

بررسی ساختار و خواص خوردگی پوشش NiCrBSi به همراه ذرات تنگستن کارباید به وسیله پاشش شعله‌ای روی چدن داکتیل

امیر رسولی^۱، غلامرضا خلیج^{۲*}

^۱ کارشناسی ارشد، گروه مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد ساوه، ساوه، ایران

^۲ دانشیار، گروه مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد ساوه، ساوه، ایران

*نویسنده مسئول: gh.khalaj@iau.saveh.ac.ir

تاریخ دریافت: ۱۳۹۸/۰۷/۰۷ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۹/۰۴/۱۷

چکیده

در این تحقیق خوردگی الکتروشیمیایی پوشش کامپوزیتی (نیکل - کروم - بور - سیلیسیم) با و بدون ذرات تنگستن کارباید به وسیله پاشش شعله‌ای بر روی چدن داکتیل مورد بررسی قرار گرفت. پس از آماده‌سازی و پیش‌گرم کردن زیرلایه، پوشش NiCrBSi و NiCrBSi-WC (با پودر پیش اختلاط ۵۰ درصد حجمی) با استفاده از دستگاه پاشش شعله‌ای اعمال شد. پس از پوشش، عملیات ذوب مجدد با استفاده از شعله اکسی استیلن انجام شد. بررسی ریزساختار توسط میکروسکوپ نوری و میکروسکوپ الکترونی روبشی مجهز به طیف سنجی انرژی اشعه ایکس، تعیین فازهای پوشش با پراش پرتو ایکس و رفتار خوردگی با آزمون‌های پلاریزاسیون پتانسیودینامیک و طیف نگاری امپدانس الکتروشیمیایی در محلول آب نمک ۳٪ و محلول اسید سولفوریک ۲ درصد وزنی در دمای محیط انجام شد. پوشش NiCrBSi-WC دارای سطحی صاف و تخلخل کمتر از پوشش NiCrBSi است. فصل مشترک پوشش NiCrBSi-WC با زیرلایه دارای پیوستگی بهتری است و تنگستن کارباید بیشتری در فصل مشترک با زیرلایه تجمع کرده است. پوشش NiCrBSi-WC مقاومت به خوردگی بهتری نسبت به پوشش NiCrBSi دارد. اختلاف شدت جریان خوردگی دو پوشش در محیط NaCl، بسیار بیشتر از محیط H₂SO₄ است. در محلول ۳ درصد نمک یک فیلم جذب شده اکسیژن روی سطح تشکیل می‌شود و سطح پوشش‌ها در حالت خود پسیو (self-passive) قرار دارد. تفاوت رفتار خوردگی الکتروشیمیایی پوشش حاوی تنگستن کارباید با اکسیداسیون این جزء مرتبط است. وجود نقایص و تخلخل در پوشش‌ها باعث می‌شود تا الکترولیت به سطح زیرلایه برسد. از آنجایی که هیچ لایه محافظی در الکترولیت H₂SO₄ روی سطح پوشش تشکیل نمی‌شود، تفاوت بین خوردگی دو پوشش در محیط اسیدی معنی‌دار نیست.

کلیدواژه: خوردگی الکتروشیمیایی؛ پوشش کامپوزیتی؛ پوشش پایه نیکل؛ پاشش شعله‌ای؛ کاربید تنگستن

Investigation of Structure and Corrosion Properties of NiCrBSi Coating with Tungsten Carbide Particles by Flame Spraying on Ductile Cast Iron

A. Rasouli¹, G. Khalaj^{2*}

¹ M.Sc, Saveh Branch, Islamic Azad University, Saveh, Iran

² Associate Professor, Saveh Branch, Islamic Azad University, Saveh, Iran

* Corresponding Author: gh.khalaj@iau.saveh.ac.ir

Submission: 2019, 09, 29 Acceptance: 2020, 07, 07

Abstract

In this study, electrochemical corrosion of composite coating (nickel-chromium-boron-silicon) with and without tungsten carbide particles was investigated by flame spraying on ductile iron. After preparation and preheating substrate, NiCrBSi and NiCrBSi-WC coatings (with 50 % volumetric pre-mixing powder) were applied using a flame sprayer. After coating, re-melting was performed using oxy-acetylene flame. Investigation of microstructure by optical microscopy and scanning electron microscopy equipped with X-ray energy spectroscopy, determination of coating phases by X-ray diffraction and corrosion behavior with potentiodynamic polarization and electrochemical impedance spectroscopy in 3 % wt. saline solution and 2 % wt. of sulfuric acid solution were applied at ambient temperature. The NiCrBSi-WC coating has a smoother surface and less porosity than the NiCrBSi coating. The NiCrBSi-WC interface coating has a better connection with the substrate, and the tungsten carbide is more aggregated in the interface with the substrate. NiCrBSi-WC coating has better corrosion resistance than NiCrBSi coating. The difference in the corrosion current of the two coatings in the NaCl medium is much greater than in the H₂SO₄ medium. In 3 % salt solution, an oxygen-absorbing film is formed on the surface and the surface of the coatings is in the self-passive state. The difference in electrochemical corrosion behavior of the coating containing tungsten carbide is related to the oxidation of this component. Defects and porosity in the coatings cause the electrolyte to reach the substrate surface. Since no protective layer is formed on the coating surface in the H₂SO₄ electrolyte, the difference between the corrosion of the two coatings in the acidic environment is not significant.

Keywords: Electrochemical Corrosion; Composite Coating; Nickel Base Coating; Flame Spraying; Tungsten Carbide

۱ - مقدمه

پوشش‌های NiCrBSi معمولاً برای کاربردهای مقاوم به خوردگی و سایش قطعات و اجزایی که در دمای بالا کار می‌کنند، استفاده می‌شود. این نوع پوشش‌ها اغلب به روش پاشش شعله‌ای اعمال می‌شود. برای بهبود کارایی پوشش‌های پاشش شعله‌ای و کاهش اثرات منفی حاصل از وجود تخلخل و چسبندگی ضعیف آن، بعد از پوشش‌دهی عملیات ذوب مجدد انجام می‌شود. عملیات ذوب مجدد توسط لیزر یا شعله اکسی استیلن از سطح بالایی پوشش انجام شده و اثرات مخرب قرارگیری زیر لایه در دمای بالاتر را از بین می‌برد [۲۰]. روش پاشش شعله‌ای، امکان اضافه کردن ذرات سرامیکی مانند کاربید تنگستن جهت افزایش سختی و مقاومت سایشی را می‌دهد. در مقایسه با کاربیدهای دیگر، کاربید تنگستن شرایط مطلوبی مانند سختی بالا، شکل‌پذیری معین و ترشوندگی خوب با فلزات مذاب دارد. کاربیدهای WC به‌طور گسترده‌ای به‌عنوان فاز سخت برای تولید کامپوزیت‌های فلزی برای قطعاتی که تحت سایش شدید قرار دارند مانند ابزارهای برش یا ماشین‌آلات حفاری استفاده می‌شوند [۴۳].

پریان و همکاران [۵] به بررسی مقاومت به خوردگی و سایش چدن خاکستری با استفاده از پودر FeSiNiCr و پودر FeBCr با روش HVOF پرداختند. نتایج به‌دست آمده نشان داد که مقاومت به سایش و خوردگی پوشش FeSiNiCr در بارهای کم از پوشش FeBCr بالاتر است. فانگ و همکاران [۶] به بررسی خواص سایشی پوشش WC-CrC-Ni و بهینه‌سازی آن با استفاده از روش تاگوچی پرداختند. نتایج نشان داد تحت شرایط بهینه، سختی و مقاومت به سایش نمونه پوشش‌دهی شده به‌طور قابل توجهی بهبود می‌یابد.

وو و همکاران [۷] به بررسی اثر پوشش‌دهی حرارتی فولاد ضد زنگ با استفاده از پودرهای FeCrSiB پرداختند. آنها نشان دادند که مورفولوژی پوشش به‌صورت منظم و یکنواخت، سبب کاهش تخلخل و بهبود سختی و مقاومت به سایش و خوردگی می‌گردد. میگیل و همکاران [۸]

روش‌های مختلف پاشش حرارتی مانند روش HVOF و روش پلاسما اسپری را بر خواص تریبولوژیکی پوشش NiCrBSi مورد مطالعه قرار دادند. نتایج به‌دست آمده نشان داد که روش‌های مختلف پوشش‌دهی سبب تغییر در مد و مکانیزم سایش در نمونه می‌گردد. برگانت و همکاران [۹] رفتار خوردگی در محلول NaCl ۳/۵ درصد وزنی، پوشش NiCrBSi ایجاد شده به روش پاشش شعله‌ای روی زیرلایه فولادی را مورد بررسی قرار دادند. نتایج نشان داد پوشش ایجاد شده مانند بازدارنده‌های آندی عمل می‌کند. به‌عبارت دیگر این پوشش‌ها، مانع کاملی بین زیرلایه و محیط فراهم می‌کنند و می‌توانند حتی در محیط‌های شدیداً خورنده نیز حفاظت خوردگی بسیار خوبی ایجاد کنند.

