

اثر افزودنی اکسیدسیریم بر ریزساختار و مقاومت به خوردگی پوشش‌های آلیاژی پایه نیکل

سید محمدحسین رضوی علوی^{۱*} و محمدرضا سائری^۲

^۱ دانشگاه آزاد اسلامی، دانشکده مهندسی مواد، نجف آباد، اصفهان، ایران

^۲ دانشگاه شهرکرد، دانشکده مهندسی مواد، شهرکرد، ایران

تاریخ ثبت اولیه: ۱۳۹۳/۳/۱۷، تاریخ دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۳۹۳/۱۱/۲۰، تاریخ پذیرش قطعی: ۱۳۹۳/۱۱/۲۶

چکیده: امروزه پوشش‌های پایه نیکلی به علت دارا بودن ویژگی‌هایی مطلوب نظیر مقاومت به خوردگی بالا در انواع محیط‌های خوردنده و در اکثر محیط‌های صنعتی مورد توجه قرار گرفته‌اند. اما در اثرات افزودن افزودنی‌ها بر خواص این پوشش‌ها هنوز ابهاماتی وجود دارد. علاوه بر این همواره علایق زیادی در رابطه با بررسی امکان‌پذیری استفاده از روش سمانتاسیون فشرده جهت اعمال این پوشش به علت هزینه کمتر و امکان پوشش دادن قطعات با اشکال پیچیده‌تر وجود دارد. لذا در تحقیق حاضر درصدهای متفاوتی از افزودنی اکسیدسیریم (۱، ۳ و ۵ درصد) بر روی مواد اولیه پوشش‌دادن با پایه نیکل (۵۶٪ نیکل، ۲۴٪ کرم، ۷/۵٪ کربن، ۴/۵٪ آهن، ۴/۵٪ سیلیسیم، ۳/۵ درصد بور) اضافه شد و پوشش‌دادن به روش سمانتاسیون بر زیرلایه فولاد ساختمانی اعمال گردید. سپس پوشش‌های حاصل از لحاظ ریزساختار، ترکیب، فازهای ساختاری و مقاومت به خوردگی بررسی شدند. جهت مشخصه‌یابی از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و آنالیز پراش پرتوایکس (XRD) استفاده گردیده است. همچنین برای بررسی خوردگی، آزمون پلاریزاسیون دینامیک تافل در محلول خوردنده ۳/۵ درصد نمک طعام انجام شد. مقایسه نتایج بررسی‌ها بر روی پوشش با افزودنی و بدون افزودنی CeO_2 نشان داد که اضافه کردن CeO_2 باعث ریزش و تراکم بیشتر ساختار شده است. همچنین سرعت خوردگی با افزایش درصد اکسیدسیریم کاهش می‌یابد. با مقایسه درصد بازدارندگی پوشش نمونه‌های سمانتاسیونی دریافتیم که نمونه ۵ درصد سیریم با معیار ۸۶٪ دارای بیشترین درصد بازدارندگی می‌باشد.

کلمات کلیدی: اکسیدسیریم، سمانتاسیون فشرده، خوردگی، پوشش، پایه نیکل.

Effects of CeO_2 addition on corrosion resistance and microstructure of the Ni-base coatings

Seyed-Mohammad-Hosein Razavi-Alavi^{1*}, Mohammad-Reza Saeri²

¹ Islamic Azad University, Department of Materials Engineering, Najaf Abad, Esfahan, Iran

² University of shahre-kord, Department of Materials Engineering, shahre-kord, iran

Abstract Nowadays, there is considerable attention to use of Ni-base coatings on steel because of its high corrosion resistance in various corrosive environments; there is still a considerable void in our knowledge of the influences of additives on corrosion and microstructure of these coatings. Besides, using of Ni-base pack cementation method has been very attractive because of its low-cost and ability to coat complex shapes and even the internal surfaces of the samples. For these purposes various amounts of CeO_2 (1wt%, 3wt% and 5wt%) was added to the Ni-base (NiCrBSi)(56% Ni, 24% Cr, 7.5% C, 4.5% Fe, 4.5% Si, 3.5% B) raw materials. The pack cementation coating method were used on a mild steel substrate. SEM, XRD, optical microscopy and X-ray diffraction analysis methods were used to characterize the coats. Moreover polarization dynamics corrosion test was also used to study of corrosion in a 3.5% NaCl solution. The results showed that Ni-base pack cementation coats are more corrosion resistance. Besides, the corrosion rates were decreased with increasing the CeO_2 contents in the coat. By comparing the percent inhibition of samples coat a sample of 5% cerium cementation found that the criterion of 86% is the maximum percent inhibition.

Keywords: coating, Ni base coat, cerium oxide, corrosion, pack cementation.

۱- مقدمه

در چند دهه گذشته نیاز به بهبود قابل توجه خواص سطحی آلیاژهای مهندسی منجر به پیشرفت در بسیاری از روش‌های عملیات سطحی شده است. پوشش‌دادن یکی از روش‌های تکمیل سطح مواد است که برای مصارف مختلفی از جمله وسایل تزئینی، بهداشتی، مکانیکی و ... اعمال می‌شود. با استفاده از آن می‌توان خواص خوردگی، سایشی و اصطکاکی فلزات را بهبود بخشید و هزینه تولید را با توجه به عمر نهایی کاهش داد [۱-۲]. سطح مواد نقش اساسی در کنترل طول عمر موادی که توسط حملات محیطی خصوصاً خوردگی و سایش تخریب شده‌اند، بازی می‌کند. سالانه تلفات اقتصادی زیادی در صنایع مختلف از طریق خسارت خوردگی و سایش بر ماشین‌ها و اجزای مختلف وارد می‌شود. عملیات سطحی به عنوان موثرترین و ارزان‌ترین روش تولید مواد سخت، برای اجزای ماشین استفاده می‌شود. در چند دهه گذشته نیاز به بهبود قابل توجه خواص سطحی آلیاژهای مهندسی منجر به پیشرفت در بسیاری از روش‌های عملیات سطحی شده است. همچنین در بسیاری از موارد، به کارگیری آلیاژهای گران‌قیمت و مقاوم به خوردگی و سایش عمل چندان صحیحی نیست و عملاً از لحاظ اقتصادی استفاده از مواد ساده‌تر به دلیل قیمت کمتر و قابلیت تغییر شکل آسان‌تر ارجحیت دارد. در این‌گونه موارد توصیه می‌شود سطح قطعات با استفاده از پوشش‌های سطحی محافظت شود. پوشش‌دهی سطح یکی از متنوع‌ترین روش‌ها برای افزایش طول عمر و بهبود کارایی اجزا مورد استفاده می‌باشد. پوشش‌دادن یکی از روش‌های تکمیل سطح مواد است که به منظورهای مختلفی از جمله وسایل تزئینی، بهداشتی و مکانیکی اعمال می‌شود و با استفاده از آن می‌توان خواص خوردگی، سایشی و اصطکاکی فلزات را بهبود بخشید و هزینه تولید را با توجه به عمر نهایی کاهش داد [۳-۴].

