

مشخصه‌یابی پوشش‌های WC-%XCo-%XCr اعمال شده به روش HP/HVOF بر روی فولاد زنگ‌نزن

۳۱۶ و بررسی رفتار آن‌ها در حمام مذاب روی

محمد ابوطالبی^۱، مسعود سلطانی^۱، علی شفیعی^{۲*}

۱ کارشناس ارشد، دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی اصفهان، اصفهان، ایران

۲ استاد، دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی اصفهان، اصفهان، ایران



تاریخ دریافت:

۹۸/۰۱/۱۶

تاریخ پذیرش:

۹۸/۰۲/۲۲

چکیده

در این پژوهش تأثیر درصد کبالت بر خواص پوشش کاربرد تنگستن-کبالت و رفتار آن در مذاب روی مورد مطالعه قرار گرفته است. بدین منظور ترکیبات مختلف پودر کاربرد تنگستن (WC-12Co)، (WC-10Co-4Cr و WC-17Co) به روش HP/HVOF بر روی فولاد زنگ‌نزن ۳۱۶ پوشش داده شد. جهت تعیین فازهای تولید شده در طی فرایند پوشش‌دهی، ضخامت، تخلخل و سختی پوشش از پراش پرتو ایکس (XRD)، میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و دستگاه میکروسختی‌سنج استفاده گردید. نتایج بدست آمده از آزمون XRD حاکی از ناچیز بودن حضور فازهای ترد W_2C و Co_6W_6C در پوشش است، که بیانگر میزان دگرپوره شدن بسیار پایین فاز کاربرد تنگستن می‌باشد. پوشش WC-10Co-4Cr با سختی ۱۲۸۰ و یکرز بالاترین سختی را در بین پوشش‌های مورد مطالعه از خود نشان داد. آزمون سایش گلوله بر روی دیسک در دمای ۴۵۰ درجه سانتی‌گراد انجام گرفت و سپس سطوح سایش توسط میکروسکوپ الکترونی مورد بررسی قرار گرفت. پوشش WC-10Co-4Cr مقاومت به سایش بالاتری را از خود نشان داد و این در حالیست که مکانیزم سایش در این پوشش‌ها عموماً از نوع سایش چسبان می‌باشد. به منظور بررسی رفتار پوشش‌ها و آنالیز فازهای تولیدی در حین غوطه‌وری در روی مذاب از میکروسکوپ الکترونی و آزمون طیف‌سنج انرژی استفاده شد. بر خلاف پوشش WC-17Co در سطح مقطع پوشش‌های WC-12Co و WC-10Co-4Cr ترک‌هایی مشاهده می‌شود که نفوذ آلومینیوم به داخل این ترک‌ها منجر به تخریب این دو پوشش شده است.

کاربید تنگستن - کبالت، فرایند HP/HVOF، مذاب روی، سایش دمای بالا

واژگان کلیدی

Characterization of WC-%XCo-%XCr coatings applied on stainless steel 316 by HP/HVOF and investigation the behavior of the coating in molten zinc bath

M. Aboutalebi¹, M. Soltani¹, A. Shafyei^{2*}

1. MSc Student, Department of Materials Engineering, Isfahan University of Technology, Isfahan, Iran

2. Professor, Materials Engineering, Isfahan University of Technology, Iran

Abstract

In this study, the effect of cobalt percentage on WC-Co coating properties was investigated. Corrosion behaviour of coatings was evaluated after immersion in molten zinc. For this purpose, various compositions of WC-Co powder (WC-12Co, WC-17Co and WC-10Co-4Cr) were coated on 316 stainless steel by means of HP/HVOF method. To determine the phases produced during the process of spraying, thickness, porosity and hardness of the coatings, X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and microhardness tester were used. The XRD patterns showed negligible amount of W_2C and Co_6W_6C brittle phases, which indicates very low decarborizing of WC phase. WC-17Co coating showed the highest hardness (1280 Hv). Pin on disk wear test was used at 450 °C and then wear surfaces were examined by electron microscopy. WC-10Co-4Cr coating showed highest wear resistance. Main wear mechanism of coatings was adhesive wear. Evaluation of corrosion behaviour of coatings and phases produced during immersion in molten zinc was done by SEM and energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS). Unlike WC-17Co coating, on the cross section of WC-12Co and WC-10Co-4Cr coatings some cracks were observed which penetrating element to these cracks was aluminum and lead to destruction of these two coatings.

Keywords

WC-Co, HP/HVOF Process, Molten Zinc, Hot Wear.

۱- مقدمه

خوردگی غلطک‌های پایدارکننده از جنس فولاد زنگ نزن ۳۱۶ در صنعت گالوانیزه توسط آلیاژهای Zn-Al مذاب، یکی از مهم‌ترین دلایل از کار افتادگی خطوط تولید می‌باشد [۱]. این فولاد از پرکاربردترین نوع فولادهای زنگ‌نزن می‌باشد که در دسته فولاد زنگ‌نزن آستنیتی قرار می‌گیرد و به دلیل داشتن ۲/۵ درصد مولیبدن، از مقاومت به خوردگی و استحکام خوبی در دماهای بالا برخوردار است. بررسی‌های انجام شده روی این فولاد در حمام گالوانیزه نشان می‌دهد که در مقابل خوردگی و سایش بسیار آسیب‌پذیر است. بنابراین استفاده از یک پوشش مناسب برای طولانی‌تر کردن عمر این غلطک‌ها مؤثر خواهد بود [۲].

فرایند پاشش حرارتی سوخت اکسیژن با سرعت بالا یکی از جدیدترین فرایندهای پاشش حرارتی است که به طور وسیعی برای ایجاد پوشش‌هایی با کیفیت بالا و میزان تخلخل ناچیز، برای حفاظت قطعات در برابر سایش و خوردگی مورد استفاده قرار می‌گیرد. اساس این روش بر مبنای استفاده از تفنگی با طراحی خاص برای پاشش مواد در حالت مذاب و نیمه‌مذاب با سرعت خیلی بالا است. پوشش‌هایی که به این روش تولید می‌شوند دارای مقاومت به خوردگی و سایش بالا همراه با مقاومت حرارتی مناسب هستند [۳]. فرایند HVOF در مقایسه با بقیه فرایندهای پاشش حرارتی دارای ویژگی سرعت بالا و دمای پائین ذرات است ولی امروزه به منظور بهبود خواص پوشش، فرایند HP/HVOF گسترش یافته است. مکانیزم این دو فرایند یکسان می‌باشد و تفاوت عمده این دو تکنولوژی مربوط به پارامترهای پاشش است. فشار محفظه احتراق در این فرایند به مراتب بالاتر از فرایند متداول HVOF می‌باشد. این عامل تأثیر بسزایی در دما و سرعت ذرات دارد، در نتیجه با تغییر این پارامتر ریزساختار و نهایتاً خواص پوشش تغییر پیدا می‌کند. که موجب تشکیل پوششی متراکم‌تر همراه با اکسیداسیون، تجزیه و کربن‌زدایی کمتر توسط این فرایند می‌شود [۴].