آرمادا و همکاران [۱۰] به‌منظور دستیابی به کاربرد صنعتی پوشش‌های پاشش حرارتی CoCr-WC در محیط‌های خورنده از آب‌بندی تخلخل‌های این پوشش به روش سل ژل استفاده کردند. آنها از زیر لایه‌های فولاد کربنی و پودر زیتیر شده WC-10Co4Cr86 و روش پاشش HVOF برای پوشش‌دهی زیر لایه‌ها استفاده کردند. وسترگارد و همکاران [۱۱] از روش آبرکاری الکتریکی^۱ برای آب‌بندی سطح متخلخل پوشش‌های آلومینای پاشش پلاسما، برای کمک به افزایش توانایی پوشش‌ها در مقاومت به سایش استفاده کرد. تصاویر میکروسکوپ الکترونی از سطح نمونه حاکی از آن است که فیلم سایشی با چسبندگی خوب به پوشش موردنظر باعث افزایش مقاومت سایشی و کاهش نرخ سایش می‌شود. در پژوهش دیگری میگل و همکاران [۱۲] از پودر NiCrBSi، برای پوشش دادن زیر لایه فولادی توسط روش‌های HVOF^۲ و پاشش پلاسما و بررسی خواص تریبولوژیکی آن استفاده کردند. عملیات ذوب مجدد باعث افزایش رشد رسوبات تا حد چندین میکرومتر می‌شود. آنالیز ترکیب شیمیایی رسوبات بیان می‌کند که این رسوبات Cr₃C₃ و CrB هستند. حضور مقادیر کم اکسیژن در محفظه کوره منجر به تشکیل اکسیدها می‌شود و زمینه

^۱Electric plumbing^۲high-velocity oxy-fuel

مرحله بعد پیشگرم سازی زیرلایه به وسیله شعله اکسی استیلن تا رسیدن به دمای ۱۰۰ تا ۱۵۰ درجه سانتی گراد انجام شد.

از پودر تجاری NiCrBSi ساخت شرکت GTV آلمان که به روش اتمیزاسیون گازی تولید شده و دارای شکل کروی بود، به عنوان زمینه پوشش استفاده شد. اندازه پودرها ۶۳ تا ۱۰۸ میکرون و دارای سختی حدود HRC ۶۰ و نقطه ذوب ۹۵۰ الی ۱۱۰۰ درجه سانتیگراد بود. پودر تجاری WC ساخت شرکت GTV آلمان با محدوده اندازه پودر WC از ۶۳ تا ۱۰۶ میکرون و گوشه دار به عنوان فاز تقویت کننده استفاده شد. پودر استاندارد پوشش کامپوزیتی به صورت پیش اختلاط با ۵۰٪ حجمی پودر NiCrBSi و ۵۰٪ حجمی WC بود. ترکیب شیمیایی اسمی پودرهای مورد استفاده در جدول ۱ آورده شده است.

جدول ۱ - ترکیب شیمیایی پودر NiCrBSi و WC

Ni	C	Fe	Si	B	Cr	W	ترکیب شیمیایی (wt.%)
Bal	۰/۷۵	۴/۵	۴/۵	۳/۳	۱۴	-	NiCrBSi
-	۴/۵	-	-	-	-	۹۵/۵	WC

از دستگاه پاشش شعله ای مدل UNI-SPRAY-JET ساخت کشور GTV آلمان برای پوشش دهی نمونه های مورد نظر استفاده شد. نحوه حرکت تفنگ به صورت رفت و برگشتی و شرایط پوشش دهی با فاصله ۲۰ سانتیمتر، سرعت حرکت تفنگ ۰/۴ (m/min)، فاصله بین هر پاس ۸ (mm)، فشار اکسیژن ۲/۵ (bar) و فشار اکسی استیلن ۰/۷ (bar) بود. در تمامی مدت زمان پوشش دهی فشار گاز استیلن و اکسیژن ثابت نگه داشته شد.

عملیات ذوب مجدد بلافاصله بعد از اتمام فرآیند پوشش دهی با استفاده از شعله اکسی استیلن و در دمای ۱۱۰۰±۲۰ درجه سانتی گراد انجام شد. شعله اکسی استیلن در فاصله ۱۰ سانتیمتری سطح پوشش قرار گرفته و به صورت یکنواخت کل سطح پوشش را تا محدوده دمایی ۶۰۰ تا ۷۰۰ درجه سانتی گراد گرم کرد. سپس فاصله شعله تا

مشکل از Ni و Ni₃B است. در پژوهشی که توسط گنزالز و همکاران [۱۳] انجام شد، از فرآیند پاشش شعله ای و کلادینگ لیزری برای پوشش دادن زیرلایه فولادی با پودر آلیاژ NiCrBSi استفاده شد. نتایج نشان داد که رسوبات پراکنده ای با غلظت بالای Cr، کاربیدهای کروم و بوراید های کروم درون پوشش وجود دارند. فاز زمینه نیز محلول جامد نیکل است.

پوشش های NiCrBSi در اجزایی مانند بویلرها، مبدل های حرارتی، توربین ها، اکسترودرها، پیستون ها و ابزار آلات کشاورزی که در معرض شرایط تریبولوژیکی شدید قرار دارند، به کار برده می شوند [۱۴-۱۶]. افزایش خواص سایشی و خوردگی پوشش با استفاده از ذرات تقویت کننده، می تواند عمرکاری قطعات پوشش داده شده را افزایش دهد [۱۹-۱۷]. از طرفی، با توجه به کاربردهای متنوع چدن های داکتیل در صنعت و لزوم افزایش خواص سایشی و خوردگی این آلیاژها، در این تحقیق، پوشش NiCrBSi به همراه ذرات کاربید تنگستن به روش پاشش شعله ای بر روی چدن داکتیل ایجاد گردید. پوشش های به دست آمده تحت عملیات ذوب مجدد قرار گرفتند و میزان خوردگی چدن داکتیل با این پوشش ها در محلول آب نمک ۳٪ و محلول اسیدسولفوریک ۲٪ وزنی مورد بررسی قرار گرفت.

۲ - مواد و روش آزمایش

در این پژوهش از چدن داکتیل با ابعاد ۱۰۰×۵۰×۱۰ mm به عنوان زیر لایه استفاده شد. جهت آماده سازی زیر لایه برای فرآیند پوشش دهی ابتدا سطح زیرلایه به منظور حذف لایه های اکسیدی و دیگر آلودگی ها سنگ زنی شد. در ادامه در جهت افزایش چسبندگی پوشش به زیرلایه، سطح زیرلایه توسط ذرات سخت SiC (با اندازه مش ۲۴، فشار گاز ۶ بار، زاویه پرتاب ۷۰ درجه، فاصله نازل تا نمونه ۱۰ سانتیمتر و مدت زمان ۶۰ ثانیه) مورد پاشش قرار گرفت. سپس به منظور جدا کردن چربی ها و باقیمانده ذرات SiC بعد از ماسه پاشی، عملیات تمیز کردن سطحی درون استون توسط دستگاه آلتراسونیک به مدت ۱۵ دقیقه انجام شد. در

می‌گردد، در فصل مشترک پوشش NiCrBSi و زیرلایه، حفره تشکیل شده است؛ ولی در فصل مشترک پوشش NiCrBSi-WC حفره تشکیل نشده است. ریزساختار پوشش هر دو نمونه تقریباً یکنواخت است و در پوشش NiCrBSi-WC کاربید تنگستن مشخص است.

با توجه به تصاویر متالوگرافی پوشش NiCrBSi، در فصل مشترک بین پوشش و زیرلایه تجمع اکسید و تخلخل را خواهیم داشت. درصد تخلخل در مقطع عمود به سطح فصل مشترک پوشش توسط برنامه ImageJ محاسبه گردید. مشاهده شد تخلخل در پوشش کامپوزیتی NiCrBSi به مقدار ۱۶٪ و در پوشش NiCrBSi-WC به مقدار ۱۰٪ بوده و پوشش NiCrBSi-WC دارای سطحی صاف و با تخلخل کمتر است. ضخامت پوشش حداقل ۰/۵ میلی‌متر و به صورت یکنواخت در سطح نمونه پخش شده است. شکل ۲ تصاویر میکروسکوپ الکترونی ساختار پوشش NiCrBSi و فصل مشترک پوشش با زیرلایه را نشان می‌دهد.