پوشش نجیب‌تر از فلز اصلی باشد وجود تخلخل در آن باعث خوردگی حفره‌ای فلز اصلی می‌شود. زیرا چگالی جریان در نقاط آندی بالا می‌رود و در نقاط خاصی متمرکز می‌شود [۵]. روش سماتاسیون فشرده به عنوان پوشش‌دهی سطح فلزات برای حفاظت از اکسیداسیون و خوردگی است. این روش، ارزان، ساده و برای ایجاد پوشش یکنواخت بر روی اجزاء پیچیده مانند دیواره‌های داخلی و خارجی توربین‌ها و پوشش‌های مقاوم به اکسیداسیون و سایش در صنعت پتروشیمی مانند شیرها، محور پمپ‌ها، سیلندر، پیچ و غیره استفاده می‌شود [۶].

هدف از این پژوهش بررسی اثر افزودنی عناصر خاکی کمیاب به ویژه اکسیدسیریم جهت بهبود مقاومت به خوردگی پوشش‌های سماتاسیونی است. تحقیقات کمی روی اثر عناصر خاکی کمیاب (RES)، بر روی خواص تریبولوژیکی پوشش‌های پایه نیکل انجام شده است. اصطلاحاً به عناصر خاکی کمیاب، ویتامین فلزات نیز گفته می‌شود از جمله این عناصر لانتانیم و سیریم است. مطالعات نشان داده که با افزودن مقدار بهینه اکسیدسیریم، اکسیدلانتانیم و یا هر دو می‌توان باعث بهبود ساختار این پوشش‌ها شد [۷-۸]. تاکنون مطالعات زیادی بر روی پوشش‌های پایه نیکل (بخصوص NiCrBSi) در روش‌های مختلف انجام شده است اما در رابطه با روش سماتاسیون پوشش‌های پایه نیکل فقط به دو مقاله محدود می‌شود. بررسی‌ها بر روی ریزساختار و مقاومت به اکسیداسیون دردمای بالا و اثر دما و میزان فعال‌کننده بر روی پوشش NiCrBSi توسط فرایند سماتاسیون فشرده انجام شده است. طی بررسی‌های انجام شده عملیات سماتاسیون بر روی فولاد کم‌کربن در محدوده دمایی 900°C و به مدت ۴ ساعت انجام می‌گیرد و نتیجه آن تشکیل لایه نازک پایه نیکل به ضخامت ۹۵-۸۵ میکرومتر، سختی 1000HV در سطح قطعه است که به واسطه آن مقاومت به سایش، خوردگی، اکسیداسیون و خستگی بهبود می‌یابد. در روش اعمال این پوشش زیرلایه فولادی را درون بوتله آلومینایی در بستر مخلوط پودر که شامل پودر فلزی (NiCrBSi)، فعال‌کننده NH_4Cl و آلومینا به عنوان پرکننده قرار می‌دهند. سپس بوتله پلمپ و درون کوره الکتریکی با گاز آرگون در دمای حدود 900°C به مدت حدود ۴ ساعت تحت عملیات حرارتی قرار می‌گیرد

پوشش‌ها دو دسته‌اند، دسته اول پوشش‌های نجیب‌تر از فلز اصلی، دسته دوم پوشش‌های فعال‌تر از فلز اصلی. اگر پوشش فعال‌تر از فلز اصلی و دارای حفره‌هایی باشد آنگاه چون سطح این حفره‌ها کمتر از سطح پوشش است لذا پلاریزاسیون در فلز اصلی به آسانی اتفاق می‌افتد. شیب پلاریزاسیون با افزایش سطح نقاط لخت کم می‌شود. اگر

میلی‌متر و ضخامت ۴ میلی‌متر برای عملیات پوشش‌دهی استفاده شده است. همچنین به منظور بررسی اثر اکسیدسیریم، این ماده به میزان ۱،۳،۵ درصد وزنی به پودر پایه اضافه گردید. در این تحقیق از پودر اکسیدسیریم (مرک آلمان) با خلوص ۹۹/۹ درصد استفاده شد. مشخصات اکسیدسیریم مصرفی در جدول (۲) آمده است.

جدول ۲. مشخصات اکسیدسیریم مصرفی [۱۳].

فرمول شیمیایی	CeO ₂
جرم مولکولی	۱۷۲/۱۱ gr/mo
چگالی	۲۱۵/۷ g/cm ^۳
دمای ذوب	۲۴۰۰ ^{°c}
دمای جوش	۳۵۰۰ ^{°c}
خلوص	۹۹/۹٪
شکل ظاهری	جامد زرد رنگ
اندازه دانه	۲۰-۵۳ میکرون

۲-۱- آماده‌سازی نمونه‌ها

برای آماده‌کردن نمونه‌های St37 به منظور پوشش‌دهی، ابتدا قطعه مورد نظر را برای پوشش‌دهی به دقت تمیز و خشک کردیم و در یک محفظه بسته محتوی مخلوط پودر نیکل و یک فعال‌کننده (کلرید آمونیوم) و یک عامل پرکننده (پودر اکسید آلومینا) برای جلوگیری از زیت شدن در دمای بالا قرار دادیم. سپس سطح نمونه‌ها برای حذف لایه اکسیدی و رسیدن به سطح یکنواخت سنگ‌زده شده و به ترتیب به مدت ۱ دقیقه در استن قرار گرفتند. پس از شستوی مجدد با آب مقطر وارد مرحله اسیدشویی شدند. بدین ترتیب نمونه‌ها به مدت ۳۰ ثانیه در محلول ۱۰٪ حجمی اسیدسولفوریک قرار گرفتند تا روی سطح آنها پستی و بلندی ایجاد گردد. در آخرین مرحله نیز نمونه‌ها دوباره با آب مقطر و سپس اتانول شسته شدند و فوراً در بستر پودر قرار گرفتند. برای این‌که عملیات پودری فشرده بهتر انجام شود نمونه‌ها ابتدا در یک بوته آلومینایی دردار استوانه‌ای با قطر داخلی ۷ سانتیمتر و ارتفاع ۱۲ سانتیمتر از جنس فولاد نسوز قرار داده شدند. پودر مصرفی مخلوطی از آلومینا، کلرید آمونیوم و پودر آلیاژی پایه‌نیکل بود. برای ایجاد

