

بررسی رفتار خوردگی روکش‌های فولاد ۴PH-۱۷ و استلایت ۶ ایجادشده با فرایند رسوب‌نشانی مستقیم لیزری روی زیرلایه فولاد ۴PH-۱۷

محمد رضا برهانی^{۱*}، سیدرضا شجاع رضوی^۲، فرید کرمانی^۱، محمد عرفان منش^۳، سید مسعود برکت^۳

^۱کارشناسی ارشد، ^۲استاد، ^۳استادیار، دانشگاه صنعتی مالک اشتر، مجتمع دانشگاهی مواد و فناوری‌های ساخت
 * نویسنده مسئول: moh_borhani@mut.ac.ir

تاریخ دریافت: ۱۴۰۱/۰۹/۲۶ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۲/۰۲/۱۸

چکیده

با توجه به نوع کارایی فولاد ۴PH-۱۷ در توربین گازی و در تماس ذرات خارجی مانند گردو خاک و اشیا خارجی، رسوب اجرامی نظیر بخارهای روغن حین کار دچار ترک خوردگی، سایش و خوردگی شیمیایی می‌شوند و از چرخه استفاده خارج می‌شوند. جایگزینی قطعه به دلیل هزینه بالای مواد مقرون به صرفه نیست. در این پژوهش مقاومت به خوردگی روکش فولاد ۴PH-۱۷ و استلایت ۶ روی زیرلایه فولاد ۴PH-۱۷ توسط آزمون پلاریزاسیون تافل بررسی شد؛ در منحنی پلاریزاسیون سیکلی برای فولاد ۴PH-۱۷، چگالی جریان روبش مستقیم کمتر از روبش معکوس است و هیستریزس مثبت در منحنی پلاریزاسیون سیکلی دیده می‌شود، همچنین لایه پسیو تشکیل شده جزئی، ناپایدار و شکننده است. در پوشش ۴PH-۱۷ چگالی جریان روبش مستقیم کمتر از روبش معکوس است و هیستریزس مثبت در منحنی پلاریزاسیون مشاهده می‌شود، همچنین لایه پسیو تشکیل شده مقاوم در برابر تشکیل حفرات جدید است. در پوشش استلایت ۶ مطابق شکل این پوشش از مقاومت به خوردگی حفره‌ای بالایی نیز در این محلول برخوردار است؛ منحنی هیستریزس منفی تشکیل داده و منحنی معکوس آن در چگالی جریان‌های کمتری نسبت به منحنی مستقیم قرار دارد؛ بنابراین نواحی خورده شده قابلیت ترمیم خود را با تشکیل لایه پسیو دارد. با بررسی نتایج مشخص شد سرعت خوردگی پوشش‌های استلایت ۶ و فولاد زنگ‌نزن در مقایسه با زیرلایه ۹۱ و ۵۰ درصد کاهش یافته است.

کلیدواژه: فولاد ۴PH-۱۷، استلایت ۶، مقاومت خوردگی، پلاریزاسیون تافل، رسوب‌نشانی مستقیم لیزری.

Investigating the Corrosion Behavior of 17-4PH and Stellite 6 Steel Claddings Created by Direct Laser Deposition Process on 17-4PH Steel Substrate

M. Borhani^{1*}, R. Shoja Razavi², F. Kermani¹, M. Erfanmanesh³, M. Barekat³

¹ Ms.c, ² professor, ³ assistant professor, Faculty of Material & Manufacturing Technologies, Malek Ashtar University of Technology

* Corresponding Author: moh_borhani@mut.ac.ir

Submission: 2022, 12, 17 Acceptance: 2023, 05, 09

Abstract

Due to the efficiency of 17-4PH steel in gas turbines and contact with external particles such as dust and foreign objects, physical deposits such as oil vapors will undergo cracks, wear, and chemical corrosion during operation and will be removed from the cycle of use. Part replacement is not cost-effective due to the high cost of raw materials. In this research, the corrosion resistance of 17-4PH steel cladding and stellite6 on 17-4PH steel substrate was investigated by the Tafel polarization test; In the cyclic polarization curve for 17-4PH steel, the direct scan current density is lower than the reverse scan, and positive hysteresis is seen in the cyclic polarization curve. Also the partially formed passive layer is unstable and fragile. In the 17-4PH cladding, the direct scan current density is lower than the reverse scan, and positive hysteresis is observed in the polarization curve. Also the formed passive layer is resistant to the formation of new holes. In the cover of stellite6, according to the shape of this cover, it has high pitting corrosion resistance in this solution; It forms a negative hysteresis curve and its inverse curve is located in a lower current density than the straight curve; Therefore, the corroded areas can repair themselves by forming a passive layer. By examining the results, it was found that the corrosion rate of stellite6 and stainless steel claddings has decreased by 91% and 50% compared to the substrate.

Keywords: Steel 17-4PH, Stellite 6, Corrosion resistance, Toefl polarization, Direct laser deposition.

۱- مقدمه

فولاد زنگ‌نزن ۱۷-۴PH (AISI 630) جزء فولادهای زنگ‌نزن رسوب سخت‌شونده از نوع مارتنزیتی است و دارای ترکیبی از استحکام بالا و مقاومت به خوردگی مناسب است [۱-۳]. از طرف دیگر گران‌تر بودن ساخت این فولاد نسبت به سایر فولادهای زنگ‌نزن باعث شده است تا در صورت معیوب شدن قطعه، هزینه تعمیر آن مقرون به صرفه‌تر از جایگزینی باشد. استلایت ۶ یک آلیاژ پایه کبالت مقاوم به سایش و خوردگی است و در ترکیب شیمیایی اسمی آن عناصر کروم تنگستن، کربن و مقادیری از عناصر نیکل، آهن و سیلیسیم وجود دارد. درصد بالای کروم موجود در ترکیب شیمیایی از یکسو، مقاومت خوردگی استلایت ۶ را با تشکیل فاز اکسید کروم افزایش داده و از سوی دیگر سهم قابل توجهی در استحکام بخشی این آلیاژ با تشکیل کاربید کروم ایفا می‌کند [۴-۵].

ساخت افزایشی فرآیند ساخت قطعات از داده‌های مدل سه بعدی است. در این روش معمولاً قطعات به صورت لایه به لایه به روش تفریق کننده ساخته می‌شوند. تعداد زیادی از تجهیزات متنوع ساخت افزایشی به صورت تجاری در دسترس هستند و تعداد آن‌ها روز به روز در حال افزایش است [۶]. یکی از روش‌های اصلی در ساخت و روکش کاری قطعات فلزی روش رسوب‌نشانی مستقیم لیزری^۱ (DMD) است؛ در این روش پودر فلزی هم‌زمان با تابش اشعه لیزر تزریق می‌شود و ساخت قطعه صورت می‌گیرد [۷].