شکل ۳ نتایج EDX فصل مشترک زیرلایه با پوشش NiCrBSi را نشان می‌دهد. با توجه به شکل ۳ مقدار غلظت آهن در فصل مشترک افزایش پیدا کرده و سپس کاهش چشمگیری پیدا کرده است. و مقدار نیکل در فصل مشترک افزایش و به داخل زیر لایه نفوذ کرده است، غلظت بور نیز در فصل مشترک کاهش و سپس افزایش می‌یابد (در شکل ۳ نشان داده نشده است). نفوذ بور خواص مکانیکی (سختی و استحکام) را افزایش می‌دهد و مقاومت به خوردگی را پایین می‌آورد. مقدار غلظت سیلیسیم در پوشش کم و در فصل مشترک و زیر لایه افزایش می‌یابد.

شکل ۴ تصاویر میکروسکوپ الکترونی فصل مشترک پوشش NiCrBSi-WC با زیرلایه و ساختار پوشش را نشان می‌دهد. پوشش NiCrBSi-WC به صورت یکنواخت روی سطح چدن داکتیل اعمال شده است. فاز WC با رنگ روشن و فصل مشترک اتصال، خاکستری‌رنگ است، مقدار تجمع تنگستن در فصل مشترک بیشتر از مناطق دیگر است و فاز بین‌دانه‌ای تیره مربوط به فاز غنی از Ni است.

پوشش را کمتر کرده تا دمای پوشش به دمای مورد نظر برسد. به محض رسیدن به دمای مورد نظر، مشعل را به صورت یکنواخت حرکت داده تا تمامی منطقه مورد نظر را جاروب کند.

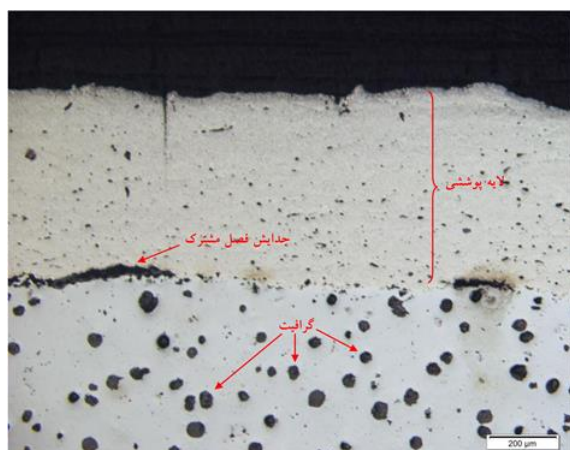
به منظور آماده‌سازی نمونه‌ها برای بررسی‌های ریزساختاری ابتدا سنباده‌زنی با کاغذ سنباده کاربید سیلیسیم (SiC) به ترتیب از سنباده ۸۰ تا ۲۰۰۰ و در ادامه پولیش با پودر آلومینا ۰/۵ میکرون انجام شد. در ادامه، نمونه‌ها با آب مقطر و اتانول شسته و سریعاً خشک شدند. از محلول ۱۰۰ میلی‌لیتر H₂O به علاوه ۵ گرم CrO₃ با ولتاژ ۳ ولت به مدت ۵ ثانیه برای انجام الکترو اچ استفاده شد.

آزمایش‌های الکتروشیمیایی در سلول سه الکترودی با الکترود شماره‌ده پلاتین و الکترود مرجع Ag/AgCl اشباع از KCl (پتانسیل SHE^۰/۱۹۷) با استفاده از دستگاه پتانسیواستات/گالوانواستات EG&G مدل 273A صورت گرفت. آزمایش‌ها در الکترولیت‌های محلول آب نمک ۳٪ و محلول اسید سولفوریک ۲ wt٪ در دمای محیط انجام شد. قبل از آزمایش، نمونه‌ها آماده‌سازی و با آب و الکل شسته شدند. تست پلاریزاسیون پتانسیودینامیک در محدوده ۰/۶ ولت پایین‌تر و ۱ ولت بالاتر از پتانسیل مدار باز (OCP) و با سرعت روبش ۱ میلی‌ولت بر ثانیه انجام شد. سلول این آزمون براساس استاندارد ASTM G5 طراحی و ساخته شد. برای تعیین الگوی پراش و فازهای موجود در پوشش‌ها، از دستگاه پراش پرتو ایکس (XRD) مدل STOE استفاده گردید. جهت شناسایی فازهای موجود در الگوی پراش حاصل از نرم افزار X'pert High Score استفاده شد. جهت محاسبه ضخامت، مورفولوژی سطح و بررسی ریزساختاری پوشش‌های اعمال‌شده از دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM) مدل MIRA3/TESCAN استفاده شد.

۳ - نتایج و بحث

۳-۱ - ریزساختار پوشش

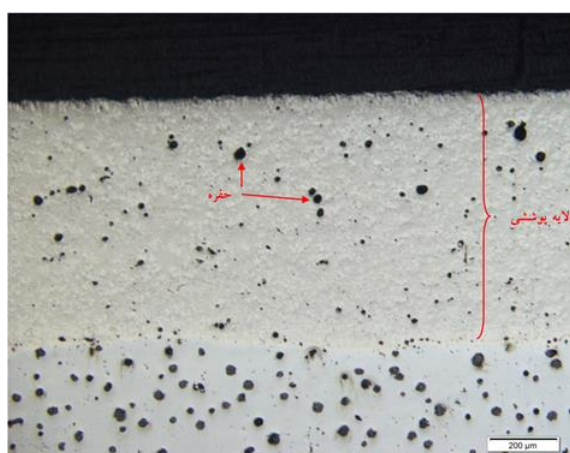
ریزساختار پوشش‌ها در شکل ۱ نشان داده شده است. همان‌طور که در تصاویر میکروسکوپ نوری مشاهده



