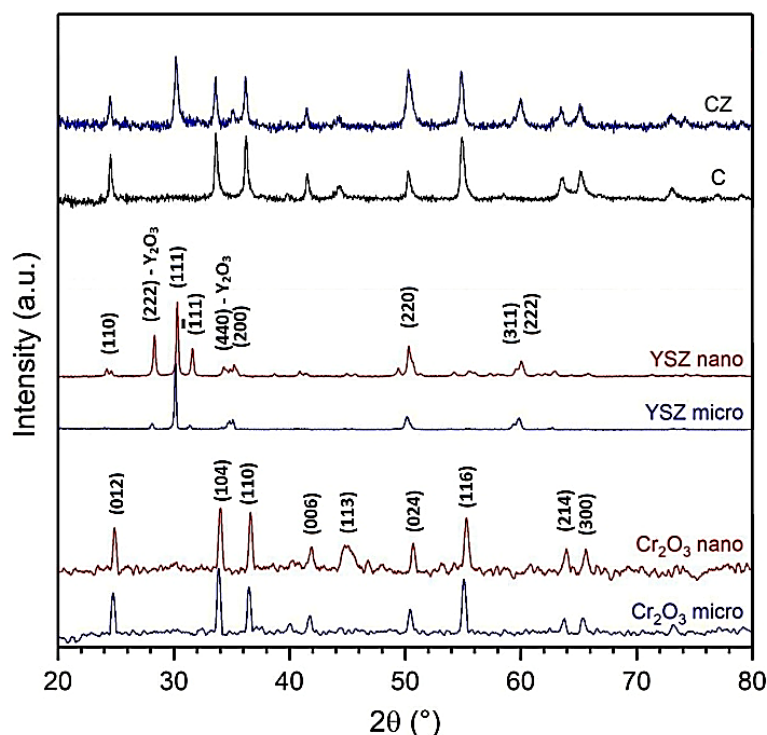
به منظور شناسایی ساختار و فازهای ذرات پودر و پوشش‌های تولیدی، از روش پراش پرتوایکس (XRD) استفاده گردید. آزمون‌ها با دستگاه پراش پرتوایکس ساخت شرکت آمریکایی Philips مدل X-PERT-MPD تحت ولتاژ ۴۰ کیلوولت و جریان ۳۰ آمپر صورت گرفت. در تمام آزمایش‌ها از اشعه ایکس با طول‌موج ۱/۵۴ آنگستروم استفاده شد. اندازه گام ۰/۰۵ درجه و محدوده روبش از ۲۰ تا ۱۰۰ درجه انتخاب گردید. برای محاسبه درصد تخلخل‌ها در پوشش‌های C و CZ از روش آنالیز تصاویر میکروسکوپ نوری از سطح مقطع پوشش‌ها و با بزرگنمایی ۱۰۰ برابر استفاده شد. این روش بر مبنای تفاوت بین رنگ‌های مختلف فازها و محاسبه درصد هریک از رنگ‌ها است. این آنالیز با استفاده از نرم‌افزار MIP و با به کارگیری روش محاسبه Cloud انجام شد. میکروسکوپ الکترونی گسیل مغناطیسی (FESEM) برای مطالعه ریزساختار و مورفولوژی ذرات پودر و سطح بالایی و مقطع برش عرضی پوشش‌ها به کار گرفته شد. علاوه بر این، میکرو آنالیز عنصری ذرات پودر و پوشش نیز به کمک روش آنالیز توزیع انرژی پرتوایکس (EDX) تعیین گردید.

^۲Field emission scanning electron microscope

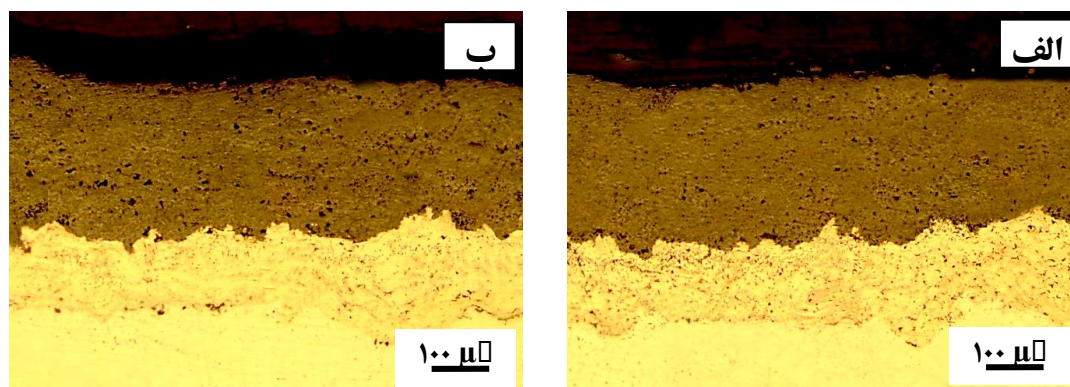
^۱X-Ray diffraction

انجام شد. از آنجا که رزین بی‌رنگ است، به دست آوردن درصد تخلخل‌ها پس از نشت‌بندی با استفاده از آنالیز تصویر دشوار است؛ بنابراین عمق نفوذ رزین اپوکسی با روبش میکرو سختی در سطح مقطع پوشش‌های C و CZ به ترتیب ۴۰ و ۵۵ میکرون به دست آمد که به میزان تخلخل‌های باز و متصل آن‌ها مربوط است.