و فعال‌کننده هالیدی NH₄Cl در اثر حرارت تجزیه شده تبدیل به گاز هالیدی می‌شود سپس با پودر فلزی در بوته واکنش داده و تشکیل بخار هالید فلزی داده که این ترکیب به زیرلایه برای ایجاد پوشش انتقال می‌یابد. این ترکیب در تماس با نمونه فلزی تجزیه شده و فلز مورد نظر روی سطح نمونه رسوب می‌کند و دیفوزیون در حالت جامد بین عنصر فلزی و زیرلایه تشکیل می‌شود [۹-۱۰]. در تحقیقات انجام شده اثر افزودنی اکسیدسیریم بر ریزساختار و مقاومت به خوردگی پوشش‌های سماتاسیونی پایه‌نیکل NiCrBSi بررسی شده است. این پوشش‌ها براساس اندازه دانه، توزیع عناصر، تخلخل و مقاومت به خوردگی ناشی از خراشیدگی با پوشش بدون افزودنی اکسیدسیریم مقایسه شده‌اند. نتایج نشان داد که میزان بهینه اکسیدسیریم می‌تواند باعث کوچکتر شدن اندازه دانه‌ها و بیشتر شدن مقاومت به خوردگی شود [۱۱-۱۲]. هدف از انجام این تحقیق بررسی ریزساختار و درصد بازدارندگی اکسیدسیریم بر روی آلیاژ پایه‌نیکل با روش پوشش‌دادن سماتاسیون فشرده است.

۲-۲ روش تحقیق

در این تحقیق از فولاد زیرلایه St37 و پودر آلیاژی پایه‌نیکل با نام تجاری GTV ۸۰.۱۵.۱ برای ایجاد پوشش‌های پایه نیکل بر روی زیرلایه فولادی استفاده شده است. مشخصات پودر در جدول (۱) آورده شده است.

جدول ۱. ترکیب شیمیایی آلیاژ پایه‌نیکل.

عناصر	درصد وزنی
Cr	۲۴
B	۳/۵
Si	۴/۵
Fe	۴/۵
C	۷/۵
Ni	۵۶
	۱۰۰

در این تحقیق پودر، کروی شکل به اندازه قطر ۲۰ تا ۵۳ میکرون بوده که با زیرلایه فولادی به شکل مکعب با ابعاد ۶×۶

از فازها و اجزای سازنده آن از طریق مقایسه زاویه و شدت پیک‌های پراش با اطلاعات موجود در کارت‌های استاندارد مشخص و تعیین شد. این عمل به کمک نرم‌افزار X'PertHighScore صورت گرفت.

۲-۲- آماده سازی جهت آزمون الکتروشیمیایی

- تهیه محلول خورنده

در این تحقیق محلول ۳/۵ درصد NaCl انتخاب شد. جهت آماده‌سازی محلول ۷ گرم سدیم کلراید صنعتی را در ۱۹۳ سی سی آب دو بار تقطیر به حجم رساندیم.

- آزمون پلاریزاسیون تافل

برای انجام این آزمایش، نمونه باید در محلول خورنده غوطه‌ور باشد. برای این کار ابتدا نمونه‌ها را باید با چسب نقره به سیم مسی روکش‌دار متصل می‌کردیم تا جریان برقرار باشد سپس تمام نقاط نمونه را به جز سطح مورد نظر لاک زدیم تا برای برای آزمایش آماده گردد. آزمون‌های پلاریزاسیون پتانسیودینامیک براساس سیستم سه الکترودی صورت گرفت و اندازه‌گیری با دستگاه پتانسیوستات مدل Parstat 2273 A در دانشگاه آزاد نجف‌آباد انجام شد.

الکتروود مرجع از نوع کالومل اشباع (SCE)، الکتروود کمکی گرافیت و الکتروود کاری فولاد ساده کربنی با سطح در معرض ۱/۱۳ سانتی‌متر مربع استفاده شد. تمام پتانسیل‌های ارائه شده و نتایج، با الکتروود مرجع کالومل ارزیابی شد. محدوده پتانسیل انتخابی ۲۵۰- تا ۲۵۰+ میلی‌ولت نسبت به کالومل اشباع، نرخ رویش ۱ mV/s و دمای آزمایش دمای اتاق در نظر گرفته شد. زمان غوطه‌وری نمونه را برای رسیدن به حالت تعادل قبل از انجام آزمایش توسط آزمایش E vs. T و همچنین با مطالعه حفاظتی مورد استفاده قرار گرفت. از نرم‌افزار corr view جهت حاصل از آزمون پلاریزاسیون پتانسیودینامیک جهت بررسی میزان خوردگی، تغییرات دانسیته جریان، پتانسیل خوردگی، ارزیابی بازده بازدارنده یا پوشش و یا به طور کلی سیستم حفاظتی مورد استفاده قرار گرفت. از نرم‌افزار corr view جهت استخراج I_{cor} و E_{cor} ، B_c ، B_a استفاده شد.

شرایط خلاصه درون یک بوته بزرگتر از جنس فولاد نسوز که اطراف آن از براده چدن پر شده بود، قرار گرفت. بعد از پلمپ کردن درب بوته فولادی توسط گل نسوز، ابتدا درون خشک‌کن به مدت ۲ ساعت و پس از گذشت یک روز در دمای اتاق، بوته درون کوره مقاومت الکتریکی در دمای ۹۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۴ ساعت قرار گرفت. نمونه‌ها بعد از گذشت ۴ ساعت در کوره تا دمای اتاق سرد شدند. در جدول (۳) مشخصات مواد مصرفی با درصدهای مختلف در بوته ساخته شده نشان داده شده است.

جدول ۳. مشخصات مواد مصرفی در بوته آلومینایی با درصدهای مختلف.