الف



ب



ج



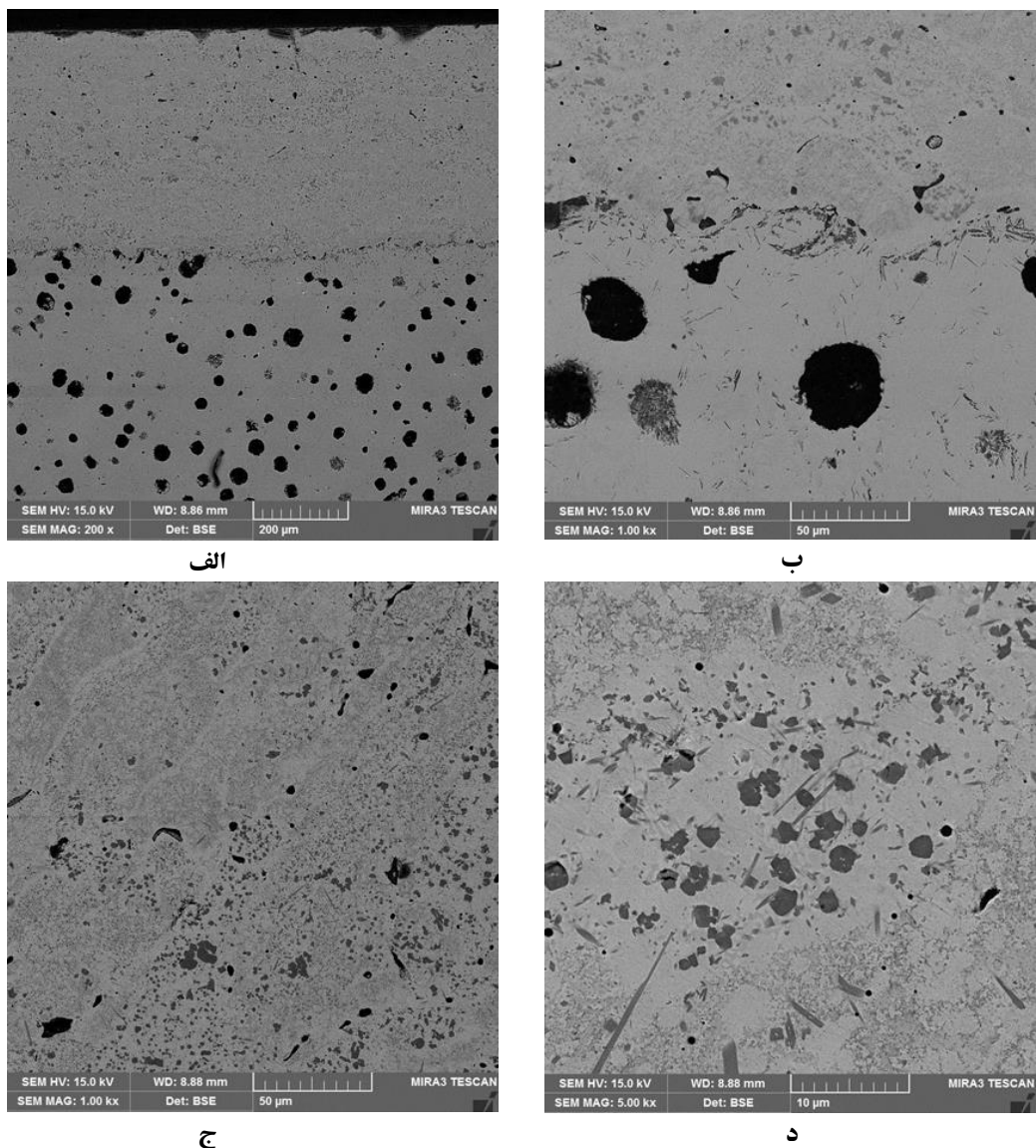
د

شکل ۱- تصویر متالوگرافی (الف) فصل مشترک زیر لایه چدن داکتیل با پوشش NiCrBSi (ب) پوشش NiCrBSi (ج) فصل مشترک زیر لایه چدن داکتیل با پوشش NiCrBSi-WC (د) پوشش NiCrBSi-WC

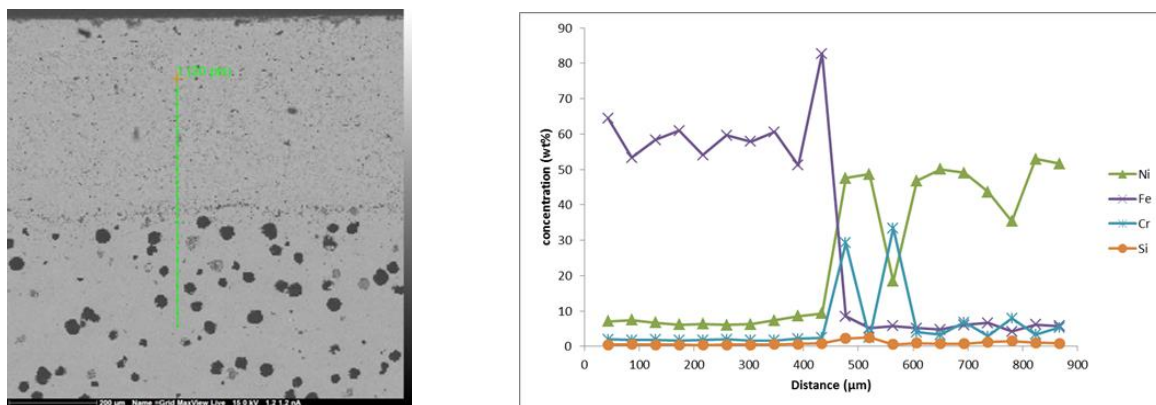
نتایج XRD پوشش NiCrBSi و پوشش NiCrBSi-WC در شکل ۶ نشان داده شده است. در طیف پراش انرژی پرتو ایکس پوشش NiCrBSi چهار فاز مشاهده می شود: $FeNi_3$ ، B_1Cr_1 ، $Cr_3Ni_5Si_2$ و $Ni_{31}Si_{12}$. مطابق شکل ۶ (الف)، پیک های مربوط به هر فاز با شکل و رنگ خاص مشخص گردید. پیک های فاز $FeNi_3$ و $Cr_3Ni_5Si_2$ دارای شدت بیشتری است.

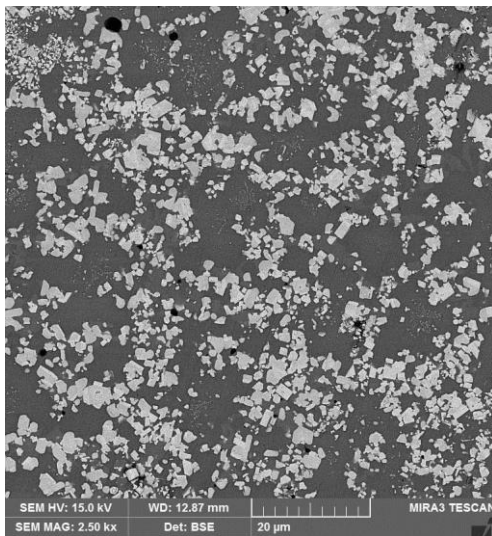
مطابق شکل ۶ (ب) در طیف پراش انرژی پرتو ایکس پوشش NiCrBSi-WC چهار فاز مشاهده می شود: Fe_1Ni_1 ، Fe_3W_3C ، Fe_6W_6C و Fe_2Si . پیک های فاز Fe_1Ni_1 دارای شدت بیشتری است. همچنین در برخی نقاط پیک فازها، با یکدیگر هم پوشانی دارند.

نتایج EDX چدن داکتیل با پوشش NiCrBSi-WC در شکل ۵ مشاهده می گردد. با توجه به شکل ۵ مقدار غلظت آهن در پوشش ابتدا زیاد و سپس در فصل مشترک و زیر لایه به شدت کاهش می یابد، مقدار تنگستن در پوشش کم و سپس به دلیل چگالی تنگستن تجمع آن در فصل مشترک به بیشترین مقدار خود می رسد و مقدار Ni در پوشش کم و در زیر لایه افزایش می یابد. بیشترین مقدار غلظت تنگستن در فصل مشترک پوشش است و مقدار غلظت تنگستن در پوشش بیشتر از زیر لایه است. با توجه به اینکه چگالی تنگستن $19/25 \text{ g.cm}^{-3}$ است، می توان استنباط کرد که به دلیل بالا بودن چگالی آن شاهد تجمع تنگستن در مرحله پاشش حرارتی (به دلیل سرعت بالای آن) خواهیم بود.

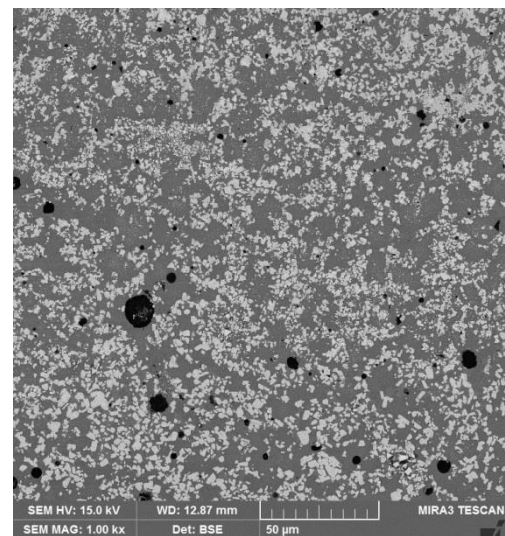


شکل ۲- تصویر میکروسکوپ الکترونی (الف و ب) فصل مشترک پوشش NiCrBSi و چدن داکتیل، (ج و د) پوشش NiCrBSi