شو^۲ و همکاران [۸] محتوای بالایی از فاز آمورف را در لایه روکش آلیاژ آنروپی بالا CoCrNiSiBFe بر روی یک بستر فولادی کم کربن را گزارش کردند؛ در این پژوهش عملکرد عالی لایه در برابر خوردگی و مقاومت سایشی عالی در دمای بالا به وجود Co در پوشش نسبت داده شده است. همچنین در پژوهشی ژائو^۳ و همکاران [۹] خواص ریزساختاری

و مکانیکی پوشش‌های آلیاژی مبتنی بر Co تهیه شده از طریق روکش لیزری و جوش قوس پلاسما را مقایسه کردند. مشخص شد عملکرد لایه روکش بهتر از پوشش جوش قوس پلاسما است و عمدتاً از یک فاز آمورف و یک محلول جامد با مقاومت در برابر سایش در دمای بالا تشکیل شده است.

نی^۴ و همکاران [۱۰] در پژوهشی به بررسی خواص خوردگی روکش فولاد زنگ‌نزن ۱۷-۴PH روی زیرلایه E355DD توسط روکش لیزری پرداختند. در این پژوهش تأثیر توان لیزر بر ریزساختار، ویژگی‌های بافت و مقاومت به خوردگی نمونه به طور کامل بررسی شد. با استفاده از توان لیزر ۲۲۰۰ وات (چگالی جریان $2.96 \times 10^{-7} A/cm^2$) مقاومت به خوردگی بهتر و با عیوب کمتر حاصل شد. در این پژوهش با افزایش توان لیزر، شدت بافت نمونه‌ها به ترتیب ۳،۲۷، ۴،۰۸ و ۴،۶۶ برابر راندمان گزارش شد. همچنین اندازه متوسط دانه‌ها به تدریج با افزایش قدرت لیزر از ۲،۵۹ به ۲،۸۱ میکرومتر افزایش یافت، نمونه ساخته شده با توان ۲۲۰۰ وات، ناحیه پسیو واضح تر و پایدارتری دارد.

ربانی خواه و همکاران [۱۱] مقاومت به خوردگی پوشش لیزری استلایت را با زیرلایه فولادی آن مقایسه کردند. در این پژوهش مقدار پتانسیل خوردگی (E_{Corr}) برای نمونه باروکش استلایت در مقایسه با زیرلایه به جهت مثبت حرکت کرده است. همچنین مقدار جریان خوردگی (I_{Corr}) و در نتیجه نرخ خوردگی در حالت روکش لیزری شده بسیار کمتر از زیرلایه بدون روکش است. همان گونه که در نمودار تافل مواد روپین همواره یک مرحله عمودی مشاهده می‌شود، در نتایج آزمون خوردگی برای نمونه پوشش شده نیز، حضور یک مرحله نزدیک به عمود قابل تشخیص است، هرچند ارتفاع آن کم است. این ویژگی نمونه پوشش دار ممکن است به علت قابلیت ایجاد فیلم روپین اکسید کروم باشد. ربیکا^۵ و همکاران [۱۲] در پژوهشی رفتار خوردگی فولاد زنگ‌نزن ۱۷-۴PH ساخت افزایشی شده را

1 - Direct metal Deposition

2 - Shu

3 - Zhao

4 - M.H. Nie

5 - Rebecca F. Schaller

تحت غوطه‌وری کامل در محلول NaCl و آب مورد بررسی قرار دادند. نتایج نشان داد که حضور منافذ روی سطح نمونه به‌طور مستقیم بر نوع خوردگی تأثیر می‌گذارد و خوردگی فعال منافذ بزرگ‌تر از ۵۰ میکرومتر وجود دارد.

بارتکوسکی^۱ و همکاران [۱۳] مقاومت به خوردگی پوشش استلایت ۶ را با اضافه نمودن مقادیری از کاربید تنگستن در محلول ۵ درصد نمک طعام بررسی کردند. در این پژوهش جریان خوردگی و پتانسیل خوردگی اندازه‌گیری شد؛ کمترین جریان خوردگی مربوط به پوشش استلایت ۶ بدون ماده افزودنی برابر با $10^{-8} \times 7.21 \text{ mA/cm}^2$ بوده و بیانگر مقاومت به خوردگی بالای پوشش بود. در اثر اضافه کردن کاربید تنگستن مقاومت به خوردگی کاهش یافته و بیشترین جریان خوردگی مربوط به پوشش استلایت ۶ به همراه ۶۰ درصد کاربید تنگستن بوده و مقدار آن برابر با $6 \times 10^{-6} \text{ mA/cm}^2$ است.

کوستل^۲ و همکاران [۱۴] به بررسی مقاومت به خوردگی پوشش استلایت ۶ پرداختند؛ نتایج نشان داد لایه محافظ استلایت ۶ بهبود قابل‌توجهی در مقاومت در برابر فرسایش کاویتاسیون و خوردگی در مقایسه با لایه فولاد زنگ‌نزن مارتنزیتی را تضمین می‌کند. استلایت ۶ مقاومت بسیار بالاتری نسبت به فولاد زنگ‌نزن را در برابر فرسایش کاویتاسیون در حین آزمایش توسط روش اولتراسونیک مستقیم از خود نشان داد، مقاومت به خوردگی، اگر چه بهتر از زیرلایه مارتنزیتی است، اما باید به دلیل حمله حفره‌زایی نامطلوب بررسی بیشتری شود. چن^۳ و همکاران [۱۵] در پژوهشی به بررسی خوردگی روکش استلایت ۶ روی زیرلایه Mo40 ایجادشده توسط روش رسوب‌نشانی مستقیم لیزری پرداختند؛ نتایج نشان داد چگالی

جریان خوردگی پوشش استلایت ۶ بسیار کمتر از فولاد Mo40 است و برابر با $5-10 \text{ mA/cm}^2 \times 5/15$ است. میزان بالای عنصر کروم در پوشش استلایت ۶، باعث ایجاد اثر محافظتی در روکش می‌شود. همچنین نتایج حاکی از ایجاد لایه پسیو Cr_2O_3 روی سطح استلایت ۶ است؛ ایجاد فیلم پسیو باعث افزایش مقاومت قابل توجه در برابر خوردگی در محیط کلر شده است. ایجاد دانه‌بندی ریز شرایط عالی جهت رشد فیلم روئین را فراهم ساخته است.

لیو^۴ و همکاران [۱۶] به بررسی خواص خوردگی با مکانیزم خوردگی در آلومینیوم مذاب در دمای بالا با پوشش آلیاژی استلایت ۶ مبتنی بر ایجاد پوشش توسط روکش لیزری روی زیر فولاد H13 پرداختند. نتایج نشان داد که پوشش عمدتاً از دندریت Co و ذرات M23C6 تشکیل شده است. میانگین سختی در لایه روکش برابر با ۷۳۲ ویکرز است که ۳/۵۵ برابر بیشتر از فولاد H13 است. نتایج ثابت کرد پس از ۲۴ ساعت خوردگی استاتیکی، پوشش آلیاژی مبتنی بر Co همچنان می‌تواند یکپارچگی خود را برای محافظت از بستر حفظ کند. در این مطالعه، یک پوشش آلیاژی بدون ترک، همگن و متراکم استلایت ۶ با اتصال متالورژیکی خوب به یک بستر فولادی H13 با موفقیت از طریق فرآیند روکش لیزری با پارامترهای بهینه تهیه شد. منحنی جنبشی خوردگی نشان داد ضخامت IMC ها به‌صورت تصاعدی افزایش یافته است که نشان می‌دهد با افزایش زمان غوطه‌وری، سرعت خوردگی به‌تدریج کاهش می‌یابد.