پوشش‌های کاربرد تنگستن اعمال شده به روش پاشش حرارتی در گستره وسیعی از کاربردها برای مقاومت در برابر سایش و خوردگی استفاده میشوند. در این نوع از پوشش‌ها، کاربرد تنگستن نقش اصلی در مقاومت به نیروهای سایشی را ایفا می‌کند، در حالیکه فلز زمینه به جذب انرژی فشاری کمک می‌کند و به عنوان یک پیوند دهنده، تغییر شکل‌های زیاد را به گونه‌ای اصلاح می‌کند که فاز تقویت‌کننده حفظ شود. کبالت‌سازی نسبتاً خوبی با کاربرد تنگستن دارد و باعث می‌شود پیوند قوی بین آن‌ها برقرار گردد. این ترکیب از ذرات تقویت‌کننده سخت و یک زمینه نرم، باعث به وجود آمدن سختی و چقرمگی به صورت همزمان می‌شود. هنگامی که در این پوشش از عنصر کروم استفاده شود، شاهد افزایش خواص مکانیکی و تریبولوژیکی به همراه افزایش چشمگیر مقاومت به خوردگی خواهیم بود. درصد کبالت زمینه و پارامترهای پاشش از جمله عوامل مؤثر بر خواص این کامپوزیت

می‌باشد [۵].

سایتو و همکاران [۶] تأثیر درصد بایندر کبالت را در پوشش WC-Co بر سختی و رفتار سایشی این پوشش مورد بررسی قرار دادند. آن‌ها مشاهده کردند که با افزایش درصد فاز زمینه، سختی به صورت خطی کاهش می‌یابد و همچنین نرخ سایش با کاهش میزان فاز بایندر کبالت، کاهش می‌یابد.

سایش پوشش‌های WC-Co به دلیل حضور فاز ترد W_2C و همچنین فاز ترد غنی از کبالت شامل تنگستن و کربن می‌باشد، که در اثر دگرپوره شدن در حین پاشش تشکیل می‌شود. حضور این فازها منجر به کاهش چقرمگی شکست و در نتیجه شکست زیرسطحی در پوشش و تولید ذرات سایشی می‌شوند [۷]. کیم و همکاران [۸] اظهار داشتند که گسترش ترک‌های زیرسطحی عامل کنترل‌کننده جدا شدن ماده در سایش خراشان پوشش‌های کاربرد تنگستن ایجاد شده به روش پاشش حرارتی می‌باشد. ترک‌ها در طول فاز ترد زمینه و مرز اسپلت‌ها پیش می‌روند و برخی از آن‌ها که به سطح می‌رسند باعث از دست رفتن ماده از سطح می‌گردد.

مکانیسم‌های انحلال فولاد بوسیله مذاب روی نیز توسط محققان زیادی مطالعه و مشخص شده است که ضریب نفوذ روی بیشتر از ضریب نفوذ آهن است. از این رو، روی به آسانی به داخل فولاد نفوذ کرده و ترکیب‌های بین‌فلزی تشکیل می‌دهد [۹]. گومن و همکاران [۱۰] نشان دادند که لایه‌های کاملاً توسعه یافته فازهای متداول Fe-Zn، از واکنش آهن جامد با حمام مذاب روی برای زمانهای غوطه‌وری کوتاه حاصل شده و زمانی که نمونه‌ها برای مدت زمان طولانی در تماس با مذاب قرار می‌گیرند دچار انحلال میشوند.

کازومی و همکاران [۱۱] به منظور بررسی تأثیر میزان آلومینیوم، با ایجاد پوشش WC-12Co به روش پاشش حرارتی HVOF روی زیرلایه فولادی، مقاومت آن را در حمام مذاب روی حاوی مقادیر مختلف ۰/۳، ۰/۳ و ۳ درصد آلومینیوم در دمای ۴۸۰ درجه سانتی‌گراد و به مدت ۷۲۰ ساعت غوطه‌وری، مورد بررسی قرار دادند. آن‌ها نشان دادند که با انحلال کبالت، روی به زیر سطح پوشش نفوذ می‌کند و یک لایه نفوذی تشکیل می‌شود که با افزایش مقدار آلومینیوم، ضخامت این لایه کاهش و دوام پوشش افزایش می‌یابد. ژانگ و همکاران [۱۲] نیز رفتار این پوشش را در دمای ۴۵۰ تا ۴۸۰ درجه سانتی‌گراد در مذاب روی بررسی کردند. بعد از ۳۶۰ ساعت غوطه‌وری ترک‌هایی در سطح مقطع پوشش مشاهده شد که با آنالیز ترکیب عناصر در ترک، مشخص شد که عنصر روی ترک‌ها را پر کرده است. روی از طریق ترک‌ها به داخل پوشش نفوذ کرده و با O_2 در خلل و فرج واکنش دادند، که باعث تسریع اشاعه ترک‌ها شد. با مرور مطالعات انجام شده در سالیان اخیر می‌توان گفت سه پوشش WC-12Co، WC-17Co و WC-10Co-4Cr در میان پوشش‌های کاربرد تنگستن تولید شده به روش HVOF بیشترین کاربرد و بهترین خواص سطحی را برای زیرلایه در پی داشته‌اند. دقیقاً به همین دلیل

سی اشتراک با اندازه ذرات در محدوده ۱۵ تا ۴۵ میکرومتر برای پوشش‌دهی استفاده شد. ترکیب شیمیایی این پودرها در جدول ۱ ذکر شده است.

پوشش‌دهی توسط فرایند پاشش حرارتی HP/HVOF بر روی فولاد زنگ نزن ۳۱۶ به عنوان زیر لایه انجام شد. قبل از پوشش‌دهی زیرلایه‌های فولادی به منظور دست‌یابی به چسبندگی مناسب پوشش به زیرلایه بوسیله ماسه سیلیسی سندبلاست شده و برای زدودن چربی‌ها و گرد و غبار، توسط استون شست‌وشو داده شدند. پارامترهای استفاده شده برای پوشش‌دهی در جدول ۲ آورده شده است.

۲-۲- مشخصه‌یابی پوشش‌ها

به منظور بررسی ترکیبات فازی مختلف در پودرهای اولیه و پوشش‌های بدست آمده از دستگاه تفرق اشعه ایکس مدل Philips X'Pert-MPD با اشعه ایکس CuK α و طول موج 1.54 \AA تحت ولتاژ ۴۰ KV و جریان ۳۰ mA استفاده شد. مورفولوژی پودرهای استفاده شده و میکروساختار پوشش‌ها با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی مدل Philips XL30 مورد بررسی قرار گرفت. زبری سطح پوشش‌ها قبل و بعد از پولیش کاری ۳ مرتبه توسط دستگاه زبری‌سنج Mitutoyo مدل SurfTest SJ.210 اندازه‌گیری و میانگین آن‌ها ثبت شد. برای اندازه‌گیری تخلخل پوشش‌ها از تصاویر SEM و نرم‌افزار آنالیزگر تصویر استفاده و میانگین گرفته شده از ۵ تصویر گزارش شد. سختی نمونه‌ها با دستگاه سختی‌سنجی ویکرز تحت بار ۳۰۰ گرم برای هر نمونه ۵ مرتبه اندازه‌گیری و میانگین نتایج ثبت شد. به منظور بررسی رفتار سایشی پوشش‌ها در دمای بالا از روش گلوله بر روی دیسک مطابق استاندارد ASTM-G99 بهره گرفته شد. از گلوله آلومینا به قطر ۱۰ میلی‌متر و سختی ۱۲۰۰ ویکرز، دیسک

جدول ۳: ترکیب شیمیایی مذاب روی (درصد وزنی).