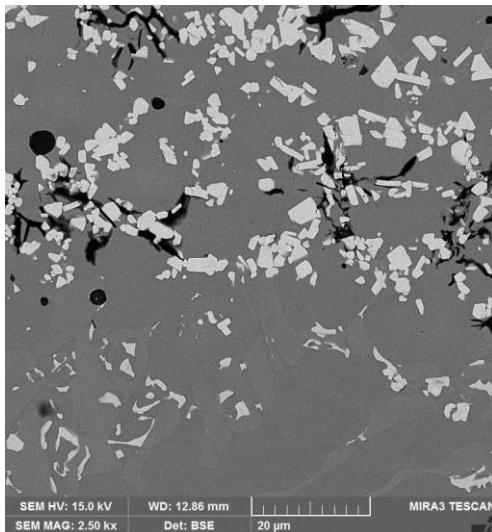




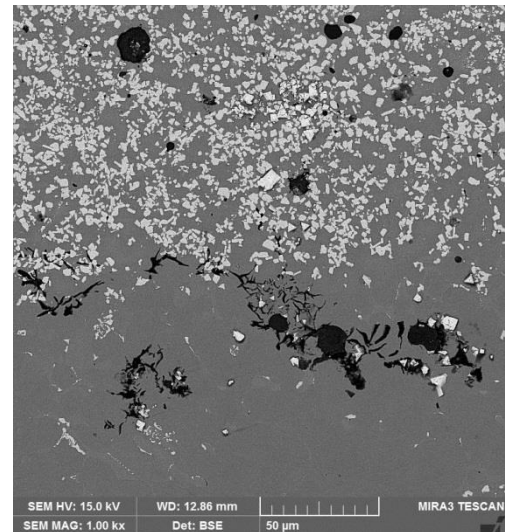
الف



ب

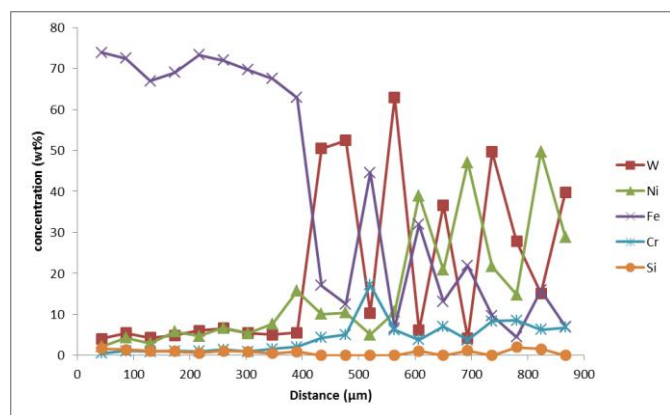
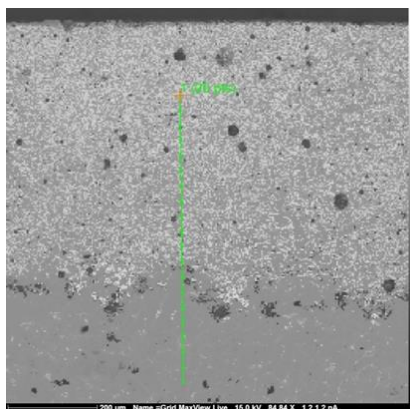


ج

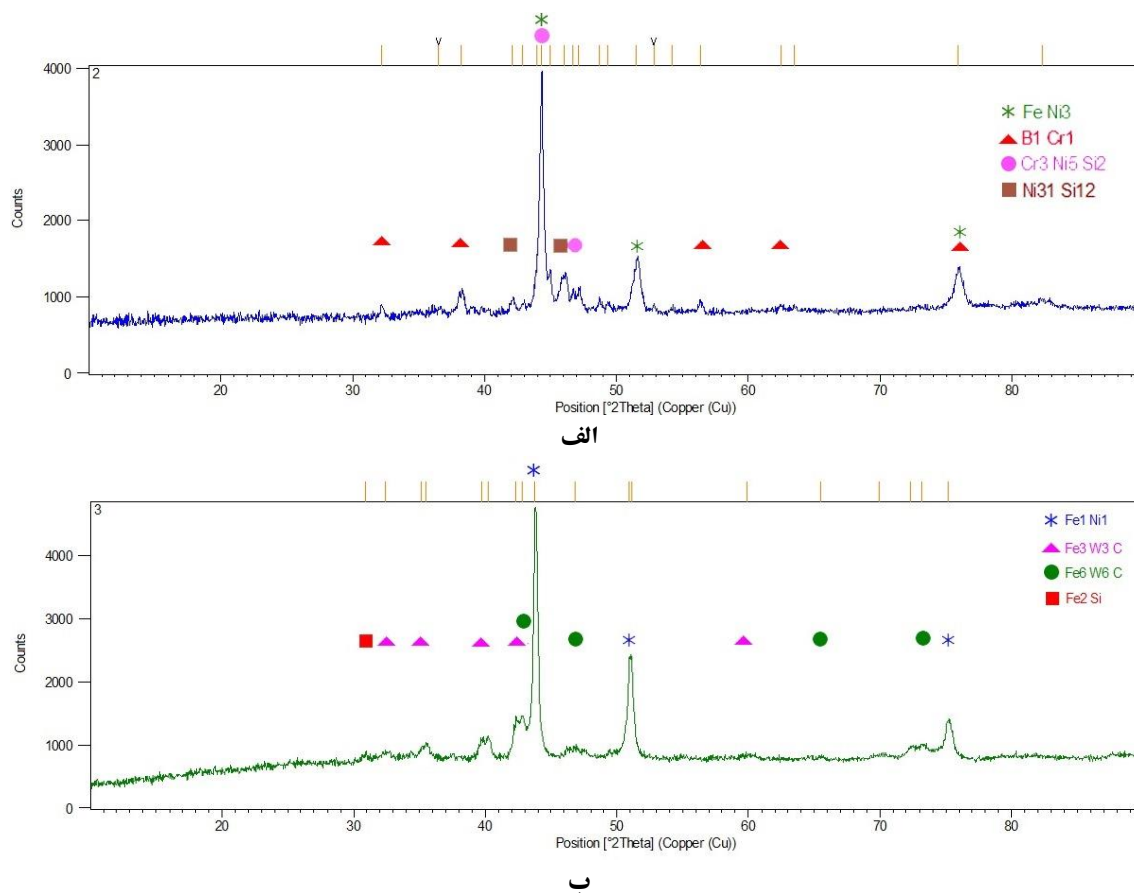


د

شکل ۴- تصاویر پوشش NiCrBSi-WC بر روی چدن داکتیل (الف و ب) در سطح پوشش (ج و د) در فصل مشترک



شکل ۵- پروفایل غلظتی W، Si، Cr، Fe، Ni در فصل مشترک



شکل ۶- طیف پراش انرژی پرتو ایکس (الف) پوشش NiCrBSi (ب) پوشش NiCrBSi-WC

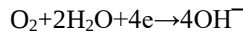
۳-۲- تجزیه و تحلیل نتایج آزمون خوردگی

نتایج آزمون OCP در شکل ۷ نشان داده شده است. مقدار OCP برای نمونه NiCrBSi-WC نسبت به نمونه NiCrBSi در محلول NaCl مثبت تر است و همین رابطه با اختلاف کمتری در محلول H_2SO_4 وجود دارد. مثبت تر بودن مقدار پتانسیل مدار باز به معنی مثبت تر بودن انرژی آزاد گیبس واکنش و بنابراین کمتر بودن تمایل ترمودینامیکی به خوردگی این نمونه ها در الکترولیت است. این نتیجه در ادامه توسط نتایج حاصل از آزمون امپدانس و تافل مورد تایید قرار خواهد گرفت. همچنین آزمون OCP این نمونه نشان می دهد که نمونه ها پس از گذشت حدود ۲۳ دقیقه به حالت پایدار رسیده اند و کاهش مقدار پتانسیل مدار باز طی زمان به معنی خورده شدن نمونه در الکترولیت است. مطابق شکل ۷ (ب) دیده می شود که نمونه های H_2SO_4 نسبت به

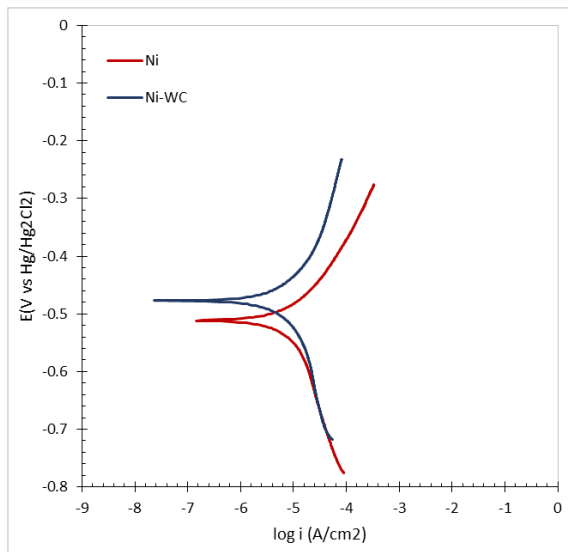
نمونه های NaCl زودتر به پایداری رسیده اند که این می تواند به دلیل تشکیل سریع تر لایه اکسیدی روی سطح نمونه غوطه ور در این الکترولیت ها باشد. نمونه ای که پوشش NiCrBSi-WC دارد مقاومت به خوردگی بهتری هم در محیط NaCl و هم در محیط H_2SO_4 دارد.

