

# تأثیر فرآیند لیزر بر رفتار خوردگی آلیاژ منیزیم AZ31 پاشش حرارتی شده با پودر WC-Co-Cr

مهران کریمزاده خویی، رضا سلطانی و محمود حیدرزاده سهی

دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه تهران

( دریافت مقاله ۹۴/۰۷/۱۵ - پذیرش مقاله : ۹۴/۰۹/۱۷ )

## چکیده

در این مقاله، آلیاژ منیزیم AZ31 پاشش حرارتی شده با پودر پیش‌نشست WC-10%Co-4%Cr پس از ذوب سطحی توسط لیزر پالسی Nd:YAG به منظور افزایش مقاومت به خوردگی مورد بررسی قرار گرفت. ترکیب شیمیایی، فاز و میکروساختار لایه کامپوزیتی ایجاد شده تحت این فرآیند به وسیله میکروسکوپ الکترونی روبشی مجهز به طیف‌سنج انرژی پرتو ایکس و پراش‌سنج پرتو ایکس بررسی شدند. بعد از فرآیند لیزر ترکیبات بین فلزی مختلفی از جمله  $W_2C$ ،  $Cr_2O_3$  در لایه کامپوزیتی، شناسایی شد. این لایه به طور عمده حاوی ذرات کاربید تنگستن، کروم و کبالت پخش شده در زمینه منیزیمی بود. در این مقاله، علاوه بر بررسی خواص خوردگی، بررسی سختی لایه حاصل از فرآیند لیزر توسط دستگاه میکروسختی‌سنج نشان داد سختی آلیاژ منیزیم AZ31 از حدود  $50 \pm 5$  ویکرز برای آلیاژ پایه به حدود  $200 \pm 10$  ویکرز برای لایه حاصل از فرآیند لیزر افزایش یافته است. بررسی رفتار خوردگی نمونه تحت فرآیند لیزر و مقایسه آن با آلیاژ پایه به وسیله آزمون پلاریزاسیون تافل در محلول ۳/۵ درصد کلرید سدیم انجام شد و با تعیین متغیرهای به دست آمده از منحنی‌های پلاریزاسیون و مقایسه آن‌ها به آلیاژ پایه مشخص شد میزان مقاومت به خوردگی نمونه تحت فرآیند لیزر با پودر پیش‌نشست WC-Co-Cr به میزان سه برابر نسبت به آلیاژ پایه افزایش یافته است.

واژه‌های کلیدی: آلیاژ منیزیم AZ31، پودر WC-10%Co-4%Cr، لیزر پالسی Nd:YAG، مقاومت به خوردگی، سختی.

## Effect of laser treatment on the corrosion behavior of AZ31 Mg alloy pre-sprayed by WC-Co-Cr powder

M. Karimzadeh Khoei, R. Soltani and M. Heidarzadeh Sohi

Department of Materials Engineering, University of Tehran

(Received 07 October 2015, accepted 08 December 2015)

### Abstract

In this Article, AZ31 magnesium alloy pre-sprayed with WC-10%Co-4%Cr powder after surface melting by pulsed Nd-YAG laser was investigated to improve corrosion resistance. Chemical composition, phase and microstructure of produced composite layer by this process were studied by scanning electron microscope equipped with energy dispersive spectroscopy and X-ray diffractometry. After laser treatment different intermetallic compounds such as  $Cr_2O_3$ ,  $W_2C$  were detected in produced composite layer. This layer mainly consist of tungsten carbide particles, chromium and cobalt in Mg matrix. In this article, beside of evaluation of corrosion properties, evaluating of hardness of produced layer of laser treatment showed that hardness of AZ31 magnesium alloy has increased from about  $50 \pm 5$  Vickers for base alloy to about  $200 \pm 10$  Vickers for layer produced by laser treatment. Corrosion behavior evaluation of laser treated layer and comparison with base alloy was done by polarization test in 3.5wt.% NaCl solution and by measurement of some parameters of polarization curves was determined that corrosion resistance of laser treated sample with WC-Co-Cr powder has increased three times in comparison with base alloy.

**Keywords:** AZ31 magnesium alloy, WC-10%Co-4%Cr powder, pulsed Nd-YAG laser, corrosion resistance, hardness.

**E-mail of corresponding author:** M.karimzadeh@ut.ac.ir.

## مقدمه

معمولا فلزات یا آلیاژهای با وزن سبک و انعطاف‌پذیری خوب مانند آلیاژهای منیزیم، آلومینیوم، تیتانیوم به عنوان زمینه انتخاب می‌شوند. منیزیم و آلیاژهای آن به واسطه داشتن چگالی پایین ( $1/85 - 1/74$  g/cm<sup>3</sup>)، که تقریبا ۳۵ درصد کمتر از آلومینیوم، ۶۵ درصد کمتر از تیتانیوم و ۷۷ درصد کمتر از فولاد است و نیز دارا بودن استحکام ویژه بالا و همچنین فراوانی منابع آن در طبیعت یکی از مهم‌ترین فلزات سبک محسوب می‌شود [۱]. این فلز و آلیاژهای آن در صنایع مختلف مانند حمل و نقل و هوافضا مورد استفاده قرار می‌گیرد. منیزیم امروزه بخش بزرگی از تحقیقات علمی در جهان را به خود اختصاص داده است و پیش‌بینی می‌شود که کاربردهای بسیاری را در قرن جدید به خود اختصاص دهد. از خصوصیات آن انعطاف‌پذیری خوب، ریخته‌گری مناسب، استحکام به وزن بالا و چگالی بسیار پایین آن است. همچنین خواص نامناسبی مانند واکنش‌پذیری زیاد در حالت مذاب، خواص خستگی و خزشی نامناسب نسبت به آلومینیوم، مقاومت به خوردگی گالوانیک ضعیف و قیمتی حدود دو برابر آلومینیوم دارد. با افزایش نیاز به کاهش وزن، به خصوص در خودروها توجه بیشتری به منیزیم شده است [۲]. یکی از نقاط ضعف این فلزات، سختی و مقاومت به خوردگی کم آن است. لذا در سال‌های اخیر تلاش‌های بسیاری به منظور مطالعه و تحقیق در جهت بهبود خواص خوردگی آلیاژهای منیزیم انجام گرفته است.