Cu	Pb	Mg	Al	Cd	Zn
۰/۰۲۲	<۰/۰۲	<۰/۰۱	۰/۳۸	<۰/۰۳	Bal

این سه پوشش در کاربردهای تحت سایش و خوردگی بالا مانند غلطک‌های پایدارکننده در صنایع گالوانیزه بیشترین کاربرد را دارند [۱۳-۱۷]. اما تا بحال ارزیابی مقایسه‌ای بین این سه پوشش تولید شده به روش HP/HVOF و چگونگی رفتار آن‌ها در حمام مذاب روی انجام نشده است. بنابراین با انجام این پژوهش و انتخاب گزینه مناسب بین این سه پوشش می‌توان از هزینه‌های ناشی از تخریب قطعه پوشش داده شده در شرایط کاری سخت جلوگیری کرد.

در این پژوهش با استفاده از فرایند پاشش حرارتی HP/HVOF، پوشش‌های WC-Co با ترکیبات مختلف (WC-12Co، WC-17Co و WC-10Co-4Cr) تولید شده و در ادامه به مشخصه‌یابی پوشش‌های تولیدی پرداخته شد. علاوه بر این، رفتار آن‌ها در حمام مذاب روی با هدف دستیابی به ماهیت انحلال پوشش و مقاومت پوشش در شرایط یکسان بررسی می‌گردد.

۲- بخش تجربی

۲-۱- پوشش‌دهی

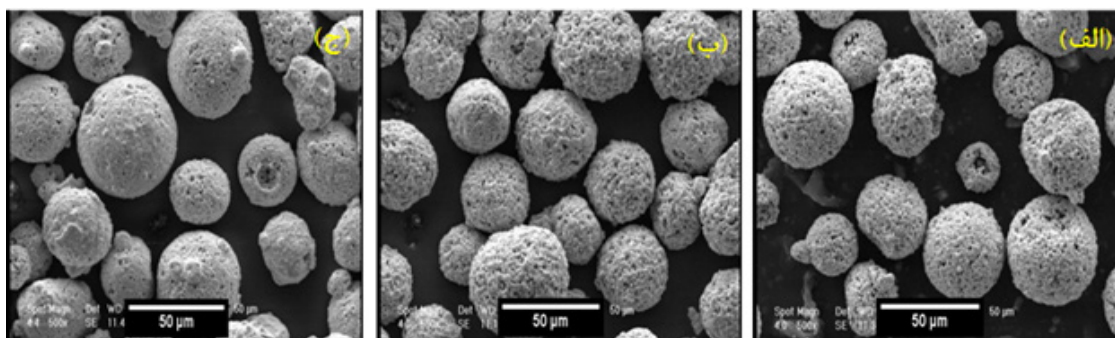
از پودرهای تجاری کاربرد تنگستن-کبالت-کروم و کاربرد تنگستن-کبالت با ترکیب متفاوت کبالت (۱۲٪ و ۱۷٪) محصول شرکت اچ

جدول ۱: ترکیب شیمیایی پودرهای مصرفی (درصد وزنی).

Cr	C	Co	W	پودر
—	۵/۲	۱۱/۸	Bal	WC-12Co
—	۵/۱	۱۷/۱	Bal	WC-17Co
۴	۵	۱۰	Bal	WC-10Co-4Cr

جدول ۲: پارامترهای مورد استفاده در پاشش به روش HP/HVOF.

۸۷۰	نرخ تغذیه اکسیژن (mlit/min)
۳۸۰	نرخ تغذیه سوخت (mlit/min)
۲/۲۹	نسبت اکسیژن به سوخت
۳۶	فاصله پاشش (cm)
۱۸	فشار اکسیژن (bar)
۶/۲	فشار محفظه (bar)
۷۲	نرخ تغذیه پودر (gr/min)



شکل ۱: تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی در بزرگنمایی ۵۰۰ برابر از پودرهای الف) WC-12Co ب) WC-17Co ج) WC-10Co-4Cr.

متحرک با سرعت ۰/۱ متر بر ثانیه در مسافت لغزش ۱۰۰۰ متر و دمای ۴۵۰ درجه سانتی‌گراد استفاده شد. برای مقایسه مقاومت به سایش نمونه‌ها پروفیل زبری سطح مسیر سایش اندازه‌گیری شد.

۲-۳- آزمون غوطه‌وری

به منظور بررسی رفتار انحلال و تخریب پوشش‌ها در مذاب روی، نمونه‌ها به مدت ۱۴ روز درون مذاب روی با دمای ۴۶۰ درجه‌سانتی‌گراد غوطه‌ور شدند. از بوته گرافیتی و کوره الکتریکی استفاده شد. ۲۵۰۰ گرم روی با خلوص ۹۹/۹۸ درصد داخل بوته شارژ شد و برای دستیابی به مقدار ۰/۴ درصد وزنی آلومینیوم در ترکیب مذاب، ورق آلومینیومی به وزن ۱۰ گرم به آن افزوده شد. در جدول ۳ نتیجه کوانتومتری مذاب روی آورده شده است. برای جلوگیری از ایجاد شوک حرارتی، نمونه‌ها ابتدا پیش‌گرم شده و پس از ۱۴ روز غوطه‌وری از مذاب خارج شدند. روی اضافه چسبیده به نمونه‌ها به محض خارج شدن از بوته، جدا شده و برای تهیه تصاویر میکروسکوپی و آنالیز تفکیک انرژی، به صورت مقطعی برش داده شدند.

۳- نتایج و بحث

در شکل ۱ مورفولوژی ذرات پودرهای مورد استفاده نشان داده شده است. هر سه نوع پودر دارای مورفولوژی کروی و متخلخل هستند و هر ذره متشکل از دانه‌های ریز و درشت کاربرد تنگستن است که توسط بایندر فلزی کبالت به یکدیگر چسبیده‌اند. مورفولوژی ذرات پودر بر سیلان پودر تأثیر مستقیم دارد و هر چه پودر به مورفولوژی کروی نزدیک‌تر باشد بهتر است و مشکلاتی مانند گیر کردن پودر و غیر یکنواختی در سیستم تغذیه دستگاه پاشش و در نتیجه غیر یکنواختی ضخامت پوشش در نواحی مختلف نمونه و حرارت دیدن بیش از حد برای ذرات پودر ورودی به شعله، کمتر رخ می‌دهد [۱۸].

الگوی پراش پرتو ایکس پودر و پوشش‌های بدست آمده در شکل‌های ۲ و ۳ نشان داده شده است. نتایج مربوط به پودرهای ۱۲ و ۱۷ درصد کبالت، بیانگر وجود دو فاز کبالت و کاربرد تنگستن در ترکیب پودر است. مشاهده می‌شود پیک غالب مربوط به فاز کاربرد تنگستن است. این پیک‌ها در پودر با ۱۲ درصد کبالت نسبت به پیک‌های مشابه در پودر با ۱۷ درصد کبالت دارای شدت

جدول ۴: میزان تخلخل بدست آمده در پوشش‌های مختلف.