نتایج پلاریزاسیون پتانسیودینامیک در شکل ۸ و جدول ۲ نشان داده شده است. نمودارهای پلاریزاسیون بیانگر آن است که سرعت خوردگی نمونه ها در محلول H_2SO_4 حدود ۱۰۰ برابر محلول NaCl است. درباره خاصیت سدکنندگی محیط نمک که باعث کاهش سرعت واکنش های آندی می شود باید گفت دو نوع فیلم محافظ می توانند در سطح یک فلز در الکترولیت شکل بگیرند که شامل فیلم جامد سه بعدی و فیلم جذب شده است. اگر واکنش الکتروشیمیایی بین فلز و الکترولیت منجر به تشکیل یک فیلم فشرده و با

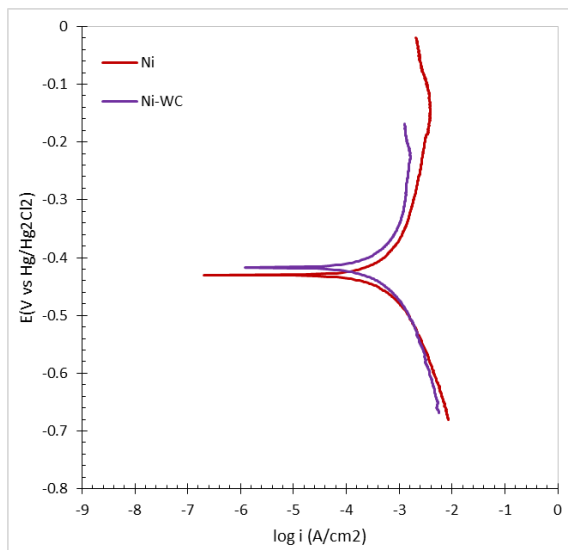
حالت پسیو ندارد، بنابراین سطح پوشش‌ها در حالت خود پسیو (self-passive) قرار دارد. هنگامی که خوردگی در پوشش در الکترولیت ۳٪ NaCl رخ می‌دهد، فرمول واکنش کاتد به صورت زیر است:



در نتیجه pH الکترولیت در فصل مشترک می‌تواند افزایش یابد و فیلم روی سطح پوشش احتمالاً با تغییر pH تغییر می‌کند [۲۱].



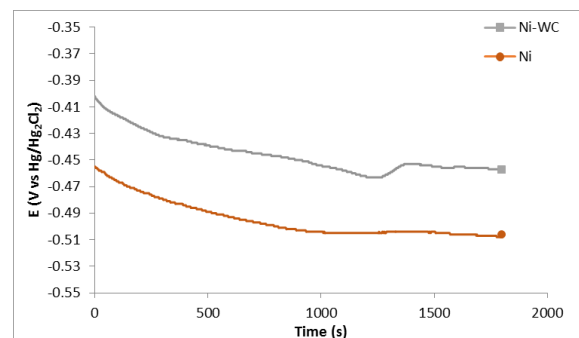
الف



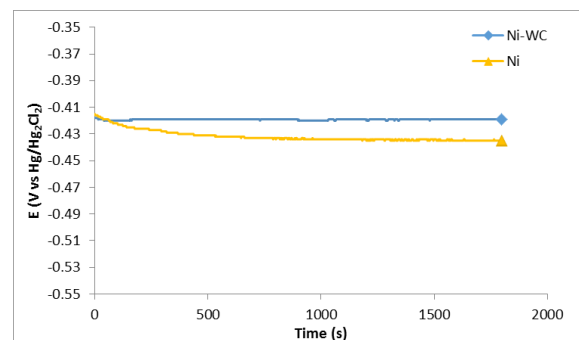
ب

شکل ۸- نتایج پلاریزاسیون پوشش NiCrBSi و NiCrBSi-WC در (الف) محلول NaCl و (ب) محلول H₂SO₄

پوشش کامل شود که بتواند فلز را از خوردگی به‌طور کامل محافظت کند، یک وضعیت پسیو پایدار برقرار می‌شود. اگر یک فیلم جاذب یک بعدی از اکسیژن بر روی سطح فلز در الکترولیت تشکیل شود، این فیلم می‌تواند از انحلال فلز تا حدی ممانعت کند اما نمی‌تواند از فلز کاملاً محافظت کند. تعدادی از اتم‌های اکسیژن جذب شده، یون‌های فلزی و لایه آب را جذب می‌کنند و یک لایه جدید الکتریکی دوگانه را تشکیل می‌دهند که باعث جلوگیری از هیدرات شدن یون‌های فلزی می‌شود [۲۰].



الف



ب

شکل ۷- نتایج آزمون OCP پوشش NiCrBSi و NiCrBSi-WC در (الف) محلول NaCl و (ب) محلول H₂SO₄

مشاهده می‌شود در ۳ درصد نمک یک فیلم جذب شده اکسیژن روی سطح تشکیل می‌شود، در حالی که در H₂SO₄ هیچ فیلم محافظی روی سطح تشکیل نمی‌شود. همچنین، مشاهده می‌شود که منحنی پوشش‌ها در ۳٪ NaCl دارای نقاطی هستند که با افزایش پتانسیل اعمالی، جریان بسیار سریع شروع می‌شود، اما هیچ تغییری از حالت فعال به

کاتدی در نتیجه افزایش مقاومت به خوردگی و کاهش سرعت خوردگی می‌گردد [۲۶ و ۲۷].

در واقع می‌توان مکانیزم خوردگی پوشش‌های پایه نیکل در حضور WC را به دو مرحله تقسیم کرد. ابتدا مرحله‌ای که با افزایش شدید چگالی جریان، افزایش شدید در پتانسیل خوردگی را داریم. Monticelli رفتار مشاهده شده در مرحله اول را به حل شدن فلز زمینه نسبت داد. مرحله دوم مربوط به جایی است که با افزایش آهسته چگالی جریان، مقدار پتانسیل خوردگی به شدت افزایش می‌یابد. مرحله دوم به نظر Human و Exner به علت اکسیداسیون WC است. بنابراین رفتار الکتروشیمیایی پلاریزاسیون پوشش‌های WC را می‌توان ابتدا مربوط به خوردگی فلز زمینه و سپس اکسیداسیون WC دانست [۳۰-۲۸].

در شکل ۹ نمودار نایکویست (Z' بر حسب Z'') مربوط به نمونه‌ها آمده است. از روی نمودارهای نایکویست می‌توان نتیجه گرفت که هر دو نمونه‌ی پوشش‌دار در محلول NaCl مقاومت به خوردگی بیشتری نسبت به محلول H_2SO_4 دارند. معادل‌سازی نمونه‌های اندازه‌گیری شده با مدار معادل الکتروشیمیایی توسط نرم‌افزار ZsimpS انجام شد. نمودارهای نایکویست تک ثابت و دو ثابت زمانه را می‌توان با مدار الکتروشیمیایی شکل ۱۰ معادل فرض نمود. مقادیر پارامترهای بدست آمده از این معادل‌سازی در جدول ۳ نشان داده شده است. در این مدار R_s به معنی مقاومت محلول، R_{ct} مقاومت انتقال شارژ و Q یک خازن غیر ایده آل یا عنصر فاز ثابت (CPE) نامیده می‌شود.

در شکل ۱۱ و در جدول ۳ نتایج نمودارهای باد مربوط به نمونه‌ها آمده است. بالاتر بودن مقاومت نمونه‌ها در محلول NaCl نسبت به مقاومت به خوردگی در محلول H_2SO_4 ، نتایج حاصل از نمودار نایکویست را تأیید می‌نماید. اثبات می‌شود که افزایش اندازه در ناحیه خازنی و کاهش در ناحیه مقاومتی بیانگر خواص سدکنندگی بهتر پوشش در برابر ورود الکترولیت و عوامل خوردنده به پوشش و رسیدن آنها به سطح فلز است. دیده می‌شود که در این مورد نیز نمونه NiCrBSi-WC در محلول NaCl دارای بیشترین

در خصوص عدم اختلاف زیاد مقاومت خوردگی دو پوشش در محیط اسیدی، این شباهت را می‌توان با توجه به مکانیزم خوردگی توضیح داد. وجود نقایص و تخلخل در پوشش‌ها باعث می‌شود تا الکترولیت به سطح زیرلایه برسد. اکسیدهای آهن ناشی از خوردگی زیرلایه از طریق نقایص موجود در پوشش تا سطح نمونه بالا می‌روند. بنابراین، از آنجایی که هیچ لایه محافظی در الکترولیت H_2SO_4 روی سطح پوشش تشکیل نمی‌شود، تفاوت بین خوردگی دو پوشش در محیط اسیدی معنی‌دار نیست [۲۲ و ۲۳].