هدف پژوهش حاضر بررسی روکش کاری لیزری پودرهای استلایت ۶ و فولاد زنگ‌نزن ۴PH-۱۷ روی زیرلایه فولاد زنگ‌نزن ۴PH-۱۷ به‌منظور بررسی مقاومت به خوردگی به‌صورت پلاریزاسیون سیکی نمونه‌ها در محلول ۳/۵ درصد نمک طعام با رویکرد بازسازی فولاد زنگ‌نزن ۴PH-۱۷ است.

1 - Bartkowski
 2 - Costel-Relu Ciubotariu
 3 - Chen cui
 4 - Liu

۲- مواد و روش تحقیق

سطح (مانند ماسه پاشی) روی آن‌ها انجام نشد. در این پژوهش، از پودرهای تجاری استلایت ۶ و فولاد زنگ‌نزن ۱۷-۴PH ساخته‌شده به روش اتمیزاسیون گازی با متوسط اندازه دانه ۶۰ تا ۱۴۰ میکرون مطابق شکل ۱ استفاده شد ترکیب شیمیایی این پودرها با توجه به آنالیز طیف‌سنجی پراش انرژی صورت گرفته در جدول ۲ آورده شده است. لازم به ذکر است پوشش استلایت ۶ و فولاد ۱۷-۴PH به صورت جداگانه پوشش‌دهی شده‌اند و در نهایت نتایج مشخص شده‌است.

در این پژوهش از فولاد زنگ‌نزن ۱۷-۴PH به عنوان زیرلایه استفاده شد. ترکیب شیمیایی فولاد با استفاده از آنالیز طیف‌سنجی جرقه‌ای مشخص و در جدول ۱ بیان شده است. از استوانه فولاد با قطر ۵ سانتی‌متر و ضخامت ۶ میلی‌متر در شرایط انحلالی برای فرایند روکش‌کاری لیزری استفاده شد. قبل از فرایند روکش‌کاری لیزری سطح زیرلایه تا سنباده ۸۰۰ تحت عملیات سنباده‌زنی قرارگرفت و هیچ‌گونه عملیات زبرسازی

جدول ۱- ترکیب شیمیایی (%wt) فولاد زنگ‌نزن ۱۷-۴PH

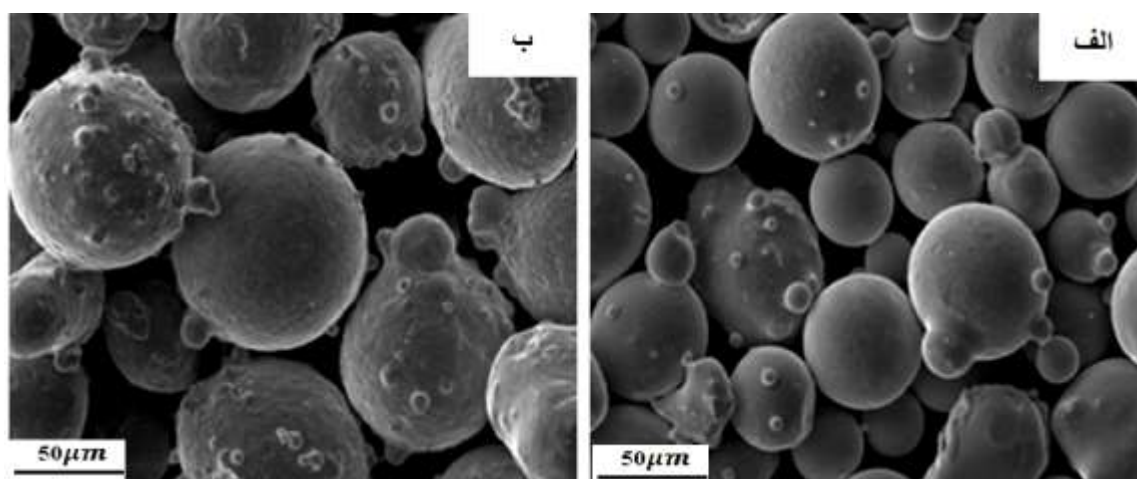
C	Mo	Nb	Si	Mn	Cu	Ni	Cr	Fe	آلیاژ
<۰/۱	۰/۲	۰/۳۷	۰/۵۳	۰/۶۶	۲/۹	۴/۹	۱۵/۸	Bal.	فولاد 17-4PH

جدول ۲- ترکیب شیمیایی (%wt) پودر استلایت ۶ مورد استفاده در این پژوهش

C	Mn	Nb	Si	W	Mo	Cu	Ni	Cr	Co	Fe	پودر آلیاژ
۱	-	-	۱/۵	۴	۱	-	۳	۲۸	Bal.	۳	استلایت ۶
<۰/۰۲	۰/۰۸۲	۰/۳۵	<۰/۵	-	-	۳/۹۸	۴/۰۵	۱۷/۰۴	-	Bal.	فولاد 17-4PH

1- Spark Emission Spectroscopy

2 - Energy Dispersive Spectroscopy



شکل ۱ - الف - تصویر میکروسکوپی الکترونی روبشی پودر استلایت ۶، ب - تصویر میکروسکوپی الکترونی روبشی پودر فولاد زنگ
 زن ۴PH-۱۷.

جهت ساخت نمونه‌ها در این تحقیق از روش رسوب‌نشانی مستقیم لیزری^۱ استفاده شد. روکش کاری لیزری به صورت تک مرحله‌ای و پاشش هم‌محور داخل پرتو لیزر انجام شد. روکش کاری لیزری فولاد ۴PH-۱۷ روی زیرلایه با استفاده از توان ۱۰۰ وات، نرخ پاشش پودر ۱۸۰ میلی گرم بر ثانیه و سرعت روبش ۲ میلی متر بر ثانیه با همپوشانی عرضی ۳۰ درصد انجام شد [۱۷]؛ ارتفاع روکش به دست آمده ۱۹۰ میکرون است. همچنین روکش کاری پودر استلایت با توان ۲۵۰ وات، نرخ پاشش پودر ۴۰۰ میلی گرم بر ثانیه و سرعت روبش ۳ میلی متر بر ثانیه با همپوشانی عرضی ۴۵ درصد انجام شد [۱۷]؛ ارتفاع روکش به دست آمده ۲۲۶ میکرون است. نمونه‌های روکش لیزری استلایت ۶ و فولاد زنگ‌زن ۴PH-۱۷ به همراه فولاد زنگ‌زن ۴PH-۱۷ جهت آزمون خوردگی به صورت الکتروشیمیایی، ابتدا با دستگاه برش سیم به ابعاد مساوی ۳×۱۰×۱۵ میلی متر بریده شده و سپس برای رسیدن به صافی سطح مناسب و عدم تأثیر ناهمواری‌ها و آلودگی‌های سطحی بر نتایج آزمون با استفاده از سنباده‌زنی آماده‌سازی شدند. در این مرحله پس از اطمینان از صافی

