

به نام

دانای آشکار و نهان



فصلنامه علمی-پژوهشی علوم و مهندسی خوردگی،

چاپ انجمن خوردگی ایران،

از کلیه اندیشمندان، صاحب نظران، پژوهشگران و دانشجویان گرامی

برای ارسال نتایج مطالعات خود دعوت به عمل می آورد.

مجله علمی - پژوهشی علوم و مهندسی خوردگی

سال دوم، شماره ۲، تابستان ۱۳۹۱، شماره پیاپی ۴، ISSN: ۲۲۵۱-۶۴۱۷



این نشریه با مجوز شماره ۹۰/۳/۱۱/۱۰۰۴ مورخ ۱۳۹۰/۰۱/۱۰ از وزارت علوم، تحقیقات و فناوری با درجه علمی - پژوهشی به چاپ می‌رسد.

صاحب امتیاز: انجمن خوردگی ایران

مدیر مسئول: دکتر جابر نشاطی

سر دبیر: دکتر میرقاسم حسینی

هیئت تحریریه (به ترتیب حروف الفبا):

دکتر حبیب اشعئی سرخابی، استاد دانشکده شیمی دانشگاه تبریز

دکتر میرقاسم حسینی، دانشیار دانشکده شیمی دانشگاه تبریز

دکتر ابراهیم حشمت دهکردی، دانشیار پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای ایران

دکتر چنگیز دهقانیان، استاد دانشکده مواد و متالورژی دانشگاه تهران

دکتر احمد ساعتچی، استاد دانشکده علم و مهندسی مواد دانشگاه صنعتی اصفهان

دکتر روحا کسرای کرمانشاهی، استاد دانشکده میکروبیولوژی دانشگاه الزهراء (س)

دکتر جابر نشاطی، استادیار پژوهشگاه صنعت نفت

مشاورین (به ترتیب حروف الفبا):

مهندس احمد رضا بحرانی، مهندس جواد خسروی، دکتر هادی عادلخانی، دکتر آرش فتاح الحسینی، مهندس

علی فضلی نژاد، دکتر محمدرضا قدیمی، مهندس کاظم کوزه کنانی، دکتر ناصر گیوه چی، مهندس داریوش

ماسوری، مهندس محمدرضا نفری

سرپرست اجرایی و ویراستار: مهدی محمدی ثابت

طراح جلد: حجت عباسیان

همکاران اجرایی:

ناهید آموزگار، حبیب‌اله افشاری، نجمه سخنور، مجید شاه‌میرزالی، نجمه عظیم زاده، بهاره منصوری

سیاستهای فصلنامه:

فصلنامه علمی - پژوهشی علوم و مهندسی خوردگی همواره از دریافت

مقالات اساتید، صاحب نظران و دانشجویان استقبال کرده و به ارتقاء سطح

دانش و فناوری مهندسی خوردگی در کشور می‌اندیشد. مقالات ارسالی

برای فصلنامه نباید قبلاً در نشریه ای چاپ شده و یا در حال بررسی برای

چاپ باشد.

فصلنامه در ویرایش علمی و ادبی مقالات آزاد است. نظرات و دیدگاه‌های

مطرح شده در مقالات لزوماً به معنای تایید آنها از سوی انجمن خوردگی

ایران نخواهد بود. اقتباس و نقل مطالب مندرج در فصلنامه با ذکر مأخذ

بلامانع است.

نشانی دفتر فصلنامه: تهران، خیابان

انقلاب، خیابان شهید عباس

موسوی (فرست)، کوچه بهبهان،

پلاک ۱۱، واحد ۳

تلفن: ۸۸۳۴۴۲۸۷ و ۸۸۳۲۷۳۲۴

نمابر: ۸۸۳۴۷۷۴۹

پایگاه اینترنتی: www.jcse.ica.ir

پست الکترونیک: corrosionengineering@ica.ir

شمارگان: ۵۰۰ نسخه

قیمت: ۲۵۰۰۰ ریال

مجله علمی - پژوهشی

علوم و مهندسی خوردگی

سال دوم، شماره ۲، تابستان ۱۳۹۱، شماره پیاپی ۴، ۶۴۱۷-۲۲۵۱ ISSN:



صفحه	عناوین مقاله ها و نویسندگان
۷	بررسی تاثیر پارامترهای پالس بر روی رفتار خوردگی و مورفولوژی نانوکامپوزیت Zn-TiO ₂ تولید شده به روش رسوب دهی الکتروشیمیایی محمد سجاذنژاد، محمد قربانی، عبدالله افشار
۱۵	اعمال پوشش هیدروکسی اپاتایت اعمال شده بر زمینه Ti-6Al-4V به روش الکتروشیمیایی در دمای محیط امیر پاشا، حمیدرضا قاسمی منفرد راد، محسن صارمی
۲۵	بررسی نرخ و مکانیزم خوردگی آلیاژ فولاد کربنی در سیستم الکتrolیت ترش شبیه سازی شده با روش نوین الکتروشیمیایی اکرم نوری دلاور، امیر پاشا، محمد شایگانی اکمل، جابر نشاطی، فرشته صادقلو
۳۷	ارزیابی اثرات دمای اکسیداسیون حرارتی بر خواص ساختاری و رفتار خوردگی تیتانیم خالص تجارتي علی امیر عبداللهیان، سید رحمان حسینی، علی قاسمی
۴۷	بررسی رفتار الکتروشیمیایی فولاد زنگ نزن ۳۰۴ در ناحیه رویین گذرا آرش فتاح الحسینی، مریم بولحسنی، مرجان دارابی
۵۷	بررسی رفتار خوردگی فولاد HSLA-100 در محیط کریولیت مذاب پس از انجام عملیات اکسیداسیون سطحی ایمان ساوه دورودی، کوروش جعفرزاده، حسن بدری
۶۹	تأثیر محتوای فسفر بر روی رفتار خوردگی پوشش های کروم سه ظرفیتی حسن علی رضائی ورزنده، سعید رضا اله کرم، میکائیل عیسی خانی زکریا

بررسی تاثیر پارامترهای پالس بر روی رفتار خوردگی و مورفولوژی نانوکامپوزیت Zn-TiO₂ تولید شده به روش رسوب دهی الکتروشیمیایی

محمد سجادنژاد^{۱*}، محمد قربانی^۲، عبدالله افشار^۲

^۱ دانشجوی دکتری مهندسی مواد و متالورژی، دانشکده مهندسی معدن و متالورژی، دانشگاه صنعتی امیرکبیر

^۲ استاد، دانشکده مهندسی و علم مواد، دانشگاه صنعتی شریف

* نویسنده مسئول: mohammadsajjadnejad@yahoo.com

تاریخ دریافت: ۱۳۹۱/۰۱/۲۵ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۱/۰۴/۰۴

چکیده

پوشش های نانوکامپوزیتی Zn-TiO₂ به روش رسوب دهی الکتریکی جریان پالسی از یک حمام پایه سولفاتی تهیه شدند. در این روش، پارامترهای فرکانس و چرخه کاری مورد بررسی قرار گرفتند. خواص مورفولوژی این پوشش ها توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی و خواص خوردگی آنها توسط آزمون پلاریزاسیون پتانسیودینامیک در محلول 1M NaCl مورد بررسی قرار گرفت. در بخش بررسی اثر فرکانس، مشاهده شد که با افزایش فرکانس از ۱۰ تا ۱۰۰ هرتز، درصد حجمی نانوذرات رسوب کرده در داخل پوشش افزایش پیدا می کند. همچنین با افزایش چرخه کاری از ۱۰ تا ۷۵٪، ابتدا تا ۵۰٪، درصد نانوذرات رسوبی کاهش و سپس مقداری افزایش پیدا می کند. این تغییرات تابع شرایط زمان روشنی و خاموشی در جریان پالس است.

کلمات کلیدی: پوشش نانوکامپوزیت، رسوب دهی الکتروشیمیایی، نانوذرات اکسید تیتانیم، جریان پالسی.

Effect of Pulse Parameters on Corrosion and Morphological Behavior of Zn-TiO₂ Nanocomposites Produced by Electrochemical Deposition

Mohammad Sajjadnejad ^{*1}, Mohammad Ghorbani², Abdollah Afshar²

¹ PhD student, Materials Science and Engineering, Amir Kabir University of Technology

² Professor, Department of Materials Science and Engineering, Sharif University of Technology

* Corresponding Author: mohammadsajjadnejad@yahoo.com

Submission: April 13, 2012 Acceptance: June 24, 2012

Abstract

Zn-TiO₂ nanocomposite coatings were prepared from a sulfate bath solution by pulse electrochemical deposition. In this method, frequency and duty cycle parameters were investigated. Morphological and corrosion properties of these coatings were investigated by FE-SEM and potentiodynamic polarization in 1M NaCl solution. In case of frequency it was observed that by increasing its value from 10 to 100 Hz, the amount of codeposited nanoparticles increases in the coatings. Moreover, by increasing duty cycle from 10 to 75%, a maximum value of codeposited particles observed at 50%. These changes are function of T_{on} and T_{off} in pulse current.

Keywords: nanocomposite coating, electrochemical deposition, TiO₂ nanoparticles, pulse current.

۱- مقدمه

پوشش روی در فولادها برای افزایش مقاومت به خوردگی استفاده می شود. پوشش روی در فولادها از طریق فرایند الکترولیز و یا گالوانیزه به دست می آید. روی فلزی فعال تر نسبت به فولاد است و لذا برای افزایش عمر سیستم بایستی که از روی مانند فولاد محافظت شود. این مسئله توسط کاربرد پوشش تبدیلی کروماته روی کروم برآورده می شود [۱]، ولی پوشش های کروماته در دماهای بالاتر از ۳۴۳K ناپایدار می شوند.

راه دیگر برای افزایش عمر مواد پوشش داده شده با روی اصلاح سطح با استفاده از ممانعت کننده های خوردگی است [۲]. اغلب ممانعت کننده ها ترکیبات آلی هستند که شامل نیتروژن، سولفور و یا اکسیژن می باشند. ترکیباتی که دارای انتقال الکترون به دیگر مواد هستند، برای استفاده به عنوان ممانعت کننده خوردگی بسیار مناسب می باشند [۳]. این مواد یک لایه مانع بین فلز و محیط خورنده ایجاد می کنند. لذا تماس بین فلز و محیط اطراف کم می شود و همچنین تشکیل محصولات خوردگی کنترل می شود. با این وجود، یون های کروم و ممانعت کننده های آلی در حین خوردگی وارد محیط اطراف می شوند. این مواد در طبیعت سمی هستند و موجب آلودگی های زیست محیطی می شوند. به علاوه، در فرایند خوردگی لایه محافظ خسارت می بیند. مسئله عمده در اینجا، روش کاربرد پسیواسیون کروم است که نیاز به مهارت خاصی دارد [۴].

پوشش دهی کامپوزیتی، یک حوزه بسیار مفید دیگر است که در آن نانوذرات سرامیکی و یا نانو در یک الکترولیت مناسب، به طور همزمان رسوب داده می شوند. این کامپوزیت ها خواص متنوع و گوناگونی دارند که از جمله آنها می توان به استحکام ناشی از پراکندگی، خودروانکاری، نجیب بودن در دمای بالا، مقاومت خوردگی و سایش مناسب و سازگاری شیمیایی و بیولوژیکی نام برد [۵-۱۰]. تحقیق کنونی، رسوب دهی الکتروشیمیایی نانوکامپوزیت Zn-TiO₂ از طریق جریان مستقیم و رفتار خوردگی آن را بر مبنای روش های الکتروشیمیایی بررسی می کند.

۲- مواد و روش تحقیق

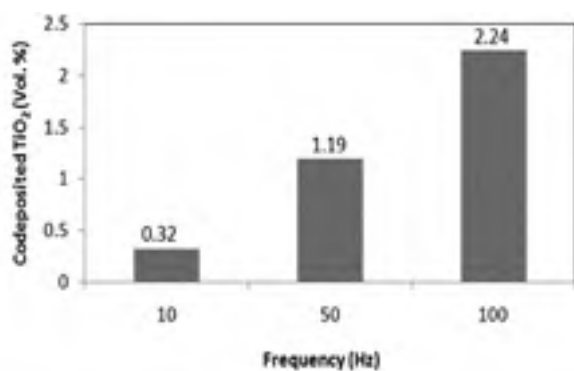
پوشش های نانوکامپوزیتی Zn-TiO₂ از طریق رسوب دهی الکتروشیمیایی از یک حمام سولفاتی تهیه شدند. اجزای این حمام عبارتند از: ۲۰۰ g/L ZnSO₄، ۲۰ g/L H₃BO₃، ۰/۳ g/L سدیم دودسیل سولفات (SDS) و میزان مشخصی از نانوذرات اکسید تیتانیم با اندازه ذرات میانگین ۴۰-۵۰ nm. قبل از انجام آبکاری، نانوذرات اکسید تیتانیم در الکترولیت معلق سازی شدند. مورفولوژی سطح و ترکیب پوشش ها از طریق FE-SEM و EDX مورد بررسی قرار گرفت. همچنین آنالیز ترکیب پوشش ها از طریق آنالیز سطحی بوهرلر مورد تایید قرار گرفت. همچنین برای بررسی های خوردگی از آزمون های پلاریزاسیون پتانسیو-دینامیک در محلول 1M NaCl استفاده شد.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- بررسی اثر فرکانس

در شکل ۱ تصاویر FE-SEM از پوشش های نانوکامپوزیتی روی در فرکانس های متفاوت فرایند آبکاری پالسی مشاهده می شود. همان طور که در شکل ۱ مشاهده می شود، با ورود نانوذرات TiO₂ به زمینه فلز روی، افزایش فرکانس باعث کاهش اندازه کریستال های روی می شود. همچنین با توجه به شکل ۲ و نتایج آنالیز حجمی مشخص است که با افزایش فرکانس، درصد نانوذرات درون پوشش افزایش یافته است. لذا در اینجا دو عامل بر روی کوچک شدن کریستال ها تأثیر می گذارد: افزایش فرکانس و افزایش میزان نانوذرات رسوبی. بنابراین همان طور که در شکل ۱ مشاهده می شود، این دو اثر باعث کوچک شدن کریستال ها و حتی تغییر مورفولوژی پوشش نانو کامپوزیت از حالت تیغه ای می شود. همچنین در شکل ۲، اثر فرکانس بر روی آنالیز حجمی پوشش نانوکامپوزیتی و میزان TiO₂ رسوب کرده به درون پوشش مشاهده می شود. در چرخه های کاری ثابت ۵۰٪، با افزایش فرکانس از ۱۰ تا ۱۰۰ هرتز، درصد حجمی نانوذرات اکسید تیتانیم که در داخل پوشش رسوب کرده اند، افزایش یافته است.