پوشش	تخلخل (%)
WC-12Co	۰/۹±۰/۱
WC-17Co	۰/۷±۰/۱
WC-10Co-4Cr	۱±۰/۱

بیشتری می‌باشند که در تطابق با اختلاف موجود در درصد اسمی ترکیب پودرها می‌باشد. پیک‌های بلند با پهنای کم، نشانگر میزان بالای کریستاله بودن اجزای پودرها می‌باشد. در الگوی پراش ایکس پودر WC-10Co-4Cr علاوه بر فازهای کاربرد تنگستن و کبالت، فاز کروم و فاز Co_3W_3C نیز با شدت بسیار کم وجود دارد. فاز Co_3W_3C یک فاز ترد غنی از کبالت است که از حل شدن تنگستن و کربن در کبالت زمینه حاصل می‌شود.

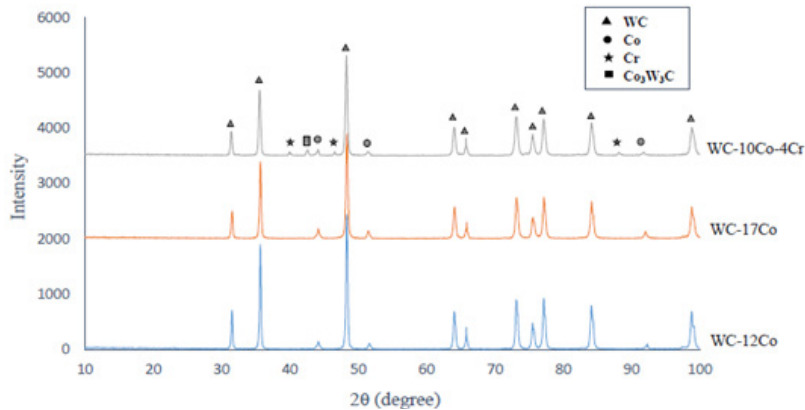
بر اساس نتایج الگوی پراش پرتو ایکس پوشش‌ها، علاوه بر فاز کاربرد تنگستن که پیک غالب در الگوها می‌باشد، مقادیر کمی از فازهای ترد W_2C و Co_6W_6C نیز مشاهده می‌شود. همچنین فاز کبالت به دلیل آنکه آمورف می‌شود به طور کامل قابل شناسایی نیست و مقداری از آن در حین پوشش‌دهی تخییر شده است. با مقایسه شدت پیک‌های مربوط به کاربرد تنگستن و W_2C مشخص است که میزان دکربوره شدن کاربرد تنگستن بسیار پایین است، که نشان دهنده حل شدن ناچیز کربن و تنگستن در کبالت است و لذا مقدار کمی از محلول ترد غنی از کبالت تشکیل شده است. به طور کلی تجزیه فاز کاربرد تنگستن، شامل دکربوره شدن کاربرد تنگستن، ذوب شدن ذرات کبالت و انحلال ذرات تنگستن و کربن در آن و در نهایت تشکیل فازهای ترد Co_6W_6C و W_2C می‌باشد، که منجر به تغییرات فازی در ساختار پوشش نسبت به پودر می‌شود [۱۹].

پایین بودن دما و سرعت بالای ذرات در فرایند HP/HVOF باعث می‌شود که ذرات، زمان کم‌تری را در مسیر پاشش سپری کنند و بدین ترتیب درصد تجزیه کاربرد تنگستن در مقایسه با فرایندهای دیگر کم‌تر می‌شود. هرچه قدر میزان دکربوره شدن، اکسید شدن و تشکیل فازهای ترد غنی از کبالت و تجزیه کاربرد تنگستن کم‌تر باشد، کیفیت پوشش از نظر مکانیکی بالاتر خواهد بود. مشاهدات بدست آمده از بررسی تغییرات فازی این پژوهش با نتایج مازارس [۲۰]، بوللی [۲۱] و ورودن [۲۲] مشابه است، به طوری که میزان کاربرد تنگستن در پوشش، کمتر از میزان آن در پودر استفاده شده می‌باشد و به جای آن فازهای ترد W_2C و Co_6W_6C به مقدار کم در ساختار تشکیل می‌شوند.

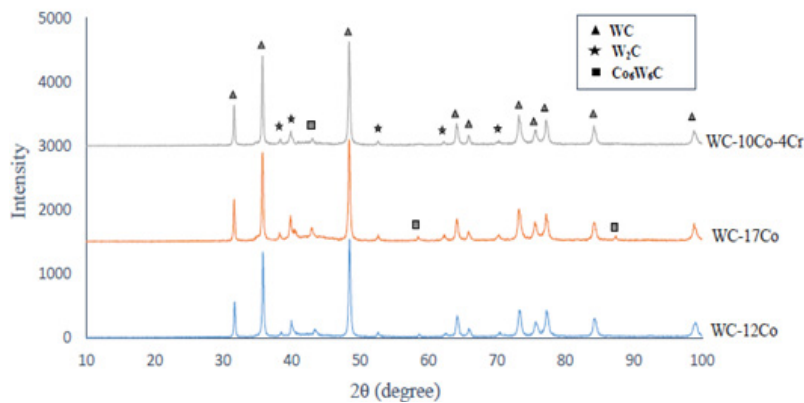
در شکل ۴ (الف، ب، ج) تصاویر میکروسکوپ الکترونی مربوط به سطح مقطع پوشش‌ها با بزرگنمایی ۱۲۵ برابر نشان داده شده است. ضخامت این پوشش‌ها بین ۳۰۰ تا ۴۰۰ میکرومتر می‌باشند. در این تصاویر چسبندگی خوب هر سه پوشش به زیرلایه مشاهده می‌شود. از طرفی سند بلاست کردن سطح زیرلایه قبل از پاشش سبب ایجاد برآمدگی‌ها و فرو رفتگی‌هایی در سطح زیرلایه شده، که منجر به ایجاد قفل‌های مکانیکی بین پوشش و زیرلایه و

برای بررسی ریزساختار پوشش‌ها از تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی با بزرگنمایی بالاتر در شکل ۴ (د، ه، و) استفاده شد. برای هر سه نمونه ساختار پوشش شامل ذرات کاربید تنگستن است که با اندازه‌های متفاوت به صورت یکنواخت در فاز زمینه پراکنده شده‌اند. مناطق تیره در مقطع پوشش تخلخل هستند. تخلخل در