سطح، نمونه‌ها با آب مقطر شسته شدند. سپس برای چربی زدایی و پاک کردن آلودگی‌ها با استفاده از استون تمیز شدند. برای ارزیابی رفتار مقاومت به خوردگی یکنواخت و حفره‌ای پوشش‌های لیزری و زیرلایه از محلول ۳/۵ درصد وزنی NaCl استفاده شد [۱۳]. آزمون‌های خوردگی پلاریزاسیون تافل و سیکی با دستگاه پتانسیواستات/گالوانواستات EG&G مدل A273 انجام گرفت. آزمون در دمای ۲۳ درجه سانتی‌گراد، با محدوده پتانسیل $\pm 2V$ و محدوده اندازه‌گیری جریان $\pm 20mA$ انجام شد؛ نحوه انجام کار به این صورت بود که الکترود نمونه، الکترود مرجع و الکترود کمکی در سل استاندارد^۲ جهت کاهش خطاهای مربوط به آزمون طراحی شده است، قرار گرفتند و پس از اطمینان پیدا کردن از سیستم آب‌بندی و گذراندن زمان تعادل، آزمون انجام گرفت. نوع الکترود مرجع مورد استفاده در این پژوهش الکترود کالومل استاندارد SCE^۳ است. همچنین تجزیه و تحلیل اطلاعات به کمک نرم‌افزار PowerSuite انجام گرفت.

1 - MUT-DLD-C5

2 - Flat Cell

3- Standard Calumel Electrode

۳- نتایج و بحث

۳-۱- نتایج آزمون پلاریزاسیون تافل

جدول ۳ نتایج آزمون پلاریزاسیون تافل را نشان می‌دهد چگالی جریان و پتانسیل خوردگی با استفاده از روش برون‌یابی تافل از منحنی‌های پلاریزاسیون تعیین شد. برای به‌دست آوردن سرعت‌های خوردگی (mpy) از معادله ۱ استفاده شد. واحد چگالی جریان خوردگی (I_{corr}) A/cm^2 است. اکی‌والان وزنی (E_w) برحسب گرم بوده و مقدار آن برای استلایت ۶ و فولاد زنگ‌نزن به ترتیب $g/26.53$ و $g/27.75$ محاسبه شد [۱۴-۱۳]. A مساحت ناحیه خورده شده در آزمون بوده که این مقدار برای هر سه نمونه یکسان و برابر با $cm^2/25$ بود. d چگالی ماده خورده شده که مقدار آن برای استلایت ۶ و فولاد زنگ‌نزن ۱۷-۴PH به ترتیب برابر با $g/cm^3/8.44$ و $g/cm^3/7.81$ است.

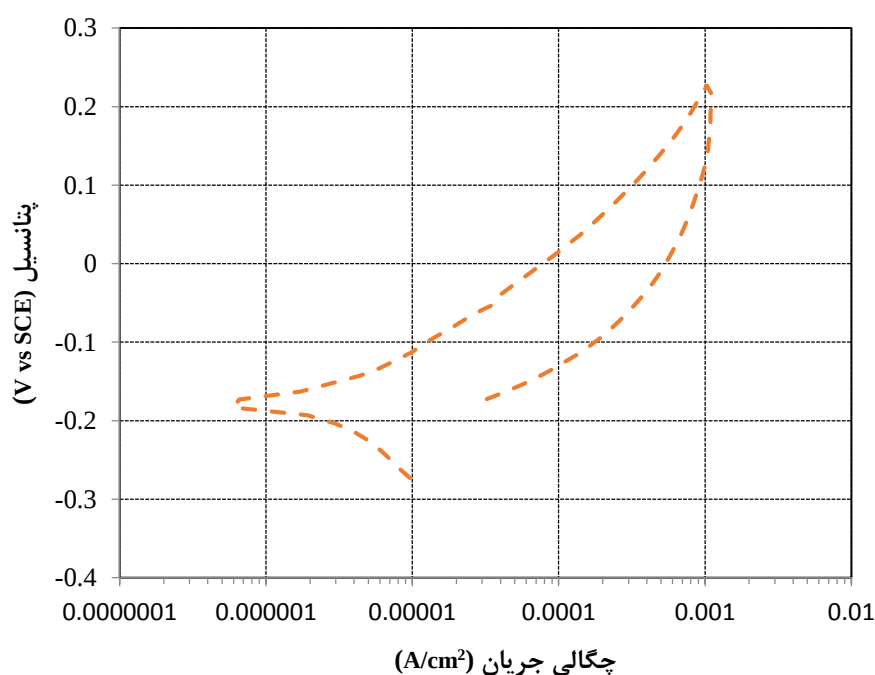
$$C.R = \frac{0.13 \times I_{corr} \times E_w}{A \times d} \quad (1)$$

شکل ۲ منحنی پلاریزاسیون سیکلی حاصل از خوردگی الکتروشیمیایی فولاد زنگ‌نزن ۱۷-۴PH بدون پوشش را نشان می‌دهد. فولاد زنگ‌نزن ۱۷-۴PH بدون پوشش نسبت به فولاد زنگ‌نزن ۱۷-۴PH با پوشش‌های لیزری استلایت ۶ و فولاد زنگ‌نزن ۱۷-۴PH از پتانسیل خوردگی بیشتر و برابر $VSCE/0.16$ - برخوردار است یا به عبارت دیگر، تمایل ترمودینامیکی به خوردگی فولاد زنگ‌نزن بدون پوشش نسبت به پوشش‌های لیزری کمتر است. اما از لحاظ سینتیکی

چگالی جریان خوردگی در آن بیشتر و برابر با $A/cm^2/10 \times 2$ است. در مورد خوردگی یکنواخت زیرلایه می‌توان گفت که این فولاد در محلول از نظر ترمودینامیکی پایدار بوده اما در صورت شروع خوردگی در مقایسه با پوشش‌های لیزری از سرعت خوردگی بیشتری برخوردار است. نرخ خوردگی فولاد ۱۷-۴PH بدون پوشش برابر با $mpy/3.7$ محاسبه شد. این فولاد در مقایسه با پوشش‌های لیزری از نرخ خوردگی بیشتری برخوردار است. با توجه به شکل منحنی پلاریزاسیون سیکلی برای فولاد زنگ‌نزن ۱۷-۴PH بدون پوشش را نشان می‌دهد، چگالی جریان روبش مستقیم کمتر از روبش معکوس است؛ بنابراین هیستریزس مثبت در منحنی پلاریزاسیون سیکلی دیده می‌شود. پتانسیل آزاد خوردگی در انتهای روبش معکوس بالاتر از پتانسیل OCP است. از آنجایی که پسماند مثبت عموماً نشان‌دهنده عدم ترمیم لایه پسیو است، می‌توان گفت که خوردگی حفره‌ای در سطح فولاد به صورت پیوسته ادامه می‌یابد. لایه پسیو تشکیل شده جزئی، ناپایدار و شکننده است. حفرات جدیدی نیز ممکن است تشکیل شوند. این رفتار به دلیل ترکیب ناهمگن از فازهای مختلف مارتنزیت و فریت دلتا در زیرلایه بوده که این فولاد را مستعد به خوردگی حفره‌ای در محیط‌های حاوی کلر کرده است. فاز فریت دلتا نسبت به فاز مارتنزیت از کروم بیشتری برخوردار است. در نتیجه به دلیل اختلاف کروم در این دو فاز در فصل مشترک مارتنزیت- فریت دلتا خوردگی حفره‌ای می‌تواند تشکیل شود و این حفره‌ها به سمت فاز زمینه که فاز مارتنزیت بوده، رشد می‌کنند.