در جدول ۲، β_a و β_c به ترتیب شیب شاخه‌های آندی و کاتدی، E_{corr} SCE پتانسیل خوردگی نمونه‌ها، i_{corr} دانسیته جریان خوردگی و R_p مقاومت پلاریزاسیون است. یکی دیگر از پارامترهای قابل استخراج از نمودارهای تافل مقاومت پلاریزاسیون است. R_p (مقاومت پلاریزاسیون) از رابطه زیر بدست می‌آید [۲۴ و ۲۵]:

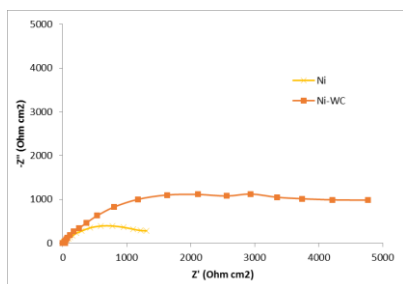
$$R_p = \frac{\beta_a \beta_c}{2.3031 I_{corr} (\beta_a + \beta_c)}$$

این مقدار بیانگر مقاومت سیستم در برابر خوردگی است. نتایج نشان می‌دهد که مقاومت پلاریزاسیون در محلول NaCl بسیار بالاتر از محلول H_2SO_4 هستند.

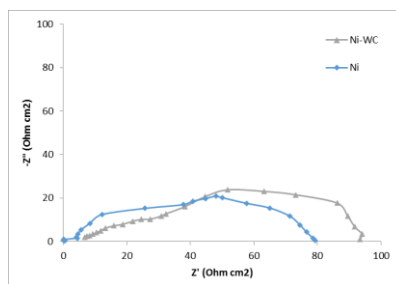
با مقایسه شیب‌های آندی و کاتدی گزارش شده در جدول ۲ می‌توان دریافت که در نمونه‌های NaCl شیب آندی کاهش بسیار چشمگیری نسبت به نمونه‌های H_2SO_4 داشته است که این به معنای اثرپذیری بیشتر افزایش مقاومت سیستم از واکنش‌های آندی است. به عبارت دیگر در نمونه‌های NaCl به دلیل کاهش سرعت واکنش‌های آندی، سیستم مقاومت به خوردگی بیشتری از خود نشان داده است. این کاهش سرعت مقاومت آندی می‌تواند به دلیل ایجاد خاصیت سدکنندگی که از عبور مواد خوردنده و رسیدن آنها به سطح جلوگیری می‌کند. تنگستن کارباید علاوه بر خواص سدکنندگی خود باعث کاهش خوردگی می‌شود و با ایجاد یک کمپلکس باعث کند شدن واکنش

مقدار مربوط به ناحیه خازنی است که سدکنندگی بالاتر این

سیستم را نشان می دهد.

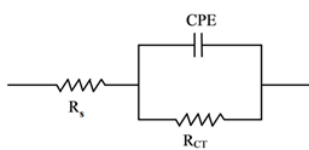


الف

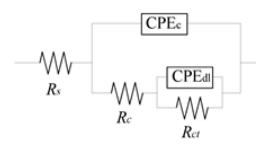


ب

شکل ۹- منحنی نایکوئیست پوشش NiCrBSi و NiCrBSi-WC (الف) محلول NaCl و (ب) محلول H₂SO₄

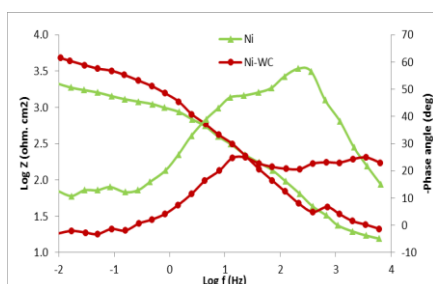


الف

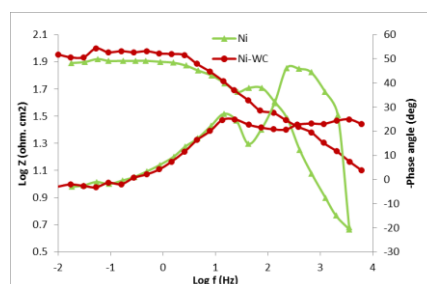


ب

شکل ۱۰- نمودارهای نایکوئیست (الف) تک ثابت زمانه و (ب) دو ثابت زمانه



الف



ب

شکل ۱۱- نمودار باد پوشش NiCrBSi و NiCrBSi-WC در (الف) محلول NaCl و (ب) محلول H₂SO₄

جدول ۲- نتایج منحنی پلاریزاسیون پوشش NiCrBSi و NiCrBSi-WC در دو محلول NaCl و H₂SO₄

نمونه ها	محلول	β_a (V.dec ⁻¹)	$-\beta_c$ (V.dec ⁻¹)	E_{corr} Hg/Hg ₂ Cl ₂ (V)	R_p (kohm.cm ²)	i_{corr} (μA/cm ²)	CR (mmy)
NiCrBSi coat	NaCl	0.14	0.29	-0.51	4311	9.51	0.152
	H ₂ SO ₄	0.46	0.25	-0.43	72	981.92	15.699
NiCrBSi-WC coat	NaCl	0.25	0.44	-0.48	6088	11.37	0.182
	H ₂ SO ₄	0.48	0.26	-0.42	98	744.25	11.899

جدول ۳- مقادیر R_c و R_{ct} پوشش NiCrBSi و NiCrBSi-WC در دو محلول NaCl و H₂SO₄

نمونه	محلول	R_s (ohm.cm ²)	C_c (μF cm ⁻²)	n_1	R_c (ohm.cm ²)	C_{dl} (μF cm ⁻²)	n_2	R_{ct} (ohm.cm ²)
NiCrBSi coat	NaCl	8.08	3.29×10^{-4}	0.31	5.62	4.89×10^{-5}	0.79	2571
	H ₂ SO ₄	4.29	2.13×10^{-5}	1	30.33	5.48×10^{-4}	0.89	42.14
NiCrBSi-WC coat	NaCl	30.58	2.07×10^{-5}	1	143.1	1.95×10^{-4}	0.56	4738
	H ₂ SO ₄	6.13	2.72×10^{-5}	0.58	34.39	4.39×10^{-4}	0.86	56.99

نتیجه گیری

- در این تحقیق بررسی خوردگی الکتروشیمیایی پوشش (نیکل - کروم - بور - سیلیسیم) به همراه ذرات تنگستن کارباید به روش پاشش شعله‌ای بر روی چدن داکتیل انجام شد. بررسی‌ها نشان داد:
- تخلخل در پوشش کامپوزیتی NiCrBSi به مقدار ۱۶٪ و در پوشش NiCrBSi-WC به مقدار ۱۰٪ است و پوشش NiCrBSi-WC نسبت به پوشش NiCrBSi دارای سطحی صاف و با تخلخل کمتر است و پیوستگی بهتری در فصل مشترک دارد.
 - نتایج پراش پرتو ایکس در پوشش NiCrBSi حضور فازهای Fe_2Ni_3 ، B_1Cr_1 ، $\text{Cr}_3\text{Ni}_5\text{Si}_2$ و $\text{Ni}_{31}\text{Si}_{12}$ و در پوشش NiCrBSi-WC حضور فازهای $\text{Fe}_3\text{W}_3\text{C}$ ، $\text{Fe}_6\text{W}_6\text{C}$ ، Fe_2Si مشاهده می‌شود. پیک‌های فاز Fe_1Ni_1 دارای شدت بیشتری است.
 - در چدن داکتیل با پوشش NiCrBSi-WC، تنگستن در فصل مشترک با زیرلایه تجمع کرده و با توجه به چگالی تنگستن می‌توان استنباط کرد که تجمع تنگستن در مرحله پاشش حرارتی به دلیل بالا بودن چگالی است.
 - پوشش NiCrBSi-WC مقاومت به خوردگی بهتری نسبت به پوشش NiCrBSi دارد. براساس نتایج نمودار پلاریزاسیون و پانسیدینامیک، نمونه‌ها در محلول NaCl مقاومت به خوردگی بالاتری از نمونه‌های H_2SO_4 قرار دارد. شدت جریان خوردگی پوشش NiCrBSi و NiCrBSi-WC به ترتیب ۹۸۱ و ۷۴۴ ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$) است. در محیط H_2SO_4 ، شدت جریان خوردگی به ترتیب برابر با ۹ و ۱۱ ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$) است.
 - اختلاف شدت جریان خوردگی دو پوشش در محیط NaCl، بسیار بیشتر از محیط H_2SO_4 است. در محلول ۳ درصد نمک یک فیلم جذب شده اکسیژن روی سطح تشکیل می‌شود و سطح پوشش‌ها در حالت خود پسیو (self-passive) قرار دارد.
 - وجود نقایص و تخلخل در پوشش‌ها باعث می‌شود تا الکترولیت به سطح زیرلایه برسد. از آنجایی که هیچ لایه محافظی در الکترولیت H_2SO_4 روی سطح پوشش تشکیل نمی‌شود، تفاوت بین خوردگی دو پوشش در محیط اسیدی معنی‌دار نیست.