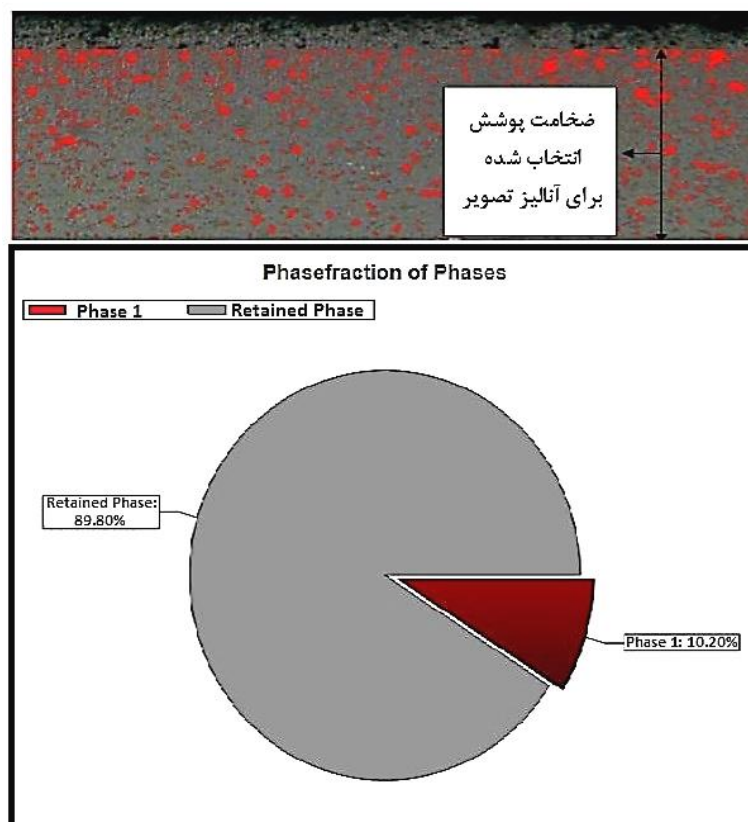
به ترتیب ۸/۷ و ۱۰/۲ درصد محاسبه شد. نحوه محاسبه تخلخل پوشش CZ با استفاده از برنامه MIP Cloud و از طریق آنالیز تصویر نیز در شکل ۴ نمایش داده شده است. با توجه به حضور زیاد تخلخل‌ها در پوشش‌ها، نشت‌بندی پوشش‌ها با هدف بستن تخلخل‌ها و جلوگیری از نفوذ محلول خورنده به پوشش فلزی و زیرلایه با استفاده از رزین اپوکسی



شکل ۲- الگوهای پراش اشعه ایکس پودرهای اولیه/آسیاب شده YSZ و Cr_2O_3 و پوشش‌های C و CZ.



شکل ۳- تصاویر میکروسکوپ نوری از سطح مقطع پوشش‌های (الف) C و (ب) CZ.



شکل ۴- نمایش نحوه تخلخل‌سنجی با استفاده از نرم افزار آنالیز تصویر MIP Cloud در پوشش CZ: ضخامت انتخاب شده جهت تخلخل‌سنجی (تصویر بالا) و محاسبه درصد رنگ‌های متمایز (تصویر پایین).

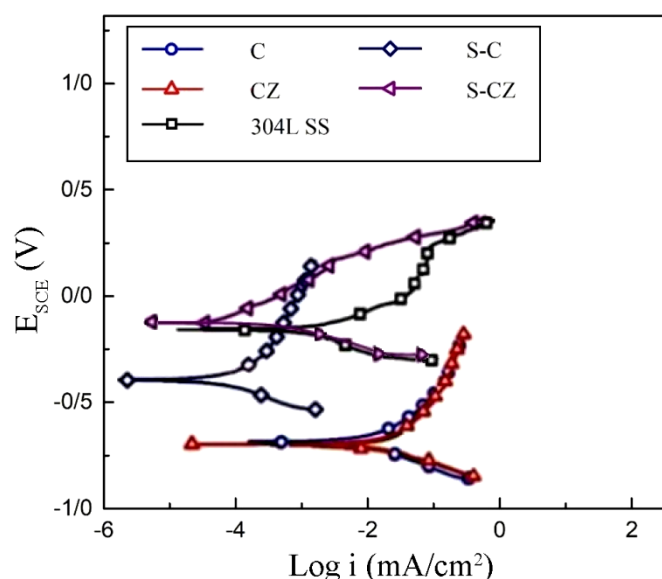
خوردگی نمونه‌ها، با استفاده از منحنی‌های پلاریزاسیون، پارامترهای الکتروشیمیایی نظیر پتانسیل خوردگی (E_{corr})، چگالی جریان خوردگی (i_{corr})، شیب تافل آنودی (β_a) و شیب تافل کاتدی (β_c) از طریق روش برون‌یابی تافل محاسبه و در جدول ۲ آورده شده‌اند. همچنین با استفاده از رابطه (۱) مقاومت پلاریزاسیون (R_p) محاسبه شد [۲۵]:

$$R_p = \frac{\beta_a \beta_c}{2.3 i_{corr} (\beta_a + \beta_c)} \quad \text{رابطه (۱)}$$

۳-۳- بررسی رفتار خوردگی

۳-۳-۱- آزمون پلاریزاسیون

شکل ۵ منحنی پلاریزاسیون فولاد زنگ‌نزن ۳۰۴ را در مقایسه با نمونه‌های پوشش‌داده شده بدون/با نشت‌بندی رزین اپوکسی را نشان می‌دهد. مشاهده می‌شود برخلاف انتظار پوشش‌دهی فولاد ۳۰۴ سبب جابجایی منحنی‌های پلاریزاسیون به سمت راست و پایین شد که این تغییرات به ترتیب دلالت بر کاهش مقاومت خوردگی و افزایش فعالیت الکتروشیمیایی نمونه‌ها دارد؛ اما در مورد پوشش‌های نشت‌بندشده، افزایش مقاومت به خوردگی و کاهش فعالیت الکتروشیمیایی مشاهده شد. به‌منظور بررسی دقیق‌تر رفتار



شکل ۵- منحنی‌های پلاریزاسیون فولاد ۳۰۴L بدون پوشش، پوشش داده‌شده و پرشده با رزین در محیط ۳/۵٪ NaCl

جدول ۲- پارامترهای الکتروشیمیایی به دست آمده از منحنی‌های پلاریزاسیون فولاد ۳۰۴L بدون پوشش، پوشش‌دار و با رزین در محیط ۳/۵٪ NaCl

Sample	$(V_{SCE}) E_{corr}$	$(\mu A.cm^{-2}) i_{corr}$	$(mV/dec) \beta_a$	$(mV/dec) \beta_c$	$(k\Omega.cm^2) R_p$
۳۰۴L SS	-۰/۱۸۹	۰/۶۲۰	۵۷	-۵۱/۳	۱۸/۹۳
C	-۰/۷۰۷	۴/۳۴۷	۹۲/۳	-۷۰/۴	۴
S- C	-۰/۴۱۹	۰/۰۳۴	۹۲/۰	-۶۹/۳	۵۰۴
CZ	-۰/۷۱۷	۷/۴۶۶	۹۶/۰	-۶۱/۸	۲/۱۶
S- CZ	-۰/۳۲۴	۰/۰۸۱	۹۰/۴	۶۸/۶	۲۰۹/۰۹

می‌کند. زیرلایه در پوشش‌های کاتدی به شدت نسبت به وجود حفرات راه‌باز و آسیب دیدگی موضعی پوشش آسیب پذیر است، زیرا در این حفرات سطح کمی از زیرلایه (آند) باید الکترون مورد نیاز برای واکنش کاتدی بر روی سطح وسیع پوشش مجاور (کاتد) را تأمین کند که این امر خوردگی گالوانیکی شدید زیرلایه را به همراه دارد.