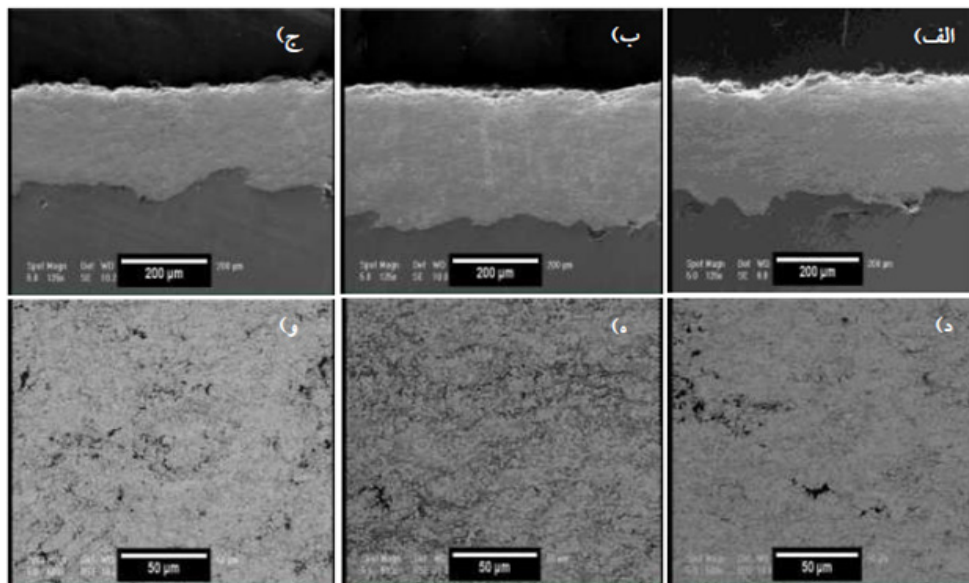
اتصالات قوی بین آن‌ها می‌شود [۲۳]. همچنین در روش HP/HVOF به دلیل اینکه ذرات پودر در حین برخورد با زیرلایه دارای سرعت بالا و دمای مناسبی هستند، تمامی فرو رفتگی‌های موجود در سطح پوشش توسط ذرات پودر پر شده است و عدم چسبندگی پوشش به زیرلایه دیده نمی‌شود.



شکل ۲: الگوی پراش پرتو ایکس پودرهای مختلف.



شکل ۳: الگوی پراش پرتو ایکس پوشش‌های مختلف.



شکل ۴: تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی در بزرگنمایی‌های ۱۲۵ و ۵۰۰ برابر از سطح مقطع پوشش‌های الف، د، ه، و WC-12Co (ب، ه)، WC-17Co (ج، و) و WC-10Co-4Cr.

کمتر است که می‌تواند به دلیل بهتر پر شدن فضای بین ذرات کاربید تنگستن توسط فاز بایندر بیشتر در این پوشش باشد. آزمون سختی‌سنجی نیز برای هر نمونه ۵ مرتبه انجام شد. شکل ۵ نمودار میانگین نتایج سختی را نشان می‌دهد. به طور کلی عوامل مؤثر بر سختی کامپوزیت‌ها با تقویت کننده کاربید تنگستن عبارتند از اندازه ذرات کاربید تنگستن، میزان فاز بایندر، سختی فاز بایندر و دگرپوره شدن فاز کاربید تنگستن. پوشش WC-17Co به دلیل دارا بودن فازهای ترد و نامطلوب W_2C و Co_6W_6C دارای کمترین سختی است. در پوشش WC-10Co-4Cr علاوه بر پایین بودن میزان فازهای ترد و نامطلوب، وجود فاز کروم در زمینه باعث

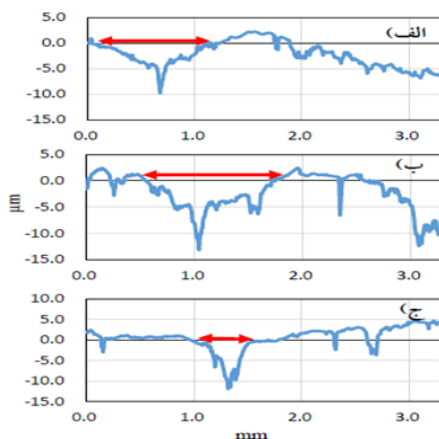
پوشش‌های پاشش حرارتی نقش بسزایی در مقاومت به خوردگی آن‌ها دارند.

میانگین نتایج بدست آمده از اندازه‌گیری تخلخل در جدول ۴ آورده شده است. بر اساس میزان تخلخل محاسبه شده همه پوشش‌ها دارای تخلخل زیر ۱ درصد هستند. اما به طور مقایسه‌ای بهترین پوشش از نظر میزان تخلخل، پوشش WC-17Co با تخلخلی در حدود ۰/۷ درصد می‌باشد.

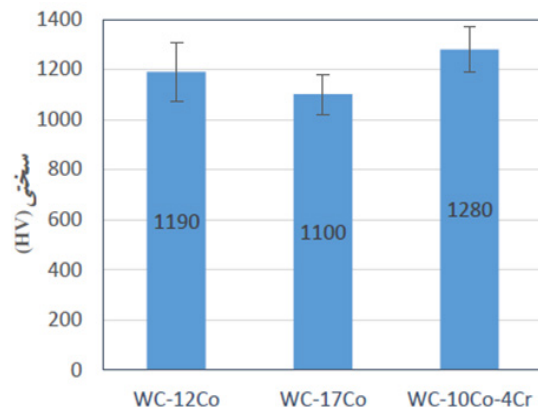
زبری سطح پوشش‌ها نیز قبل و بعد از عملیات پولیش کاری اندازه‌گیری شد که نتایج حاصل در جدول ۵ آورده شده است. زبری پوشش WC-17Co نسبت به دو پوشش دیگر به مقدار ناچیزی

جدول ۵: مقادیر زبری سطحی اندازه‌گیری شده.

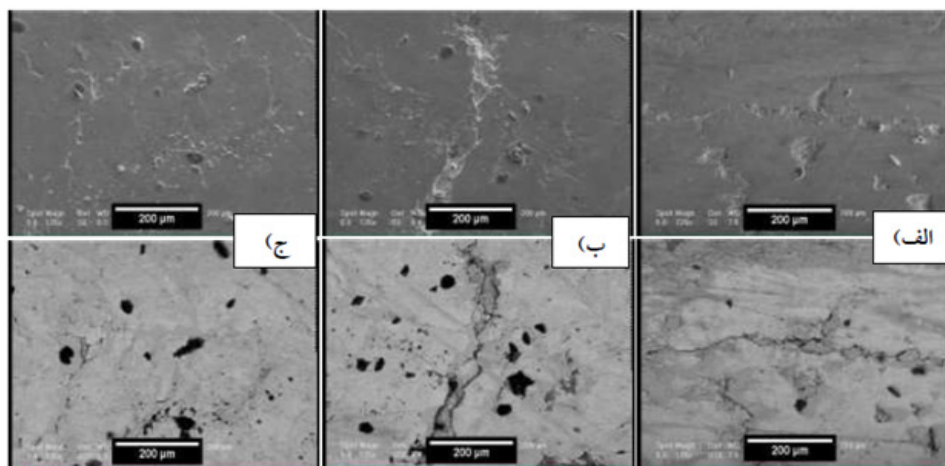
پوشش	زبری سطح پس از پاشش (μm)	زبری سطح پس از پولیش (μm)
WC-12Co	$4/93 \pm 0/03$	$1 \pm 0/01$
WC-17Co	$4/9 \pm 0/02$	$1 \pm 0/01$
WC-10Co-4Cr	$5/1 \pm 0/03$	$1 \pm 0/01$



شکل ۶: منحنی چگونگی تغییرات زبری خط سایش پوشش‌های الف) WC-12Co ب) WC-17Co ج) WC-10Co-4Cr.