آلیاژ AZ31 (Mg-3Al-1Zn-0.3Mn) به دلیل ترکیبی از خواص استحکام، انعطاف‌پذیری و مقاومت به خوردگی، گسترده‌ترین کاربرد را در میان آلیاژهای منیزیم دارد [۳].

به طور کلی استفاده از مهندسی سطح به منظور بهبود خواص سایشی و خوردگی می‌تواند راه‌گشا باشد. یکی از راه‌های افزایش سختی و بهبود خواص خوردگی با حفظ وزن کم، ذوب و آلیاژسازی سطحی و ایجاد کامپوزیت سطحی است. سه روش ایجاد کامپوزیت سطحی فرآیند

قوس تنگستن<sup>۱</sup>، روش لیزر<sup>۲</sup> و روش هم‌زدن اصطکاکی<sup>۳</sup> هستند. توسط این فرآیندها سختی و مقاومت به خوردگی بهبود می‌یابد که میزان آن به نوع فرآیند، متغیرهای آن و ذرات مورد استفاده بستگی دارد [۴].

پوشش‌های کاربید تنگستن و پایه کاربید کروم به طور گسترده در بسیاری از کاربردها در توربین‌های گازی، توربین‌های بخار، موتورهای هواپیماها همچنین توربین‌های آبی به علت پتانسیل بالایی که دارند به منظور بهبود مقاومت به خوردگی به کار گرفته می‌شود. پوشش WC-Co-Cr از این دسته است که به منظور بهبود خواص خوردگی استفاده می‌شود [۵-۷].

در این مقاله آلیاژ منیزیم AZ31 توسط عملیات پاشش حرارتی<sup>۴</sup> با پودر WC-Co-Cr به صورت پیش‌نشست پوشش داده شد و سپس تحت فرآیند لیزر با متغیرهای مناسب عملیات کامپوزیت‌سازی سطحی روی زیرلایه منیزیمی انجام شد و رفتار خوردگی لایه ایجادشده توسط این فرآیند مورد بررسی قرار گرفته است.

## مواد و روش تحقیق

در این مقاله آلیاژ منیزیم AZ31 با ترکیب شیمیایی اسمی ارائه شده در جدول ۱ به عنوان زیرلایه مورد استفاده قرار گرفت. از پودر پیش‌نشست WC-10wt.% Co-4wt.% Cr به منظور پوشش‌دهی زیرلایه با ترکیب شیمیایی ارائه شده در جدول ۲ استفاده گردید. همچنین مورفولوژی پودر در شکل ۱ آورده شده است.

جهت انجام عملیات کامپوزیت‌سازی سطحی نمونه‌های اسپری حرارتی شده، از لیزر پالسی Nd:YAG<sup>۵</sup> با قطر پرتو ۰/۸ و ضریب هم‌پوشانی ۵۰ درصد که حوضچه مذاب در حین عملیات لیزر توسط گاز آرگون محافظت می‌شد،

1-Tungsten Inert Gas (TIG)

2-Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation (LASER)

3-Friction Stir Processing (FSP)

4-Thermal Spray

5-Neodymium-doped Yttrium Aluminum Garnet; Nd:Y3Al5O12, IQL-10 Model

کریم زاده خوبی و همکاران، تأثیر فرآیند لیزر بر رفتار خوردگی آلیاژ منیزیم AZ31 پاشش، علوم و مهندسی سطح ۲۹ (۱۳۹۵) ۴۷

استفاده گردید. متغیرهای مورد استفاده در این فرآیند در جدول ۳ آورده شده است.

جدول ۱. ترکیب شیمیایی اسمی آلیاژ منیزیم AZ31.

عنصر	Al	Fe	Cu	Zn	Mn	Mg
درصد وزنی	۰/۰۲	۰/۰۰۸	۰/۰۰۳	۰/۰۳	<۰/۰۱	Bal.

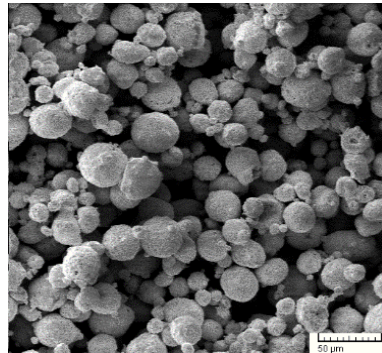
جدول ۲. ترکیب شیمیایی پودر WC-10wt.%Co-4wt.%Cr.

عنصر	Cr	Fe	O	C	Co	W
درصد وزنی	۰/۰۲	۰/۰۰۸	۰/۰۰۳	۰/۰۳	<۰/۰۰۱	Bal.