جدول ۲ نشان می‌دهد که چگالی جریان خوردگی پوشش‌های C و CZ بیش از ۷ برابر زیرلایه است. این افزایش در چگالی جریان خوردگی بیان‌گر این نکته است که پوشش مذکور نمی‌تواند نقش حفاظتی از خود نشان دهد. همان‌طور که پیش‌تر بیان شد تخلخل در پوشش‌های کاتدی سبب تشدید نرخ خوردگی زیرلایه می‌شود. مشاهده می‌شود که افزودن ۲۰ درصد حجمی YSZ به اکسید کروم سبب می‌شود

با توجه به ماهیت سرامیکی پوشش‌های بالایی تشکیل شده از ذرات اکسید کروم و YSZ، این پوشش‌ها پایداری شیمیایی و مقاومت به خوردگی عالی در اکثر محیط‌های خورنده به خصوص ۳،۵٪ NaCl از خود نشان می‌دهند [۲۶]. با توجه به میزان تخلخل بالای پوشش فوقانی، می‌توان گفت این لایه در برابر محلول خورنده شفاف است و تنها به صورت کاتدی از زیرلایه محافظت می‌کند؛ لذا محلول خورنده به راحتی از آن عبور کرده و به پوشش میانی می‌رسد. پوشش میانی فلزی نسبت به زیرلایه فولادی نجیب است؛ بنابراین از لحاظ ترمودینامیکی استعداد به خوردگی کمتری نسبت به زیرلایه دارند. در این شرایط در زوج گالوانیک پوشش میانی فلزی- زیرلایه (Ni-Al/304L) که در محل حفرات راه‌باز و یا در صورت آسیب دیدن و جدا شدن موضعی پوشش تشکیل می‌شود، پوشش فلزی نقش کاتد و زیرلایه نقش آند را بازی

پوشش، از مدار معادلی که در شکل ۶ ارائه شده است، جهت شبیه‌سازی فصل مشترک محلول/نمونه و آنالیز منحنی‌های EIS استفاده شد. در این مدار R_s مقاومت محلول است و ثابت زمانی $\tau_1 = C_p R_p$ همبسته با منطقه فرکانس بالا در طیف امپدانس فولاد زنگ‌زن 304L ، به مقاومت محلول در حفرات لایه روئین و ظرفیت خازنی منطقه بدون عیب لایه روئین نسبت داده می‌شود. همچنین، C_{dl} به ظرفیت خازنی لایه دوگانه الکتریکی (EDL) نسبت داده می‌شود. در این قبیل مطالعات به علت وجود انحراف از رفتار خازنی ایده‌آل در سیستم، از یک عنصر فازی ثابت (CPE) به جای خازن ایده‌آل استفاده می‌شود. امپدانس CPE توسط رابطه رابطه (۰) بیان می‌شود [۲۷-۲۹]:

$$Z_{CPE} = \frac{1}{Y_0(j\omega)^n} \quad \text{رابطه (۰)}$$

در این رابطه Y_0 و n اعداد ثابت هستند، $j = \sqrt{-1}$ و ω فرکانس زاویه‌ای است. رابطه رابطه (۰) برای $n = 1$ بیان گر رفتار خازنی خالص ($Y_0 = C$)، برای $n = 0.5$ بیان گر یک امپدانس نفوذ واربرگ^۱، برای $n = 0$ بیان گر مقاومت خالص و برای $n = -1$ بیان گر القاگر است.

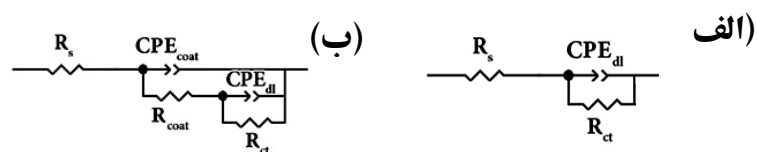
شکل‌های ۷ و ۸ نمودارهای نایکویست^۲ و نمودار بُد^۳ حاصل از آزمون EIS را به ترتیب برای پوشش‌های بدون رزین و با رزین نشان می‌دهند. نتایج حاصل از برازش در جدول ۳ آورده شده است. R_s مقاومت جبران نشده محلول، R_{corr} یا R_{ct} مقاومت انتقال بار یا مقاومت خوردگی در فصل مشترک فلز و لایه دوگانه الکتریکی، R_{coat} مقاومت پوشش، C_{EDL} یا C_{dl} خازن لایه دوگانه الکتریکی و C_{coat} خازن لایه پوشش هستند.

تا نرخ خوردگی نسبت به پوشش اکسید کروم خالص افزایش یابد. با توجه به اعداد به‌دست آمده از چگالی جریان خوردگی (i_{corr})، مقاومت پلاریزاسیون (R_p) نمونه‌های مختلف به‌صورت روبرو است: 304L همان‌طور که در جدول ۲ مشاهده می‌شود پوشش‌های پر شده با رزین، رفتار خوردگی به‌مراتب بهتری از پوشش‌های بدون رزین نشان داده‌اند و استفاده از رزین سبب کاهش چگالی جریان خوردگی پوشش‌های C و CZ به ترتیب به مقادیر 0.034 و 0.081 میکروآمپر بر سانتی‌متر مربع شده است. مقایسه این مقادیر با چگالی جریان خوردگی فولاد 304L (0.620 ، $\mu\text{A.cm}^{-2}$) نشان می‌دهد که پوشش‌های نشت‌بندشده، چگالی جریان خوردگی بسیار کمتری از زیرلایه بدون پوشش دارند و بنابراین می‌توان بیان داشت که این پوشش‌ها رفتار حفاظتی از خود نشان داده و مقاومت به خوردگی زیرلایه را افزایش داده‌اند. اعداد به‌دست آمده از مقاومت پلاریزاسیون نیز این ادعا را تأیید می‌کند. این تغییر رفتار در پوشش‌های پر شده با رزین را می‌توان به کاهش چشم‌گیر درصد تخلخل‌های موجود در پوشش و بسته شدن راه‌های نفوذ الکترولیت نسبت داد.