جدول ۳ - نتایج آزمون پلاریزاسیون تافل برای پوشش‌های لیزری استلایت ۶ و فولاد زنگ‌نزن ۱۷-۴PH و زیرلایه فولاد زنگ‌نزن ۱۷-۴PH در محلول نمک طعام ۳/۵ درصد

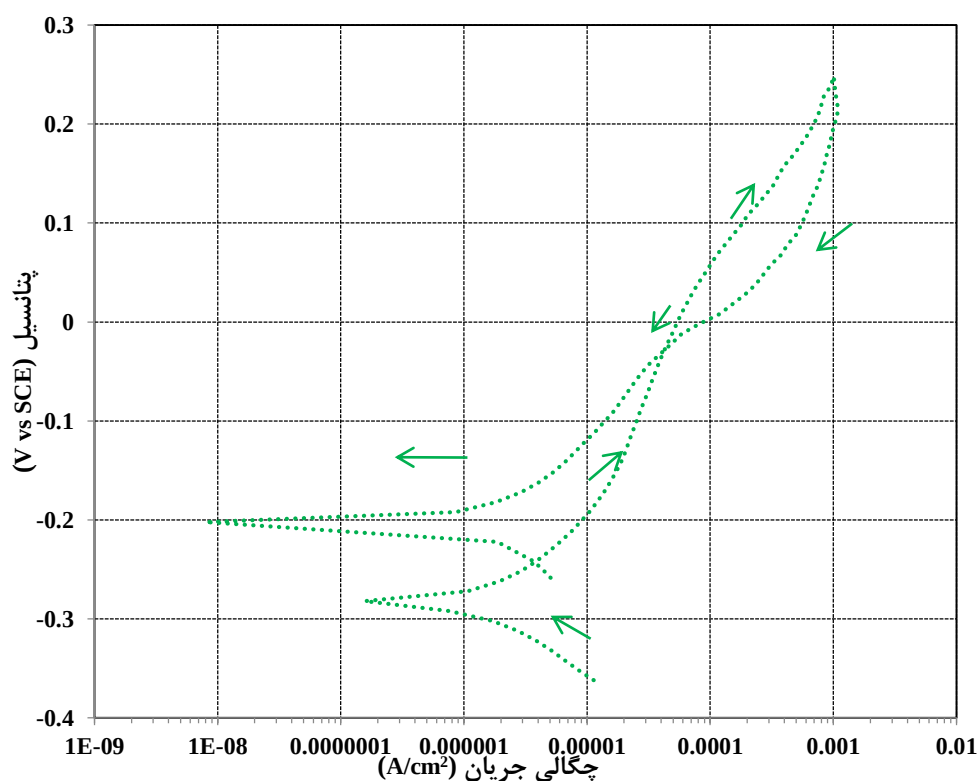
نمونه	β_a (V/decade)	β_c (V/decade)	I_{corr} (A/cm ²)	E_{corr} (V)	OCP (V)	C.R (mpy)
فولاد ۱۷-۴PH بدون پوشش	۰/۰۵	-۰/۱۵	۲×۶-۱۰	-۰/۱۶	-۰/۱۷۵	۳/۷
پوشش فولاد زنگ‌نزن ۱۷-۴PH	۰/۰۵	-۰/۰۷۵	۱×۶-۱۰	-۰/۲۷۵	-۰/۲۷۵	۱/۸۵
پوشش استلایت ۶	۰/۰۷۵	-۰/۱۲۵	۲×۷-۱۰	-۰/۲	-۰/۲	۰/۳۳



شکل ۲ - منحنی پلاریزاسیون سیکی فولاد زنگ‌نزن ۱۷-۴PH در محلول ۳.۵% NaCl

مثبت در منحنی پلاریزاسیون مشاهده می‌شود. در نتیجه می‌توان گفت حفره تشکیل شده و در ادامه جریان معکوس شاخه آندی را قطع کرده است و باعث ایجاد پتانسیل حفاظت و روئین شدن مجدد شده است؛ بنابراین خوردگی حفره‌ای متوقف شده است. پتانسیل آزاد خوردگی در انتهای روبش معکوس بالاتر از پتانسیل OCP است. همچنین لایه پسیو تشکیل شده مقاوم در برابر تشکیل حفرات جدید است. در حین عملیات پیوسته روکش کاری لیزری که باعث تمپر شدن پاس‌های قبلی می‌شود و با توجه به مقدار بیشتر عنصر مس در پودر فولاد زنگ‌نزن احتمال رسوب مس نیز در فاز فریت شکل گرفته وجود داشته و به‌عنوان فاز تقویت‌کننده باعث افزایش مقاومت به خوردگی حفره‌ای پوشش فولادی نسبت به زیرلایه شده است. محققین دیگر فاز رسوبی مس را به‌عنوان فاز بازدارنده و فازی که باعث ایجاد لایه پسیو شده، معرفی کرده‌اند.