مشخصات ماده	wt%
پودر آلیاژ پایه نیکل با دانه‌بندی ۵۳-۲۰ میکرون	۳۰٪
پودر اکسید آلومینیم با دانه‌بندی ۱۲۰ میکرون	۶۷٪
پودر کلرید آمونیم با دانه‌بندی ۲۴۰ میکرون	۳٪

جدول ۴. مشخصات ترکیب پودر مصرفی در درصدهای مختلف افزودنی.

نوع فرایند	ترکیب پودر
A	۳۰٪ پودر پایه نیکل + ۳٪ کلرید آمونیم + ۶۷٪ آلومینا
B	۳۰٪ پودر پایه نیکل + ۳٪ کلرید آمونیم + ۶۶٪ آلومینا + ۱٪ CeO_2
C	۳۰٪ پودر پایه نیکل + ۳٪ کلرید آمونیم + ۶۴٪ آلومینا + ۳٪ CeO_2
D	۳۰٪ پودر پایه نیکل + ۳٪ کلرید آمونیم + ۶۲٪ آلومینا + ۵٪ CeO_2

بعد از انجام مرحله پوشش، به منظور ارزیابی از آزمون پراش پرتو ایکس (X-Ray) توسط دستگاه فیلیپس (Philips) در شرایط کاری ۴۰kV و ۳۰mA، در محدوده ۹۰-۱۰=۲θ و محفظه نگهداری نمونه از جنس آلومینوم، با لامپ مس $(k\alpha = 1/54.0598)$ موجود در دانشگاه آزاد اسلامی واحد نجف آباد انجام شد. پس از حصول الگوی پراش پرتو ایکس هر یک

۳- نتایج و بحث

۳-۱- بررسی آنالیز فازی

الگوی پراش اشعه ایکس (XRD) نمونه‌های با اکسید سریم و بدون اکسید سریم پوشش داده شده به روش سمانتاسیون فشرده در شکل (۱) نشان داده شده است. براساس مقایسه ترکیب فازی نمونه فاقد افزودنی و نمونه‌های حاوی افزودنی موارد زیر قابل استنتاج است:

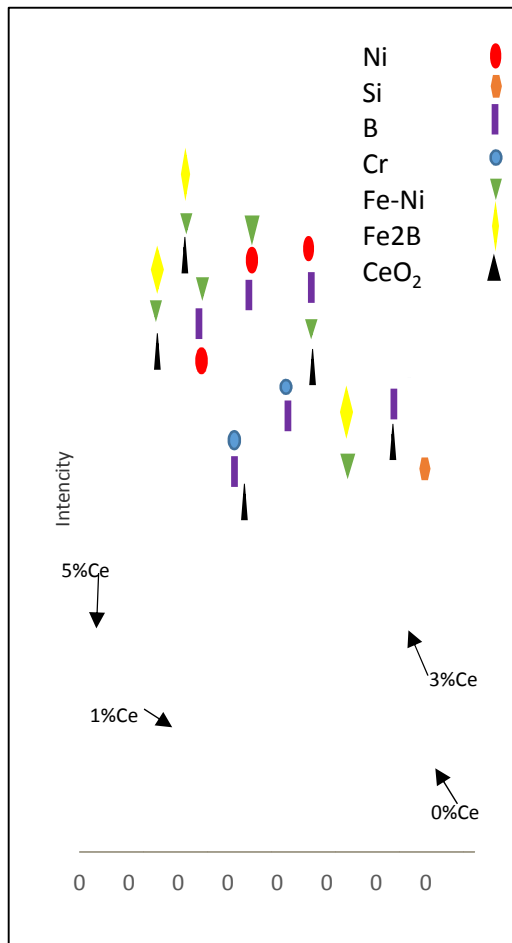
- در نمونه فاقد اکسیدسریم پیک‌های مربوط به آلیاژ نیکل و زیرلایه نشان داده شده که در آن پیک نیکل از شدت بیشتری نسبت به نمونه‌های دیگر برخوردار است.

- نمونه ۱٪ اکسیدسریم دارای فازهای Ni, Fe-Ni, B, Si می‌باشد. شدت این فازها نسبت به نمونه‌های ۳٪ و ۵٪ بسیار پایین است که نشان دهنده ساختار آمورف آن می‌باشد.

- نمونه ۳٪ نسبت به نمونه بدون افزودنی دارای فازهای Si, Cr, Fe₂B, CeO₂ می‌باشد. همچنین میزان فاز CeO₂ در نمونه ۳٪ بیشتر از نمونه ۱٪ اکسید سریم است.

- نمونه ۵٪ نسبت به دیگر نمونه‌ها دارای پیک‌های شدیدتری است. فازهای موجود در این پوشش عبارتند از: Ni, Fe₂B, Ni-Cr, CeO₂, Cr-B, Si, Ni-Fe. حضور این فازها در نمونه ۳٪ به صورت محسوس و در نمونه ۵٪ کاملاً واضح است. در نمونه ۵٪ دو پیک پهن در زاویه ۴۲ و ۴۴ درجه وجود دارد که مربوط به فازهای Ni, B, Ni-Fe, Cr است که این دو پیک در نمونه ۳٪ وجود ندارد.

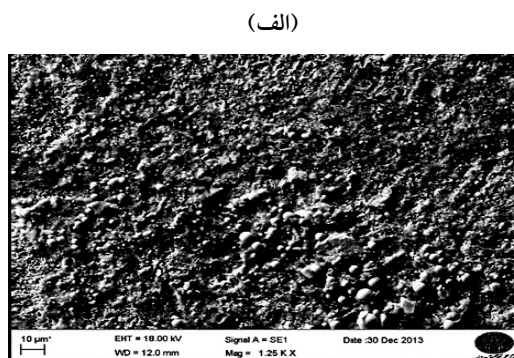
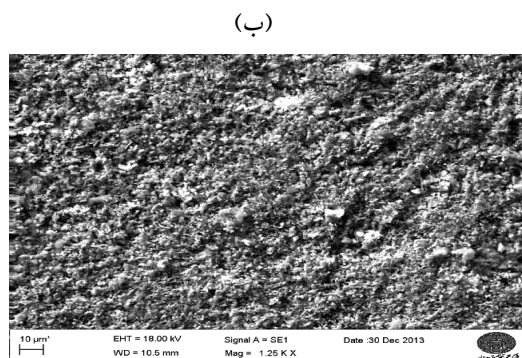
- به دلیل سرعت نفوذ بیشتر کرم در آهن نسبت به سرعت نفوذ نیکل در آهن، ترکیبات اصلی پوشش شامل کرم است. طبق آنالیز XRD فازهای Fe-Cr, Ni-Cr, B-Cr در پوشش ثابت شده‌اند که این فازها باعث افزایش سختی و مقاومت به سایش پوشش می‌شوند. به علاوه افزایش مقاومت به خوردگی پوشش نیز به خاطر تشکیل لایه متراکم فاز Cr₂O₃ بر روی سطح پوشش است [۱۴].