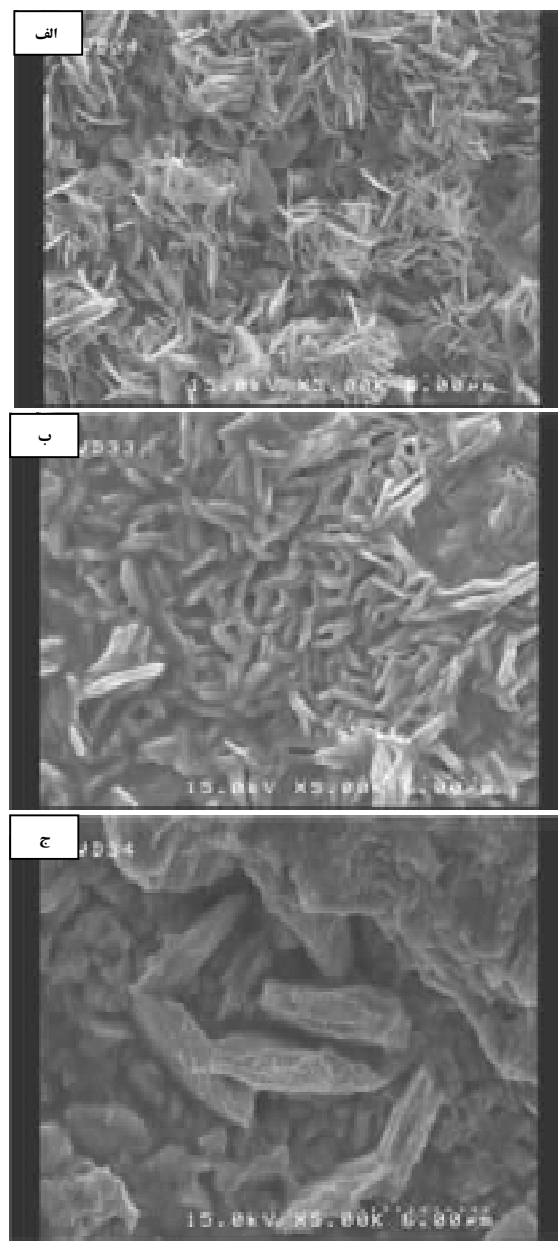
روی و نانوذرات معلق اکسید تیتانیوم، شامل انتقال و جذب الکتروشیمیایی ذرات اکسید تیتانیوم و به دام انداختن این ذرات توسط فلز زمینه می باشد. حرکت و جذب این ذرات معلق، به صورت مستقیم به زمان اعمال جریان (زمان روشنی) وابسته است. در حقیقت در یک چرخه کاری ثابت، زمان کل که جریان اعمال می شود در تمامی فرکانس ها ثابت است و افزایش فرکانس، تنها موجب کوچک شدن زمان های روشنی و خاموشی و افزایش تعداد سیکل های اعمال جریان می شود.



شکل ۲: تأثیر فرکانس بر روی درصد حجمی ذرات TiO₂ رسوب کرده درون پوشش پوشش نانوکامپوزیتی Zn-TiO₂ (5 g/L) در چرخه کاری ۵۰٪ و دانسیته جریان حداکثر ۰/۱۲۸ A/cm²

در واقع می توان گفت که با افزایش فرکانس از ۱۰ تا ۱۰۰ هرتز، اعمال زمان روشنی کوچکتر از یک سو موجب عدم فقیر شدن الکترولیت مجاور کاتد از ذرات می شود و از طرف دیگر، به دلیل کم شدن زمان خاموشی (زمانی که هیچ گونه رسوب نشانی روی سطح کاتد رخ نمی دهد) به صورت هم زمان، میزان ذرات اکسید تیتانیوم که به دلیل نیروهای هیدرودینامیکی در اثر تلاطم حمام آبکاری از روی سطح جدا می شوند، کاهش می یابد. در نتیجه با افزایش فرکانس تا میزان ۱۰۰ هرتز، درصد حجمی نانوذرات در داخل پوشش افزایش یافته است.

در شکل ۳ منحنی های پلاریزاسیون پتانسیودینامیک در محلول 1M کلرید سدیم برای پوشش های آبکاری شده در سه فرکانس متفاوت در چرخه کاری ۵۰٪ را بعد از



شکل ۱: تصاویر FE-SEM مربوط به پوشش نانوکامپوزیتی Zn-TiO₂ (5 g/L) در چرخه کاری ۵۰٪ و دانسیته جریان حداکثر ۰/۱۲۸ A/cm² در فرکانس های (الف) ۱۰، (ب) ۵۰ و (ج) ۱۰۰ هرتز.

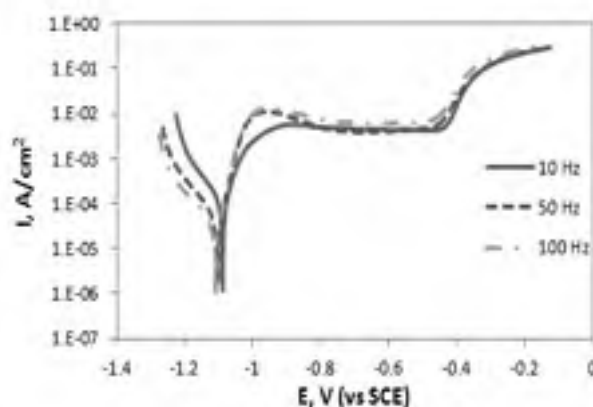
به نظر می رسد که با کم شدن زمان روشنی (T_{ON}) و زمان خاموشی (T_{OFF}) به دلیل افزایش فرکانس، درصد بیشتری از نانوذرات خود را به سطح کاتد می رسانند که این امر موجب افزایش درصد حجمی آنها در داخل پوشش به دلیل افزایش تعداد سیکل های اعمال جریان می شود. رسوب الکتریکی پوشش های نانوکامپوزیتی از سوسپانسیون حمام آبکاری

این مسئله به این دلیل است که این نانوذرات در این شرایط به صورت غیریکنواخت درون پوشش توزیع شده اند و لذا با غیریکنواخت شدن سطح موجب کاهش مقاومت به خوردگی شده اند. این ساختار غیریکنواخت در شکل ۱-ج مشاهده می شود.

۲-۳- بررسی اثر چرخه کاری

در شکل ۴ تصاویر FE-SEM از پوشش های نانوکامپوزیتی روی در چرخه های کاری متفاوت فرایند آبکاری پالسی مشاهده می شود. همان طور که در شکل ۴ مشاهده می شود، در پوشش های کامپوزیتی روی، با افزایش چرخه کاری به دلیل افزایش دانسیته جریان میانگین برای نمونه ها، اندازه کریستال های روی را از شکل ۴-الف به سمت شکل ۴-د (علی رغم کاهش میزان نانوذرات رسوبی نسبت به حالت ۱۰٪) کاهش می دهد. البته لازم به ذکر است که ورود نانوذرات نیز به ساختار بر روی اندازه کریستال ها و کوچکتر شدن آنها به دلیل ایجاد مکان های جوانه زنی بیشتر، تأثیر گذار است. همچنین در شکل ۵، اثر چرخه کاری بر روی آنالیز سطحی پوشش نانوکامپوزیتی و میزان TiO₂ رسوب کرده به درون پوشش مشاهده می شود. با توجه به شکل ۵ و تأثیر چرخه کاری بر روی درصد نانوذرات رسوبی، می توان عنوان کرد که با افزایش چرخه کاری از ۱۰ تا ۵۰٪، زمان روشنی (T_{ON}) افزایش می یابد و همچنین زمان خاموشی کاهش می یابد. این مسئله مترادف با این است که زمانی که در طی آن سطح کاتد از یونها فقیر می شود (T_{ON})، افزایش و زمانی که در طی آن زمان، جبران کاهش غلظت یونها در اثر رسوب دهی (T_{OFF}) می شود، کاهش می یابد. لذا بدیهی است که این مسئله موجب شود تا درصد نانوذرات رسوبی در این محدوده از چرخه کاری کاهش یابد. البته همان طور که ذکر شد، به طور کلی در دانسیته جریان حداکثر ثابت، با افزایش چرخه کاری دانسیته جریان متوسط افزایش می یابد، ولی مشاهده می شود که در این محدوده اثرین پارامتر بر پارامتر افزایش T_{ON} و کاهش T_{OFF} غالب نیست و درصد نانوذرات رسوبی کاهش می یابد.

غوطه وری و رسیدن به پتانسیل تعادلی نشان می دهد. نتایج حاصل از این منحنی در جدول ۱ آمده است.



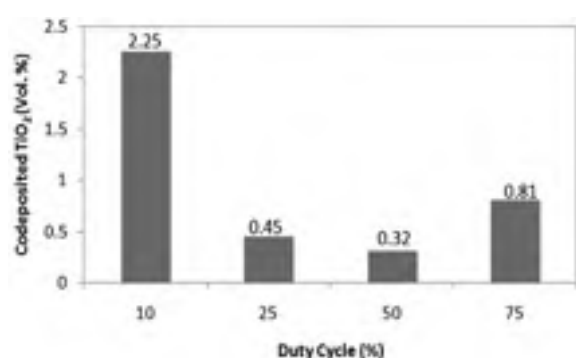
شکل ۳: منحنی پلاریزاسیون پتانسیودینامیک پوشش نانوکامپوزیتی Zn-TiO₂ (5 g/L) در چرخه کاری ۵۰٪ و دانسیته جریان حداکثر ۰/۱۲ A/cm² در سه فرکانس مختلف، در محلول 1M کلرید سدیم بعد از غوطه وری.

همان طور که مشاهده می شود با افزایش فرکانس از ۱۰ به ۵۰ هرتز دانسیته جریان خوردگی کاهش می یابد. این مسئله به این دلیل است که جریان خوردگی در این شرایط تابعی از میزان نانوذرات رسوب کرده به درون پوشش است و چون با افزایش فرکانس در این محدوده، درصد نانوذرات رسوب کرده افزایش می یابد، لذا مقاومت به خوردگی در این محدوده افزایش می یابد. البته همان طور که در شکل ۱ مشاهده می شود، شکل ۱-ب دارای ساختاری یکنواخت تر و هموارتر نسبت به شکل ۱-الف می باشد که این مسئله می تواند تأیید کننده مقاومت به خوردگی بیشتر آن باشد. همچنین با افزایش فرکانس از ۵۰ به ۱۰۰ هرتز، علی رغم افزایش میزان نانوذرات رسوبی درون پوشش، مقاومت به خوردگی با افزایش دانسیته جریان خوردگی کاهش می یابد.

جدول ۱: نتایج حاصل از منحنی پلاریزاسیون پتانسیودینامیک پوشش های نانوکامپوزیتی Zn-TiO₂ (5 g/L) در چرخه کاری ۵۰٪ و دانسیته جریان حداکثر ۰/۱۲ A/cm²

فرکانس (Hz)	E _{corr} (mV vs SCE)	I _{corr} (μA/cm ²)
10	-1.09	295
50	-1.10	22.7
100	-1.10	171

همچنین با افزایش چرخه کاری از ۵۰ به ۷۵٪ مشاهده می شود که درصد نانوذرات رسوبی، مقداری افزایش می یابد. این مسئله به این دلیل است که در این محدوده، اثر افزایش دانسیته جریان متوسط در اثر افزایش چرخه کاری بیشتر از پارامتر افزایش T_{ON} و کاهش T_{OFF} بوده و لذا این مسئله موجب افزایش درصد نانوذرات رسوبی در این محدوده چرخه کاری شده است.

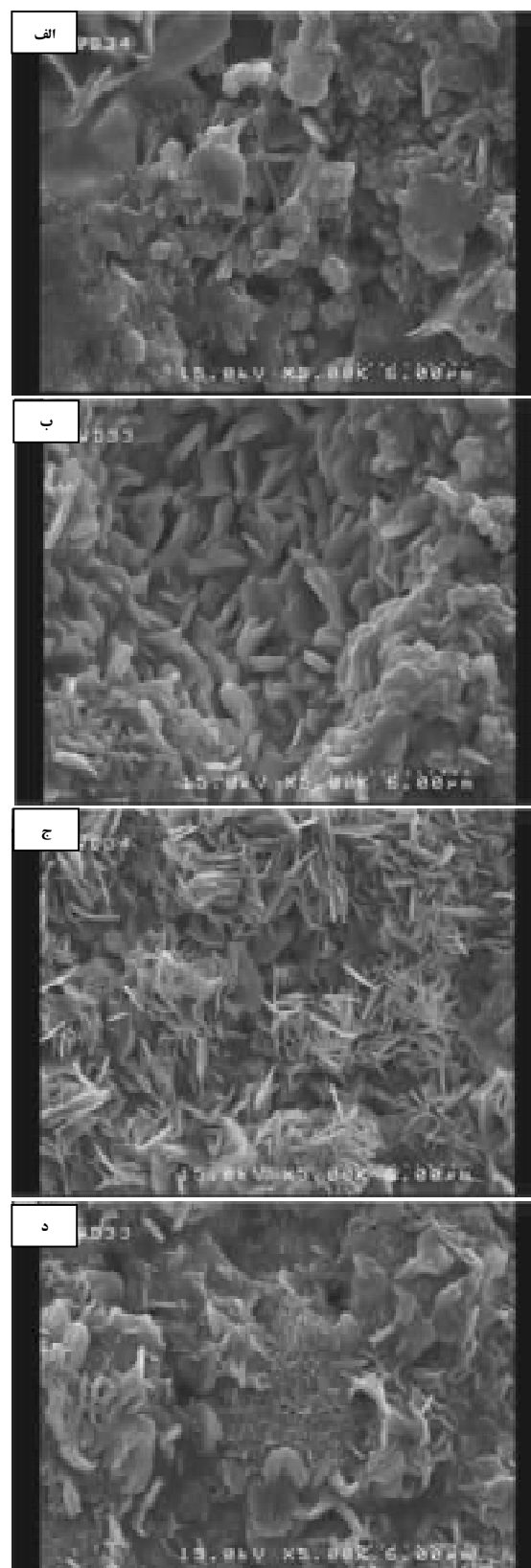


شکل ۵: تأثیر چرخه کاری بر روی درصد حجمی نانوذرات TiO₂ رسوب کرده درون پوشش در دانسیته جریان حداکثر ۰/۱۲ A/cm² و فرکانس ۱۰ هرتز.

منحنی های پلاریزاسیون پتانسیودینامیک برای پوشش های نانوکامپوزیتی در چرخه کاری های مختلف و فرکانس ۱۰ هرتز در شکل ۶ نشان داده شده است. همچنین نتایج حاصل از این منحنی در جدول ۲ آمده است.

همان طور که مشاهده می شود، با افزایش چرخه کاری از ۱۰ به ۲۵٪ دانسیته جریان خوردگی کاهش می یابد. این مسئله به این دلیل است که علی رغم کاهش درصد نانوذرات درون پوشش، افزایش چرخه کاری باعث افزایش دانسیته جریان مؤثر شده و در نتیجه آن ایجاد یک ساختار یکنواخت تر و فشرده تر موجب افزایش مقاومت به خوردگی شده است.

همچنین با افزایش چرخه کاری از ۲۵ به ۵۰٪ مشاهده می شود که دانسیته جریان خوردگی افزایش و مقاومت به خوردگی کاهش می یابد. این مسئله به این دلیل است که با افزایش چرخه کاری در این محدوده، به دلیل افزایش دانسیته جریان،



شکل ۴: تصاویر FE-SEM مربوط به پوشش نانوکامپوزیتی Zn-TiO₂ (5g/L) در فرکانس ۱۰ هرتز و دانسیته جریان حداکثر ۰/۱۲ A/cm² در چرخه های کاری (الف) ۱۰، (ب) ۲۵، (ج) ۵۰ و (د) ۷۵٪.

ساختار حاصله به اندازه کافی یکنواخت تر و فشرده تر نشده اثر افزایش میزان نانوذرات رسوبی در این محدوده، مقاومت به خوردگی افزایش یافته است.

۴- نتیجه گیری

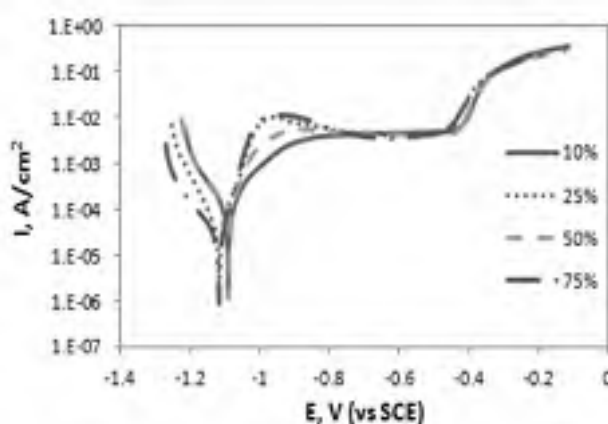
✓ در پوشش های نانوکامپوزیتی تهیه شده با جریان پالسی، با افزایش فرکانس از ۱۰ تا ۱۰۰ هرتز، درصد حجمی نانوذرات رسوب کرده در داخل پوشش افزایش پیدا می کند که این مسئله می تواند به دلیل افزایش تعداد سیکل های اعمالی جریان در اثر کم شدن زمان خاموشی و روشنی باشد.