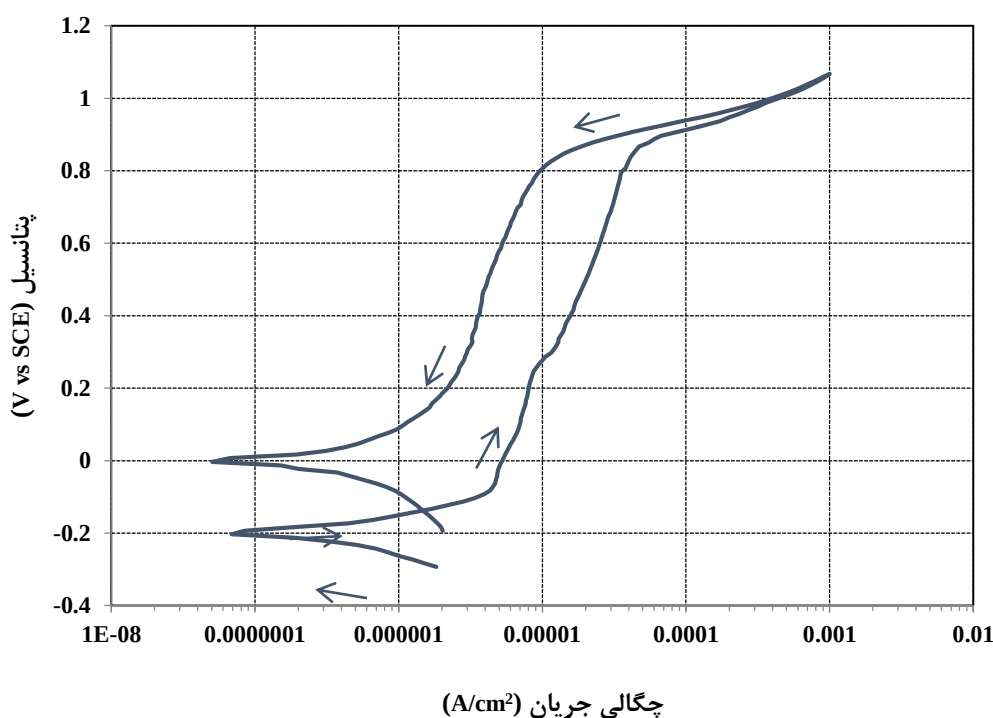
منحنی پلاریزاسیون سیکلی حاصل از خوردگی الکتروشیمیایی پوشش فولاد زنگ‌نزن ۴PH-۱۷ در شکل ۳ نشان داده شده است. پوشش لیزری فولاد زنگ‌نزن ۴PH-۱۷ نسبت به زیرلایه از پایداری ترمودینامیکی کمتری برخوردار بوده و پتانسیل آن منفی‌تر و برابر با $VSCE - 2/75$ است اما از نظر سینتیکی نسبت به زیرلایه از چگالی جریان کمتری برخوردار و برابر با $10^{-6} A/cm^2$ بوده و با وجود تمایل بیشتر به شروع خوردگی در صورت انجام این پدیده سرعت آن کمتر است. نرخ خوردگی در پوشش لیزری برابر $1/85$ mpy بوده که نسبت به نرخ خوردگی زیرلایه کمتر بوده و نشان می‌دهد که مقاومت به خوردگی یکنواخت پوشش لیزری فولاد زنگ‌نزن نسبت به زیرلایه بهتر است. این امر به دلیل انجماد سریع در حین روکش کاری لیزری و ساختار یکنواخت پوشش است. همچنین چگالی جریان روبش مستقیم کمتر از روبش معکوس است و هیستریزس



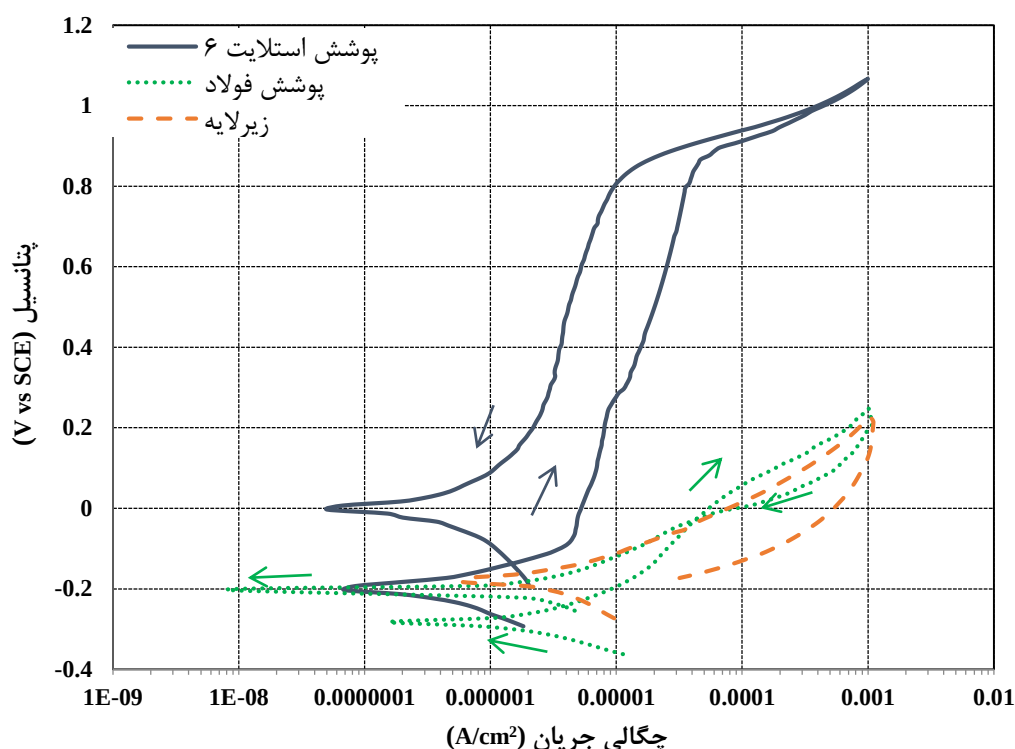
شکل ۳- منحنی پلاریزاسیون سیکلی پوشش فولاد زنگ‌نزن ۴PH-۱۷ در محلول 3.5% NaCl

در چگالی جریان‌های کمتری نسبت به منحنی مستقیم قرار دارد؛ بنابراین نواحی خورده شده قابلیت ترمیم خود را با تشکیل لایه پسیو (احتمالاً اکسید کروم) دارد. مقاومت به خوردگی یکنواخت و حفره‌ای پوشش لیزری استلایت ۶ به دلیل برخورداری از پوشش استلایت از درصد کروم بالا در فاز زمینه محلول جامد کبالت است. عنصر کروم در حین خوردگی می‌تواند لایه محافظ Cr_2O_3 را تشکیل داده و از خوردگی حفره‌ای جلوگیری کند. همچنین پوشش لیزری استلایت ۶ از ریزساختار ریزتری برخوردار بوده و کاربیدهای کروم به‌طور یکنواخت در مرزانه‌های بین دندریتی محلول جامد کبالت توزیع شده‌اند. همچنین عنصر تنگستن در محلول جامد کبالت پوشش استلایت ۶ باعث افزایش مقاومت به خوردگی حفره‌ای می‌شود. در شکل ۵ نیز جهت بررسی دقیق‌تر و امکان مقایسه، کلیه منحنی‌ها باهم رسم شده‌اند.

منحنی پلاریزاسیون سیکلی حاصل از خوردگی الکتروشیمیایی پوشش استلایت ۶ در شکل ۴ نشان داده شده است. پتانسیل خوردگی پوشش استلایت ۶ برابر با VSCE -0.2 است که از لحاظ ترمودینامیکی نسبت به پوشش فولادی پایدارتر بوده اما نسبت به زیرلایه اختلاف اندکی داشته و تمایل بیشتری به شروع خوردگی یکنواخت دارد. چگالی جریان خوردگی نیز در آن برابر با $2 \times 10^{-7} \text{ A/cm}^2$ به دست آمد. این مقدار از چگالی جریان‌های خوردگی پوشش فولادی و زیرلایه کمتر بوده و نشان‌دهنده سرعت کمتر خوردگی یکنواخت در پوشش استلایت است. نرخ خوردگی 0.33 mpy اثبات‌کننده این موضوع است و نشان می‌دهد که پوشش لیزری استلایت ۶ از مقاومت خوردگی یکنواختی در محلول ۳/۵ درصد وزنی NaCl برخوردار است. همچنین، مطابق شکل این پوشش از مقاومت به خوردگی حفره‌ای بالایی نیز در این محلول برخوردار است؛ منحنی هیستریزس منفی تشکیل داده و منحنی معکوس آن