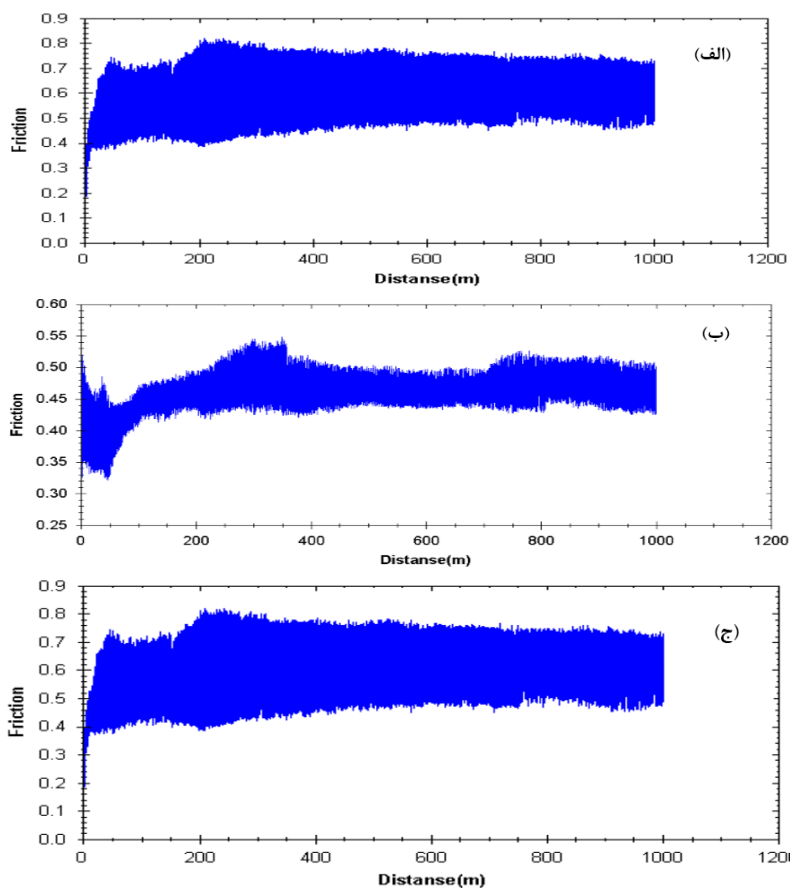
شکل ۵: سختی اندازه‌گیری شده از سطح مقطع پوشش‌های مختلف.



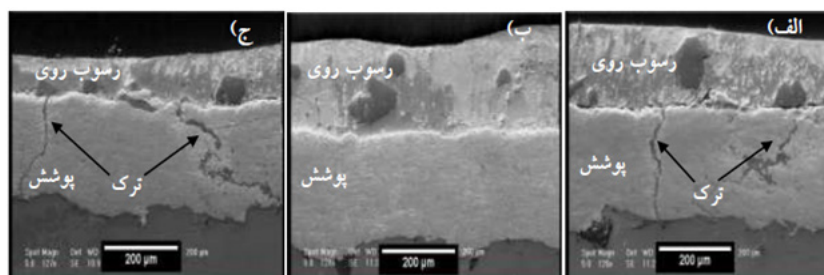
شکل ۷: تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از سطح سایش پوشش‌های الف) WC-12Co ب) WC-17Co ج) WC-10Co-4Cr.

در دمای بالا می‌تواند از طریق چسبیدن به اجزای ساینده از سطح پوشش کنده شده و منجر به کاهش مقاومت به سایش شود. در شکل ۷ تصاویر میکروسکوپی الکترونی از سطح سایش پوشش‌های WC-12Co، WC-17Co و WC-10Co-4Cr نشان داده شده است. حضور مکانیزم‌های کندگی ذرات از سطح و حضور ترک‌های سطحی در این تصاویر مشاهده می‌شود. کبالت به دلیل سختی کمتر نسبت به کاربید تنگستن در هنگام سایش و تحت فشار، از میان ذرات کاربید تنگستن اکستروود شده و باعث خالی شدن اطراف آن‌ها شده و در نتیجه این ذرات کنده شده و بیرون می‌آیند. در سطح هر سه پوشش حالتی مانند خرد شدن با شدت‌های متفاوت اتفاق افتاده است، که ناشی از خارج شدن

افزایش سختی آن می‌شود. رفتار سایشی مواد متأثر از پارامترهای مختلفی از جمله نحوه تولید آن‌هاست، بنابراین نمی‌توان از نتایج پژوهش‌های قبلی برای آزمون سایش در این پژوهش استفاده کرد. به این منظور ابتدا آزمون بارپذیری انجام شد و بار ۱۰۰ نیوتن انتخاب شد. در شکل ۶ منحنی‌های پروفیل تماسی سطح سایش پوشش‌ها نشان داده شده است. همانطور که مشخص است، پوشش‌های WC-12Co و WC-17Co کاهش حجم زیادتر و در نتیجه مقاومت سایشی ضعیف‌تری نسبت به پوشش WC-10Co-4Cr دارند. علت این امر را می‌توان در فاز بایندر جست‌وجو کرد. فلز کبالت نسبت به کاربید تنگستن و کروم از سختی بسیار پایین‌تری برخوردار است و



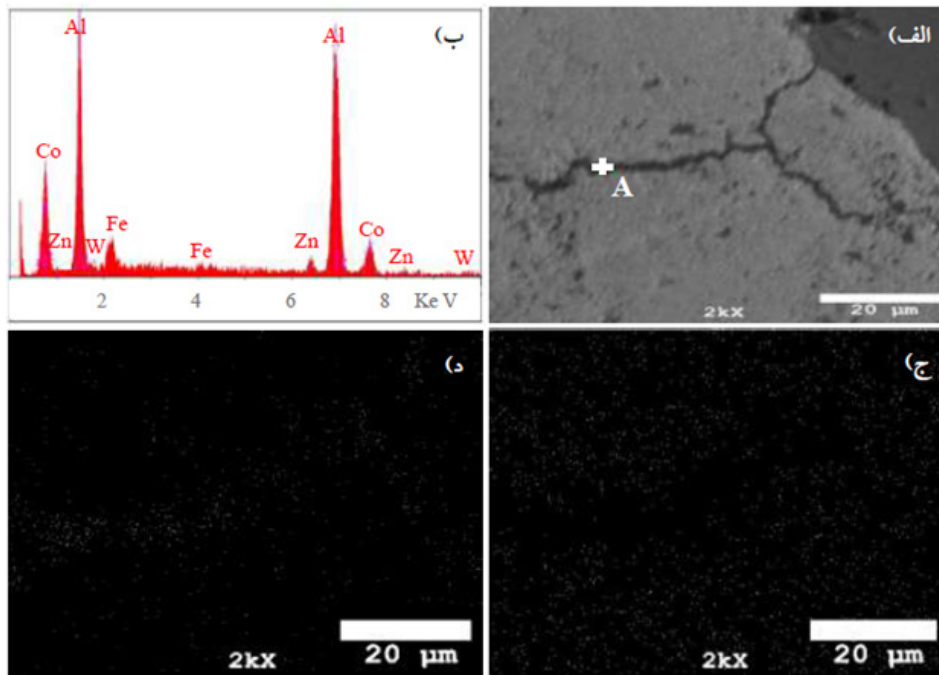
شکل ۸: نمودار ضریب اصطکاک پوشش‌ها بر حسب فاصله (الف) WC-12Co (ب) WC-17Co (ج) WC-10Co-4Cr.