جدول ۳. متغیرهای فرآیند لیزر

انرژی پالس (J)	عرض پالس (ms)	سرعت روبش (mm/s)	فرکانس (Hz)	چگالی توان (W/m <sup>2</sup> )	انرژی ورودی (J/m)
۱۸	۹	۵	۱۳	۳/۲۲×۱۰ <sup>۸</sup>	۴/۶۸×۱۰ <sup>۴</sup>

شکل ۱. مورفولوژی پودر پیش‌نشست WC-10wt.%Co-4wt.%Cr.



ریزساختار و آنالیز فازی نمونه توسط دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی و دستگاه پراش پرتو ایکس<sup>۲</sup> مورد بررسی قرار گرفت. همچنین سختی لایه کامپوزیتی ایجادشده توسط دستگاه میکروسختی‌سنج بوهرل<sup>۳</sup> با بار اعمالی ۵۰ گرم به مدت ۱۵ ثانیه اندازه‌گیری شد.

به منظور بررسی رفتار خوردگی آلیاژ پایه و نمونه تحت عملیات کامپوزیت‌سازی سطحی توسط لیزر از آزمون پلاریزاسیون تافل استفاده شد. تمامی آزمایش‌های خوردگی در یک سل سه الکترودی و در محلول NaCl ۳/۵ درصد در دمای محیط با استفاده از دستگاه

## نتایج و بحث

شکل ۲-الف الگوی پراش پرتو ایکس پوشش WC-Co-Cr اسپری حرارتی‌شده روی زیرلایه منیزیمی را نشان می‌دهد.

طی فرآیند پاشش، ذرات WC به طور نسبی حل می‌شوند و می‌توانند با فاز فلزی پوشش واکنش داده و تشکیل تنگستن فلزی و کاربیدهای سه تایی و ترکیبات WC-M (M یکی از عناصر فاز فلزی پوشش) دهند. این اتفاق در اطراف ذرات کاربید جایی که انتظار می‌رود دما به بالاترین مقدار خود برسد، رخ می‌دهد [۸]. همان‌طور که در شکل ۲-الف مشاهده می‌شود، برخی فازهای جدید از جمله Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> و Co<sub>3</sub>W<sub>3</sub>C علاوه بر ترکیب اسمی پودر

4- Saturated calomel electrode(SCE)

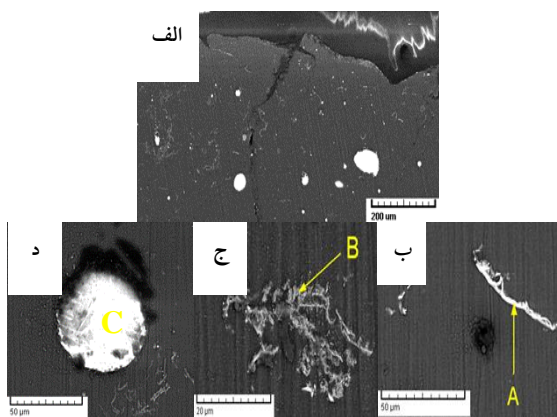
5 -Electrochemical Potentiodynamic Tests

6 -Open Circuit Potential

1-Scanning Electron Microscope (SEM), cam-scan MV2300 Model

2-X-Ray diffractometry (XRD), Xpert pro, Phillips, Holland Model

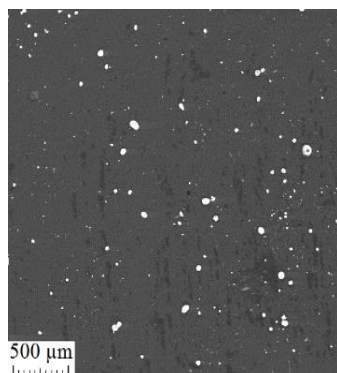
3-Buhler, Illinois, USA



شکل ۳. تصویر میکروسکوپی الکترونی روبشی از سطح مقطع منطقه ذوب شده تحت فرآیند لیزر.

جدول ۴. ترکیب شیمیایی نواحی مشخص شده در شکل ۳ (wt.%).

ناحیه	Mg	Al	W	C	Co	Cr	O
A	۴۳/۱	۳/۱	۱۲/۵	۸/۲	۱/۴	۲/۳	۲۹,۴
B	۵۶/۱	۵/۷	۰/۱	۲/۸	۱۵/۶	۹/۵	۱۰/۲
C	-	-	۶۵/۶	۳۱/۸	۱/۴	۱/۲	-



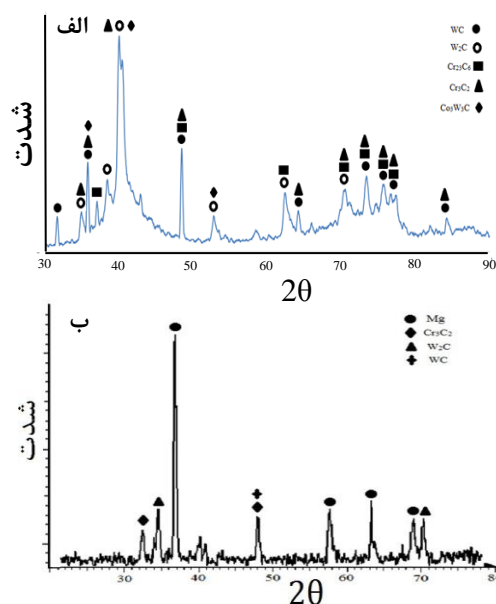
شکل ۴. تصویر میکروسکوپی الکترونی روبشی از منطقه ذوب شده نمونه تحت فرآیند لیزر.