شکل ۴ - منحنی پلاریزاسیون سیکلی پوشش استلایت ۶ در محلول 3.5% NaCl



شکل ۵ - منحنی‌های پلاریزاسیون سیکلی پوشش‌های لیزری استلایت ۶ و فولاد زنگ‌نزن ۴PH-۱۷ و زیرلایه فولاد زنگ‌نزن ۴PH-۱۷ در محلول ۳.۵٪ NaCl

۳-۲- بررسی تصویر میکروسکوپی الکترونی روبشی سطح حاصل از آزمون خوردگی الکتروشیمیایی

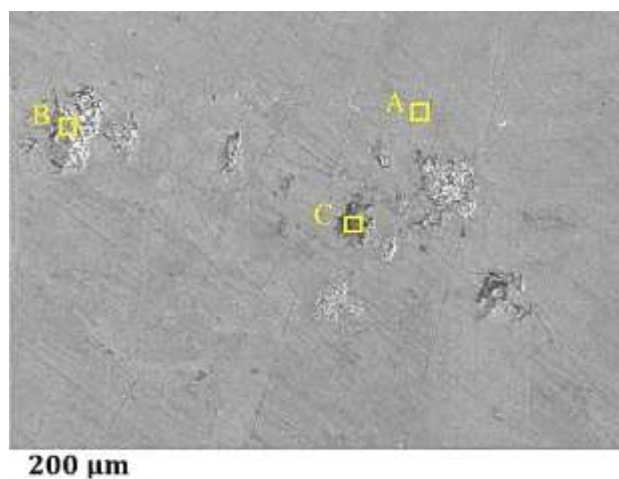
شکل ۶ تصویر میکروسکوپی الکترونی روبشی از حفرات تشکیل شده روی سطح فولاد زنگ‌نزن را نشان می‌دهد. در تصویر خوردگی حفره‌ای قابل مشاهده است. نتایج حاصل از طیف‌سنجی توزیع انرژی از نقاط مشخص شده در تصویر در جدول ۳ آورده شده است.

این نتایج نشان می‌دهد که در نقاطی که خوردگی حفره‌ای ایجاد شده درصد وزنی عناصری مانند آهن و کروم کاهش یافته است. همچنین محصولات خوردگی حاوی درصد بالایی از کربن است.

شکل ۷ تصویر میکروسکوپی الکترونی روبشی از حفرات تشکیل شده روی سطح پوشش لیزری فولاد زنگ‌نزن را نشان می‌دهد. در تصویر حفراتی مشاهده می‌شود. در مقایسه با

زیرلایه تعداد حفرات کم‌تر و اندازه حفرات کوچک‌تر شده است. آنالیز طیف‌سنجی توزیع انرژی از ناحیه خورده شده پوشش فولاد گرفته شده و یافته‌های این آزمون در جدول ۴ نشان داده شده است. مطابق این نتایج در نقاطی که خوردگی حفره‌ای ایجاد شده، درصد وزنی عنصر آهن کاهش یافته اما درصد وزنی عنصر کروم و اکسیژن افزایش یافته است. در حین خوردگی در ابتدا خوردگی حفره‌ای تشکیل شده که با تشکیل لایه پسیو اکسید کروم در این نقاط از ادامه خوردگی حفره‌ای جلوگیری شده است.

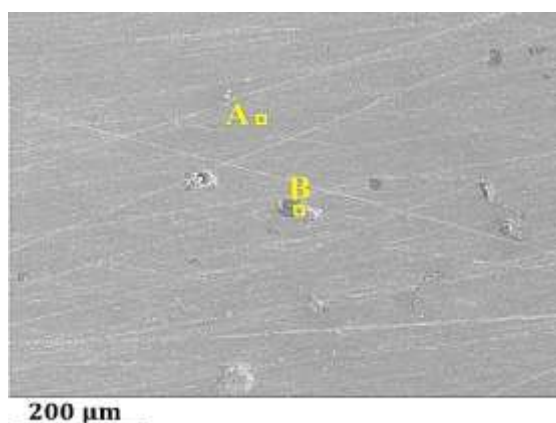
شکل ۸ تصویر میکروسکوپی الکترونی روبشی از سطح رویی پوشش استلایت ۶ که در تماس با محلول ۳/۵ درصد NaCl است را نشان می‌دهد. مطابق شکل و با توجه به بررسی نموداری در سطح پوشش، حفره‌ای تشکیل نشده است.



شکل ۶ - تصویر میکروسکوپی الکترونی روبشی فولاد زنگ‌نزن ۱۷-۴PH بدون پوشش پس از آزمون خوردگی.

جدول ۳ - نتایج طیف‌سنجی توزیع انرژی فولاد زنگ‌نزن ۱۷-۴PH بدون پوشش پس از آزمون خوردگی

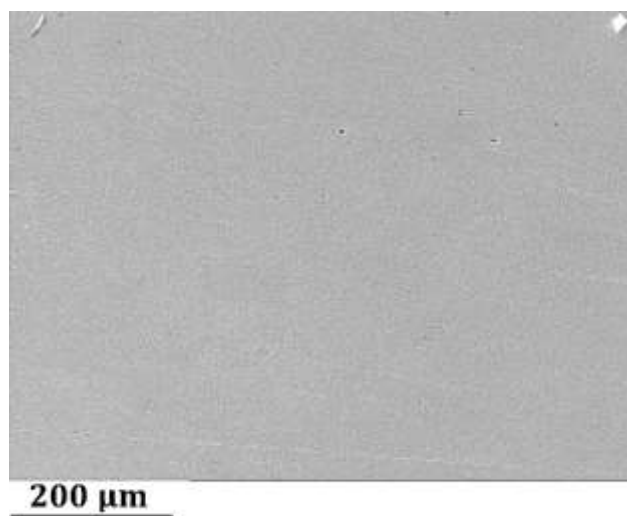
درصد وزنی											نقطه
Cl	O	Mn	Mo	Nb	Si	C	Ni	Cu	Cr	Fe	
۰	۰	۰/۵	۰/۶	۰/۴	۱/۴	۶/۲	۴/۳	۲/۷	۱۴/۹	۶۸/۹	A
۱/۵	۴/۰	۰/۵	۰	۰/۳	۱/۳	۲۴/۲	۲/۷	۲/۰	۱۰/۸	۴۸/۹	B
۰/۳	۸/۱	۰/۴	۰/۳	۰	۲/۶	۳۸/۵	۱/۷	۱/۴	۸/۵	۳۷/۹	C



شکل ۷ - تصویر میکروسکوپی الکترونی روبشی پوشش فولاد زنگ‌نزن ۱۷-۴PH پس از آزمون خوردگی.