شکل ۱. الگوی پراش اشعه ایکس (XRD) نمونه‌های پوشش داده‌شده به روش سمانتاسیون فشرده با درصد‌های مختلف اکسیدسریم.

۳-۲- بررسی SEM و EDS

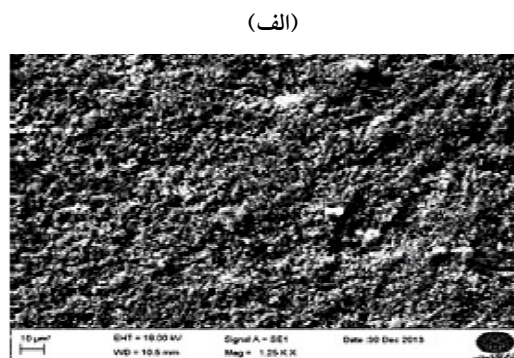
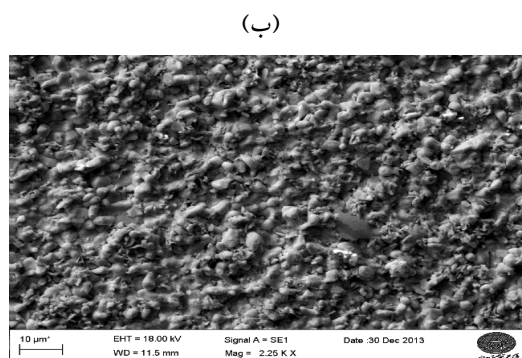
شکل (۲) تصاویر میکروسکوپ الکترونی نمونه ۵٪ اکسیدسریم را قبل از خوردگی (الف) و بعد از خوردگی (ب) نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود قبل از قرارگرفتن نمونه در معرض خوردگی اکسیدسریم، ساختار دانه درشت‌تر و گلوله‌ای شکل دارد و باعث فشردگی و متراکم شدن ساختار شده است که بعد از قرارگرفتن در محلول خوردگی، اکسیدسریم در سطح پخش شده و باعث حفاظت پوشش می‌شود.



شکل ۲. تصاویر SEM برای نمونه پوشش داده شده به روش سماتاسیون (۵٪ اکسیدسیریم) (الف) قبل از خوردگی، (ب) بعد از خوردگی.

دانه‌ها درشت‌تر و تراکم کمتر است و حضور سیریم باعث فشردگی و متراکم شدن ساختار شده است.

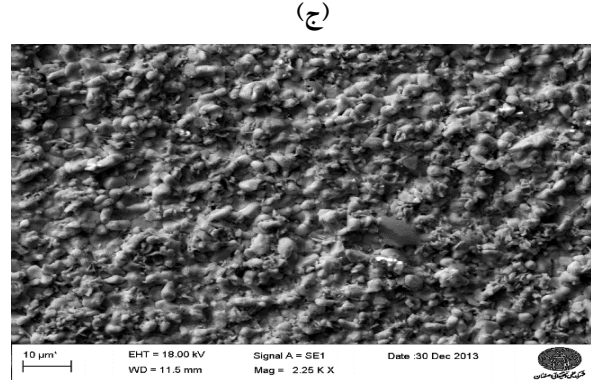
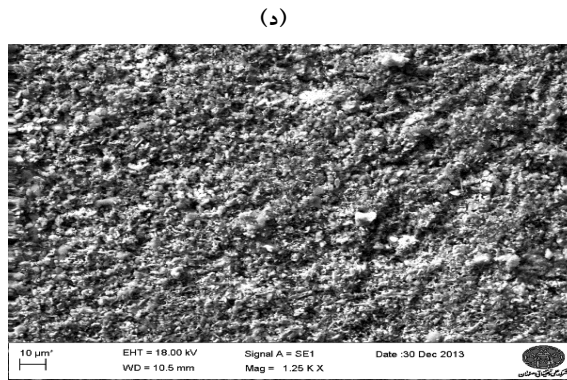
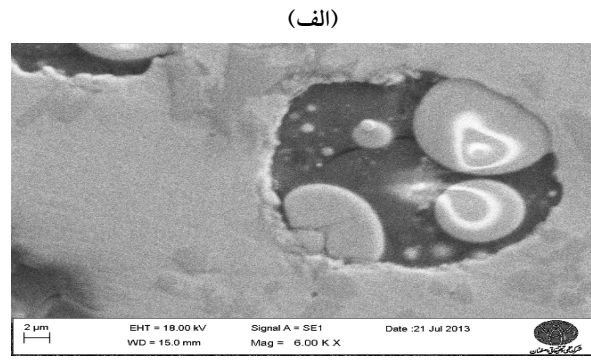
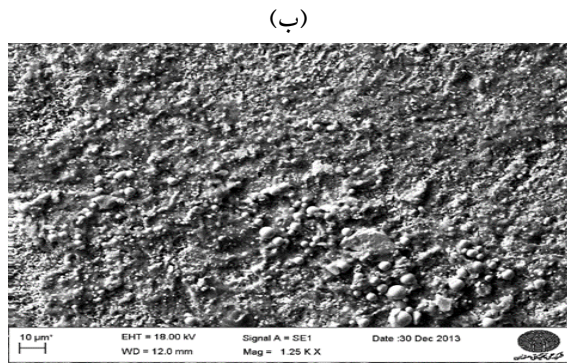
شکل (۳) تصاویر میکروسکوپ الکترونی نمونه‌های فاقد افزودنی (الف) و ۳٪ اکسیدسیریم (ب) را نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود بدون حضور اکسیدسیریم ساختار



شکل ۳. تصاویر SEM برای نمونه پوشش داده شده به روش سماتاسیون (الف) فاقد افزودنی، (ب) ۳٪ افزودنی.