✓ با افزایش چرخه کاری از ۱۰ تا ۷۵٪، ابتدا تا ۵۰٪، درصد نانوذرات رسوبی کاهش و سپس مقداری افزایش پیدا می کند. این تغییرات تابع شرایط زمان روشنی و خاموشی در جریان پالس است.

✓ در بخش جریان پالسی مشاهده شد که پوشش نانوکامپوزیت Zn-TiO₂ (5 g/L) تولید شده در دانسیته جریان حداکثر ۰/۱۲ A/cm²، فرکانس ۱۰ هرتز و چرخه کاری ۷۵٪ (دانسیته جریان خوردگی ۱۵/۱ μA/cm²) و همچنین همین پوشش در دانسیته جریان حداکثر ۰/۰۸ A/cm² (دانسیته جریان خوردگی به ترتیب برابر با ۱۸/۲ و ۲۰/۶ μA/cm²)، دارای مقاومت به خوردگی بهتری نسبت به پوشش با شرایط مشابه فلزی خالص ایجاد شده تحت جریان پالسی است.

✓ در مورد مورفولوژی پوشش ها مشاهده شد که در اغلب پوشش های خالص، ساختار به صورت ورقه های هگزاگونال و در اغلب پوشش های نانوکامپوزیتی نیز یک ساختار تیغه ای مشاهده شد که این مسئله نشان دهنده تاثیر ورود این نانوذرات بر روی مورفولوژی فلز زمینه می باشد. همچنین از این مسئله دریافت می شود که در اثر اعمال پارامترهای مختلف، کاهش اندازه کریستال های هگزاگونال روی از یک مقدار به بعد وجود ندارد و کوچک شدن اندازه آنها منجر به ایجاد یک ساختار تیغه ای می شود.

متوسط اندازه کریستال ها کوچکتر شده و در نتیجه آن که بتواند مقاومت به خوردگی را افزایش دهد. لذا افزایش میزان مرزخانه ها به عنوان نقاط مستعد به خوردگی باعث کاهش مقاومت به خوردگی می شود. همچنین لازم به ذکر است که در این محدوده، درصد نانوذرات رسوبی کاهش یافته که خود به عنوان یک عامل مهم، می تواند موجب کاهش مقاومت به خوردگی شود.



شکل ۶: تأثیر چرخه کاری بر روی منحنی پلاریزاسیون پتانسیودینامیک پوشش های Zn-TiO₂ (5 g/L) در دانسیته جریان حداکثر ۰/۱۲ A/cm² و فرکانس ۱۰ هرتز.

جدول ۲: نتایج حاصل از منحنی پلاریزاسیون پتانسیودینامیک پوشش های نانوکامپوزیتی روی در چرخه های کاری متفاوت در فرایند آبتکاری پالسی

چرخه کاری (%)	E _{corr} (mV vs SCE)	I _{corr} (μA/cm ²)
10	-1.09	144
25	-1.12	39.9
50	-1.09	295
75	-1.12	15.1

همچنین با افزایش چرخه کاری از ۵۰ به ۷۵٪، مشاهده می شود که مقاومت به خوردگی در اثر کاهش دانسیته جریان خوردگی افزایش می یابد. این مسئله به این دلیل است که در

مراجع

1. Michal, T. Electrical conductivity of chromate conversion coating on electrodeposited zinc. Appl. Surf. Sci. 2006, 252, 8229–8234.
2. Tamil Selvi, S.; Raman, V.; Rajendran, N. Corrosion inhibition of mild steel by benzotriazole derivatives in acidic medium. J. Appl. Electrochem. 2003, 33, 1175–1182.
3. Rajappa, S. K.; Arthoba, N. Y.; Venkatesha, T. V. A study on the corrosion of steel and zinc in an electroplating acid baths. Bull. Electrochem. 2001, 17, 489–494.
4. Praveen, B.M.; Venkatesha, T.V.; ArthobaNaik, Y.; Prashantha, K. Corrosion studies of carbon nanotubes-Zn composite coating. Surf. Coat. Technol. 2007, 201, 5836–5842.
5. Pierre-Antoine, G.; Patrice, B.; Jacques, P. Electrodeposition and characterisation of Ag-ZrO₂ electroplated coatings. Surf. Coat. Technol. 2001, 140, 147–154.
6. Grosjean, A.; Rezrazi, M.; Takadoun, J.; Bercot, P. Hardness, friction and wear characteristics of nickel-SiC electroless composite deposits. Surf. Coat. Technol. 2001, 137, 92–96.
7. Hou, K. H.; Ger, M. D.; Wang, L. M.; Ke, S. T. The wear behavior of electrocodeposited Ni-SiC composites. Wear. 2002, 253, 994–1003.
8. Zimmerman, A. F.; Palumbo, G.; Aust, K. T.; Erb U. Mechanical properties of nickel silicon carbide nanocomposites. Mater. Sci. Eng. A 2002, 328, 137–146.
9. Chen, W. X.; Tu, J. P.; Wang, L. Y.; Gan, H. Y.; Xu, Z. D.; Zhang, X. B. Tribological applications of carbon nanotubes in a metal-based composite coating and composites. Carbon. 2003, 41, 215–222.
10. Li, J.; Jing, J.; He, H.; Sun, Y. Synthesis, microstructure, and mechanical properties of TiO₂/Ni nanocomposite coatings. J. Mater. Sci. Lett. 2002, 21, 939–941.

اعمال پوشش هیدروکسی اپاتایت اعمال شده بر زمینه Ti-6Al-4V به روش الکتروشیمیایی در دمای محیط

امیر پاشا^۱، حمیدرضا قاسمی منفرد راد^{۲*}، محسن صارمی^۳

^۱ دانشجوی دکتری مهندسی مواد، دانشکده مهندسی متالورژی و مواد، دانشگاه تهران

^۲ استاد، دانشکده مهندسی متالورژی و مواد، دانشگاه تهران

^۳ دانشیار، دانشکده مهندسی متالورژی و مواد، دانشگاه تهران

* نویسنده مسئول: hghasemi@ut.ac.ir

تاریخ دریافت: ۱۳۹۰/۱۱/۰۵ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۱/۰۵/۱۷

چکیده

استفاده از پوشش هیدروکسی اپاتایت $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ بر روی زمینه تیتانیومی به عنوان ماده جایگزین بافت سخت بدن امروزه در علم پزشکی و بیومواد بسیار متداول گشته است. در بین روش های اعمال این پوشش روش پوشش دهی الکتروشیمیایی دارای مزایای مختلفی می باشد که از جمله مهمترین آنها می توان به تحت کنترل بودن ریزساختار اشاره نمود. در این تحقیق پوشش هیدروکسی اپاتایت در دمای محیط با روش الکتروشیمیایی بر روی زمینه Ti-6Al-4V اعمال گردید. برای اعمال پوشش از محلول پوشش دهی $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ و $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ با pH برابر ۴/۱، ولتاژ پوشش دهی ۴ ولت و دانسیته جریان 4mA/cm^2 در دمای محیط استفاده گردید. نمونه ها در دمای 55°C برای چهار ساعت تحت عملیات حرارتی قرار گرفتند. ریزساختار و ترکیب شیمیایی پوشش ها، قبل و بعد از عملیات حرارتی، توسط میکروسکوپ الکترونی SEM و XRD مورد بررسی قرار گرفت. نتایج حاکی از ایجاد پوششی با ساختاری متراکم تر و افزایش در مقدار ترکیب هیدروکسی اپاتایت بعد از عملیات حرارتی می باشد.

کلمات کلیدی: بیومواد، هیدروکسی اپاتایت، پوشش دهی، روش الکتروشیمیایی، آلیاژ تیتانیوم.

Deposition of Hydroxyapatite Coating on Ti-6Al-4V Substrate by Electrochemical Method at Ambient Temperature

Amir Pasha ¹, Hamidreza Ghasemi ^{*2}, Mohsen Saremi ³

¹ PhD Student, School of Metallurgy and Materials Engineering, University of Tehran

² Professor, School of Metallurgy and Materials Engineering, University of Tehran

³ Associate Professor, School of Metallurgy and Materials Engineering, University of Tehran

* Corresponding Author: hghasemi@ut.ac.ir

Submission: December 25, 2011 Acceptance: August 07, 2012

Abstract

Hydroxyapatite coating on Ti substrate is being used more frequently as a bone replacement material. Several methods such as plasma spray, sol-gel, ion beam assisted deposition and electrochemical methods can be used for applying hydroxyapatite on Ti substrate. Controlling microstructure of the coating is one of the advantages of electrochemical methods. In this work hydroxyapatite coatings were applied by electrochemical method on Ti-6Al-4V substrate under a coating voltage of 4V and amperage of 4mAcm⁻². The coating bath contained Ca(NO₃)₂ .4H₂O and NH₄H₂PO₄ at a pH of 4.1. The samples were heat treated at 550°C for 4hr. The microstructure and the composition of the coatings were investigated by scanning electron microscope (SEM) and X-Ray diffraction (XRD) methods before and after the heat treatment. The results showed a more compact coating with an increased amount of hydroxyapatite after the heat treatment.

Keywords: nanocomposite coating, electrochemical deposition, TiO₂ nanoparticles, pulse current.

۱- مقدمه

جهت پوشش دهی استفاده گردید. از مهم ترین ویژگی های این دستگاه، توانایی ثابت نگه داشتن ولتاژ و یا آمپراژ اعمالی با تغییر پارامتر دیگر (ولتاژ و یا آمپراژ) می باشد. جدول ۱ پارامترهای پوشش دهی برای اعمال پوشش هیدروکسی اپاتایت را نشان می دهد. حمام پوشش دهی از ترکیب محلول ۰/۰۴۲ مولار نیترات کلسیم $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ و محلول ۰/۰۲۵ مولار آمونیم دی هیدروژن فسفات $(\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4)$ ، با pH در حد ۴/۱ انتخاب گردید. تمام ترکیبات از محصولات شرکت مرک آلمان بوده و برای تهیه محلول نیز از آب مقطر استفاده گردید.

جدول ۱: پارامترهای پوشش دهی هیدروکسی اپاتایت

بر روی زمینه Ti-6Al-4V

Prova 8000	منبع تغذیه
0.025 M $(\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4)$ + 0.042 M $(\text{Ca}(\text{NO}_3)_2)$	ترکیب حمام
۴ V	ولتاژ
۴ mA/cm ²	آمپراژ
۴/۱	pH
پلاتین مربع شکل با اضلاع ۲۰ میلی متر	آند
دیسک با قطر ۳۵ mm از جنس Ti-6Al-4V	کاتد
دمای محیط	دمای حمام
۴۰ دقیقه	زمان پوشش دهی

برای پوشش دهی از آند پلاتین با درجه خلوص بالای ۹۸٪، با اندازه ۲cm x ۲cm استفاده گردید. نمونه ها جهت پوشش دهی در یک بشر و به فاصله ۲ سانتی متر از یکدیگر قرار داده شدند.

با توجه به پلاریزاسیون کاتدی (که در قسمت بعدی بیشتر مورد بررسی قرار خواهد گرفت) که در محلول پوشش دهی بر روی آلایژ زمینه انجام پذیرفت، ولتاژ پوشش دهی برابر چهار ولت و آمپراژ آن برابر چهار میلی آمپر بر سانتی متر مربع انتخاب گردید. عملیات پوشش دهی در دمای محیط و در مدت ۴۰ دقیقه انجام پذیرفت. نمونه های پوشش دار برای بررسی ترکیب شیمیایی تحت آزمایش تفرق اشعه ایکس با

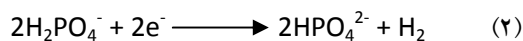
امروزه در جوامع بشری به دلیل رواج زندگی ماشینی و کاهش تحرک افراد، بالا رفتن سن با مشکلات ناشی از شکستگی و پوکی استخوان همراه می باشد؛ که باید به نحوی این نقیصه را جبران نمود. در سالیان اخیر برای یافتن ماده جایگزین بافت سخت بدن نظیر استخوان و یا دندان تلاش های زیادی انجام گرفته است. این مواد در دسته مواد زیستی قرار گرفته و به منظور بهبود کارایی بافت زنده، درون بدن و در تماس با بافت زنده بدن قرار می گیرند [۱]. این مواد بدون ایجاد مزاحمت برای بدن قابلیت قرار گرفتن در درون بدن را داشته، سمی نبوده، توسط بدن پس زده نمی شوند و در بهبود بیماری ها نقش عمده ای ایفا می نمایند [۳-۱].

برای جایگزینی بافت سخت بدن از پوشش هیدروکسی اپاتایت بر روی زمینه فلزی استفاده می گردد [۴-۷]. روش های مختلفی برای اعمال این پوشش، از جمله روش پاشش پلاسمایی، سل-ژل، پوشش دهی با پرتو یونی و چند روش دیگر وجود دارد [۸-۱۲]. یکی از روش هایی که به تازگی برای اعمال این پوشش مورد استفاده قرار گرفته است، روش الکتروشیمیایی می باشد [۱۳-۱۶]. بسته به نوع محلول، دما، جریان و ولتاژ پوشش دهی، پوشش به دست آمده خواص مختلفی خواهد داشت. در این تحقیق در دمای محیط پوشش هیدروکسی اپاتایت بر روی آلایژ تیتانیوم اعمال گردید و ساختار و ترکیب آن مورد بررسی قرار گرفت.

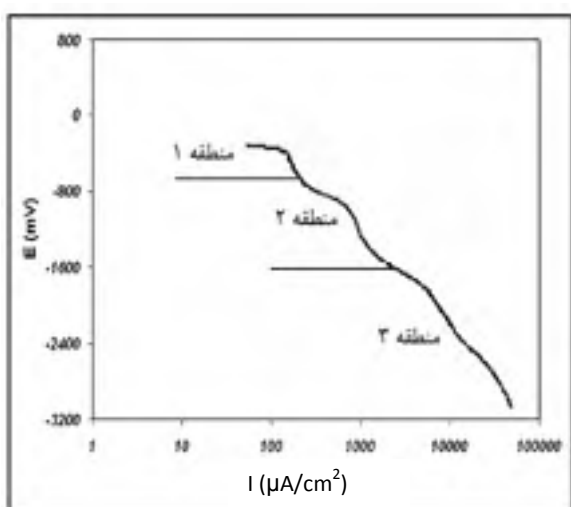
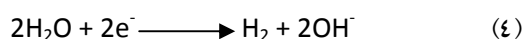
۲- مواد و روش تحقیق

برای اعمال پوشش هیدروکسی اپاتایت، زمینه از جنس Ti-6Al-4V که یکی از کاربردی ترین آلایژ های تیتانیوم در علم بیومواد می باشد، انتخاب گردید و تحت آزمایش XRF قرار گرفت. نتایج آزمایش وجود ۹۰ درصد تیتانیوم، شش درصد آلومینیوم و چهار درصد وانادیم را در آلایژ نشان داد. برای پوشش دهی، دیسک هایی از آلایژ مذکور با ضخامت چهار تا پنج میلی متر و قطر ۳۵ میلی متر توسط اره لنگ تهیه گردید. بعد از ماشین کاری، دیسک ها با سنباده شماره ۱۸۰ سنباده زنی شدند. منبع تغذیه اتوماتیک مدل Prova 8000

در منطقه دوم واکنش احیای H_2PO_4^- و HPO_4^{2-} در ولتاژ -0.4 تا -1.6 ولت رخ می‌دهد.



در نهایت در منطقه سوم واکنش احیای آب در ولتاژ -1.6 تا -3.0 ولت رخ می‌دهد.



شکل ۱: نمودار پلاریزاسیون کاتدی Ti-6Al-4V در محلول پوشش‌دهی هیدروکسی اپاتایت در دمای محیط.