جدول ۴ - نتایج طیف‌سنجی توزیع انرژی پوشش فولاد زنگ‌نزن ۴PH-۱۷ پس از آزمون خوردگی

درصد وزنی										نقطه
Cl	O	Mn	Nb	Si	C	Ni	Cu	Cr	Fe	
۰/۱	۱/۰	۰/۱	۰/۲	۱/۲	۵/۳	۴/۰	۳/۶	۱۵/۸	۶۸/۸	A
۰/۲	۲۵/۰	۱/۰	۴/۵	۱۲/۷	۱۹/۹	۰/۹	۰/۵	۲۱/۲	۱۳/۸	B



شکل ۸ - تصویر میکروسکوپی الکترونی روبشی پوشش استلایت ۶ پس از آزمون خوردگی.

نتیجه‌گیری

روکش کاری لیزری با استفاده از لیزر فیبری پیوسته انجام شد. آزمون خوردگی الکتروشیمیایی با استفاده از منحنی‌های تافل و سیکلی از زیرلایه

و پوشش‌های لیزری در محلول 3.5% NaCl انجام شد و منحنی‌های پلاریزاسیون سیکلی خوردگی الکتروشیمیایی رسم شد. نتایج نشان داد:

- سرعت خوردگی فولاد زنگ‌نزن ۴PH-۱۷ بدون پوشش برابر با ۳/۷ mpy است، پوشش لیزری فولاد زنگ‌نزن ۴PH-۱۷ و استلایت ۶ به ترتیب برابر با ۱/۸۵ mpy و ۰/۳۳ mpy است،
- در روکش فولاد ۴PH-۱۷ چگالی جریان روبش مستقیم کمتر از روبش معکوس است و هیستریزس مثبت در منحنی پلاریزاسیون مشاهده می‌شود. در نتیجه حفره تشکیل شده و در ادامه جریان معکوس شاخه آندی را قطع کرده است و باعث ایجاد پتانسیل حفاظت و روئین شدن مجدد شده است؛ پتانسیل آزاد خوردگی در انتهای روبش معکوس بالاتر از پتانسیل OCP است. همچنین لایه پسیو تشکیل شده مقاوم در برابر تشکیل حفرات جدید است.

- در روکش استلایت ۶ منحنی هیستریزس منفی تشکیل داده و منحنی معکوس آن در چگالی جریان‌های کمتری نسبت به منحنی مستقیم قرار دارد؛ بنابراین نواحی خورده شده قابلیت ترمیم خود را با تشکیل لایه پسیو (احتمالاً اکسید کروم) دارد.
- پوشش‌های لیزری فولاد زنگ‌نزن ۱۷-۴PH و استلایت ۶ از مقاومت به خوردگی یکنواخت‌تری نسبت به فولاد زنگ‌نزن ۱۷-۴PH برخوردارند و سرعت خوردگی در مقایسه با زیرلایه به ترتیب ۵۰ و ۹۱ درصد بهبود یافته است.

مراجع

- [1] C. N.Hsiao, C. S. Chiou, & J. R. Yang., Aging reactions in a 17-4 PH stainless steel. *Materials Chemistry and Physics*, 74(2), 134-142, 2002.
- [2] M.Murayama, K.Hono, & Y.Katayama., Microstructural evolution in a 17-4 PH stainless steel after aging at 400 C. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 30, 345-353, 1999.
- [3] J.Wang, H.Zou, C.Li, S.Y.Qiu, & B.L.Shen., The effect of microstructural evolution on hardening behavior of type 17-4PH stainless steel in long-term aging at 350 C. *Materials Characterization*, 57(4-5), 274-280, 2006.
- [4] P. D.Wood, H. E.Evans, & C. B.Ponton., Investigation into the wear behaviour of Stellite 6 during rotation as an unlubricated bearing at 600 C. *Tribology International*, 44(12), 1589-1597, 2011.
- [5] A.Barroux, J.Delgado, M. E.Orazem, B.Tribollet, L.Laffont, & C.Blanc., Electrochemical impedance spectroscopy study of the passive film for laser-beam-melted 17-4PH stainless steel. *Corrosion Science*, 191, 109750, 2021.
- [6] W. E.Frazier., Metal additive manufacturing: a review. *Journal of Materials Engineering and performance*, 23, 1917-1928, 2014.
- [7] R. Shoja Razavi ., additive manufacturing with direct laser deposition, Malek Ashtar University of Technology, 2018.
- [8] F. Y.Shu, , L.Wu, Zhao, S. H.Sui, L.Zhou, J.Zhang & B. S.Xu., Microstructure and high-temperature wear mechanism of laser clad CoCrBFeNiSi high-entropy alloy amorphous coating. *Materials Letters*, 211, 235-238, 2018.
- [9] J.Zhao, Q.Gao, H.Wang, F.Shu, H.Zhao, W.He, & Z.Yu., Microstructure and mechanical properties of Co-based alloy coatings fabricated by laser cladding and plasma arc spray welding. *Journal of Alloys and Compounds*, 785, 846-854, 2019.
- [10] M. H.,Nie, S.Zhang, Z. Y.Wang, T. Y.Yin, C. H.Zhang, C. L.Wu, & D. X. Zhang., Laser Cladding of 17-4 PH Stainless Steel Coatings: Microstructure, Texture Characterization, and Corrosion Resistance. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 32(12), 5545-5553, 2023.
- [11] M.Rabbanikhah, N.Nabhani & M.Pikri., Investigation of the properties of the satellite 6 coating created by the laser coating method on AISI 420 martensitic stainless steel, *Majlisi Materials Engineering Research* 4 , 41-48, 2008.
- [12] R. F.Schaller, J. M.Taylor, J.Rodelas, & E. J.Schindelholz., Corrosion properties of powder bed fusion additively manufactured 17-4 PH stainless steel. *Corrosion*, 73(7), 796-807, 2017.
- [13] D.Bartkowski, A.Młynarczyk, A.Piasecki, B.Dudziak, M.Goscianski, & A.Bartkowska., Microstructure, microhardness and corrosion resistance of Stellite-6 coatings reinforced with WC particles using laser cladding. *Optics & Laser Technology*, 68, 191-201, 2015.
- [14] C. R.Ciubotariu, E.Secosan, G.Marginean, D.Frunzaverde, & V. C.Campian., Experimental study regarding the cavitation and corrosion resistance of Stellite 6 and self-fluxing remelted coatings. *Strojniški Vestnik- Journal of Mechanical Engineering*, 62(3), 154-162, 2016.
- [15] C.Cui, M.Wu, R.He, Y.Gong, & X.Miao., Investigation on the columnar-to-equiaxed transition and corrosion behavior in multi-track Stellite-6 coating fabricated by laser cladding. *Materials Chemistry and Physics*, 291, 126681, 2022.
- [16] R.Liu, M.Zhang, J.Yu, Q.Yang, & S.Gao., Microstructural transformation and high-temperature aluminum corrosion properties of Co-based alloy coating prepared by laser cladding. *Coatings*, 12(5), 603, 2022.
- [17] M. R.Borhnai, S.R.Shoja-Razavi, F.Kermani, M.Erfanmanesh, S. M.Barekat., Investigating the microstructure and hardness of 17-4PH steel and stellite clad by direct laser deposition process on 17-4PH steel substrate. *Journal of Welding Science and Technology of Iran*, 8(2), 69-81, 2023.