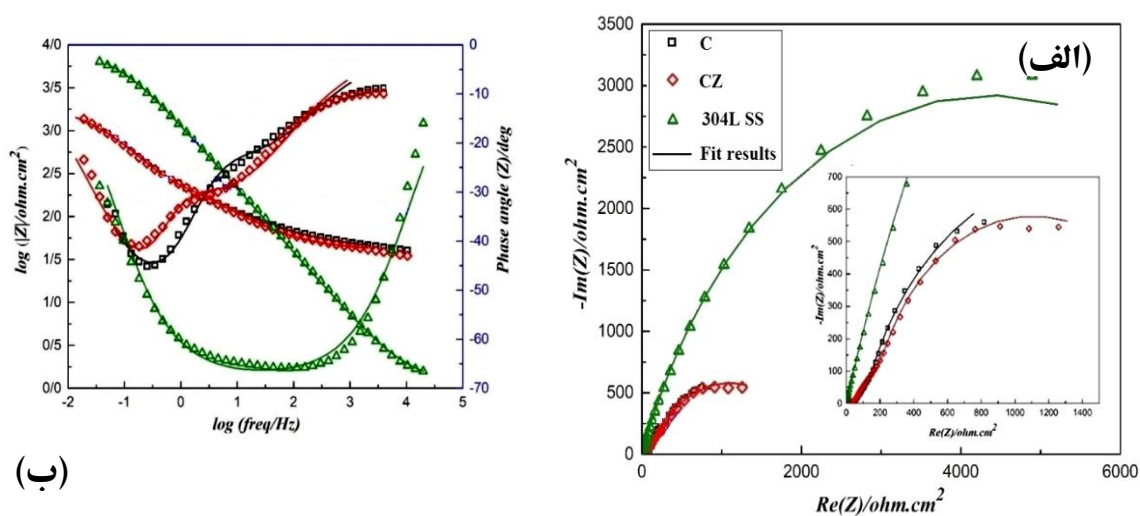
۳-۲-۳ آزمون EIS

در خوردگی فولاد زنگ‌زن 304L با پوشش‌های اکسیدی، نفوذ محلول خورنده از طریق تخلخل‌های موجود در پوشش سبب خوردگی پوشش میانی یا زیرلایه می‌شود. برای تأیید صحت این مکانیسم و همچنین درک بیشتر از رفتار خوردگی در سیستم مورد مطالعه، می‌توان از آزمون EIS کمک گرفت. به‌منظور بررسی دقیق‌تر رفتار الکتروشیمیایی زیرلایه و

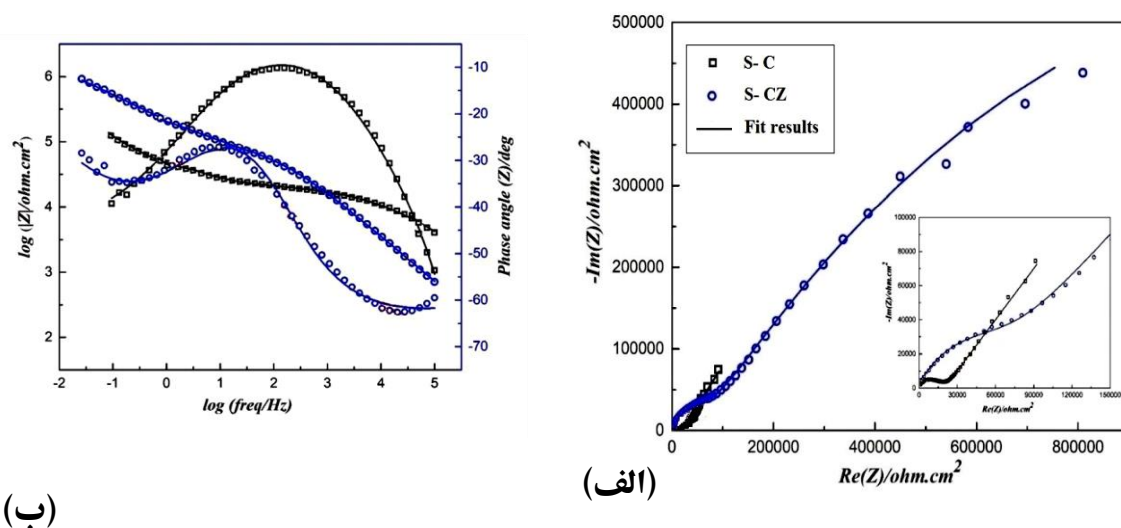
^۱Bode^۲Warburg^۳Nyquist



شکل ۶- مدار معادل مورد استفاده برای آنالیز داده‌های EIS مربوط به فولاد زنگ‌زن ۳۰۴L (الف) بدون پوشش و (ب) پوشش داده‌شده.



شکل ۷- (الف) رسم نایکوئیست و (ب) رسم بُد برای فولاد ۳۰۴L و پوشش‌های C و CZ در محیط ۳/۵٪ NaCl.



شکل ۸- (الف) رسم نایکوئیست و (ب) رسم بُد برای پوشش‌های نشت‌بند شده S-C و S-CZ در محیط ۳/۵٪ NaCl.

جدول ۳- پارامترهای الکتروشیمیایی به دست آمده از آزمون EIS برای فولاد ۳۰۴L و پوشش‌های C و CZ بدون/با نشت‌بند در محیط ۳٪ NaCl.

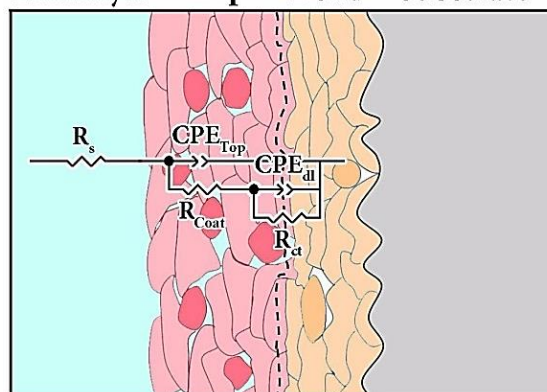
sample	R_s (ohm.cm ²)	CPE_{coat} ($\mu F.s^n.cm^{-2}$)	n_{coat}	R_{coat} (ohm.cm ²)	CPE_{dl} ($\mu F.cm^{-2}$)	n_{dl}	R_{ct} (ohm.cm ²)
۳۰۴L SS	۳۹/۵۰	-	-	-	۰/۰۰۰۲۰	۰/۷۵	۸۷۴۲
C	۴۲/۷۱	۰/۰۰۰۹۳	۰/۵۳	۱۹۱	۰/۰۰۰۶۰	۰/۸۶	۲۴۶۸
S- C	۷۴/۲۲	۱/۵۴E-۷	۰/۵۰	۲۳۱۸۹	۱/۲۴E-۵	۰/۵۰	۳/۶۱E۷
CZ	۷۱/۹۰	۰/۰۰۱۱۲	۰/۴۶	۳۷۹	۰/۰۰۰۶۶	۰/۸۹	۱۸۰۲
S- CZ	۵۶/۳۰	۱/۲۲E-۷	۰/۶۹	۷۷۹۱۶	۲/۲۳E-۶	۰/۵۰	۲/۶۴E۶