در این فرایند، یون‌های مثبت Ca^{2+} به سمت کاتد تیتانیومی حرکت نموده و می‌توانند با آنیون‌های PO_4^{3-} و OH^- بر روی سطح آلایژ زمینه واکنش دهند. به این منظور و با توجه به مطالب مطرح شده در مرجع ۱۹ در مورد تئوری DLVO، که برای انجام مناسب واکنش‌های کاتدی نیاز به حضور OH^- می‌باشد از دانسیته جریان‌های ۱ تا ۲۰ میلی‌آمپر بر سانتی‌متر مربع برای پوشش‌دهی استفاده گردید. این آمپراژ معادل ولتاژ در ناحیه سوم منحنی پلاریزاسیون می‌باشد. آمپراژهای مختلف در این محدوده ولتاژ برای پوشش‌دهی امتحان گردید. در این قسمت از تحقیق شکل ظاهری قطعه و همچنین چسبندگی قطعه به زمینه به عنوان دو فاکتور مهم برای قبول یا عدم قبول پوشش اعمالی در نظر گرفته شد. با تغییر ولتاژ و آمپراژ در نهایت در ولتاژ ۴ ولت و آمپراژ ۴ میلی‌آمپر بر سانتی‌متر مربع در مدت زمان ۴۰ دقیقه، پوشش

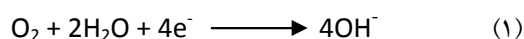
دستگاه Philips Xtert قرار گرفتند. همچنین برای بررسی ریزساختار پوشش از میکروسکوپ الکترونی مدل Camscan MV2300 استفاده گردید. ضخامت پوشش‌ها توسط دستگاه سنجش ضخامت بر پایه جریان گردابی مدل Electrometer 345 اندازه‌گیری گردید. برای بررسی ترکیب‌های موجود در پوشش و دمای دگرگونی آنها، نمونه‌ها با دستگاه TG/DTA^۱ مدل Plsda 1500 آزمایش گردیدند. نتایج حاصل از این آزمایش دمای عملیات حرارتی لازم برای پوشش را تعیین نمود.

برای عملیات حرارتی با توجه به نتایج آزمایش TG/DTA، نمونه‌ها تحت اتمسفر محیط به مدت چهار ساعت در دمای ۵۵۰ درجه سانتی‌گراد در کوره قرار گرفتند. بعد از اتمام سیکل عملیات حرارتی، نمونه‌ها دوباره به وسیله دستگاه‌های SEM و XRD مورد بررسی قرار گرفتند تا تفاوت ساختار و ترکیب قبل و بعد از عملیات حرارتی در پوشش‌ها مشخص گردد.

۳- نتایج و بحث

برای تعیین ولتاژ و آمپراژ مناسب در محلول پوشش‌دهی، آلایژ زمینه تحت پلاریزاسیون کاتدی در دمای محیط قرار گرفته و نتیجه حاصل به عنوان معیار برای تعیین ولتاژ قرار گرفت. نمودار پلاریزاسیون کاتدی Ti-6Al-4V در محلول پوشش‌دهی هیدروکسی اپاتایت در دمای محیط را که در شکل ۱ نشان داده شده است را می‌توان به سه منطقه تقسیم نمود. با توجه به پتانسیل‌های هر منطقه می‌توان واکنش‌های احتمالی را که در هر منطقه رخ می‌دهد مورد بررسی قرار داد. نتایج حاصل از آزمایش پلاریزاسیون مشابه نتایج سایر محققین در این زمینه می‌باشد [۱۷ و ۱۸].

واکنش‌های رخ داده در هر منطقه را می‌توان به صورت زیر مشخص نمود. در منطقه یک فرایند احیای اکسیژن رخ می‌دهد (پتانسیل مدار باز این واکنش -0.4 ولت می‌باشد). این واکنش به صورت ارائه شده در معادله ۱ می‌باشد:

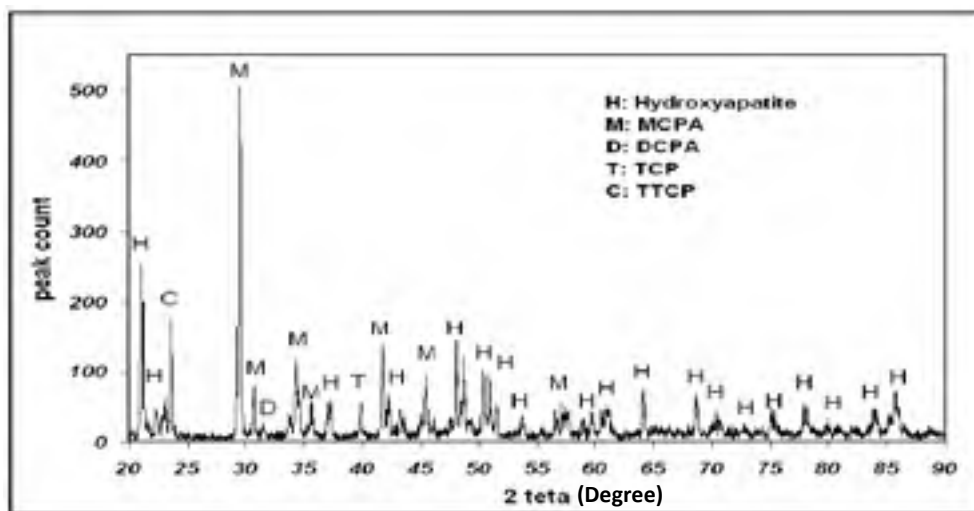


¹ Thermo Gravimetry/Derivative Thermal Analysis

با کیفیت ظاهری مناسب به دست آمد. در زمان‌های کمتر از این مقدار پوشش نمی‌توانست کل سطح نمونه را بپوشاند و در زمان‌های بیشتر از این زمان نیز بر روی برخی از قسمت‌های پوشش ایجاد شده ذرات جدید پوشش می‌نشست که این ذرات چسبندگی بسیار کمی به پوشش قبلی داشته و به راحتی از پوشش جدا می‌شدند. این ذرات همچنین سبب عدم یکنواختی پوشش نیز می‌گردیدند.

ضخامت پوشش‌ها اندازه‌گیری گردید و برای قسمت‌های مختلف پوشش، ضخامتی در حدود $60 \pm 10 \mu\text{m}$ به دست آمد. بعد از اینکه پوشش یکنواخت و با چسبندگی مناسب به دست آمد، بررسی ساختار پوشش به وسیله XRD انجام گرفت. نتایج حاصل از XRD در شکل ۲ نشان داده شده است. همان‌طور که در شکل مشخص است، دو پیک عمده مربوط به فاز MCPA در تصویر دیده می‌شود و بقیه پیک‌ها بیشتر مربوط به فاز هیدروکسی اپاتایت و برخی از فازهای دیگر نظیر TCP و TTCP نیز در پوشش دیده می‌شوند. در جدول ۲ نام و ترکیب شیمیایی این ترکیب‌ها به همراه علائم

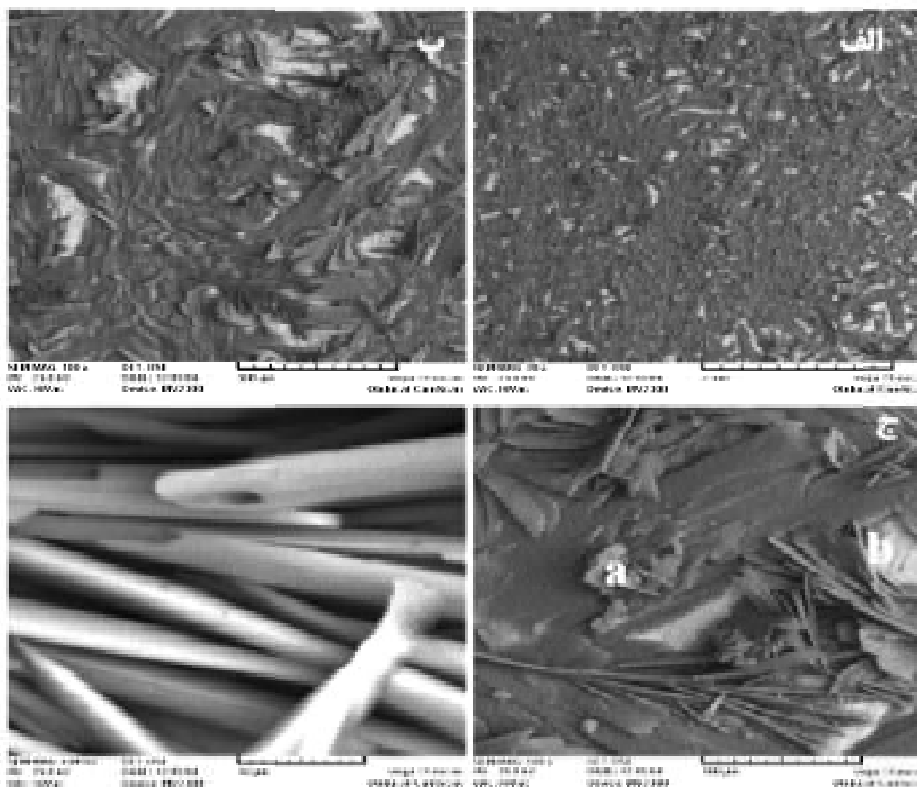
اختصاری آنها نشان داده شده است. این پیک‌ها با توجه به استانداردهای مربوط به تفرق اشعه ایکس به شماره‌های ۴۳۲-۹، ۱۳۸۱-۷۰، ۱۶۹-۰۹ و در نهایت ۱۳۷۹-۷۰ مشخص گردیده است. با توجه به اینکه پیک‌های مربوط به هیدروکسی اپاتایت در این پوشش دیده می‌شود به نظر می‌رسد پوشش‌دهی با موفقیت انجام پذیرفته است. البته در این پوشش‌ها برخی از دیگر ترکیبات کلسیم فسفات نیز دیده می‌شود. نمونه‌ها برای بررسی‌های میکروسکوپی به وسیله دستگاه SEM مورد مطالعه قرار گرفت. در شکل ۳ تصاویر میکروسکوپ الکترونی پوشش هیدروکسی اپاتایت ایجاد شده در ولتاژ ۴ ولت و جریان 4 mA/cm^2 در بزرگنمایی‌های مختلف نشان داده شده است. در شکل مشخص است که پوشش تقریباً کل سطح را به صورت یکنواخت پوشانیده است. ساختار پوشش بیشتر حالت تیغه‌ای داشته و این تیغه‌ها بر روی یکدیگر رشد نموده‌اند. پوشش با ساختار کریستالی می‌تواند بیان‌گر تشکیل پوشش هیدروکسی اپاتایت بر روی زمینه می‌باشد [۱۷ و ۱۸].



شکل ۲: نتایج آزمایش XRD بر روی نمونه پوشش داده شده در شرایط بهینه.

جدول ۲: ترکیب‌های مختلف کلسیم-فسفات مورد استفاده در صنعت بیومواد به همراه علائم اختصاری آنها

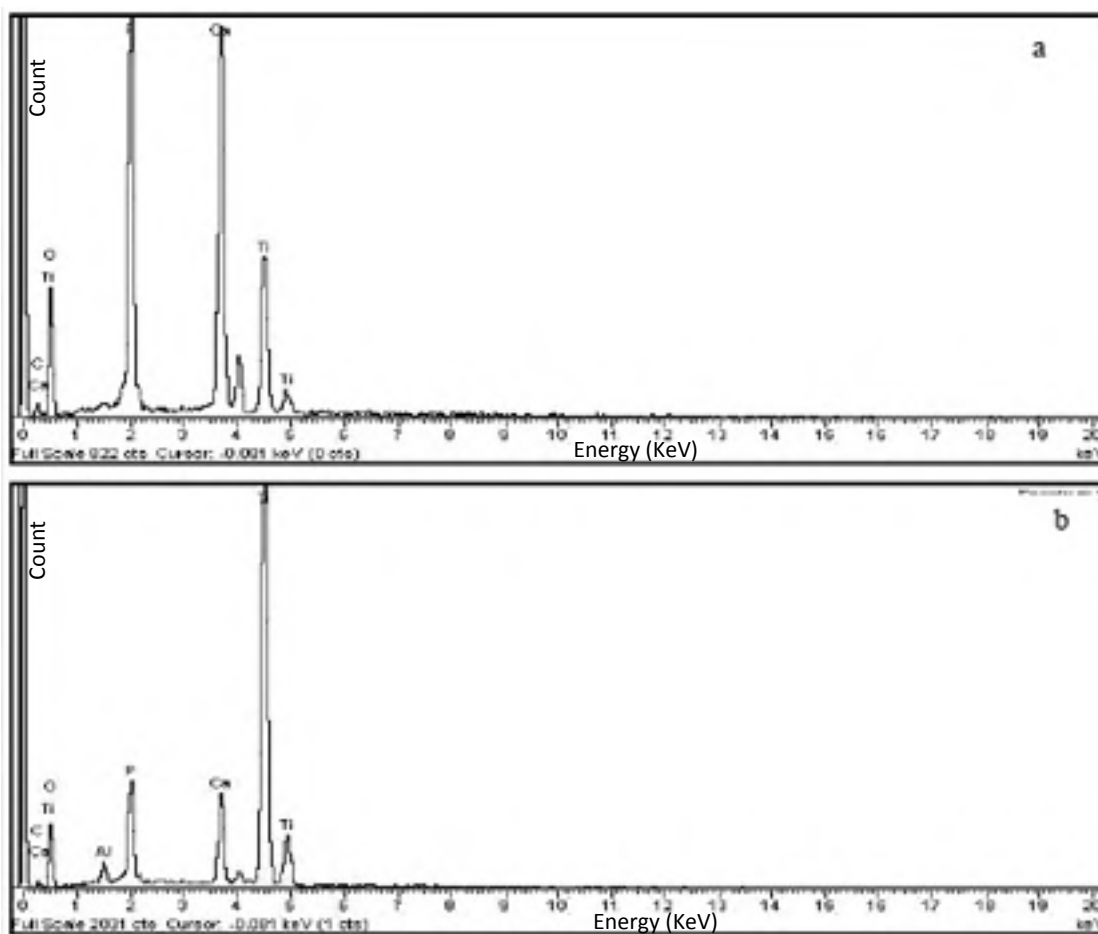
Phase	Abbreviation	Formula
Tetra calcium phosphate	TTCP	$\text{Ca}_4(\text{PO}_4)_2\text{O}$
Tricalcium phosphate (alpha and beta)	α/β -TCP	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$
Hydroxyapatite	HA	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$
Monocalcium phosphate, anhydrous	MCPA	$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$
Dicalcium phosphate, anhydrous	DCPA	CaHPO_4
Dicalcium phosphate, dihydrous	DCPD	$\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Octa calcium phosphate	OCP	$\text{Ca}_8\text{H}_2(\text{PO}_4)_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
Amorphous calcium phosphate	ACP	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$



شکل ۳: تصاویر SEM پوشش HA تشکیل شده بر روی آلیاژ زمینه در ولتاژ ولتاژ ۴ ولت و آمپراژ ۴ میلی آمپر بر سانتی متر مربع در بزرگنمایی های مختلف، در تصویر (ج) مناطق a و b مشخص شده است. منطقه تیغه ای a در بزرگنمایی بالاتر در شکل (د) نشان داده شده است.

بنابراین می توان بیان نمود که یک لایه نازک و هموار از پوشش در ابتدا تشکیل گردیده و سپس روی آن لایه تیغه ای شکل تشکیل شده است. در شکل ۴ نتیجه آنالیز دو نقطه مشخص شده، با علائم a و b در شکل ۳-ج، آورده شده است. همان طور که دیده می شود در آنالیز مربوط به قسمت a پیک عناصر پوشش مانند کلسیم و فسفر بسیار زیاد و مشخص می باشد. البته در این آنالیز هم پیک تیتانیوم دیده می شود. در آنالیز قسمت b با اینکه میزان عناصر پوشش کم می باشد، اما باز هم در این قسمت پوشش وجود دارد و می توان بیان نمود که در برخی از قسمت ها ضخامت پوشش کمتر از بقیه قسمت ها می باشد. با توجه به این نتایج به نظر می رسد که پوشش از دو لایه تشکیل مختلف شده باشد. به نحوی که در حین پوشش دهی در قسمت زیری یک لایه نسبتاً هموار از پوشش و بر روی آن یک لایه با ساختار تیغه ای شکل به وجود آمده است.