افزودن اکسیدسیریم در پوشش پایه‌نیکل باعث ریزش ساختار و تراکم بیشتر پوشش می‌شود. ریزش ساختار پوشش را می‌توان به علت نقطه ذوب بالای آن دانست (۲۰۰۰ درجه سانتی‌گراد) که باعث شده این افزودنی به عنوان محل‌های جوانه‌زنی برای رشد دانه‌ها عمل کند. همچنین باعث کندشدن رشد دانه‌ها می‌شود. علاوه بر این اکسیدسیریم می‌تواند انرژی کشش سطحی را کاهش دهد که به نوبه خود باعث کاهش جوانه‌زنی بحرانی و افزایش ذرات جوانه‌زا می‌شود.

در شکل (۴) مشاهده می‌شود نمونه دارای ۱ درصد اکسید سیریم دارای حفرات زیادی در مقایسه با نمونه‌های با ۳ و ۵ درصد اکسید سیریم و نمونه بدون افزودنی است. دلیل آن این است که نمونه ۱٪ اکسیدسیریم در کوره با اتمسفر هوا عملیات حرارتی شده و نمونه‌های دیگر در کوره تحت خلا، بنابراین می‌توان گفت عملیات حرارتی در کوره و در اتمسفر هوا باعث ایجاد حفرات زیادی در پوشش شده است.



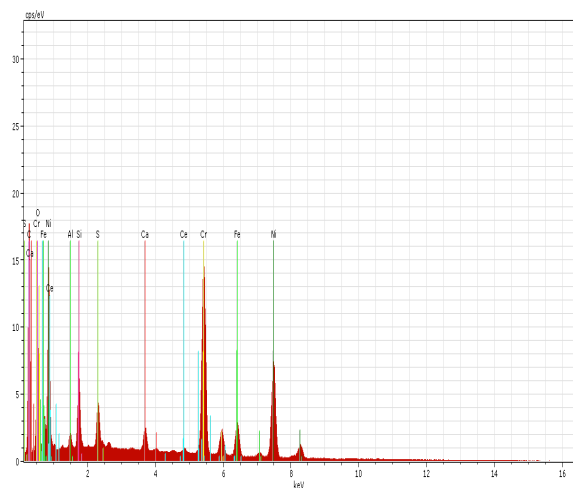
شکل ۴. تصاویر SEM برای نمونه‌های پوشش داده شده به روش سماتاسیون (الف) ۱٪ اکسیدسیریم، (ب) ۵٪ اکسیدسیریم، (ج) ۱۰٪ اکسیدسیریم، (د) ۳٪ اکسیدسیریم.

جدول ۵. داده‌های بدست آمده از EDS برای نمونه ۵٪ اکسیدسیریم.

عصر	%wt	%At
اکسیژن	۱۶	۲۹
نیکل	۳۶	۲۳
کرم	۲۶	۲۶
کلسیم	۲	۲
سیلیکون	۳	۴
سولفور	۴	۷
آهن	۸	۷
سیریم	۵	۲
جمع	۱۰۰	۱۰۰

شکل (۵) تصویر آنالیز نمونه ۵٪ اکسیدسیریم و جدول

(۵) این آنالیز را برحسب درصد اتمی و درصد وزنی نشان می‌دهد



شکل ۵. نتایج EDS برای نمونه ۵٪ اکسید سیریم.

دیگر استحکام چسبندگی پوشش به زیرلایه بیشتر از حد استحکام کششی چسب است. این درحالی است که استحکام ۵۰ Mpa می‌باشد. شکل (۷) سطح مقطع جدایش پوشش سمانتاسیونی را در آزمون استحکام چسبندگی نشان می‌دهد. همان‌طور که دیده می‌شود، بالا بودن میزان چسبندگی پوشش به علت یکپارچه شدن و نفوذ عناصر آلیاژی پوشش به زیرلایه در فصل مشترک است.

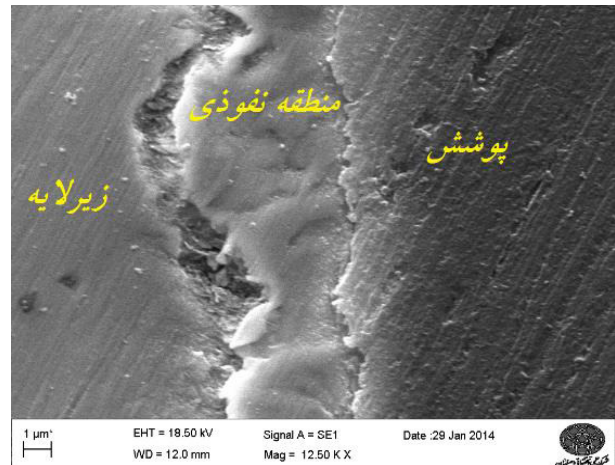
جدول ۶. داده‌های به دست آمده از آزمایش چسبندگی پوشش.

ملاحظات	استحکام چسبندگی (Mpa)	نمونه	روش پوشش دهی
جدایش در اتصال چسب	بزرگتر از ۵۰	بدون افزودنی	سمانتاسیون فشرده
جدایش در اتصال چسب	بزرگتر از ۵۰	۱ درصد اکسید سریم	سمانتاسیون فشرده
جدایش در اتصال چسب	بزرگتر از ۵۰	۳ درصد اکسید سریم	سمانتاسیون فشرده
جدایش در اتصال چسب	بزرگتر از ۵۰	۵ درصد اکسید سریم	سمانتاسیون فشرده

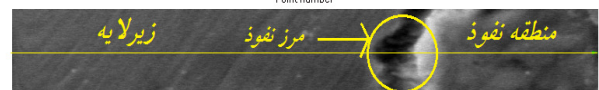
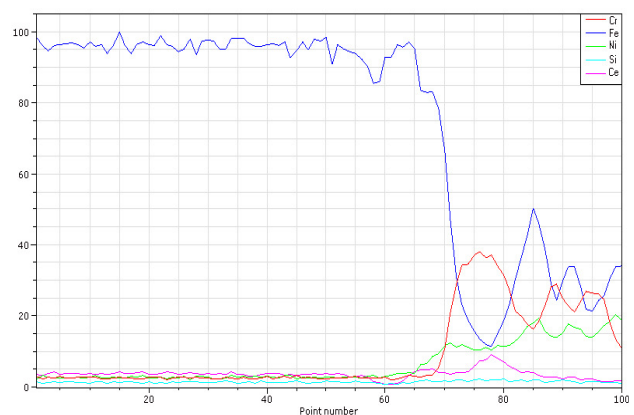


شکل ۸. تصویر نمونه‌های آزمایش شده در چسبندگی پوشش.