نمودار نایکوئیست این نمونه‌ها از دو نیم‌دایره ناقص تشکیل شده است بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که مدار معادل پیشنهادی می‌بایست دارای دو ثابت زمانی باشد. در ارتباط با فولاد زنگ نزن بدون پوشش تنها یک نیم دایره خازنی مشاهده شد که نشان‌دهنده تشکیل یک لایه پسیو با خواص حفاظتی بالاست. همچنین با آزمون و خطا در هنگام انتخاب مدار معادل برای این منحنی، مشخص شد که مدار معادل با دو ثابت زمانی و به صورت موازی، حداکثر انطباق را بین منحنی حاصل از آزمایش و منحنی منطبق شده برقرار می‌کند. شکل ۹ مدار معادل الکتریکی و شمای کلی قرارگیری اجزای آن روی نمونه با پوشش سرامیکی را در آزمون امپدانس الکتروشیمیایی نشان می‌دهد.

در نمونه‌های مورد آزمایش که شامل یک پوشش میانی فلزی و یک پوشش سرامیکی متخلخل روی پوشش میانی می‌باشند، حین انجام آزمون امپدانس، پس از مدت کوتاهی آب و یون‌های موجود در الکترولیت به داخل پوشش سرامیکی نفوذ کرده و خواص دی‌الکتریکی پوشش را تغییر می‌دهند. نفوذ آب و یون‌ها به داخل پوشش تحت تأثیر مورفولوژی پوشش محدود می‌شود؛ بنابراین یک مقاومت پوشش به وجود می‌آید. البته از آنجایی که پوشش سرامیکی متخلخل غیر هادی است و مقاومت به خوردگی بالایی دارد، عدد به دست آمده می‌تواند به مقاومت حفرات درون پوشش (تخلخل‌ها) و یا مقاومت پوشش میانی و یا مجموع هر دو این‌ها مربوط باشد. مقدار مقاومت پوشش در این مورد ثابت نیست و با گذشت زمان و نفوذ بیشتر الکترولیت به داخل پوشش از طریق حفرات، این مقاومت کاهش می‌یابد. لازم به ذکر است که خازن پوشش (C_{coat}) به دلیل اختلاف غلظت یون‌های مثبت و منفی در دو طرف آن و خواص دی‌الکتریک خود پوشش تشکیل می‌شود. در این سیستم حفرات و تخلخل‌های موجود در پوشش می‌توانند مسیری برای نفوذ الکترولیت از توده محلول به سطح الکترود (لایه میانی) ایجاد کنند که نتیجه آن ایجاد یک فصل مشترک جدید (لایه دوگانه الکتریکی) بین پوشش و فلز زیرین (لایه میانی) است که از آن طریق این لایه خورده می‌شود.

همان‌طور که در جدول ۳ ملاحظه می‌شود در ستون اول داده‌های مقاومت الکترولیت (R_s) آورده شده است. پارامتر R_Ω یا R_s نشان‌دهنده مقاومت جبران نشده بین الکترود کار و الکترود مرجع است و وابسته به فاصله میان این دو الکترود، نوع الکترولیت و دمای آن است؛ بنابراین با توجه به اینکه برای همه نمونه‌ها از سل سه الکترودی با الکترولیت یکسان در انجام آزمون امپدانس استفاده شده و فاصله بین الکترود کار و الکترود مرجع همواره ثابت بوده است، در نتیجه مقدار R_s برای تمام نمونه‌ها تقریباً ثابت مشاهده می‌شود.

Electrolyte Top Bond Substrate



شکل ۹- نمای کلی قرارگیری اجزای مدار معادل الکتریکی در نمونه با پوشش سرامیکی، لایه میانی Ni-Al و زیرلایه ۳۰۴L.

خوردگی فولاد زنگ‌نزن پایین‌تر است. همچنین می‌توان گفت هر چه میزان مقاومت نشان‌داده‌شده برای این لایه میانی بالاتر باشد، پوشش سرامیکی از تراکم بیشتری برخوردار است و نفوذ الکترولیت به سطح لایه میانی محدودتر می‌شود؛ در نتیجه مساحت سطح لایه دوگانه تشکیل‌شده روی لایه میانی کمتر شده و بنابراین انتقال بار با مقاومت بیشتری همراه است. با توجه به نتایج جدول ۳ و توضیحات بیان‌شده، ملاحظه می‌شود که مقاومت به خوردگی نمونه با پوشش C نسبت به پوشش CZ از مقاومت به خوردگی بالاتری (2468 ohm.cm^2) برخوردار است که می‌توان گفت با توجه به یکسان بودن ترکیب لایه میانی و عدم خوردگی پوشش سرامیکی هر دو نمونه، نتایج به‌دست‌آمده به‌طور قطع به این موضوع اشاره می‌کنند که تفاوت در میزان مقاومت به خوردگی این نمونه‌ها مربوط به تخلخل موجود درون پوشش است. این نتایج نشان می‌دهند که افزودن YSZ به پوشش C منجر به افزایش تخلخل آن شده و در نتیجه نفوذ الکترولیت به پوشش میانی تسهیل گشته است. از طرفی همان‌طور که در جدول ۳ آورده شده است، مقاومت ثابت زمانی دوم مدار معادل منحنی امپدانس که مربوط به مقاومت حفرات درون پوشش سرامیکی است، از پوشش C به پوشش CZ افزایش یافته است. این افزایش میزان مقاومت حفرات حاکی از افزایش میزان تخلخل در نمونه CZ است، زیرا با افزایش حفرات، مسیرهای نفوذ الکترولیت به لایه میانی کاهش یافته