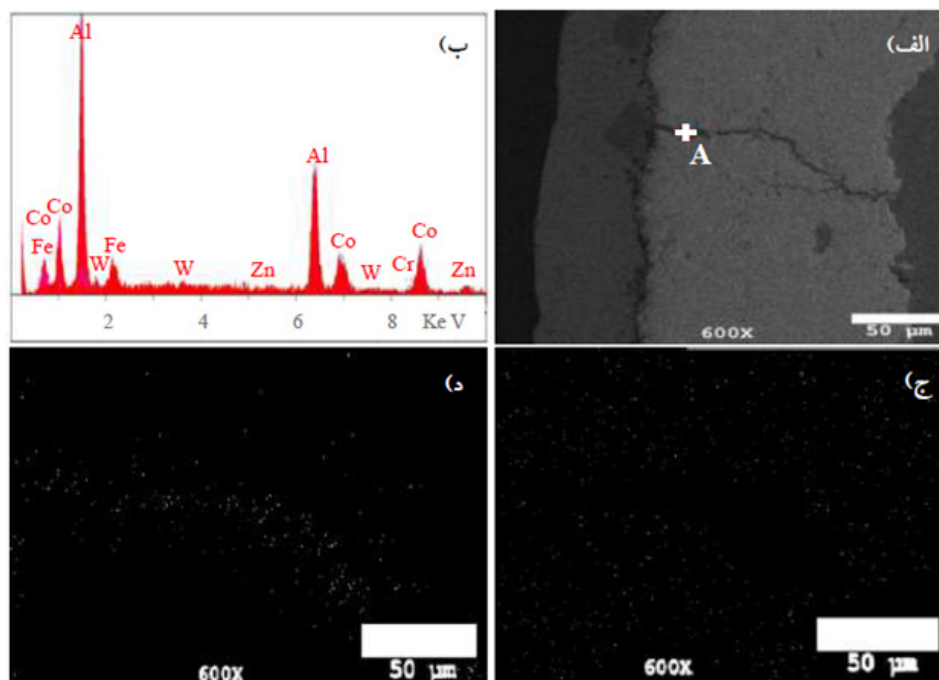
شکل ۹: تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از سطح مقطع پوشش‌های (الف) WC-12Co (ب) WC-17Co (ج) WC-10Co-4Cr پس از آزمون غوطه‌وری.

غنی از کبالت و قرار گرفتن آن‌ها بین گلوله و سطح پوشش منجر به افزایش کندگی‌های سطحی در پوشش WC-17Co نسبت به دو پوشش دیگر شده است، که دلیل اصلی میزان سایش بالاتر این پوشش می‌باشد. در پوشش WC-10Co-4Cr علاوه بر دارا بودن فاز سخت کاربید تنگستن بیشتر، حضور فاز کروم در زمینه باعث سخت شدن زمینه و در نتیجه کاهش نرخ سایش می‌شود.

فاز کبالت و باقی‌ماندن فاز کاربید تنگستن در پوشش، به وجود آمدن ترک‌های سطحی، رشد و به هم پیوستن آن‌ها می‌باشد. این ترک‌ها می‌تواند منجر به جدا شدن پوشش از سطح شود. با مقایسه سطح هر سه پوشش، افزایش کندگی‌ها، گسترش حوزه حاصل از آن‌ها و عمق ترک‌ها از تفاوت‌های اصلی در این تصاویر می‌باشد. جدا شدن بیشتر ذرات کاربید تنگستن، افزایش فاز ترد



شکل ۱۰: الف) تصویر میکروسکوپی الکترونی روبشی از سطح مقطع پوشش WC-12Co (ب) آنالیز عنصری نقطه A (ج) تصویر عنصری Zn (د) تصویر عنصری Al بعد از ۱۴ روز غوطه‌وری.



شکل ۱۱: الف) تصویر میکروسکوپی الکترونی روبشی از سطح مقطع پوشش WC-10Co-4Cr (ب) آنالیز عنصری نقطه A (ج) تصویر عنصری Zn (د) تصویر عنصری Al بعد از ۱۴ روز غوطه‌وری.

۴- نتیجه گیری

۱. نتایج فازیابی نشان داد که حضور فازهای ترد و نامطلوب W_2C و Co_6W_6C در الگوی پراش ایکس پوشش‌ها ناچیز است، که بیانگر میزان دگرپوره شدن بسیار پایین فاز کاربرد تنگستن می‌باشد.
۲. پوشش WC-17Co به دلیل دارا بودن فازهای ترد و نامطلوب W_2C و Co_6W_6C در مقایسه با دو پوشش دیگر، پایین‌ترین سختی را دارد.
۳. نتایج تست سایش در دمای ۴۵۰ درجه سانتی‌گراد نشان داد که پوشش WC-10Co-4Cr نسبت به دو پوشش دیگر از مقاومت به سایش بالاتری برخوردار است که عمدتاً به دلیل فراوانی بیش‌تر کاربرد تنگستن در پوشش و سختی بیش‌تر فاز زمینه به دلیل وجود کروم می‌باشد. میزان کندگی‌ها و عمق ترک‌ها در این پوشش کمتر مشاهده شد.
۴. رفتار پوشش‌های WC-12Co و WC-10Co-4Cr در مذاب روی، نشان از پایداری ضعیف این پوشش‌ها در مذاب روی دارد. عمده‌ترین دلیل تخریب این پوشش‌ها ایجاد ترک در نمونه می‌باشد.
۵. پس از آزمون غوطه‌وری در مذاب روی، آلومینیوم با حضور در طول ترک با کبالت موجود در پوشش واکنش داده و منجر به ایجاد ترکیب بین فلزی Co-Al گردیده است.

در شکل ۸ نمودار ضریب اصطکاک پوشش‌های مختلف نشان داده شده است. ملاحظه می‌شود که ضریب اصطکاک ابتدا افزایش یافته و در ادامه به یک مقدار ثابتی رسیده است. کبالت در دمای بالا تمایل زیادی به سایش چسبان دارد و همچنین در اثر فشار مقداری از کبالت از بین ذرات کاربرد تنگستن اکستروود شده، منجر به ایجاد سایش چسبان در پوشش و تأثیر این مکانیزم در ضریب اصطکاک شده است. میانگین ضریب اصطکاک برای پوشش‌های WC-12Co، WC-17Co و WC-10Co-4Cr به ترتیب حدود ۰/۵۸، ۰/۷ و ۰/۴۷ بدست آمد.

به منظور بررسی رفتار پوشش‌ها در روی مذاب، نمونه‌ها به مدت ۱۴ روز در مذاب با دمای ۴۶۰ درجه سانتی‌گراد در شرایط ساکن غوطه‌ور شدند. شکل ۹ تصاویر میکروسکوپی الکترونی از سطح مقطع پوشش‌ها بعد از غوطه‌وری را نشان می‌دهد. در پوشش‌های WC-12Co و WC-10Co-4Cr ترک‌هایی مشاهده شد که تشکیل این ترک‌ها در لایه‌های پوشش احتمالاً به دلیل تنش پسماند بوجود آمده در حین پاشش حرارتی ناشی از شرایط نامناسب پاشش و یا عدم تطابق ضریب انبساط حرارتی پوشش و زیرلایه است.