سختی آلیاژ AZ31 در حدود  $50 \pm 5$  ویکرز، همچنین سختی پوشش WC-Co-Cr در حدود ۱۴۰۰ ویکرز است. بررسی‌های انجام شده نشان می‌دهد که سختی لایه کامپوزیتی ایجاد شده طی فرآیند کامپوزیت سازی سطحی توسط لیزر در حدود ۳ برابر سختی آلیاژ پایه، تقریباً  $10 \pm 200$  ویکرز است. علت افزایش سختی لایه کامپوزیتی نسبت به آلیاژ پایه را می‌توان به حضور ذرات فاز سخت کاربید تنگستن و کاربید کروم تشکیل شده طی فرآیند پاشش پلاسما نسبت داد.

پیشنشست تشکیل شده است. این اتفاق به دلیل دمای بالای فرآیند و تجزیه فاز سرامیکی WC و نفوذ آن‌ها به زمینه رخ داده است.

شکل ۲-ب الگوی پراش پرتو ایکس لایه کامپوزیتی حاصل از فرآیند کامپوزیت سازی سطحی توسط لیزر را نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود فازهای کاربید کروم و کاربیدهای تنگستن شناسایی شده‌اند.

شکل ۳ تصویر میکروسکوپی الکترونی روبشی از سطح مقطع منطقه ذوب شده تحت فرآیند لیزر را نشان می‌دهد و همچنین جدول ۴ ترکیب شیمیایی نواحی مشخص شده در شکل ۳ که توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی مجهز به طیف سنج انرژی پرتو ایکس اندازه‌گیری شده را نشان می‌دهد.



شکل ۲. الگوی پراش پرتو ایکس پوشش (الف) قبل از عملیات لیزر (ب) بعد از عملیات لیزر.

همچنین شکل ۴ تصویر میکروسکوپی الکترونی روبشی از سطح منطقه ذوب شده نمونه تحت فرآیند لیزر است. همان‌طور که در شکل مشاهده می‌شود ذرات کاربید تنگستن در سطح توزیع شده است.

در جدول ۶ مقاومت پلاریزاسیون آلیاژ پایه و نمونه تحت فرآیند لیزر با توجه به مقادیر چگالی جریان خوردگی و شیب شاخه آندی و کاتدی محاسبه شده است.

همانطور که در جدول ۶ مشاهده می‌شود، مقاومت پلاریزاسیون نمونه تحت فرآیند لیزر از مقدار  $۱۱/۰۳$  برای آلیاژ پایه به حدود  $۳/۵$  برابر یعنی  $۳۸/۰۴$  افزایش پیدا کرده است که دلیل بر بهبود خواص خوردگی است.

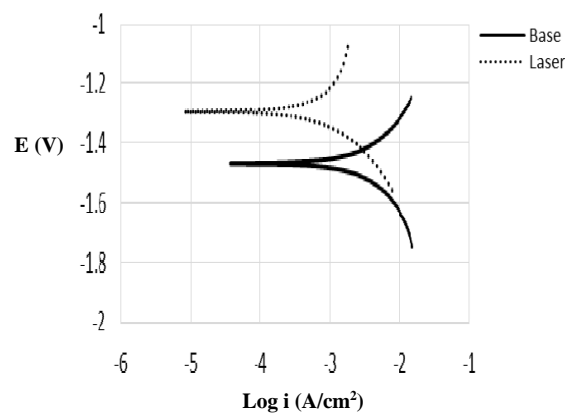
به طور کلی در منحنی‌های پلاریزاسیون تافل هر چه منحنی به سمت بالا و سمت چپ جابجا شود از نقطه نظر مقاومت به خوردگی حالت بهینه‌ای دارد و همانطور که شکل و جداول نشان می‌دهد عملیات کامپوزیت‌سازی سطحی توسط فرآیند لیزر خوردگی آلیاژ AZ31 را بهبود بخشیده است.

شکل ۶ تصویر دیجیتالی از سطح خورده‌شده آلیاژ پایه است. همانطور که در شکل ۶ مشاهده می‌شود خوردگی آلیاژ منیزیم AZ31 از نوع حفره‌ای<sup>۱</sup> است.

شکل ۷ تصویر میکروسکوپی الکترونی روبشی از سطح خوردگی آلیاژ منیزیم غوطه‌ور در محلول  $۳/۵$  درصد کلرید سدیم را نشان می‌دهد. همانطور که در شکل با بزرگ‌نمایی بالاتر مشخص است دو نوع مورفولوژی خوردگی وجود دارد، یکی مورفولوژی حفرات و دیگری مورفولوژی گل‌مانند<sup>۲</sup>. در مورد مورفولوژی گل‌مانند می‌توان گفت که سطح خورده‌شده منیزیم نشان‌دهنده خوردگی موضعی توسط کلر است که نشانه‌ای بر جوانه و رشد یک لایه جدید از محصولات اکسیدی است که به صورت ورقه (برفکی) رشد می‌کنند. این مورفولوژی توسط محققین نیز به دست آمده است [۹, ۱۰]. خوردگی حفره‌ای منیزیم شامل ایجاد حفره‌های کم‌عمق و بدون شکل هندسی خاصی بوده که بر سطح فلز یا آلیاژ پخش می‌شوند. تعداد این حفرات کم‌عمق زیاد بوده و کل سطح

در شکل ۵ منحنی‌های پلاریزاسیون تافل آلیاژ پایه و نمونه تحت عملیات لیزر در محلول  $۳/۵$  درصد کلرید سدیم نشان داده شده است و نتایج حاصل از این منحنی‌ها در جدول ۵ خلاصه شده است.