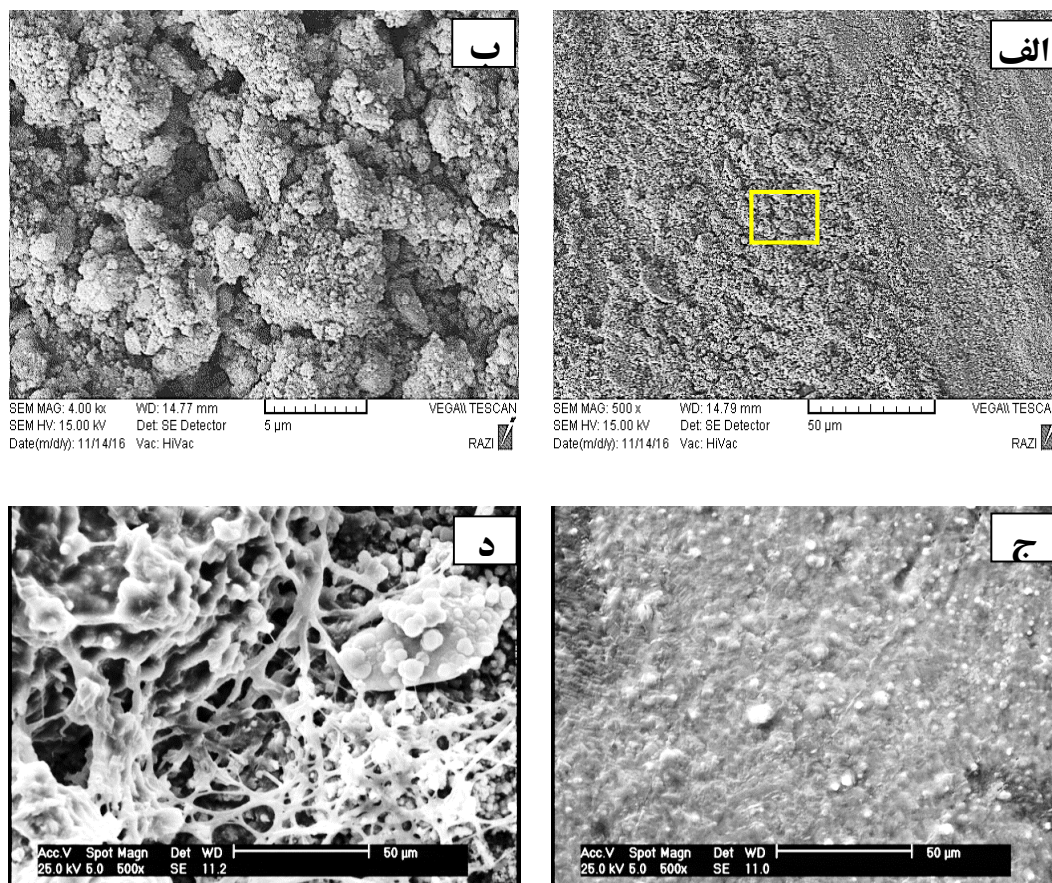
نمونه فولاد زنگ‌نزن در آزمون امپدانس تنها از یک ثابت زمانی تشکیل شده است که آن‌هم مربوط به لایه دوگانه الکتریکی روی سطح آن است. میزان مقاومت انتقال بار (مقاومت به خوردگی) این نمونه در مقایسه با نمونه‌های پوشش‌دار (نشت‌بند نشده) به تشکیل لایه پسیو (محافظ) روی سطح فولاد مربوط است. این لایه از مقاومت به خوردگی نسبتاً بالایی برخوردار بوده و به راحتی به الکترولیت اجازه نفوذ به زیرلایه فولادی را نمی‌دهد. پوشش‌های سرامیکی نظیر اکسید کروم (در حالت نشت‌بند نشده) نسبت به زیرلایه بدون پوشش مقاومت به خوردگی کمتری از خود نشان دادند به‌طوری‌که مقاومت به خوردگی فولاد زنگ‌نزن با اعمال پوشش روی سطح آن از حدود ۹۰۰۰ اهم بر سانتی‌متر مربع به کمتر از ۲۵۰۰ اهم بر سانتی‌متر مربع کاهش یافت. لازم به ذکر است میزان مقاومت نشان‌داده‌شده در جدول ۳ برای نمونه‌های پوشش‌دار، مربوط به خوردگی و یا انتقال بار پوشش لایه میانی Ni-Al است و به خوردگی پوشش سرامیکی ارتباطی ندارد چراکه پوشش سرامیکی از مقاومت به خوردگی بسیار بالایی برخوردار است و خورده نمی‌شود؛ در واقع وجود تخلخل‌های درون پوشش سرامیکی، منجر به نفوذ الکترولیت به لایه میانی در حین آزمون امپدانس گشته و با این لایه در تماس قرار می‌گیرد؛ همان‌طور که ملاحظه می‌شود میزان مقاومت به خوردگی لایه میانی Ni-Al حتی با وجود پوشش سرامیکی روی آن، از مقاومت به

و منجر به افزایش مقاومت پوشش می‌گردد.

میزان ظرفیت شبه خازنی لایه دوگانه برای نمونه فولادی در مقایسه با نمونه‌های پوشش‌دار کمتر بوده که نشان می‌دهد لایه پسیو موجود روی سطح فولاد به دلیل ماهیت اکسیدی و محافظ، به میزان کمتری در واکنش‌های لایه دوگانه الکتریکی شرکت می‌کند. همچنین میزان ظرفیت خازنی لایه دوگانه برای دو نمونه با پوشش C و CZ به ترتیب ۰/۰۰۰۶۰ و ۰/۰۰۰۶۶ است که بازهم دلیل دیگری بر این ادعاست که در نمونه C، به دلیل تخلخل کمتر مقدار الکترولیت کمتری به درون پوشش سرامیکی نفوذ کرده و در نتیجه مساحت سطح کمتری از لایه میانی در تماس با الکترولیت قرار می‌گیرد؛ بنابراین لایه دوگانه با مساحت کمتری روی این لایه تشکیل می‌شود و نتیجتاً میزان ظرفیت خازنی لایه دوگانه برای این نمونه کمتر از نمونه دیگر خواهد شد. خازن پوشش نیز همان‌طور که قبلاً گفته شد به دلیل اختلاف غلظت یون‌های مثبت و منفی در دو طرف پوشش و خواص دی‌الکتریک خود پوشش تشکیل می‌شود و در اینجا منظور از پوشش، پوشش سرامیکی است. همان‌طور که در جدول ۳ مشاهده می‌شود میزان ظرفیت شبه خازنی پوشش در نمونه CZ از نمونه با پوشش C بیشتر است. این اختلاف در میزان این پارامتر نشان می‌دهد که به دلیل وجود تخلخل بیشتر در نمونه CZ، اختلاف غلظت یون‌ها در دو طرف پوشش در مساحت وسیع‌تری از پوشش اتفاق می‌افتد و در نتیجه این