تیغه های کریستالی به وجود آمده در جهات مختلف رشد نموده اند و به عنوان مثال می توان به منطقه a در شکل ۳-ج اشاره نمود. همان طور که دیده می شود در برخی از مناطق بین این تیغه ها مناطقی همانند منطقه b در شکل ۳-ج وجود دارد. این مناطق می تواند مربوط به خاصیت سرامیکی پوشش و عدم هدایت الکتریکی در پوشش باشد. برای این امر دو دلیل وجود دارد؛ اول اینکه همان طور که قبلاً اشاره شد، یکی از واکنش های کاتدی انجام گرفته بر روی سطح در حین پوشش دهی، واکنش تولید OH^- بر روی سطح می باشد. برای انجام این واکنش احتیاج به سطح فلزی می باشد که جریان را از خود عبور دهد. دوم اینکه OH^- تشکیل شده باید به سطح پوشش آمده با یون Ca^{2+} واکنش دهد، بنابراین پوشش نمی تواند در همه جا با ضخامت بالا تشکیل شود و احتیاج به مناطقی برای عبور جریان و عبور یون ها می باشد [۱۸ و ۲۰]. آنالیزهای انجام شده نشان می دهد که در مناطق حفره مانند (منطقه b در شکل ۳-ج) نیز عناصر پوشش وجود دارند،

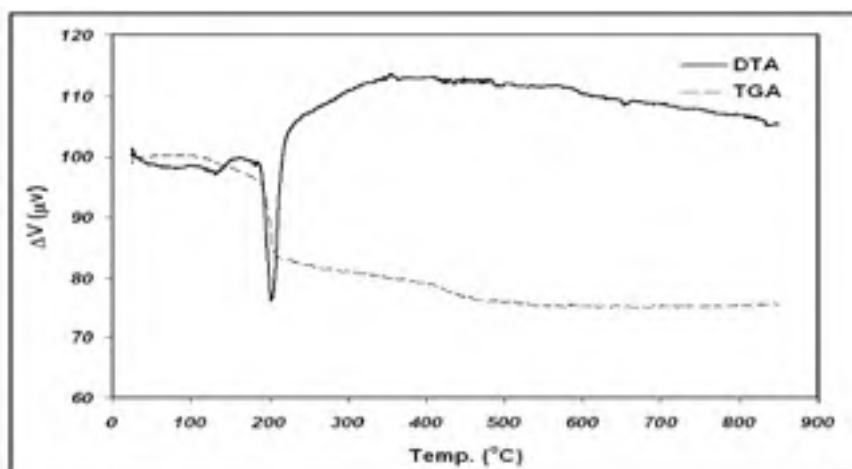


شکل ۴: نتیجه آنالیز دو منطقه نشان داده شده در شکل (۱-ج) با علائم a و b.

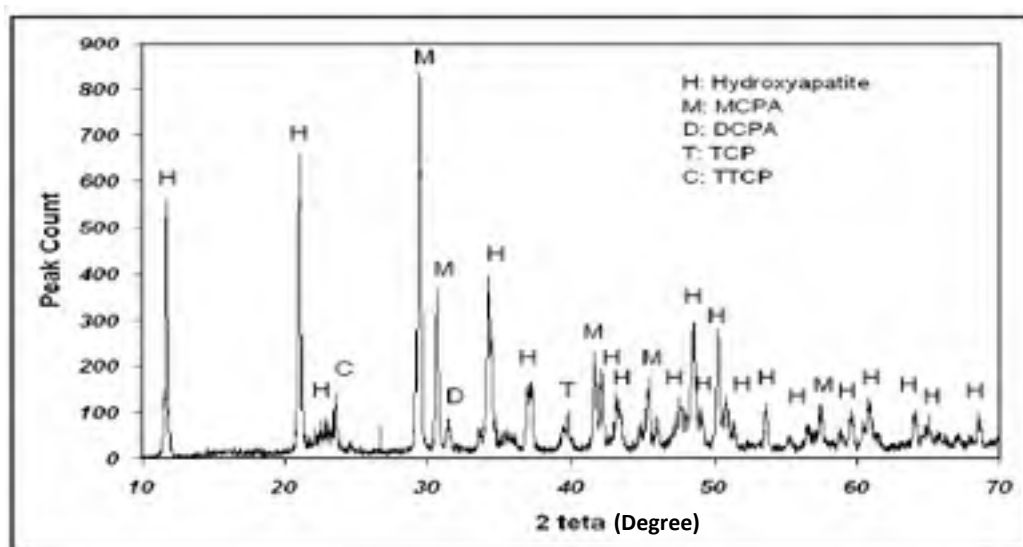
می باشند کاسته شده و بر شدت پیک هیدروکسی اپاتایت افزوده شده است.

پوشش ها بعد از عملیات حرارتی نیز با میکروسکوپ الکترونی مورد مشاهده قرار گرفتند. شکل ۷ نشان می دهد که ساختار پوشش بعد از عملیات حرارتی تفاوت چندانی با ساختار نشان داده شده در شکل ۳ که مربوط به قبل از عملیات حرارتی می باشد، ندارد. البته در این شکل دیده می شود که بعد از عملیات حرارتی بدون تغییر در ساختار تیغه ای شکل، تا اندازه ای پوشش متراکم تر گردیده است. این امر می تواند یکی دیگر از مزایای عملیات حرارتی پوشش باشد؛ به نحوی که با انجام عملیات حرارتی هم بر میزان هیدروکسی اپاتایت تشکیل شده افزوده می شود و هم پوشش متراکم تر می گردد.

نمونه ها برای بررسی تغییرات فازی و به دست آمدن دمای عملیات حرارتی تحت آزمایش TG/DTA قرار گرفتند. نتایج این آزمایش در شکل ۵ نشان داده شده است. همان طور که در این شکل دیده می شود در دمای حدود 200°C یک واکنش گرماگیر همراه با یک پیک کاهش وزن شدید در پوشش دیده می شود. با توجه به ترکیب های موجود در پوشش قبل از انجام آزمایش TG/DTA (شکل ۲) به نظر می رسد این واکنش، واکنش آب گیری برخی از ترکیبات موجود در پوشش باشد؛ به نحوی که نتایج آزمایش XRD بعد از انجام عملیات حرارتی در دمای 550°C به مدت ۴ ساعت در اتمسفر معمولی که در شکل ۶ نشان داده شده است نیز انجام واکنش آب گیری برخی از ترکیبات را تأیید می نماید. در این شکل دیده می شود که از شدت پیک ترکیبات MCPA و DCPA که ترکیبات دارای آب تبلور



شکل ۵: نتیجه آزمایش TG/DTA انجام گرفته بر روی پوشش HA.



شکل ۶: نتایج آزمایش XRD بر روی نمونه پوشش داده شده در شرایط بهینه بعد از انجام عملیات حرارتی در دمای ۵۵۰ درجه سانتی گراد به مدت ۴ ساعت.

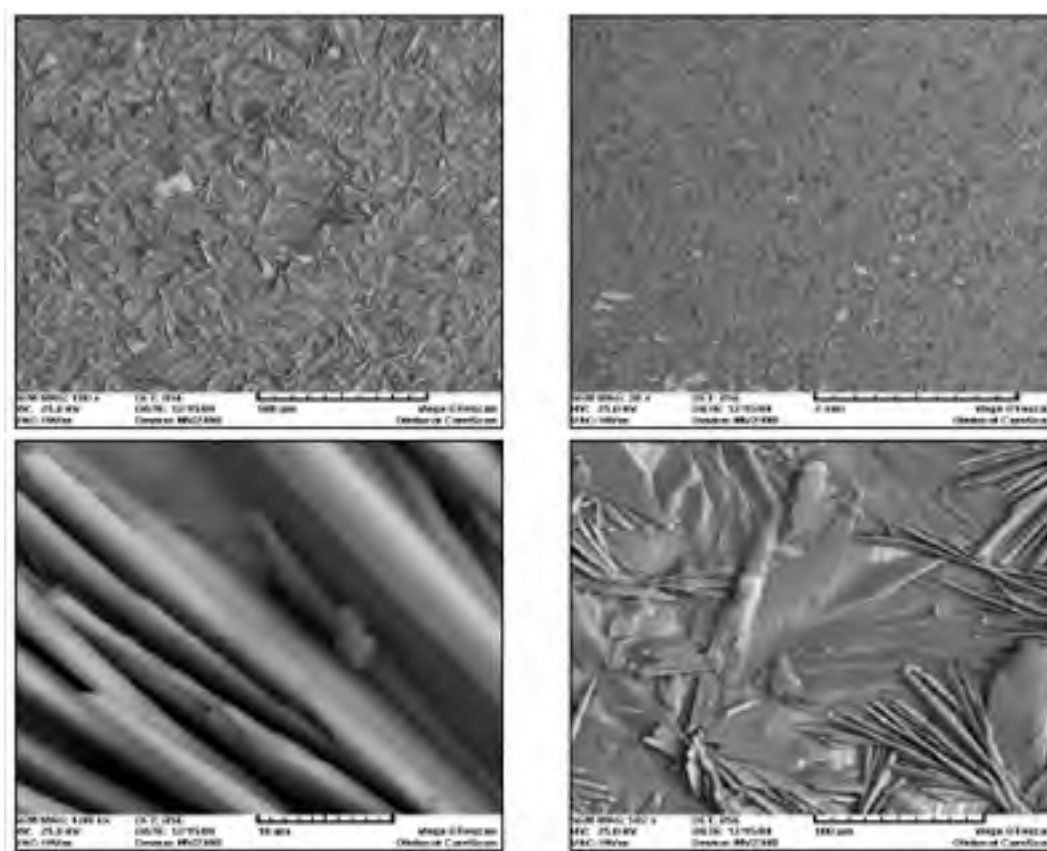
۴- نتیجه گیری

برخی از ترکیبات موجود در پوشش در این دما گرفته می شود. بعد از عملیات حرارتی از شدت این ترکیبات کاسته شده و بر شدت هیدروکسی اپاتایت افزوده می گردد. همچنین عملیات حرارتی باعث ایجاد پوشش متراکم تر بر روی زمینه تیتانیومی می گردد.

۵- تشکر و قدردانی

نویسندگان مقاله از زحمات آقایان مهندس مظفر رحیمی و مهندس سید روح الله حسینی به جهت همکاری های ایشان در انجام آزمایش ها نهایت تشکر را دارند.

پوشش هیدروکسی اپاتایت در دمای محیط به صورت یکنواخت بر روی زمینه Ti-6Al-4V در ولتاژ ۴ ولت و جریان 4 mA/cm^2 و در مدت زمان ۴۰ دقیقه تشکیل گردیده است. نتایج آنالیز XRD حاکی از وجود فاز هیدروکسی اپاتایت و برخی دیگر از سایر ترکیبات کلسیم- فسفر می باشد. تصاویر میکروسکوپ الکترونی پوشش حاکی از تشکیل پوشش دولایه با ضخامت های مختلف بر روی سطح زمینه می باشد که لایه دوم پوشش ساختار تیغه ای شکل دارد. نتایج آزمایش TG/DTA نشان می دهد که در دمای 200°C یک واکنش گرماگیر در پوشش رخ می دهد که به نظر می رسد آب تبلور



شکل ۷: تصاویر SEM پوشش HA تشکیل شده در شرایط بهینه، بعد از عملیات حرارتی در بزرگنمایی‌های مختلف.

مراجع

1. A. Rahmy, M. Therein and C. Doyle, "Hydroxyapatite-coated acetabular components", Journal of Bone and Joint Surgery, 2001, pp. 817-825.
2. E. Verne, E. Bona, E. Angelini, F. Rosalbino and P. Appendino, "Correlation between microstructure and properties of biocomposite coatings", Journal of the European Ceramic Society, 2002, Vol.22, pp. 3215-2323.
3. D. C. Greenspan, "Bioactive ceramic implant materials", Current Opinion in Solid State and Materials Science, 1999, Vol.4, pp. 389-393.
4. W. Suchanek and M. Yoshimura, "Processing and properties of hydroxyapatite-based biomaterials for use as a hard tissue replacement implants", Journal of Materials Research, 1997, Vol.13, No.1, pp. 94-117.
5. M. Komath, H.K. Varma and R. Sivakumar, "On the development of an apatitic calcium phosphate bone cement", Bulletin of Materials Science, 2000, Vol.23, No.2, pp. 135-140.
6. J. B. Park, and R.S. Lakes, Biomaterials: an Introduction, 2nd ed., Plenum Press, New York, 1992.
7. L. L. Hench and T. Kokubo, "Properties of bioactive glasses and glass-ceramics", in Handbook of biomaterials properties, Edited by: J. black and G. hastings, First edition, Chapman and Hall Company, New York, 1998, pp. 355-363.
8. B. Y. Chou and E. Chung, "Microstructural characterization of plasma-sprayed hydroxyapatite-10 wt% ZrO₂ composite coating on titanium", Biomaterials, 1999, Vol.20, pp.1823-1832.

9. C. F. Feng, K. A. Khor, E. J. Liu and P. Chenang, "Phase transformation in plasma sprayed hydroxyapatite coatings", *Journal of Scripta Materialia*, 2000, Vol.42, pp.103-109.
10. A. Balamurugan, S. Kannan and S.R. Ajeswari, "Bioactive sol-gel hydroxyapatite surface for biomedical applications-in vitro study", *Journal of Trends Biomaterials Artificial Organs*, 2002, Vol.16, No.1, pp. 18-22.
11. K. Hwang, J. Song, B. Kang and Y. Park, "Sol-gel derived hydroxyapatite films on alumina substrates", *Surface and Coating Technology*, 2000, Vol.123, pp. 252-255.
12. T. N. Kim, Q.L. Feng, Z.S. Luo, F.Z. Cui and J.O. Kim, "Highly adhesive hydroxyapatite coatings on alumina substrates prepared by Ion-beam assisted deposition", *Surface and Coating Technology*, 1998, Vol.99, pp. 20-23.
13. L. Aries, A. Jalama, A. Laaouini and J. Roy, "Preparation and characterization of electrochemically deposited ceramic coating on stainless steel", *Journal of Surface Engineering*, 1998, Vol.14, No.3, pp. 235-239.
14. N. Asaoka, S. Best, J.C. Knowles and W. Bonfield, "Characterization of hydroxyapatite precipitated from different reactants", in *proceeding of Bio ceramics*, edited by: J. Wilson, L. Hanch and D. Greenspan, Elsevier, New York, 1995, Vol.8, pp. 331-395.
15. M. Manso, C. Jimenez, C. Morant, P. Herrero and J. Duaret, "Electrodeposition of hydroxyapatite coatings in basic condition", *Biomaterials*, 2000, Vol.21, pp. 1755-1761.
16. S. Ban and Sh. Maruno, "Morphology and microstructure of electrochemically deposited calcium phosphates in a modified simulated body fluid", *Biomaterials*, 1998, Vol.19, pp. 1245-1253.
17. S. K. Yen, C. M. Lin, "Cathodic reaction of electrolytic hydroxyapatite coating on pure titanium", *Journal of Materials Chemistry and Physics*, 2002, Vol.77, pp. 70-76.
18. M. C. Kuo and S. K. Yen, "The process of electrochemical deposited hydroxyapatite coatings on biomedical titanium at room temperature", *Journal of Materials Science and Engineering C*, 2002, Vol. 20, pp. 135-160.
19. I. Zhitomirsky, "Cathodic electro deposition of ceramic and organ ceramic materials, Fundamental aspects", *Advances in Colloid and Interface Science*, 2002, Vol.97, pp. 279-317.