با توجه به منحنی‌های پلاریزاسیون و نتایج حاصل از این منحنی‌ها مشخص است که چگالی جریان خوردگی ( $J_{corr}$ ) نمونه تحت فرآیند لیزر از مقدار  $۵/۸۷ \times 10^{-3}$  ( $A/cm^2$ ) برای آلیاژ پایه به مقدار  $۱/۸۱ \times 10^{-3}$  ( $A/cm^2$ ) کاهش پیدا کرده است، همچنین پتانسیل خوردگی آلیاژ پایه ( $V$ )  $-۱/۴۶۹$  است که با عملیات سطحی این مقدار برای نمونه تحت لیزر به  $(V) -۱/۲۹۵$  رسیده است که این اتفاق بدین معنی است که مقاومت به خوردگی نمونه تحت فرآیند لیزر نسبت به آلیاژ پایه بیشتر بوده و عملیات کامپوزیت‌سازی سطحی توسط لیزر این خاصیت را بهبود بخشیده است.



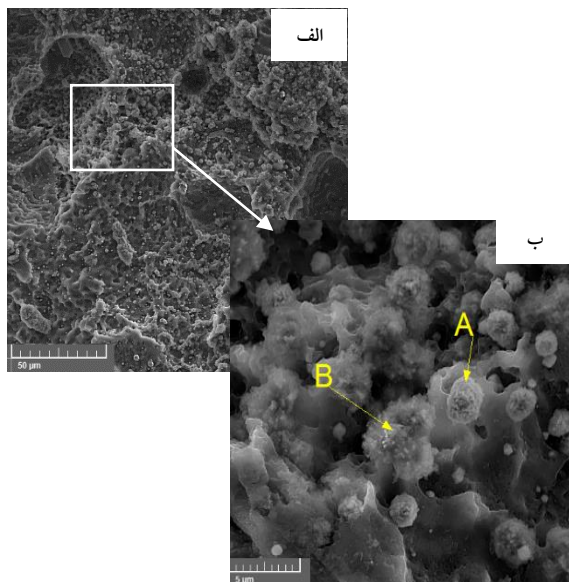
شکل ۵. منحنی‌های پلاریزاسیون تافل آلیاژ پایه و نمونه تحت عملیات لیزر در محلول  $۳/۵$  درصد کلرید سدیم.

جدول ۵. متغیرهای به دست آمده از منحنی‌های پلاریزاسیون تافل آلیاژ پایه و نمونه تحت فرآیند لیزر.

نمونه	پتانسیل خوردگی (V)	چگالی جریان خوردگی ( $A/cm^2$ )
آلیاژ پایه	$-۱/۴۶۹$	$۵/۸۷ \times 10^{-3}$
نمونه لیزر شده	$-۱/۲۹۵$	$۱/۸۱ \times 10^{-3}$

1-Pitting corrosion  
2-Flower-like

نتیجه رسیدند که در این محلول تنها زمینه Cr/Co پاسیو<sup>۳</sup> می شود و فیلم Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> تشکیل می شود.

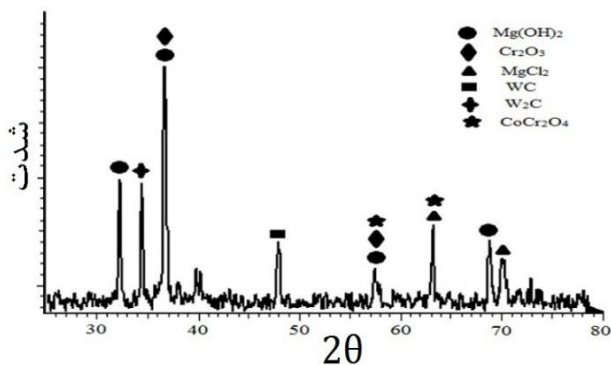


شکل ۷. تصویر میکروسکوپی الکترونی روبشی از سطح خوردگی آلیاژ منیزیم غوطه‌ور در محلول ۳/۵ درصد کلرید سدیم.

جدول ۷. ترکیب شیمیایی نقاط مشخص شده در شکل ۷

ناحیه(درصد وزنی)	Mg	O	Cl
A	۲۰/۰۰	۷/۶۸	۷۲/۳۲
B	۱۴/۱۲	۳۱/۴۰	۵۴/۴۸

شکل ۸ پراش پرتو ایکس محصولات خوردگی نمونه تحت فرآیند لیزر بعد از غوطه‌وری در محلول ۳/۵ درصد سدیم کلرید را نشان می دهد.



شکل ۸. پراش پرتو ایکس محصولات خوردگی نمونه تحت فرآیند لیزر بعد از غوطه‌وری در محلول ۳/۵ درصد سدیم کلرید.

فلز یا آلیاژ را می پوشاند. در منیزیم و آلیاژهای آن تمایلی به افزایش عمق این حفره‌ها مشاهده نمی شود.

جدول ۶. مقاومت پلاریزاسیون و سرعت خوردگی آلیاژ پایه و نمونه تحت فرآیند لیزر.