پوشش از ظرفیت شبه خازنی بالاتری برخوردار خواهد شد. قبلاً گفته شد که ضخامت لایه دوگانه الکتریکی عموماً خیلی کمتر از ضخامت پوشش بوده و بنابراین ظرفیت خازن لایه دوگانه بیشتر از خازن پوشش است؛ اما اعداد داخل جدول ۳ خلاف این مطلب را نشان می‌دهند. علت این موضوع این است که الکترولیت به دلیل وجود پوشش سرامیکی در هر دو نمونه، با سطح خیلی کمی از پوشش میانی در تماس است و تنها از طریق تخلخل و منافذی که در پوشش سرامیکی وجود دارد به پوشش میانی می‌رسد و در نتیجه لایه دوگانه الکتریکی فقط در همان نواحی تشکیل می‌شود.

همان‌گونه که انتظار می‌رفت، با استفاده از رزین پلیمری و پرشدن تخلخل‌ها رفتار خوردگی پوشش‌ها بهبود یافت. تصاویر سطح پوشش‌ها با و بدون نشت‌بندی پس از ۲۴۰ ساعت غوطه‌وری در محلول خورنده، در شکل ۱۰ آورده شده است. مشاهده می‌شود که محصولات خوردگی بسیاری کمتری روی سطح پوشش نشت‌بند شده وجود دارند و تنها تعدادی حباب روی سطح مشاهده می‌شوند. باید توجه داشت که تخلخل‌های بزرگ به دلیل اثر موینگی کاملاً پر نمی‌شوند و همچنین ممکن است برخی از تخلخل‌های کوچک به‌خوبی نشت‌بند نشوند. هوای موجود در تخلخل‌ها با اعمال فشار معکوس امکان پر شدن کامل تخلخل‌ها را کاهش می‌دهد؛ بنابراین برای بهبود پر شدن تخلخل طی نشت‌بندی بایستی نشت‌بندی تحت خلأ انجام شود.



شکل ۱۰- تصاویر سطح پوشش C (الف) در حالت as-sprayed، (ب) بزرگنمایی از منطقه مشخص شده در عکس الف، (ج) با نشت‌بندی و (د) پس از ۲۴۰ ساعت غوطه‌وری در محلول ۳/۵٪ NaCl.

با پوشش CZ روند کاهشی داشته است. این بدان معناست که با وجود عمل نشت بند کردن، به دلیل نرخ زیاد تخلخل در پوشش، ماده نشت‌بندکننده نتوانسته به‌طور کامل تمام تخلخل موجود در پوشش را پوشاند و در نتیجه نمونه با پوشش C در حالت نشت بند شده از مقاومت به خوردگی بسیار بالاتری برخوردار است. به‌طور کلی نتایج آزمون امپدانس نشان داد که پوشش‌های اولیه متشکل از تخلخل‌های زیادی بوده‌اند و نمی‌توانستند نقش حفاظتی ایجاد کنند. گرچه پوشش C به دلیل تخلخل کمتر از دو نمونه دیگر، از مقاومت بیشتری برخوردار بود اما نسبت به نمونه بدون پوشش، مقاومت به خوردگی کمتری داشت (البته بخش زیادی از این مقاومت پایین مربوط به پوشش میانی بود).

نتایج نشان داد که هر دو نمونه با پوشش سرامیکی در حالت نشت‌بند شده نسبت به حالت نشت‌بند نشده از مقاومت به خوردگی بسیار بالاتری برخوردار شده‌اند. این مهم نشان می‌دهد که با پرشدن تخلخل‌های پوشش سرامیکی با ماده نشت‌بند، دسترسی الکترولیت به پوشش میانی و زیرلایه فولادی از طریق این تخلخل‌ها تقریباً به صفر رسیده است؛ بنابراین می‌توان گفت خوردگی به میزان بسیار اندکی رخ می‌دهد که باز هم می‌توان آن را به دسترسی الکترولیت به لایه میانی یا زیرلایه فولادی از طریق تخلخل‌هایی که به‌طور کامل نشت بند نشده‌اند نسبت داد. همان‌طور که ملاحظه می‌شود اعداد مقاومت به خوردگی (مقاومت انتقال بار) برای دو نمونه نشت‌بند شده همانند نمونه‌های نشت‌بند نشده، از نمونه با پوشش C تا نمونه

نتیجه‌گیری

پوشش‌های Cr_2O_3 (C) و Cr_2O_3 -20YSZ (CZ) به روش پاشش پلاسمایی بر سطح زیرلایه فولادی ۳۰۴L اعمال شدند. رفتار خوردگی این پوشش‌ها با و بدون عملیات نشت‌بندی از طریق آزمایش‌های خوردگی الکتروشیمیایی پلاریزاسیون پتانسیودینامیک و طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی (EIS) بررسی گردید. خلاصه نتایج به شرح ذیل است:

- پوشش‌های پلاسمایی C و CZ در مقایسه با زیرلایه مقاومت به خوردگی کمتری از خود نشان دادند، زیرا پوشش‌های سرامیکی پاشش حرارتی شامل تخلخل‌های باز متصل به یکدیگر بوده و در برابر محلول خورنده تقریباً شفاف هستند و همچنین زیرلایه فولاد زنگ‌نزن مستعد خوردگی حفره‌ای است.
- با توجه به خنثی بودن پوشش‌های سرامیکی C و CZ به لحاظ الکتروشیمیایی و به واسطه عبور محلول خورنده از تخلخل‌های پوشش اصلی، خوردگی در پوشش میانی Ni-Al رخ داد.
- پوشش C در مقایسه با پوشش کامپوزیتی CZ در هر دو حالت نشت‌بندی شده و بدون نشت‌بندی، مقاومت به خوردگی بهتری را نشان داد که به ریزساختار متراکم‌تر پوشش Cr_2O_3 مربوط می‌شود.
- نشت‌بندی پوشش‌ها و در نتیجه محدود کردن دسترسی محلول خورنده به سطح فلز زیرلایه از طریق پر کردن تخلخل‌های پوشش بالایی توسط رزین اپوکسی انجام گردید که متعاقباً موجب افزایش مقاومت انتقال بار و مقاومت به خوردگی پوشش‌ها شد.