بررسی نرخ و مکانیزم خوردگی آلیاژ فولاد کربنی در سیستم الکترولیت ترش شبیه سازی شده با روش نوین الکتروشیمیایی

اکرم نوری دلاور^{۱*}، امیر پاشا^۱، محمد شایگانی اکمل^۱، جابر نشاطی^۲، فرشته صادقلو^۱

^۱ پژوهشگر، پژوهشگاه صنعت نفت، پژوهشکده حفاظت صنعتی

^۲ استادیار، پژوهشگاه صنعت نفت، پژوهشکده حفاظت صنعتی

* نویسنده مسئول: nouria@ripi.ir

تاریخ دریافت: ۱۳۹۱/۰۴/۱۰ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۱/۰۷/۱۷

چکیده

در این پژوهش، نرخ و مکانیزم خوردگی آلیاژ فولاد کربنی ۱۰۱۵ در سیستم الکترولیت شبیه سازی شده ترش در طول ۲۱ روز آزمایش با روش های کاهش وزن و نوین الکتروشیمیایی بررسی گردید. تغییرات نرخ خوردگی در طول زمان آزمایش توسط آنالیز نوین الکتروشیمیایی اندازه گیری شد و نتایج آن با نرخ خوردگی میانگین محاسبه شده توسط روش کاهش وزن مقایسه شد. جهت تعیین نوع خوردگی آلیاژ مذکور، از روش تعیین نوع توزیع آماری داده های نوین جریان الکتروشیمیایی استفاده شد و نتایج حاصل به وسیله مشاهدات سطحی پس از اتمام آزمایش و نتایج حاصل از روش کاهش وزن مورد تایید قرار گرفت. بررسی اطلاعات حاصل از تعیین توزیع داده های جریان در طول آزمایش نشان دهنده وقوع خوردگی موضعی بر روی سطح آلیاژ فولاد کربنی بود. به نظر می رسد، می توان از روش نوین الکتروشیمیایی برای پایش خوردگی در محیط های حاوی الکترولیت ترش استفاده نمود.

کلمات کلیدی: سیستم ترش، نوین الکتروشیمیایی، نوع خوردگی، فولاد کربنی، کاهش وزن

Study of Corrosion Rate and Mechanism of Carbon Steel Alloy in Simulated Sour Electrolyte System by Electrochemical Noise

Akram Nouri Delavar^{*1}, Amir Pasha¹, Mohammad Shayegani Akmal¹, Jaber Neshati²,
Fereshteh Sadeghlou¹

¹ Researcher, Industrial & environmental Protection division, Research Institute of Petroleum Industry (RIPI), Tehran, Iran

² Assistant Professor, Industrial & environmental Protection division, Research Institute of Petroleum Industry (RIPI), Tehran, Iran

* Corresponding Author: akram.nouri@gmail.com

Submission: June 30, 2012 Acceptance: October 08, 2012

Abstract

In this study, corrosion rate and mechanism of 1015 carbon steel alloy in the simulated sour electrolyte system was investigated for 21 days by the electrochemical noise and weight loss methods. Changes of the corrosion rate were measured during test period and compared with the results of weight loss. The statistical Distribution type obtained from electrochemical current noise data was used to determine corrosion mechanisms. The obtained results were confirmed by surface observations and weight loss results. Distribution of current data showed that localized corrosion must be happened on carbon steel surface during experimental period. It seems that electrochemical noise can be used for corrosion monitoring in sour electrolyte systems.

Keywords: Sour electrolyte system, Electrochemical Noise, Corrosion, carbon steel, Weight loss.

۱- مقدمه

یکی از مهمترین مشکلات صنایع نفت و گاز، خوردگی ترش ناشی از وجود گاز H_2S در سیستم‌های استخراج، فراورش و پالایش است که هر ساله تحقیقات فراوانی در زمینه ثبت و کنترل وقایع مربوط به آن در حال انجام است. [۱۰-۱]. به دلیل سمی بودن این گاز و عواقب ناشی از نشت آن، پایش خوردگی به منظور اتخاذ استراتژی مناسب جهت کنترل خوردگی در سیستم‌های ترش که عموماً با توجه به صرفه اقتصادی، استفاده از فولادهای کربنی در آنها بسیار متداول است، ضروری می‌باشد.

به طور معمول، هنگام بکارگیری برنامه پایش خوردگی نباید فقط به یک روش اکتفا نمود. بهترین نتایج زمانی به دست می‌آید که ترکیبی از چند روش پایش مورد استفاده قرار گیرد [۱۱]. یکی از روش‌های پایش قابل اطمینان برای سیستم‌های ترش، روش کوپن‌گذاری بوده که توسط آن می‌توان نرخ و نوع خوردگی در حال وقوع در سیستم را در یک بازه زمانی مشخص به دست آورد. مشکل این روش آن است که توسط آن نمی‌توان به سرعت خوردگی لحظه‌ای در سیستم دسترسی داشت و تنها سرعت خوردگی متوسط در طول زمان، با این روش به دست می‌آید؛ این در حالی است که سرعت خوردگی با تغییر شرایط محیطی و فرایندی در طول زمان تغییر می‌کند و ثبت این تغییرات به خصوص در محیط‌های ترش ضروری است. بنابراین، در کنار این روش باید حداقل از یکی از روش‌های پایش خوردگی آنالین جهت بررسی وضعیت لحظه‌ای خوردگی استفاده شود.

لازم به ذکر است، محصول شاخص خوردگی در سیستم‌های ترش، سولفید آهن بوده که بر روی سطح آلیاژ تشکیل می‌شود و در برخی موارد تراکم و چسبندگی آن به حدی است که خود باعث کاهش نرخ خوردگی بر روی سطح آلیاژ فولاد کربنی می‌شود، اما این محصول خوردگی از نظر الکتریکی نیمه هادی بوده و به همین دلیل کاربرد برخی از روش‌های متداول پایش خوردگی در سیستم‌های ترش دچار اختلال می‌شود. به عنوان مثال، حضور این محصول خوردگی بر روی پروب‌های مقاومت الکتریکی و پلاریزاسیون خطی

باعث ایجاد خطا در اندازه‌گیری نرخ خوردگی می‌شود. علاوه بر این، این روش‌ها قادر به تعیین نوع خوردگی در حال وقوع در سیستم نمی‌باشند [۱۴-۱۲]. در میان روش‌های جدید پایش خوردگی، توانایی تکنیک نوین الکتروشیمیایی به عنوان روشی جهت تعیین مکانیزم و نرخ خوردگی در حال وقوع در سیستم به اثبات رسیده است و در صنایع نفت و گاز (به خصوص در ارزیابی بازدارنده‌ها) نیز از این روش استفاده شده است [۲۰-۱۵].

یکی از مزیت‌های اصلی روش نوین الکتروشیمیایی تعیین مکانیزم خوردگی با استفاده از این تکنیک است. متداول‌ترین روش تعیین نوع خوردگی با استفاده از این روش، تعیین اندیس خوردگی موضعی با استفاده از داده‌های نوین جریان الکتروشیمیایی می‌باشد. این اندیس نشان‌دهنده شدت تغییرات داده‌های نوین جریان به دست آمده، نسبت به میانگین مربعات داده‌ها می‌باشد. مقدار این اندیس توسط رابطه‌ی (۱) به دست می‌آید [۲۱]:

$$LI = \frac{\sigma_i}{I_{rms}} \quad (1)$$

در این رابطه σ_i مقدار انحراف استاندارد جریان نوین و I_{rms} ریشه میانگین مربعات جریان نوین را نشان می‌دهد. برخی از تحقیقات نشان داده است، زمانی که مقدار اندیس حفره‌زایی کوچکتر از ۰/۱ باشد، خوردگی یکنواخت در سیستم غالب خواهد بود [۲۳-۲۱]. البته در استفاده از این اندیس باید این نکته را در نظر گرفت که، در شرایطی که مقدار جریان خوردگی میانگین به سمت صفر میل پیدا کند، کوچکترین انحرافی در جریان باعث تولید مقادیر بالایی از LI می‌گردد حتی اگر فرایند خوردگی دارای توزیع نرمال (که نشان‌دهنده وقوع خوردگی عمومی است) باشد [۲۱]. بنابراین، در این پژوهش سعی شده است، با استفاده از تعیین نحوه توزیع داده‌های نوین جریان الکتروشیمیایی، مکانیزم خوردگی مورد بررسی قرار گیرد.

در این پژوهش، وضعیت خوردگی فولاد کربنی ۱۰۱۸ در محلول شبیه‌سازی شده آب ترش حاوی یون کلرید به مدت ۲۱ روز با روش نوین الکتروشیمیایی بررسی شد. نتایج حاصل

همچنین برای ثابت نگه داشتن دما، از حمام مایع سیرکولاتور مدل RC6 استفاده شد.

جدول ۲: ترکیب محلول شبیه سازی شده مورد استفاده برای آزمایش ها

ترکیب	CaCl ₂ .2H ₂ O	MgCl ₂ .6H ₂ O	NaCl
غلظت (g/l)	۰/۳۹۷	۱/۸۸۷	۲۰/۲۴۱

برای انجام این آزمایش ها ابتدا محلول آزمایش به مدت نیم ساعت با دمش گاز نیتروژن، اکسیژن زدایی شد و سپس به درون سل الکتروشیمیایی منتقل گردید. مجدداً به مدت نیم ساعت گاز نیتروژن به درون محلول دمیده شد تا در صورت انحلال اکسیژن، حین انتقال محلول، این اکسیژن نیز حذف گردد. در ادامه به مدت نیم ساعت گاز H₂S در آن دمیده شد تا محلول، اشباع از این گاز شود. جهت حفظ فشار مثبت بر روی محلول درون سل، در طول آزمایش همواره این گاز با سرعت کم درون محلول دمیده می شد.

سطح الکترودهای کار مورد استفاده در آزمایش با کاغذهای سنباده سیلیکونی تا شماره ۶۰۰ (مطابق با استاندارد ASTM G5) سنباده زده شد و سپس با آب مقطر شستشو داده و با استون چربی زدایی شد. شرایط انجام آزمایش در جدول ۳ آورده شده است. با توجه به اینکه در هر ثانیه دو داده ثبت شده است، بنابراین پهنای باند فرکانسی بین ۱-۰/۰۰۱ هرتز می باشد [۲۲].

۳- نتایج و بحث

نرخ خوردگی ایجاد شده بر روی نمونه کاهش وزن در طول ۲۱ روز با استفاده از رابطه ۲ محاسبه گردید که اطلاعات مربوط به آن در جدول ۴ گزارش شده است.

$$CR = (WL \times 365 \times 1000) / (\rho \times T \times A) \quad (2)$$

$$Weight\ loss = W_i - W_f = WL$$

از نرخ خوردگی توسط تکنیک نوین الکتروشیمیایی با روش کاهش وزن مطابقت داده شد. جهت تعیین نوع خوردگی در حال وقوع در سیستم از روش تعیین نحوه توزیع داده ها استفاده گردید که نتایج حاصل از آن با بررسی های سطحی پس از اتمام آزمایش مورد مقایسه قرار گرفت.

۲- روش انجام آزمایش

در انجام آزمایش ها از آلیاژ فولاد کربنی برای بررسی قابلیت استفاده از تکنیک نوین الکتروشیمیایی در محیط آبی حاوی گاز H₂S استفاده شد. ترکیب شیمیایی آلیاژ فولاد کربنی با استفاده از روش اسپکترومتری نشری (کوانتومتری) مورد بررسی قرار گرفت و ترکیب شیمیایی آن در جدول ۱ ارائه شده است. همچنین جهت بررسی صحت اطلاعات به دست آمده از تکنیک نوین الکتروشیمیایی، روش غوطه وری مطابق با استاندارد ASTM G31 نیز به منظور تعیین نرخ خوردگی متوسط مورد استفاده قرار گرفت.

جدول ۱: نتایج مربوط به آنالیز شیمیایی آلیاژ مورد استفاده در انجام آزمایش بر حسب درصد وزنی

C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Fe
۰/۱۳	۰/۳۱	۰/۵۱	۰/۰۲۳	۰/۰۲۰	-	-	باقیمانده

برای شبیه سازی محیط ترش، از محلول آبی با مشخصات ذکر شده در جدول ۲ استفاده شد. ترکیب این محلول آبی با توجه به مشخصات آب ترش موجود در یکی از مراکز عملیاتی کشور انتخاب شده است. دمای انجام آزمایش ها با توجه به شرایط عملیاتی منطقه ۴۵ °C انتخاب شد. برای انجام آزمایش های نوین الکتروشیمیایی از دستگاه پتانسیواستات پرتابل ACM، یک سل شیشه ای دوجداره مخصوص انجام آزمایش های الکتروشیمیایی، یک جفت الکترود کاری هم جنس فولاد کربنی و الکترود مرجع کالومل استفاده شد.

جدول ۳: شرایط انجام آزمایش نوین الکتروشیمیایی

سطح (cm ²)	شرایط محلول	محدودی پتانسیل و جریان DC	سرعت اندازه گیری	الکترودهای کاری	تعداد کل نقاط اندازه گیری در هر آزمایش
۴/۷۳	ساکن	پتانسیل و جریان مدار باز	دو نقطه در هر ثانیه (2Hz)	فولاد کربنی ۱۰۱۸	۱۰۲۴

جدول ۴: محاسبه نرخ خوردگی کوپن کاهش وزن در محیط آزمایش

آلیاژ	W ₁ (g)	W ₂ (g)	W ₁ -W ₂ (g)	K constant	Density (g/cm ³)	Time (hr)	A (cm ²)	C.R. (mpy)
فولاد کربنی	0.5335	0.4135	0.12	3.45E+06	7.85	504	13.85	7.6

که در این رابطه:

C.R.: نرخ خوردگی بر حسب mpy

K₁: ثابت معادله برابر با ۰/۱۲۸۸ mpy g/μA cm

i_{corr}: بر حسب μA/cm² که مقدار آن با استفاده از رابطه (۴) محاسبه می شود

ρ: دانسیته آلیاژ بر حسب g/cm³

EW: وزن اکی والان آلیاژ است که با توجه به استاندارد ASTM G102 مقدار آن برای آلیاژ فولاد کربنی معادل ۲۷/۲۹ گرم است.

نرخ های خوردگی به دست آمده برای این آلیاژ در زمان های مختلف، در جدول ۵ آورده شده است. همچنین روند کاهش یا افزایش نرخ خوردگی در طول آزمایش در شکل ۲ نشان داده شده است. مشاهده می گردد که نرخ خوردگی آلیاژ فولاد کربنی با افزایش مدت زمان آزمایش، به مرور کاهش یافته، به طوری که در روزهای آخر، این مقدار به زیر ۱ mpy رسیده است. با توجه به اینکه در روش نوین الکتروشیمیایی نرخ خوردگی در طول ۲۱ روز به صورت لحظه ای اندازه گیری شده است، انتظار می رود میانگین نرخ خوردگی های لحظه ای در طول مدت زمان آزمایش با نتیجه نرخ خوردگی میانگین به دست آمده از تکنیک کاهش وزن همخوانی داشته باشد. میانگین نرخ خوردگی به دست آمده توسط این تکنیک در طول آزمایش در حدود ۱۱ mpy محاسبه گردید که قابل مقایسه با نرخ خوردگی به دست آمده توسط روش کاهش وزن می باشد.

که در این رابطه ρ دانسیته بر حسب گرم بر سانتی متر مربع، T زمان بر حسب ساعت، A سطح در معرض بر حسب سانتی متر مربع و CR نرخ خوردگی بر حسب هزارم اینچ (mpy) است. مقادیر نوین جریان و پتانسیل در طول ۲۱ روز آزمایش اندازه گیری شد که به دلیل تعداد زیاد نمودارها، تنها نمودارهای مربوط به جریان و پتانسیل در روزهای اول، دهم و بیست و یکم در شکل ۱ نشان داده شده است. مقاومت نوین اندازه گیری شده در هر روز توسط رابطه ۳ محاسبه شد.