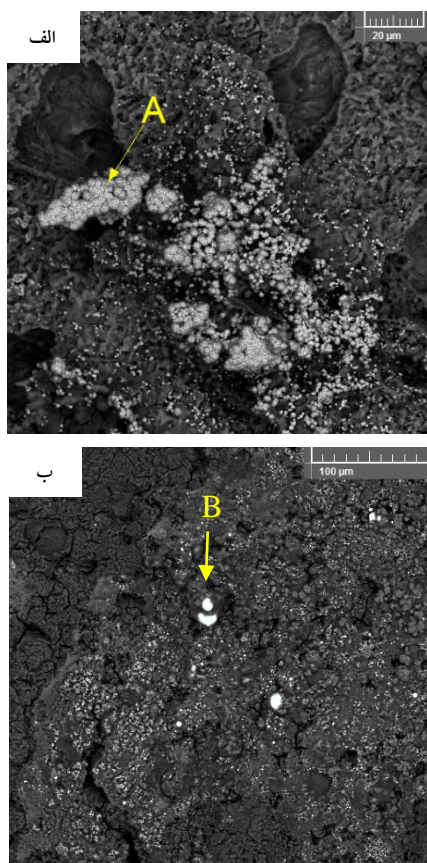
نمونه	J <sub>corr</sub> (A/cm <sup>2</sup> )	β <sub>n</sub> (V/dec)	β <sub>c</sub> (V/dec)	R <sub>p</sub> (Ω)
آلیاژ پایه	۵/۸۷×۱۰ <sup>-۳</sup>	۲/۶۶×۱۰ <sup>-۱</sup>	-۳/۳۸×۱۰ <sup>-۱</sup>	۱۱/۰۳
نمونه لیزر شده	۱/۸۱×۱۰ <sup>-۳</sup>	۵/۰۶×۱۰ <sup>-۱</sup>	-۲/۳×۱۰ <sup>-۱</sup>	۳۸/۰۴



شکل ۶. تصویر دیجیتالی از سطح خورده شده آلیاژ پایه.

جدول ۷ ترکیب شیمیایی نقاط مشخص شده در شکل ۷ را نشان می دهد. همان طور که مشاهده می شود این نقاط دارای ترکیبی از منیزیم، اکسیژن و کلر است. طبق واکنش محصولات خوردگی منیزیم که قبلا به آن اشاره شد، لایه خوردگی تشکیل شده بیشتر از منیزیم و اکسیژن تشکیل شده است که احتمال وجود Mg(OH)<sub>2</sub> و MgO به عنوان محصولات خوردگی است.

پوشش های پایه کاربرد تنگستن اسپری حرارتی شده معمولا دارای ترکیبات WC-10Co-4Cr هستند و توسط محققین مختلف مورد مطالعه قرار گرفته اند. سوزا<sup>۱</sup> و همکارانش [۱۱، ۱۲] رفتار خوردگی پوشش WC-10Co-4Cr، پاشش حرارتی توسط سوخت اکسیژن با سرعت بالا<sup>۲</sup> را در محلول ۳/۵ درصد کلرید سدیم مطالعه کردند. آن ها به این



شکل ۹. تصویر میکروسکوپی الکترونی روبشی از سطح خوردگی نمونه تحت فرآیند لیزر غوطه‌ور در محلول ۳/۵ درصد کلرید سدیم.

جدول ۸. ترکیب شیمیایی نقاط مشخص شده در شکل ۹.

ناحیه	Cr	O	Mg	Na	W	Co	Al
A	۷۳/۰۳	۲۲/۰۹	۴/۰۲	۰/۸۶	-	-	-
B	۴/۲۸	۱۷/۹۲	۳۷/۲۶	-	۱۷/۷۹	۱۱/۴۳	۱۱/۳۱

نتایج تجربی نشان می‌دهد که تشکیل فیلم پاسیو به شکل اکسید سطحی در پوشش کروم‌دار مانع خوردگی زمینه فلزی می‌شود، در نتیجه ترکیب شیمیایی زمینه فلزی یکی از مهم‌ترین عوامل تاثیرگذار روی مقاومت به خوردگی پوشش‌های سرامیکی اسپری حرارتی شده در محیط‌های خورنده است [۱۳]. همچنین نقاط سفید در تصویر با بزرگ‌نمایی پایین نشان‌دهنده فاز سخت کاربید تنگستن با ترکیب نقطه B ذکر شده در جدول است.

همان‌طور که در قسمت‌های قبل اشاره شد ترکیب  $Mg(OH)_2$  به عنوان محصول خوردگی آلیاژ منیزیم در آنالیز محصولات خوردگی نمونه تحت فرآیند لیزر مشاهده می‌شود که به علت وجود منیزیم در ترکیب لایه کامپوزیتی حاصل از فرآیند لیزر است. همچنین به علت خوردگی یون‌های کلر نسبت به منیزیم و تسریع خوردگی توسط این یون پوشش‌های اکسیدی بر سطح منیزیم به آسانی به  $MgCl_2$  تبدیل می‌شود. همان‌طور که در شکل مشاهده می‌شود کروم موجود در پوشش حین غوطه‌وری در محلول کلرید سدیم با اکسیژن موجود تشکیل اکسید کروم داده که به عنوان لایه محافظ از خوردگی‌های بعدی جلوگیری می‌کند.

شکل ۹ تصویر میکروسکوپی الکترونی روبشی از سطح خوردگی نمونه تحت فرآیند لیزر غوطه‌ور در محلول ۳/۵ درصد کلرید سدیم را نشان می‌دهد. جدول ۸ ترکیب شیمیایی نقاط مشخص شده در شکل را نشان می‌دهد.

ترکیب شیمیایی نقطه A که توسط میکروسکوپ الکترونی مجهز به طیف سنج انرژی پرتو ایکس اندازه‌گیری شده است، نشان می‌دهد سطح خوردگی نمونه تحت لیزر که توسط پودر WC-Co-Cr پوشش داده شده است، به طور کلی ترکیبی از کروم و اکسیژن است که با توجه به نتایج حاصل از پراش پرتو ایکس مربوط به سطح خورده شده فاز اکسید کروم تشکیل شده است. با توجه به تصویر میکروسکوپی الکترونی سطح خورده شده مشاهده می‌شود مورفولوژی نقاط خاکستری روشن که در سطح پخش شده است شبیه نقطه A با ترکیب شیمیایی مشخص شده می‌باشد، پس می‌توان نتیجه گرفت که سطح در معرض خوردگی با لایه‌ای از فاز ترکیبی از کروم و اکسیژن پوشیده شده است که مانع از خوردگی‌های بعدی می‌شود.