مراجع

- [1] The European stainless steel development association, Stainless steel: table of technical properties, materials and applications series, edition 2, vol. 5, 2007.
- [2] D. Peckner and I.M. Bernstein, Handbook of Stainless Steels, McGraw-Hill from the University of Michigan, 1977.
- [3] T.K.J. Kawakita, T. Fukushima, and S. Kuroda, Corrosion behavior of HVOF sprayed SUS316L stainless steel in seawater, Corros Sci. 44 (2002) 2561–2581.
- [4] M. Herrmann, et al., Comparative study of the corrosion resistance of thermally sprayed ceramic coatings and their bulk ceramic counterparts, Journal of the European Ceramic Society 34.2 (2014) 493-504.
- [5] J. Mehta, V.K. Mittal, and P. Gupta, Role of Thermal Spray Coatings on Wear, Erosion and Corrosion Behavior: A Review, Applied Science and Engineering, 20 (2017) 445-452.
- [6] P.L. Fauchais, J.V.R. Heberlein, and M.I. Boulos, Thermal Spray Fundamentals, Springer, 2014.
- [7] M. Akhtari-Zavareh, A.A.D. MohammedSarhan, and B.B. AbdRazak, Plasma thermal spray of ceramic oxide coating on carbon steel with enhanced wear and corrosion resistance for oil and gas applications, Ceramics International 40 (2014) 14267-14277.

- [8] A.H. Pakseresht (Ed.), Production, properties, and applications of high temperature coatings, IGI Global, Hershey PA, 2018.
- [9] P. Zamani and 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 & Coatings Technology 316 (2017) 138–145
- [10] L. Zhe, et al., Corrosion behavior of plasma sprayed ceramic and metallic coatings on carbon steel in simulated seawater, Materials & Design 52 (2013) 630-637.
- [11] K. Yang, Microstructure and mechanical properties of Al_2O_3 - Cr_2O_3 composite coatings produced by atmospheric plasma spraying, Surf. Coat. Technol. 206 (2011) 1362–1371.
- [12] S. Du, B. Wang, J. Yan, and H. Cui, Preparation and characterization of nano TiO_2 /micron Cr_2O_3 composite particles, Alloy. Compd. 509 (2011) 5017–5019.
- [13] A. Vardelle, the 2016 Plasma Roadmap: Low temperature plasma science and technology, Therm. Spray Technol. 25 (2016) 1376-1440.
- [14] A.K.S. and H.R. D. Ghosh, Nano Structured Plasma Spray Coating for Wear and High Temperature Corrosion Resistance Applications, Inst. Eng. 95 (2014) 57–64.
- [15] P.Ch. Vikas and S.B. Singh, Performance of Plasma Sprayed Nanostructured and Conventional Coatings, F Aust. Ceram. Soc. 44 (2008) 56–62.
- [16] I. Adamovich, the 2017 Plasma Roadmap: Low temperature plasma science and technology, Phys. D Appl. Phys. 50 (2017) 1–46.
- [17] M. Gell, E.H. Jordan and Y.H. Sohn, Development and implementation of plasma sprayed nanostructured ceramic coatings, Surf. Coatings Technol. 146 (2001) 48–54.
- [18] S. Liscano, L. Gil, and M.H. Staia, Effect of sealing treatment on the corrosion resistance of thermal-sprayed ceramic coatings, Surface and Coatings Technology 188 (2004) 135-139.
- [19] Liu, Zhe, et al. The effect of modified epoxy sealing on the electrochemical corrosion behaviour of reactive plasma-sprayed TiN coatings, Corrosion Science 75 (2013): 220-227.
- [20] P. Ctibor, K. Neufuss, F. Zahalka, and B. Kolman, Plasma sprayed ceramic coatings without and with epoxy resin sealing treatment and their wear resistance, Wear, vol. 262, pp. 1274-1280, 2007.
- [21] E.I.C. Suryanarayana and T. Klassen, Synthesis of nanocomposites and amorphous alloys by mechanical alloying, Mater. Sci. 46 (2011) 6301–6315.

- [22] A. Cellard, V. Garnier, and G. Fantozzi, Wear Resistance of Chromium Oxide Nanostructured Coatings, *Ceram. Int.* 35 (2009) 913–916.
- [23] V. Chawla, B.S. Sidhu, and D. Puri, performance of plasma sprayed Nanostructured and Conventional Coatings, *F Aust. Ceram. Soc.* 44 (2008) 56–62.
- [24] R.S. Lima. and B.R. Marple, Thermal Spray Coatings Engineered from Nanostructured Ceramic Agglomerated Powders for Structural, Thermal Barrier and Biomedical Applications: A Review, *Therm. Spray Technol.* 16 (2007) 40–63.
- [25] S.P. Mani, A. Srinivasan, and N. Rajendran, Effect of nitrides on the corrosion behaviour of 316L SS bipolar plates for Proton Exchange Membrane Fuel Cell (PEMFC), *Int. J. Hydrogen Energy*, 40 (2015) 3359–3369.
- [26] N.R.S. Pugal Mani and A. Srinivasan, Effect of nitrides on the corrosion behaviour of 316L SS bipolar plates for Proton Exchange Membrane Fuel Cell (PEMFC), *Int. J. Hydrog. Energy*. 40 (2015) 3359–3369.
- [27] I. Hulka, D. Utu, and V.A. Serban, Corrosion Behavior of WC-FeCrAl Coatings Deposited by HVOF and HVOF Thermal Spraying Methods, *Chemical Bulletin of Politehnica*, 61 (2016) 1-8.
- [28] M. Sowa and W. Simka, Electrochemical Impedance and Polarization Corrosion Studies of Tantalum Surface Modified by DC Plasma Electrolytic Oxidation, *Materials (Basel)*. 11 (2018) 545-549.
- [29] A.C. Murariu, N. Plesu, and I.A. Perianu, Investigations on Corrosion Behaviour of WC–CrC–Ni Coatings Deposited by HVOF Thermal Spraying Process, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 12 (2017) 1535–1549.