عدم وجود ترک در پوشش WC-17Co نشان‌دهنده انعطاف‌پذیری مناسب پوشش و توانایی بالاتر تحمل تنش‌های پسماند می‌باشد که این خود به دلیل وجود درصد بالای زمینه کبالت در این پوشش است.

در شکل‌های ۱۰ و ۱۱ نتایج آنالیز طیف‌سنج انرژی در نقطه A و تصویر عنصری Zn و Al از سطح مقطع پوشش‌های WC-12Co و WC-10Co-4Cr نشان داده شده است. با توجه به این نتایج می‌توان گفت که عنصر آلومینیوم موجود در مذاب روی که وارد ترک شده است، با کبالت موجود در پوشش واکنش داده و منجر به تشکیل Co-Al گردیده است. هر چند که مقدار کمی آهن نیز در ترک وجود دارد.

رای حضور آهن در ترک دو منبع متصور است، یکی انحلال آهن از سطوح فاقد پوشش نمونه‌ها در مذاب روی و دیگری آهن موجود به صورت ناخالصی در شمش روی. با توجه به انحلال‌پذیری بالای آهن در روی مذاب و تعداد زیاد نمونه‌ها در حجم کمی از مذاب، احتمال وجود آهن از طریق منبع اول منطقی‌تر است. تشکیل ترک، نفوذ روی به سمت زیرلایه و تشکیل ترکیبات ناخواسته در فصل مشترک پوشش و زیرلایه، منجر به تخریب و کنده شدن پوشش می‌گردد. بنابراین به نظر می‌رسد که در بین پوشش‌های مورد مطالعه، پوشش WC-17Co بالاترین مقاومت در برابر انحلال در مذاب روی را داشته باشد.

۵- مراجع

- [1] X. Fang, Y. Wang, Y. Zhang, S. Feng, J. Du, D. Liu, S. Cai, Improving the corrosion resistance of Fe-21Cr-9Mn alloy in liquid zinc by heat treatment, *Corrosion Science*, 111(2016), 362-369.
- [2] A. Chakraborty, A. Mondal, S. Agnihotri, R. Pais, M. Dutta, Investigation of a surface defect and its elimination in automotive grade galvanized steels, *Engineering Failure Analysis*, 66(2016), 455-467.
- [3] H. Saini, D. Kumar, V. N. Shukla, Hot corrosion behaviour of nanostructured cermet based coatings deposited by different thermal spray techniques: a review, *Materials Today: Proceedings*, 4(2017), 541-545.
- [4] S. Houdkova, Z. Cesanek, E. Smazalova, F. Lukac, The High-Temperature Wear and Oxidation Behavior of CrC-Based HVOF Coatings, *Journal of Thermal Spray Technology*, 27(2018), 179-195.
- [5] J. Yuan, C. Ma, S. Yang, Z. Yu, H. Li, Improving the wear resistance of HVOF sprayed WC-Co coatings by adding submicron-sized WC particles at the splats' interfaces, *Surface and Coatings Technology*, 285(2016), 17-23.
- [6] H. Saito, A. Iwabuchi, effects of Co content and WC grain size on wear of WC cemented carbide, *Wear*, 261(2006), 126-132.
- [7] P. H. Shipway, D. G. Cartney, Sliding wear behavior of Conventional and nanostructured HVOF sprayed WC-Co coatings, *Wear*, 259(2005), 820-827.
- [8] H. J. Kim, Y. G. Kweon, R.W. Chang, Wear and erosion behavior of plasma sprayed WC-Co coatings, *Journal of Thermal Spray Technology*, 3(1994), 169-177.
- [9] C. Allen, J. Mackowiak, The application of the inert-marker technique to solid/solid and solid/liquid iron/zinc couples, *J. Inst. Me. T*, 91(1963), 369-372.
- [10] A. R. Ghuman, J. Goldstein, Reaction mechanisms for the coatings formed during the hot dipping of iron in 0 to 10 pct aluminum-zinc baths at 450 to 700 deg, *J. Metall. Trans*, 2(1971), 2903-2914.
- [11] T. Kazumi, Durability of Sprayed WC/Co Coatings Al-added Zinc Bath, *Surface and Coatings Technology*, 34(1994), 822-828.
- [12] J. Zhang, D. Chunming, L. Min, MoB-CoCr as alternatives to WC-12Co for stainless steel protective coating and its corrosion behavior in molten zinc, *Surface and Coatings Technology*, 235(2013), 811-818.
- [13] N. Vashishtha, R. K. Khatirkar, S. G. Sapate, Tribological behaviour of HVOF sprayed WC-12Co, WC-10Co-4Cr and Cr₃C₂-25NiCr coatings, *Tribology International*, 105(2017), 55-68.
- [14] X. T. Luo, G. M. Smith, Y. Wang, E. Gildersleeve, S. Sampath, C. J. Li, Cracking induced tribological behavior changes for the HVOF WC-12Co cermet coatings, *Ceramics International*, 45(2019), 4718-4728.
- [15] V. Katranidis, S. Kamnis, B. Allcock, S. Gu, Effects and Interplays of Spray Angle and Stand-off Distance on the Sliding Wear Behavior of HVOF WC-17Co Coatings, *Journal of Thermal Spray Technology*, 28(2019), 514-534.
- [16] Y. Liu, W. Liu, Y. Ma, S. Meng, C. Liu, L. Long, S. Tang, A comparative study on wear and corrosion behaviour of HVOF- and HVAF-sprayed WC-10Co-4Cr coatings, *Surface Engineering*, 33(2017), 63-71.
- [17] M. S. Lamana, A. G. Pukasiewicz, S. Sampath, Influence of cobalt content and HVOF deposition process on the cavitation erosion resistance of WC-Co coatings, *Wear*, 398(2018), 209-219.
- [18] H. Chen, G. Guoqing, Characteristics of nano particles and their effect on the formation of nanostructures in air plasma spraying WC-17Co coating, *Surface and Coatings Technology*, 203(2009), 1785-1789.
- [19] I. Pawlowski, The science and engineering of thermal spray coatings, Second edition. John Wily, England, 2008.
15. P. Mazars, D. Manesse, C. Lopvet, Advance in Thermal Spray, 11th International Thermal Spraying Conference, Montreal, (1986), 111-115.
- [20] G. Bolelli, L. Lusvarghia, HVOF-sprayed WC-Co-Cr coatings on Al alloy: Effect of the coating thickness on the tribological properties, *Wear*, 267(2009), 944-953.
- [21] C. Verdon, A. Karimi, J. L. Martin, A study of high velocity oxy-fuel thermally sprayed tungsten carbide based coatings. Part I: Microstructures, *Materials Science and Engineering A*, 46(1998), 11-24.
- [22] Y. C. Zhu, C. X. Ding, K. Yukimura, T. Dannyxiao, and P. R. Stutt, Deposition and characterization of nanostructured WC-Co coating, *Ceramics International*, 27(2001), 669-674.