مراجع

- [1] M.L. Berndt, C.C. Berndt, Thermal spray coatings, Corrosion: Fundamentals, Testing, and Protection, Vol.13, 2003, Pp.803-813.
- [2] H.C. Stoessel, F.R. Bunshah. Handbook of Hard Coatings, Deposition Technologies, Properties and Applications, Elsevier, 1st edition, USA, Library of Congress, 2000.
- [3] M.P. Planche, H. Liao, B. Normand, C. Coddet, Relationships between NiCrBSi particle characteristics and corresponding coating properties using different thermal spraying processes, Surf. Coat. Technol., Vol. 200, 2005, Pp. 2465-2473.
- [4] C. Navas, R. Colaço, J. De Damborenea, R. Vilar, Abrasive wear behaviour of laser clad and flame sprayed-melted NiCrBSi coatings, Surf. Coat. Technol., Vol. 200, 2006, Pp. 6854-6862.
- [5] M.S. Priyan, P. Hariharan, Wear and Corrosion Resistance of Fe Based Coatings by HVOF Sprayed on Gray Cast-Iron for Automotive Application, Tribology in Industry, Vol. 36, 2014.
- [6] W. Fang, T. Y. Cho, J. H. Yoon, K.O. Song, S. K. Hur, S. J. Youn, H. G. Chun, Processing optimization, surface properties and wear behavior of HVOF spraying WC-CrC-Ni coating, Journal of materials processing technology, Vol. 209, 2009, Pp.3561-3567.
- [7] Y. Wu, P. Lin, Z. Wang, G. Li, Microstructure and microhardness characterization of a Fe-based coating deposited by high-velocity oxy-fuel thermal spraying, Journal of alloys and compounds, Vol. 481, 2009, Pp. 719-724.
- [8] J.M. Miguel, J.M. Guilemany, S. Vizcaino, Tribological study of NiCrBSi coating obtained by different processes, Tribology international, Vol. 36, 2003, Pp. 181-187.

- [9] Z. Bergant, U. Trdan, J. Grum, Effect of high-temperature furnace treatment on the microstructure and corrosion behavior of NiCrBSi flame-sprayed coatings, *Corrosion Science*, Vol. 88, 2014, Pp. 372-386.
- [10] S. Armada, B.G. Tilset, M. Pilz, R. Liltvedt, H. Bratland, N. Espallargas, Sealing HVOF thermally sprayed WC-CoCr coatings by sol-gel methods, *Journal of thermal spray technology*, Vol. 20, 2011, Pp. 918-926.
- [11] R. Westergård, S. Hogmark, "Sealing to improve the wear properties of plasma sprayed alumina by electro-deposited Ni, *Wear*, Vol. 256, 2004, Pp. 1153-1162.
- [12] J.M. Miguel, J. M. Guilemany, S. Vizcaino, Tribological study of NiCrBSi coating obtained by different processes, *Tribology international*, Vol. 36, 2003, Pp. 181-187.
- [13] R. González, M.A. Garcia, I. Penuelas, M. Cadenas, M. del Rocío Fernández, A. Hernández Battez, D. Felgueroso, Microstructural study of NiCrBSi coatings obtained by different processes, *Wear*, Vol. 263, 2007, Pp. 619-624.
- [14] J. Zhou, K. Dejun, Effects of Ni addition on corrosion behaviors of laser clad FeSiBNi coating in 3.5% NaCl solution, *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 795, 2019, Pp. 416-425.
- [15] H. Guo, B. Li, C. Lu, Q. Zhou, J. Jia, Effect of WC-Co content on the microstructure and properties of NiCrBSi composite coatings fabricated by supersonic plasma spraying, *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 789, 2019, Pp. 966-975.
- [16] N. Serres, F. Hlawka, S. Costil, C. Langlade, F. Machi, Microstructures and mechanical properties of metallic NiCrBSi and composite NiCrBSi-WC layers manufactured via hybrid plasma/laser process, *Applied Surface Science*, Vol. 257, 2011, Pp. 5132-5137.
- [17] S. Zhou, X. Dai, Laser induction hybrid rapid cladding of WC particles reinforced NiCrBSi composite coatings, *Applied Surface Science*, Vol. 256, 2010, Pp. 4708-4714.
- [18] M.R. Fernández, A. García, J. M. Cuetos, R. González, A. Noriega, M. Cadenas, Effect of actual WC content on the reciprocating wear of a laser cladding NiCrBSi alloy reinforced with WC, *Wear*, Vol. 324, 2015, Pp. 80-89.
- [19] M. Erfanmanesh, H. Abdollah-Pour, H. Mohammadian-Semnani, R. Shoja-Razavi, Kinetics and oxidation behavior of laser clad WC-Co and Ni/WC-Co coatings, *Ceramics International*, Vol. 44, 2018, Pp. 12805-12814.
- [20] W.M. Zhao, Y. Wang, T. Han, K.Y. Wu, J. Xue, Electrochemical evaluation of corrosion resistance of NiCrBSi coatings deposited by HVOF, *Surface and Coatings Technology*, Vol. 183, 2004, Pp. 118-125.
- [21] W.M. Zhao, Y. Wang, L.X. Dong, K.Y. Wu, J. Xue, Corrosion mechanism of NiCrBSi coatings deposited by HVOF, *Surface and Coatings Technology*, Vol. 190, 2005, Pp. 293-298.
- [22] I. Hulka, D. Utu, V. A. Serban, P. Negrea, F. Lukáč, T. Chráska, Effect of Ti addition on microstructure and corrosion properties of laser clad WC-Co/NiCrBSi (Ti) coatings, *Applied Surface Science*, Vol. 504, 2020, 144349.
- [23] L.Y. Chen, H. Wang, C. Zhao, S. Lu, Z.X. Wang, J. Sha, S. Chen, L.C. Zhang, Automatic remelting and enhanced mechanical performance of a plasma sprayed NiCrBSi coating, *Surface and Coatings Technology*, Vol. 369, 2019, Pp. 31-43.
- [24] M.M.M. Sarcar, K.N.S. Suman, S. Kamaluddin, Tribological and corrosion behavior of HVOF sprayed WC-Co, NiCrBSi and Cr3C2-NiCr coatings and analysis using design of experiments, *Materials Today: Proceedings*, Vol. 2, 2015, Pp. 2654-2665.
- [25] G.R. Yang, C.P. Huang, W.M. Song, J. Li, J.J. Lu, Y. Ma, Y. Hao, Microstructure characteristics of Ni/WC composite cladding coatings, *International Journal of Minerals, Metallurgy, and Materials*, Vol. 23, 2016, Pp. 184-192.
- [26] M.R. Karimi, H. R. Salimijazi, M. A. Golozar, Effects of remelting processes on porosity of NiCrBSi flame sprayed coatings, *Surface Engineering*, Vol. 32, 2016, Pp. 238-243.
- [27] S.A. Galedari, A. Mahdavi, F. Azarmi, Y. Huang, A. McDonald, A Comprehensive Review of Corrosion Resistance of Thermally-Sprayed and Thermally-Diffused Protective Coatings on Steel Structures, *Journal of Thermal Spray Technology*, Vol. 28, 2019, Pp. 645-677.
- [28] C. Monticelli, A. Frignani, F. Zucchi, Investigation on the corrosion process of carbon steel coated by HVOF WC/Co cermets in neutral solution, *corrosion science*, Vol. 46, 2004, Pp. 1225-1237.
- [29] A. M. Human, H. E. Exner, The relationship between electrochemical behaviour and in-service corrosion of WC based cemented carbides, *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, Vol. 15, 1997, Pp. 65-71.

[۳۰] ندا فعال نوری، شاهین خامنه اصل، میرقاسم حسینی، مهدی عبدالملکی، بررسی و مقایسه رفتار خوردگی پوشش WC-20Cr

7Ni معمولی و نانو ساختار شده در محیط خورنده اسید سولفوریک، فصلنامه علوم و مهندسی خوردگی، شماره پیاپی ۵، پاییز