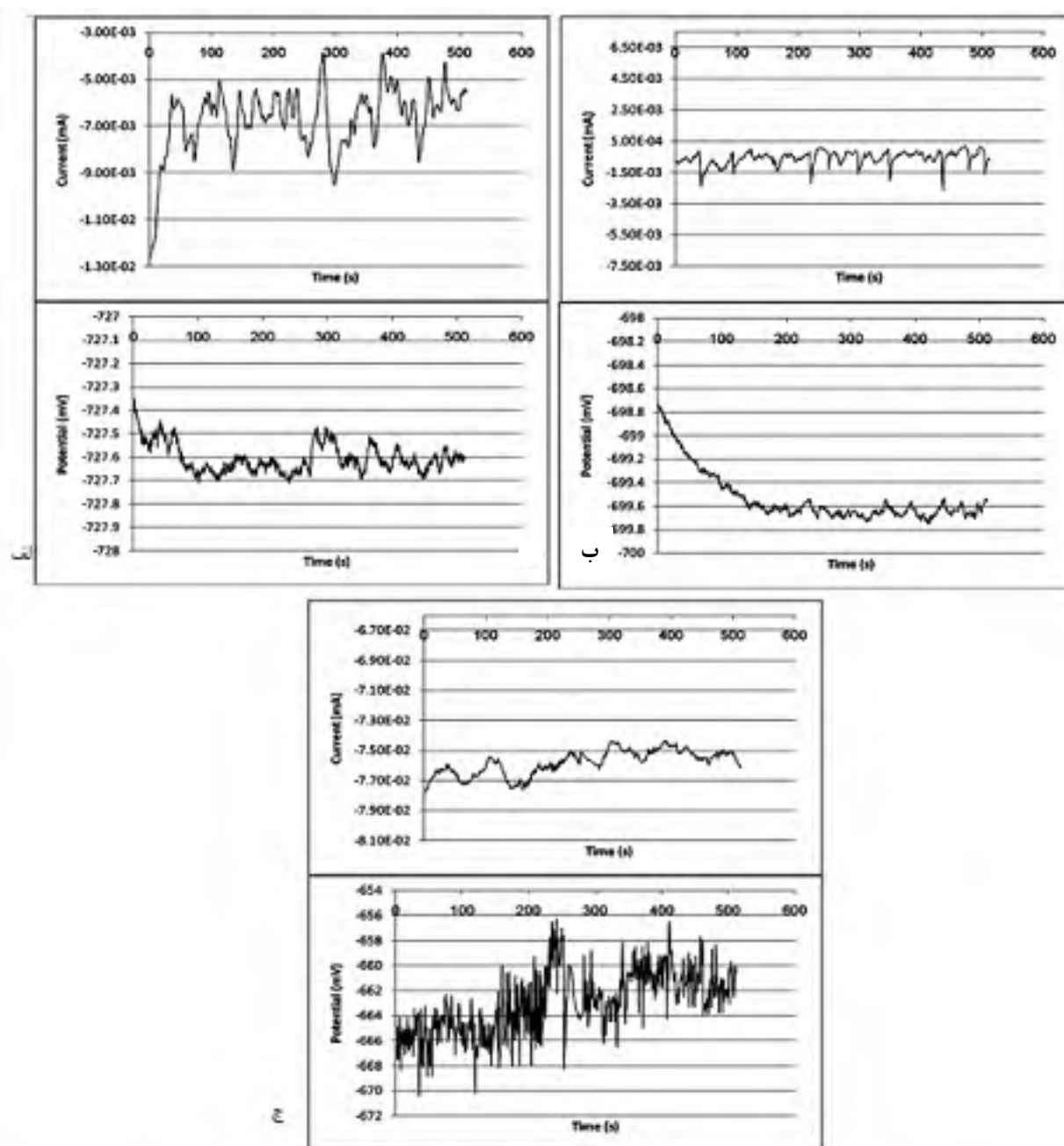
$$R_n = \frac{\sigma_v}{\sigma_i} \quad (3)$$

که در این رابطه σ_v مقدار انحراف استاندارد نوین پتانسیل اندازه گیری شده و σ_i میزان انحراف استاندارد نوین جریان اندازه گیری شده، می باشد. تحقیقات نشان داده است که می توان این مقاومت را معادل با مقاومت پلاریزاسیون در نظر گرفت و نرخ خوردگی را محاسبه نمود [۲۳ و ۲۴]. با استفاده از مقاومت نوین اندازه گیری شده، نرخ خوردگی آلیاژ فولاد کربنی توسط رابطه اشترون-گری (۴) محاسبه شد.

$$i_{corr} = B/R_n \quad (4)$$

در این رابطه B ثابت اشترون-گری است و برای محاسبه آن از مقادیر b_a و b_c برابر با هم و معادل ۱۰۰ mV/decade استفاده گردید [۲۵]. همچنین R_n مقاومت نوین است. جهت محاسبه نرخ خوردگی رابطه ۵ مطابق استاندارد ASTM G102 استفاده شد.

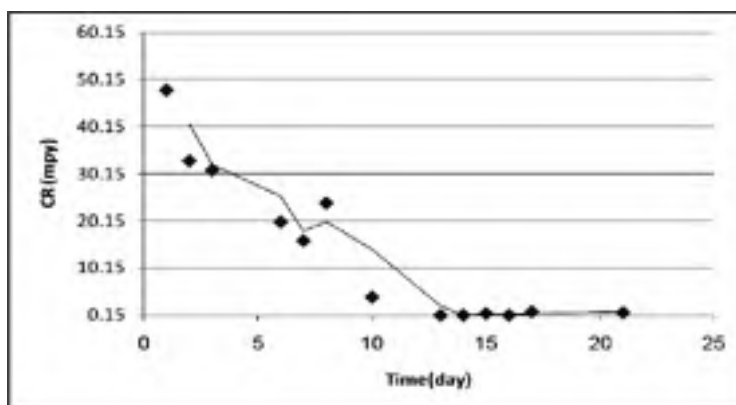
$$C.R. = K_1 \frac{i_{corr}}{\rho} EW \quad (5)$$



شکل ۱: نوین جریان و پتانسیل الکتروشیمیایی اندازه گیری شده در روزهای الف) اول، ب) دهم و ج) بیست و یکم.

جدول ۵: مقدار نرخ خوردگی محاسبه شده توسط روش نوین الکتروشیمیایی در طول ۲۱ روز

روز	۱	۲	۳	۶	۷	۸	۱۰	۱۳	۱۴	۱۵	۱۶	۱۷	۲۱
نرخ خوردگی (mpy)	۴۸	۳۳	۳۱	۲۰	۱۶	۲۴	۴	۰/۱۵	۰/۱۵	۰/۵	۰/۱۶	۰/۹	۰/۷



شکل ۲: نمودار نرخ خوردگی به دست آمده از تکنیک نوین الکتروشیمیایی.

غالب‌تر باشد، برآیند جریان افزایش پیدا خواهد کرد و در نتیجه توزیع داده‌ها به مقدار بیشتری از حالت نرمال خارج خواهد شد. با این استدلال، برای تعیین مکانیزم خوردگی در این سیستم، تابع توزیع داده‌های جریان در روزهای مختلف آزمایش (با استفاده از نرم افزار Easy fit) تعیین شد تا مشخص گردد در چه روزهایی توزیع داده‌ها متقارن و در چه روزهای نامتقارن بوده است.

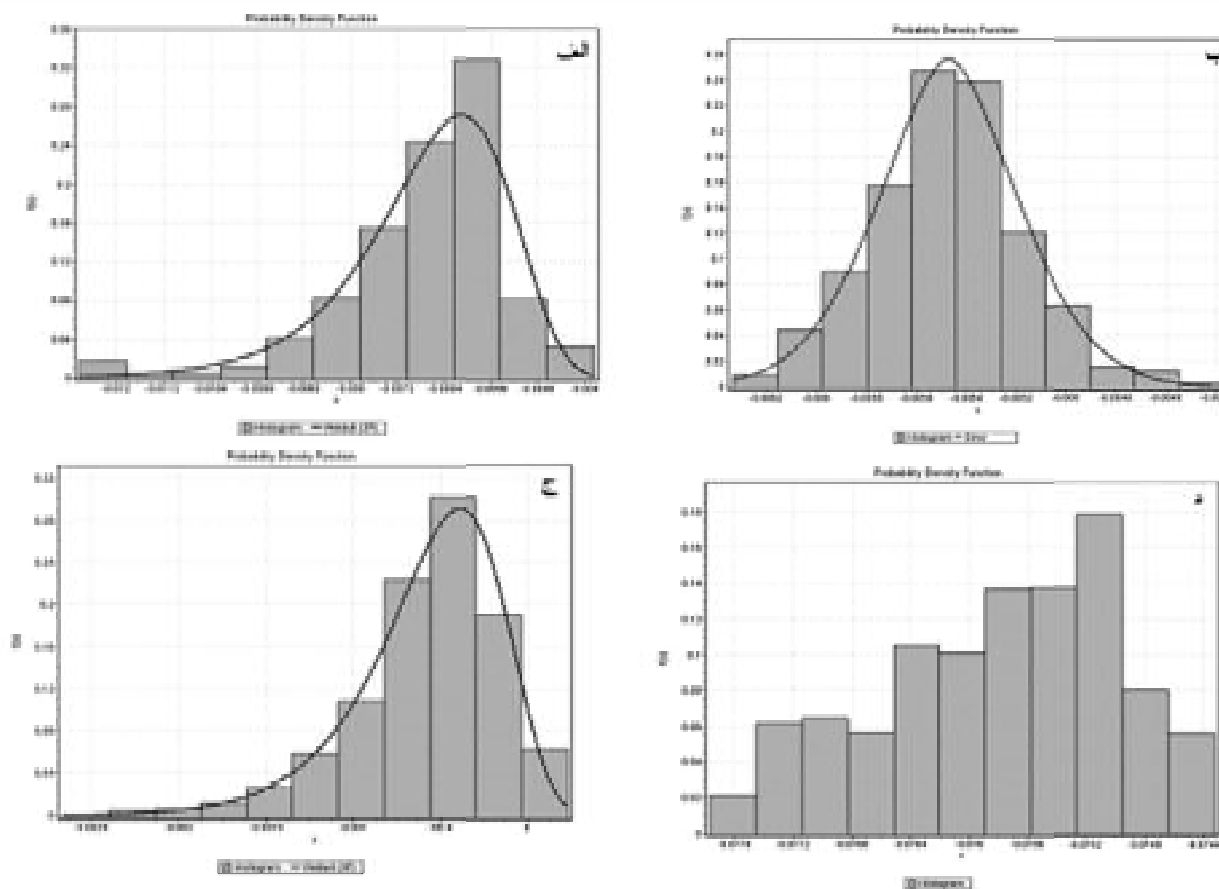
تابع توزیع مربوط به داده‌های جریان در روزهای اول، سوم، دهم و بیست و یکم به عنوان نمونه در شکل ۳ نشان داده شده است و این توابع برای سایر روزهای آزمایش در جدول ۶ آورده شده است. با توجه به جدول ۶ ملاحظه می‌گردد، تمامی داده‌های نویز الکتروشمیایی به دست آمده در طول یک آزمایش لزوماً از یک نوع تابع توزیع، پیروی نمی‌کنند. داده‌ها در روزهای سوم، سیزدهم، چهاردهم و پانزدهم متقارن هستند، بنابراین، انتظار می‌رود مکانیسم خوردگی در این روزها یکنواخت باشد. در سایر روزهای آزمایش که توزیع داده‌ها نامتقارن بوده است، با توجه به موارد مطرح شده به‌نظر می‌رسد، خوردگی موضعی بر روی الکترودهای کاری ایجاد شده باشد.

هم‌خوانی یافته‌های آزمایش‌های نوز الکتروشیمیایی و کاهش وزن، می‌تواند نشان‌گر قابلیت تکنیک نوز الکتروشیمیایی در تعیین صحیح نرخ خوردگی در سیستم ترش باشد.

به منظور بررسی نوع و مکانیزم خوردگی، بر روی سطح الکترودهای کار، توابع توزیع داده‌های جریان در طول آزمایش با استفاده از نرم افزار آماری Easy fit تعیین شدند. لازم به یادآوری است، نویز جریان اندازه‌گیری شده بین الکترودهای کاری، در واقع تفاوت جریان خوردگی بین دو نمونه در حال خورده شدن است. بنابراین، انتظار می‌رود در صورتی که دو الکتروده کاری کاملاً مشابه یکدیگر باشند، به هنگام بروز خوردگی یکنواخت، تفاوت جریان اندازه‌گیری شده توسط دستگاه، مقادیر بسیار ناچیز و در حدود صفر باشد و تغییرات جریان حول مقدار صفر، با توزیع متقارن ایجاد شود. حال در صورتی که خوردگی موضعی بر روی یکی از الکترودها اتفاق افتد، جریان خوردگی ایجاد شده بر روی آن بیشتر از الکتروده دیگر خواهد شد و بنابراین، برآیند جریان خوردگی به سمت الکتروده دیگر خواهد بود و در چنین شرایطی توزیع داده‌های جریان حول مقدار میانگین خود متقارن نخواهد بود. هر چه خوردگی موضعی در سیستم

جدول ۶: تابع توزیع داده‌های نوین جریان الکتروشیمیایی اندازه‌گیری شده در طول آزمایش

[illegible]



شکل ۳: نمودار توزیع داده‌های نویز جریان الکتروشیمیایی در روزهای (الف اول، ب سوم، ج دهم و د بیست و یکم).

پانزدهم آزمایش در مقیاس لگاریتمی و غیر لگاریتمی در شکل ۴ نشان داده شده است. مشاهده می‌گردد که قدرت طیف نویز جریان الکتروشیمیایی در این روزها تقریباً مشابه یکدیگر در حال تغییر است و حداکثر مقدار آن در فرکانس‌های پایین تا ۵ می‌باشد. بنابراین، به نظر می‌رسد پدیده خاصی در فرکانس‌های پایین در این روزها رخ نداده است. این نتیجه نیز می‌تواند تایید کننده بروز خوردگی یکنواخت در این روزها باشد.