زبری سطح نمونه خورده شده به سبب بیرون زدگی فاز سخت نیست، بلکه ناشی از کنده شدن کاربیدها که به صورت ریزحفراتی ظاهر می شود، است. کنده شدن فاز سخت منجر به افزایش شدید زبری سطح می شود. یک افزایش نرخ خوردگی در اثر زبر شدن سطح و افزایش سطح در معرض محیط خورنده و یا وجود زمینه فلزی بیشتر بعد از کنده شدن ذرات فاز سخت رخ می دهد [۱۵].

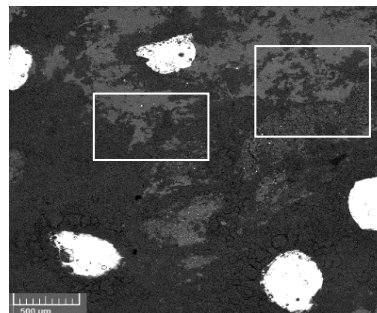
شکل ۱۱ تصویر میکروسکوپی الکترونی روبشی از قسمتی از سطح خورده شده نمونه تحت فرآیند لیزر است که ذرات فاز سخت کاربید تنگستن از سطح کنده شده اند.

زمانی که کنده شدن کاربید اتفاق می افتد، سطح کاملاً یکی از ترکیبات زمینه (Co/Cr) می شود. پس رفتار خوردگی بعدی به این که خوردگی به چه سرعتی به لایه های بعدی کاربید نفوذ می کند، بستگی دارد [۱۶].

علاوه بر چرخه خوردگی فصل مشترک زمینه/فاز سخت و کنده شدن ذرات سخت از سطح که در بالا اشاره شد، این فرآیند می تواند به ترکیب شیمیایی ذاتی ترکیب که از طریق پوشش دهی به دست می آید، بستگی داشته باشد. بنابراین فازهای چندگانه ایجاد شده در زمینه خورده شده می تواند به نرخ خوردگی کمک کند [۱۷].

ترکیب شیمیایی زمینه فلزی عامل مهمی در مقاومت خوردگی پوشش های سرامیکی کاربید تنگستن پاشش حرارتی شده در محیط های نمکی است. تشکیل فازهای جدید به سبب افزودن عناصر جدید، اصلی ترین عامل برای تعیین نرخ خوردگی این گونه پوشش ها می باشد. به طور عمده نرخ خوردگی پوشش های پاشش حرارتی شده به وسیله ترکیب زمینه که مشخص کننده زبری و چسبندگی پوشش است، تعیین می شود. برای پوشش های سرامیکی کاربید تنگستن، افزودن کروم به فلز زمینه در محیط های نمکی مقاومت به خوردگی را بهبود می بخشد [۱۳].

تاکدا<sup>۱</sup> و همکارانش [۱۴] یک فیلم پاسیو  $Cr_2O_3$  روی پوشش WC-10Co-4Cr بعد از غوطه وری در محلول  $Na_2SO_4$  مشاهده کردند و نتیجه گرفتند که این فیلم به صورت ناپیوسته و به شکل جزیره است. شاید این ناپیوستگی در فیلم به دلیل فصل مشترک کاربید/زمینه است و از این رو به طور محتمل زمانی که الکترولیت خورنده وجود دارد خوردگی از این فصل مشترک شروع می شود. شکل ۱۰ تصویر میکروسکوپی الکترونی روبشی سطح خوردگی نمونه تحت فرآیند لیزر است که فیلم پاسیو اکسید کروم را که به صورت ناپیوسته و به شکل جزیره است را نشان می دهد.

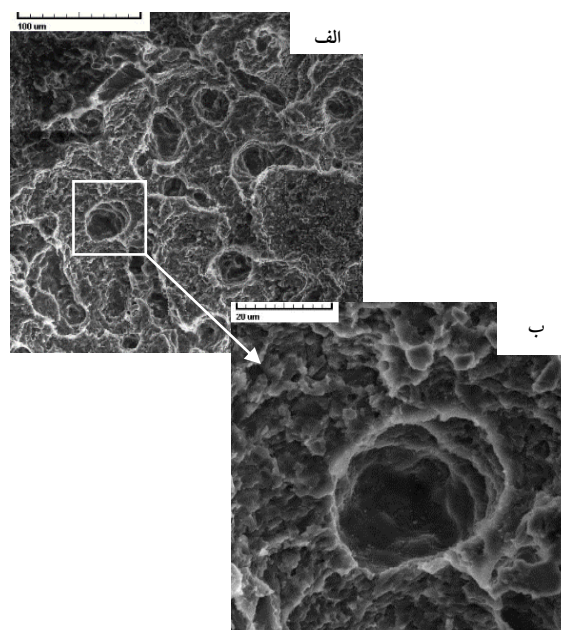


شکل ۱۰. تصویر میکروسکوپی الکترونی روبشی سطح خوردگی نمونه تحت فرآیند لیزر نشان دهنده فیلم پاسیو اکسید کروم.