شکل (۶) تصویر مقطع عرضی نمونه ۵٪ اکسیدسریم پوشش داده شده به روش سمانتاسیون فشرده و شکل (۷) تصویر آنالیز خطی از همین نمونه را نشان می‌دهد. هدف از انجام این آزمایش مشاهده نفوذ عناصر پوشش به منطقه تحت نفوذ و مشاهده منحنی آنها است.



شکل ۶. تصویر مقطع عرضی نمونه ۵٪ اکسیدسریم پوشش داده شده به روش سمانتاسیون فشرده.



شکل ۷. تصویر آنالیز EDS خطی از مقطع عرضی نمونه ۵٪ اکسیدسریم پوشش داده شده به روش سمانتاسیون فشرده.

۳-۳- آزمایش چسبندگی پوشش

جدول زیر میزان استحکام چسبندگی پوشش‌های پاشش سمانتاسیونی را نشان می‌دهد. همان‌گونه که نتایج به دست آمده نشان می‌دهد استحکام چسبندگی پوشش ایجاد شده توسط روش سمانتاسیون فشرده قابل قبول است. در تمام پوشش‌ها جدایش در اتصال چسب رخ داده است. به عبارت

۳-۴- بررسی الکتروشیمیایی

در بررسی پلاریزاسیون دینامیک تافل، نمونه‌ها قبل از انجام این آزمون توسط آزمایش پتانسیل-زمان مورد سنجش قرار گرفتند.

طبق این آزمون ۶۰ دقیقه زمان لازم است تا نمونه فولادی پایه نیکل در محلول به حالت پایا برسد، پس به طور کلی بعد از تقریباً ۶۰ دقیقه قرارگیری نمونه‌ها در محلول، آزمون پلاریزاسیون دینامیک انجام شد.

همان‌طور که در شکل (۸) مشاهده می‌شود در قیاس منحنی نمونه خام و بدون پوشش با نمونه‌های پوشش داده شده، کاهش چگالی جریان خوردگی را در هر ۳ نمونه پوشش داده شده مشاهده می‌کنیم. برای به دست آوردن درصد بازدارندگی از رابطه (۱) استفاده می‌شود.

$$IE\% = \frac{I_{corr0} - I_{corr}}{I_{corr0}} \quad (\text{رابطه ۱})$$

نرخ خوردگی از طریق رابطه (۲) محاسبه شد:

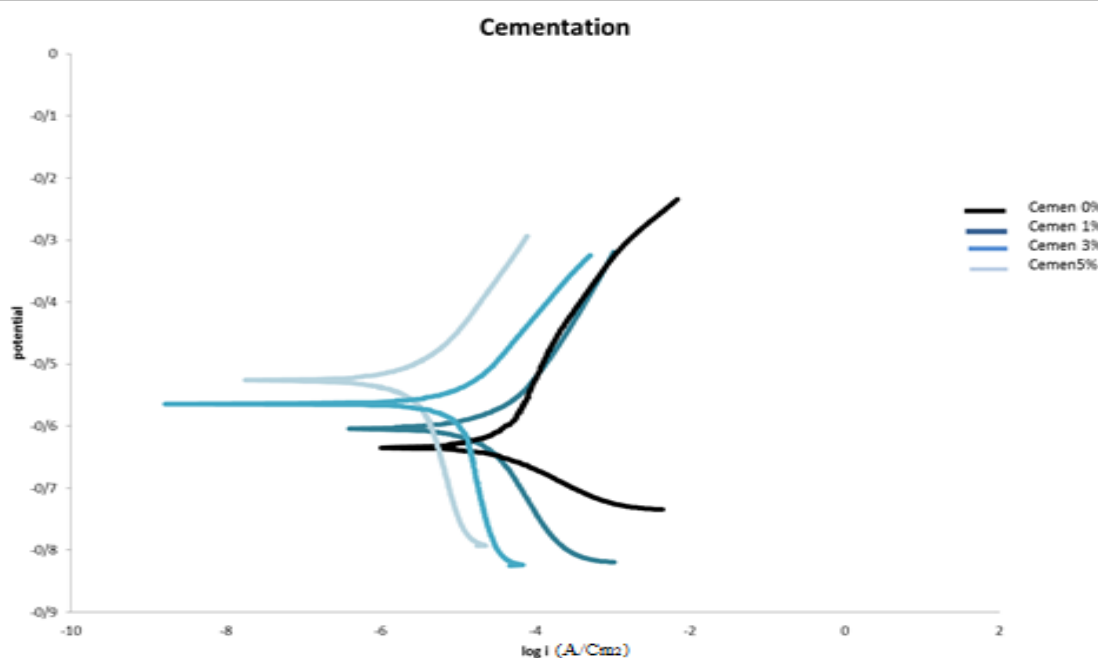
$$mpy = \frac{0.129 \times a \times I_{corr}}{n \times D} \quad (\text{رابطه ۲})$$

چگالی جریان خوردگی (I Corr) برحسب میلی‌آمپر بر

سانتیمترمربع می‌باشد. a وزن اتمی فلز برحسب گرم، n تعداد

الکترون‌های از دست رفته، D چگالی فلز برحسب گرم بر سانتی‌متر مکعب می‌باشد. شکل (۸) منحنی‌های پلاریزاسیون تافل را برای نمونه‌ها با درصدهای وزنی مختلف اکسیدسیریم عملیات حرارتی شده در دمای ۹۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۴ ساعت نشان می‌دهد. طبق شکل (۸) با افزایش اکسیدسیریم در ساختار پوشش، مقاومت به خوردگی پوشش افزایش پیدا خواهد کرد.

کلیه پارامترهای به دست آمده از شکل (۸) و اعمال فرمول‌های (۱) و (۲) در جدول (۶) نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود نمونه با ۵ درصد وزنی اکسیدسیریم کمترین چگالی جریان خوردگی را دارد و پتانسیل خوردگی آن به سمت مقادیر مثبت‌تر جابه‌جا شده است. همچنین نرخ خوردگی در این نمونه در مقایسه با سایر نمونه‌ها از مقدار کمتری برخوردار است. بنابراین افزایش اکسیدسیریم در ساختار باعث بهبود رفتار خوردگی نمونه‌ها گردیده است. با توجه به تمامی مطالب اعم از منحنی‌های پلاریزاسیون پتانسیودینامیک و همچنین پارامترهای استخراج شده از نمودار و روابط قید شده، نمونه با ۵ درصد وزنی اکسیدسیریم بهترین خواص مقاومت به خوردگی را دارا است.