مکانیزم خوردگی پوشش های WC-Co-Cr اسپری حرارتی شده مورد بحث قرار گرفته و مشخص شده است که توالی واکنش های خوردگی در زمینه فلزی، فصل مشترک بین زمینه و فاز سخت سرامیکی و خود فاز سخت همگی در نرخ خوردگی سهم هستند [۱۲]. در نتیجه یکی از مکانیزم های خوردگی پوشش پایه کاربید تنگستن ناشی از کنده شدن ذرات کاربیدی است، خوردگی در فصل مشترک فلز/کاربید شروع می شود. ذرات فاز سخت کاربید تنگستن نرخ خوردگی بسیار پایینی دارند، بنابراین فاز فلزی در معرض حمله الکتروشیمیایی قرار می گیرد. خوردگی در فصل مشترک زمینه/کاربید در یک منطقه ای رخ می دهد که شاید ترکیبی از  $W_2C$  دارد.



2. F. Froes, D. Eliezer, and E. Aghion, *The science, technology, and applications of magnesium*, Jom, 50(1998)30-34.
3. I. Polmear, *Magnesium alloys and applications*, Materials science and technology, 10(1994) 1-16.
4. H. Dong, *Surface engineering of light alloys: Aluminium, magnesium and titanium alloys*: Elsevier, (2010)3-33.
5. J. T. DeMasi-Marcin and D. K. Gupta, *Protective coatings in the gas turbine engine*, Surface and Coatings Technology, 68(1994)1-9.
6. A. Maiti, N. Mukhopadhyay, and R. Raman, *Effect of adding WC powder to the feedstock of WC-Co-Cr based HVOF coating and its impact on erosion and abrasion resistance*, Surface and Coatings Technology, 201(2007)7781-7788.
7. T. Rhys-Jones, *Coatings for blade and vane applications in gas turbines*, Corrosion Science, 29(1989)623-646.
8. R. Wood, B. Mellor, and M. Binfield, *Sand erosion performance of detonation gun applied tungsten carbide/cobalt-chromium coatings*, Wear, 211(1997)70-83.
9. M. Campo, M. Carboneras, M. López, B. Torres, P. Rodrigo, E. Otero, et al., *Corrosion resistance of thermally sprayed Al and Al/SiC coatings on Mg*, Surface and Coatings Technology, 203 (2009)3224-3230.
10. J. Wang, D. Li, Q. Liu, X. Yin, Y. Zhang, X. Jing, et al., *Fabrication of hydrophobic surface with hierarchical structure on Mg alloy and its corrosion resistance*, Electrochimica Acta, 55(2010)6897-6906.
11. V. De Souza and A. Neville, *Corrosion and erosion damage mechanisms during erosion-corrosion of WC-Co-Cr cermet coatings*, Wear, 255(2003)146-156.
12. V. Souza and A. Neville, *Corrosion and synergy in a WC Co Cr HVOF thermal spray coating—understanding their role in erosion-corrosion degradation*, Wear, 259(2005)171-180.
13. L.-J. Wang, P.-X. Qiu, L. Yan, W.-X. Zhou, G.-q. Gou, and C. Hui,



شکل ۱۱. تصویر میکروسکوپی الکترونی روبشی ذرات کنده شده کاربید تنگستن از سطح خورده شده نمونه تحت فرآیند لیزر.

### نتیجه گیری

آلیاژ منیزیم AZ31 اسپری حرارتی شده توسط پودر WC-10Wt.%Co-4Wt.%Cr به صورت پیش‌نشست توسط لیزر پالسی Nd:YAG تحت شرایط ذکر شده، ذوب سطحی شد و لایه کامپوزیتی با توزیع مناسب و یکنواخت ذرات فاز سخت کاربید تنگستن، با سختی بالا در حدود  $10 \pm 200$  ویکرز (بیش از ۳ برابر آلیاژ پایه) روی زیرلایه تشکیل شد. سختی بالای لایه کامپوزیتی حاصل را می‌توان به توزیع ذرات سخت کاربید تنگستن موجود در پودر و همچنین کاربید کروم که در حین عملیات لیزر تشکیل می‌شوند نسبت داد. هم‌چنین این لایه کامپوزیتی به علت وجود کروم و تشکیل فاز اکسید کروم در حین غوطه‌وری در محلول کلرید سدیم دارای مقاومت به خوردگی بالایی است و باعث کاهش نرخ خوردگی به اندازه یک سوم نسبت به آلیاژ پایه شد.

### مراجع

1. M. Gupta and N. M. L. Sharon, *magnesium alloys, and magnesium composites: John Wiley & Sons, Magnesium*, (2011)1-6.

- Corrosion behavior of thermal sprayed WC cermet coatings containing metallic binders in saline environment*, Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 23(2013) 2611-2617.
14. M. Takeda, N. Morihito, R. Ebara, Y. Harada, R. Wang, and M. Kido, *Corrosion Behavior of Thermally Sprayed WC Coating in Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> Aqueous Solution*, Materials Transactions, 43(2002)2860-2865.
15. J. Perry, A. Neville, V. Wilson, and T. Hodgkiess, *Assessment of the corrosion rates and mechanisms of a WC-Co-Cr HVOF coating in static and liquid-solid impingement saline environments*, Surface and Coatings technology, 137(2001) 43-51.
16. C. Lee, J. Han, J. Yoon, M. Shin, and S. Kwun, *A study on powder mixing for high fracture toughness and wear resistance of WC-Co-Cr coatings sprayed by HVOF*, Surface and coatings technology, 204(2010)2223-2229.
17. J. Nerz, B. Kushner, and A. Rotolico, *Microstructural evaluation of tungsten carbide-cobalt coatings*, Thermal Spray Technology, 1(1992) 147-152.