شکل ۹. منحنی‌های پلاریزاسیون برای نمونه‌های فولاد پایه‌نیکل در درصدهای مختلف اکسیدسیریم در محلول ۳/۵٪ نمک طعام.

جدول ۷. داده‌های به دست آمده از منحنی‌های پلاریزاسیون نمونه‌های پوشش داده شده به روش سمانتاسیون فشرده.

نمونه	Corr.Rate (mpy)	I corr (mA/cm ²)	- Ba (mv)	- Bc (mv/-1)	E corr (mv)	EI/
%۰	۲۴	۰,۵	۲۶۸,۹	۷۴,۸	۶۳۳	-
%۱	۱۸	۰,۴	۹۵۴,۲	۱۱۲,۳	۶۳۳,۱	۱۱,۲
%۳	۱۰	۰,۱	۱۰۵	۵۵۶,۵	۵۶۲,۷	۶۳,۶
%۵	۵	۰,۰۵	۱۶۵,۵	۱۲۹۳,۳	۵۲۵,۱	۸۶,۱

مراجع

۴- نتیجه‌گیری

- Miao, Lu, Y. N. Wang, and Y. H. Li. "The Effect of Different CeO₂ Addition on Performance of Ni-WC Composite Coating by Vacuum Fusion Sintering." *Advanced Materials Research* 750 (2013), 2052-2056.
 - H. Saricimen, A. Quddus, and A. Ul-Hamid. "Hot corrosion behavior of plasma and HVOF sprayed Co-and Ni-based coatings at 900° C." *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces* 50.3 (2014), 391-399.
 - B.B. et al, "Materials, Coating and Surface Treatments", *Handbook of tribology*, MC graw-Hill, New York, 1991.
 - R.C. Tucker, "Thermal Spray Coatings", *ASM Handbook*, Volume 5: Surface Engineering, 1994, 497-509.
 ۵. قربانی، م.، "پوشش دادن فلزات"، ۱۳۷۹، جلد اول، چاپ اول، دانشگاه صنعتی شریف، موسسه انتشارات علمی.
 - R. Bianco, R.A.Rapp, "Pack Cementation Diffusion Coating", *Metallurgical and Ceramic Protective Coatings*, Chapman & Hall, London, 1996.
 - Z. Zhang, X. Lu, B. Han, J. Luo, "Rare earth effect on the microstructure and wear", *Materials Science and Engineering*, 2007, 454-455.
 - S.P. Sharma, D.K. Dwivedi, P.K. Jain, "Effect of La₂O₃ Addition on the Microstructure, Hardness and Abrasive Wear Behavior of Flame Sprayed Ni Based Coatings", *Part J- Journal of Engineering Tribology*, 2009, 853-859.
 - C. Mortimer, I. Yavari, "General Chemistry", *Publication of academic science*, Vol. 1, 1975.
 - S.P. Sharma, D.K. Dwivedi, P.K. Jain, "Effect of CeO₂ addition on the Ni-based Coatings", *Part J- Journal of Engineering Tribology*, Vol. 222, 2008, 925-933.
 - D. Chaliampalias, G. Stergioudis, S. Skolianos, G. Vourlias, "The effect of the deposition temperature and activator concentration on the structure of NiCrBSi coatings deposited on low carbon steels by pack cementation process", *Materials Letters*, Vol. 62, 2008, 4091-4093.
 - D. Chaliampalias a, G. Vourlias a, E. Pavlidou a, S. Skolianos b, K. Chrissafis a, G. Stergioudis a. "Comparative examination of the microstructure and high temperature oxidation performance of NiCrBSi flame sprayed and pack cementation coatings" *Applied Surface Science*, Vol. 255, pp.3605-3612, 2009
 - Available from: http://en.wikipedia.org/wiki/cerium_oxide Last visit January 2014
 - D. Chaliampalias a, G. Vourlias a, E. Pavlidou a, S. Skolianos b, K. Chrissafis a, G. Stergioudis a. "Comparative examination of the microstructure and high temperature oxidation performance of NiCrBSi flame sprayed and pack cementation coatings" *Applied*
- ۱- پایین بودن زمان عملیات حرارتی باعث ایجاد ساختار آمورف در نمونه‌های فاقد افزودنی و ۱٪ اکسیدسیریم شده که این موضوع در آزمون XRD نمونه‌ها در کمتری بودن شدت پیک‌ها نسبت به نمونه‌های ۳ و ۵ درصد واضح است.
- ۲- افزودن اکسیدسیریم در پوشش پایه‌نیکل باعث ریز شدن ساختار و تراکم بیشتر پوشش می‌شود. ریز شدن ساختار پوشش را می‌توان به علت نقطه ذوب بالای اکسیدسیریم (۲۰۰۰°C) دانست که باعث شده این افزودنی به عنوان محل‌های جوانه زنی برای رشد دانه‌ها عمل کند و همچنین باعث کند شدن رشد دانه‌ها شود. علاوه بر این اکسید سیریم می‌تواند انرژی کشش سطحی را کاهش دهد که به نوبه خود باعث کاهش جوانه زنی بحرانی و افزایش ذرات جوانه‌زا می‌شود.
- ۳- بعد از بررسی‌های به عمل آمده از آزمون تافل نمونه‌های پوشش داده شده به روش سمانتاسیون، مشاهده شد که با افزایش درصد سیریم چگالی نمونه‌ها کاهش پیدا می‌کند و کمترین چگالی مربوط به نمونه ۳٪ سیریم می‌باشد. همچنین با مقایسه سرعت خوردگی، مشاهده شد که نمونه بدون افزودنی دارای بیشترین سرعت خوردگی و نمونه ۵٪ سیریم دارای کمترین سرعت خوردگی می‌باشد.
- ۴- با مقایسه درصد بازدارندگی پوشش نمونه‌ها دریافتیم که نمونه ۵ درصد سیریم با معیار ۸۶٪ دارای بیشترین درصد بازدارندگی می‌باشد.