نمودارهای PSD مربوط به روزهای اول، سوم، دهم و بیست و یکم آزمایش (که نمودارهای توزیع داده‌های آن‌ها در شکل ۳ نشان داده شده)، برای مقایسه، در شکل ۵ آورده شده است. مشاهده می‌گردد قدرت طیف مربوط به روز اول آزمایش از سایر روزها بیشتر است. پس از آن، به ترتیب روز دهم، بیست و یکم و سوم دارای قدرت طیف نسبی بالاتری هستند. با توجه به این تفاوت در قدرت طیف در این روزها،

به منظور بررسی شدت وقوع خوردگی موضعی از نمودارهای دانسیته طیف توانی (PSD)^۱ کمک گرفته شد. این نمودارها، نشان دهنده قدرت طیف مربوط به داده‌های نویز جریان، در فرکانس‌های مختلف می‌باشند. تحقیقات نشان داده است، وقایع با فرکانس بالا مربوط به پدیده خوردگی یکنواخت و وقایع با فرکانس پایین مربوط به خوردگی موضعی می‌باشند [۲۶ و ۲۷]. به این ترتیب می‌توان از روی نمودار PSD با بررسی تراکم پیک‌ها، در محور فرکانس، مکانیزم خوردگی را تعیین کرد. همچنین از روی قدرت پیک‌ها در محدوده تراکم، می‌توان تخمینی از شدت خوردگی به دست آورد. هر چه خوردگی موضعی با شدت بیشتری رخ دهد، انتظار می‌رود قدرت طیف در فرکانس‌های پایین افزایش یابد. نمودارهای PSD برای داده‌های نویز الکتروشیمیایی در روزهای سوم، سیزدهم، چهاردهم و

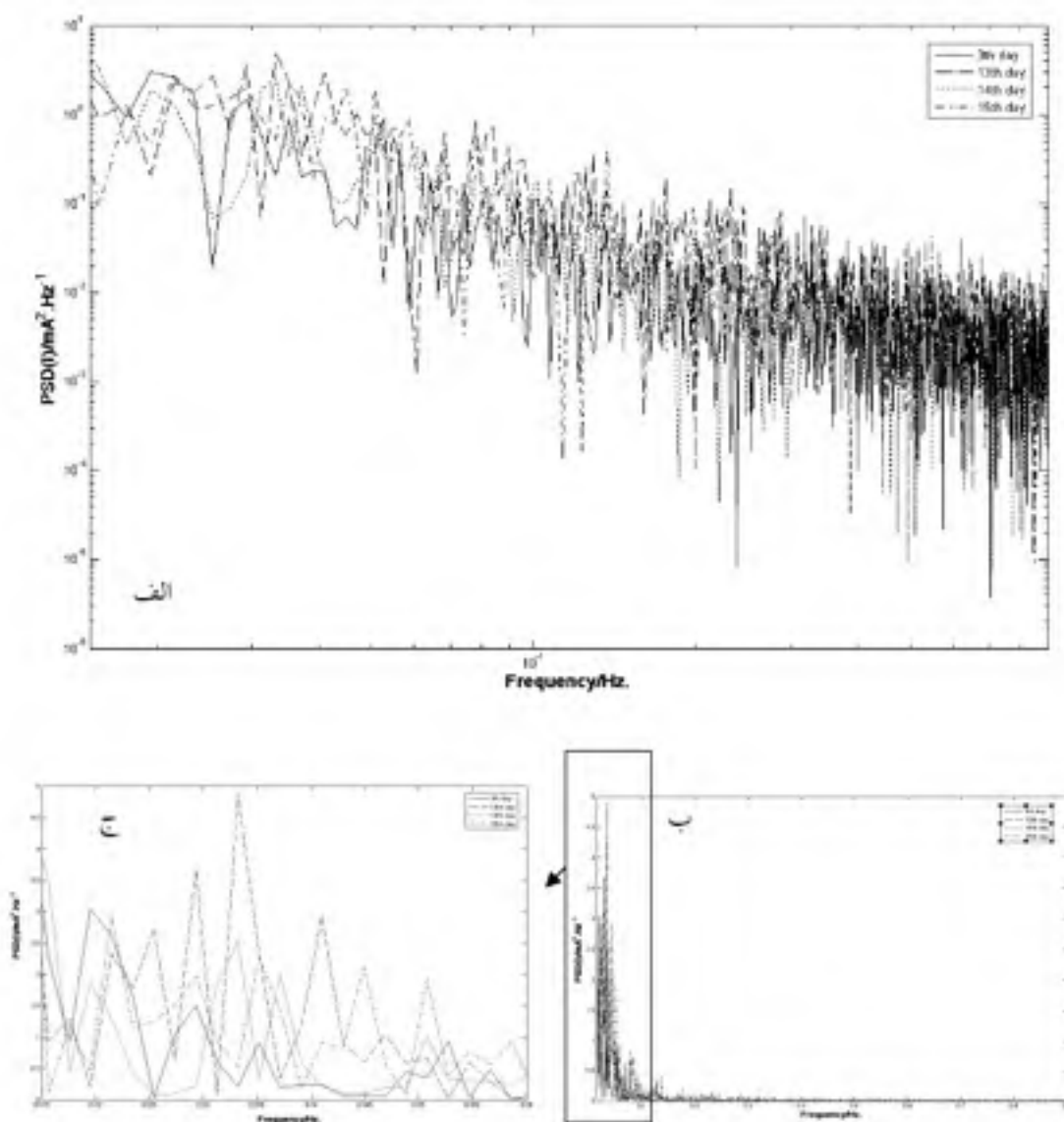
^۱ - Power Spectral Density

گرفته است، بررسی شیب نمودارهای PSD و ارتباط آن به مکانیزم خوردگی مد نظر نبوده است و به همین دلیل در مقاله آورده نشده است.

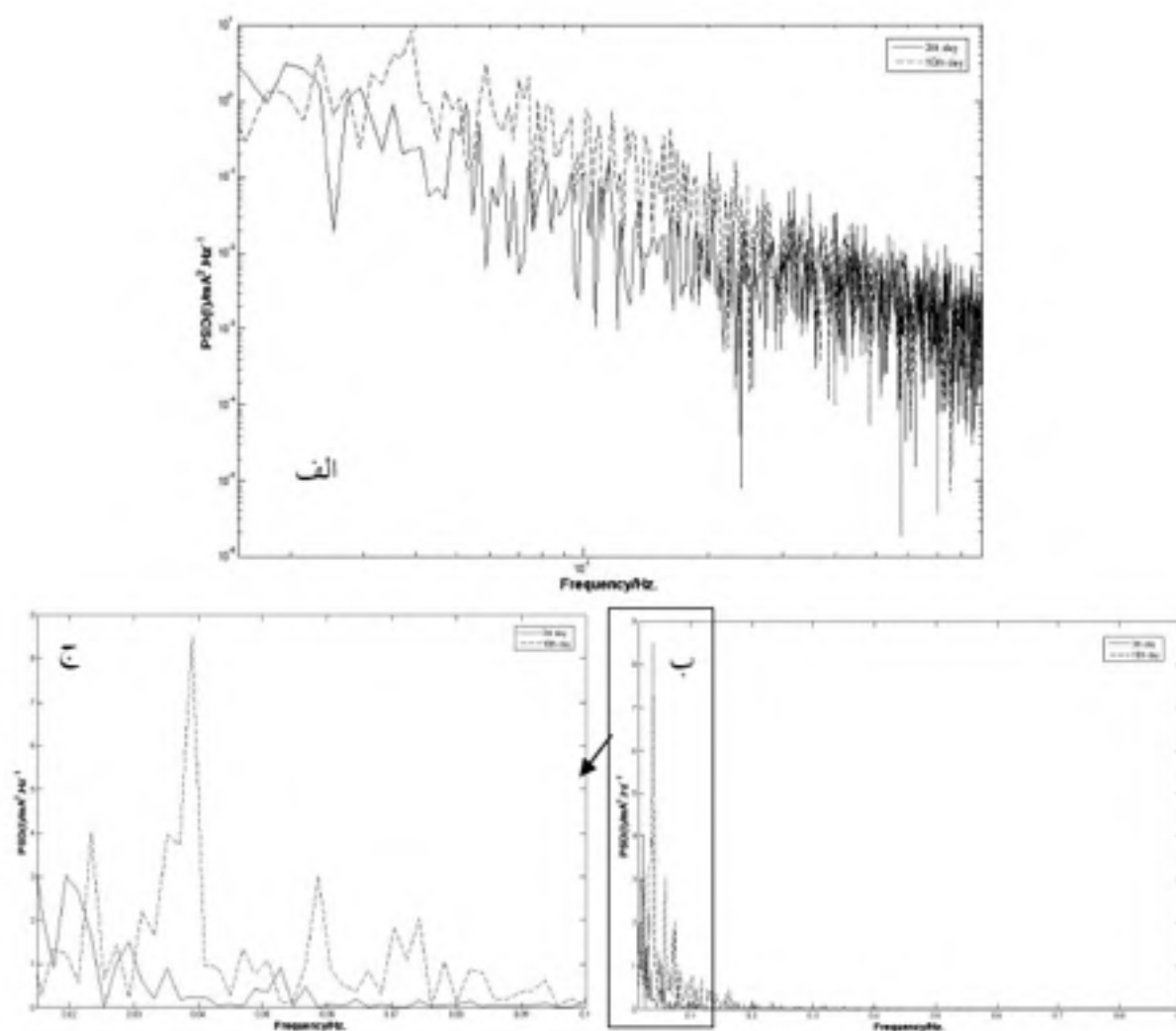
جهت بررسی وقوع خوردگی موضعی در سیستم، نمونه‌ها پس از اتمام مدت زمان آزمایش مورد بررسی‌های سطحی قرار گرفتند. رسوب سیاه رنگ سولفید آهن تمام سطح دو الکتروود را پوشانده بود.

و مطالب ذکر شده، می‌توان بیان نمود که شدت خوردگی موضعی به ترتیب روز اول، دهم، بیست و یکم و سوم، کاهش یافته است.

تا کنون اثبات شده که شیب منحنی‌های PSD با مکانیزم خوردگی موضعی ارتباط دارد و محققین زیادی آن را گزارش کرده‌اند. با توجه به اینکه در این مقاله مکانیزم خوردگی با تعیین توزیع داده‌ها مشخص شده است و تحلیل انجام شده بر روی مقادیر در حالت غیرلگاریتمی صورت



شکل ۴: نمودار قدرت نویز جریان الکتروشیمیایی به دست آمده در روزهای های سوم، سیزدهم، چهاردهم و پانزدهم، (الف) در مقیاس لگاریتمی و ب و ج) در مقیاس غیر لگاریتمی.



شکل ۵: نمودار قدرت نویز جریان الکتروشیمیایی به دست آمده در دو روز مختلف آزمایش، (الف) در مقیاس لگاریتمی، ب و ج) در مقیاس غیرلگاریتمی.

✓ با استفاده از روش نویز الکتروشیمیایی روند تغییرات نرخ خوردگی، در طول آزمایش بررسی شد و مشاهده گردید که نرخ خوردگی در روزهای ابتدایی آزمایش بالا بوده و سپس بعد از حدود ۱۰ روز به صورت قابل توجهی کاهش پیدا کرده است. این کاهش در نرخ خوردگی می تواند به دلیل تشکیل لایه منسجمی از محصول خوردگی سولفید آهن بر روی سطح الکترودهای کاری باشد.

✓ نوع خوردگی در حال وقوع در طول آزمایش با استفاده از نحوه توزیع داده های نویز جریان الکتروشیمیایی مورد ارزیابی قرار گرفت و شدت خوردگی موضعی نیز با

پس از زدودن محصولات خوردگی از روی سطح الکترودهای کاری، آثار خوردگی موضعی خفیفی بر روی سطح یکی از الکترودها مشاهده شده که به صورت سطحی بوده و عمق محسوسی نداشت. تصویر مربوط به آن در شکل ۶ نشان داده شده است.

۴- نتیجه گیری

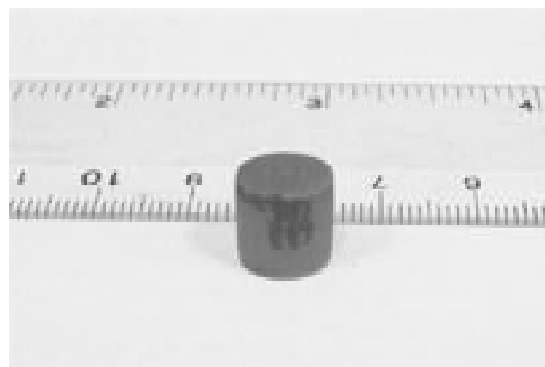
✓ آزمایش ها نشان داد که میانگین نرخ خوردگی به دست آمده از روش نویز الکتروشیمیایی با روش غوطه وری همخوانی دارد.

✓ با توجه به قدرت و فرکانس نویزهای مربوط به پدیده خوردگی موضعی و تفاوت کم آنها با مقادیر مربوط به خوردگی یکنواخت، به نظر می‌رسد خوردگی موضعی با شدت کم در سیستم در حال پیشروی بوده است. این نتایج با بررسی سطح نمونه پس از اتمام آزمایش مورد تایید قرار گرفتند.

✓ می‌توان بیان کرد که تعیین نحوه توزیع داده‌های نوین الکتروشیمیایی اندازه‌گیری شده روشی موثر در تعیین نوع خوردگی در حال وقوع در سیستم خوردگی می‌باشد.

✓ به نظر می‌رسد می‌توان از تکنیک نوین الکتروشیمیایی برای پایش خوردگی در محیط‌های الکترولیت ترش استفاده نمود.

استفاده از نمودارهای PSD مورد ارزیابی قرار گرفت. مشخص شد که علاوه بر روز اول آزمایش، خوردگی موضعی در اکثر روزهای آزمایش در سیستم نیز وجود داشته است.



شکل ۶: تصویر یکی از الکترودها که دچار خوردگی موضعی شده است.

مراجع

1. J. Q. Tang, J. M. Gong, X. C. Zhang, S. T. Tu, "Comparison on the cracking susceptibility of different low alloy steel weldments exposed to the environment containing wet H_2S ", Engineering Failure Analysis, Volume 13, Issue 7, October 2006, Pp. 1057-1064.
2. R.F. Azevedo, "Failure analysis of a crude oil pipeline", Engineering Failure Analysis, Volume 14, Issue 6, September 2007, Pp. 978-994
3. S. Stewart, V. Jovancicevic, C. Menendez, B. Hughes, J. Moloney, W. Wamburi, "Evaluation of a New Sour Gas Corrosion Inhibitor For Field Applications Via Localized Corrosion Monitoring Techniques", Corrosion 2010, March 14 - 18, 2010, San Antonio, TX.
4. A. Jenkins, "the Application of Corrosion Inhibitors to Prevent Localized Corrosion in a Sour Oilfield", Corrosion 2010, March 14 - 18, 2010, San Antonio, TX.
5. S. Stewart, C. Menendez, V. Jovancicevic, J. Moloney, "New Corrosion Inhibitor Evaluation Approach For Highly Sour Service Conditions", CORROSION 2009, March 22 - 26, 2009, Atlanta, GA.
6. R.L. Martin, BJ Chemical Services, "Control of Top-of-Line Corrosion in a Sour Gas Gathering Pipeline With Corrosion Inhibitors", Corrosion 2009, March 22 - 26, 2009, Atlanta, GA.
7. I. J. Rippon and K.A.D. Welsh, M.J. Thompson, "How to Design Corrosion Inhibition Systems for Sour Wet Gas Service", Corrosion 2008, March 16 - 20, 2008, New Orleans LA.
8. M. Girgis, "Challenges in Highly Sour Gas Environment Containing Elemental Sulfur", Abu Dhabi International Petroleum Exhibition and Conference, 3-6 November 2008, Abu Dhabi, UAE.
9. S. Kapusta, D. Raghu, J. Richard, "Managing Corrosion in Sour Gas Systems: Testing, Design, Implementation and Field Experience", Corrosion 2008, March 16 - 20, 2008, New Orleans LA.

10. Ho Jin Choi, H. A. Al-Ajwad, Saudi Aramco Company, "Flow-Dependency of Sweet and Sour Corrosion of Carbon Steel Down hole Production Tubing in Khuff-Gas Wells", Corrosion 2008, March 16 - 20, 2008, New Orleans LA.
11. NACE report on Techniques for Monitoring Corrosion and Related Parameters in Field Applications, 1999.
12. P. R. Roberge, "Corrosion Inspection and Monitoring", John Wiley & Sons, 2007.
13. P. R. Roberge, "Handbook of Corrosion Engineering", McGraw-Hill; 1999.
14. L. Yang, "Techniques for corrosion monitoring", CRC Press, USA, 2008.
15. ASTM G199-09, "Standard Guide for Electrochemical Noise Measurement".
16. C.A.Loto, R.A.Cottise, "Electrochemical Noise Generation During Stress Corrosion Cracking of Alpha-Brass", Corrosion 1987, Pp. 499-506.
17. S. Oliphant, S. Barr, H. Zaki, "Use of Electrochemical Noise to Monitor Pipelines in Oilfield Applications", Corrosion 2006 Paper No.06424.
18. J C Ryder, N J Pickin, G P Wooding, "Electrochemical Noise Corrosion Monitoring in Hydrocarbon Pipelines- Field Experience", Corrosion 2001, Paper No.01293.
19. R. Revie, S Papavinasam, A. Demoz, K. Michaelian, "Comparison and Ranking of Techniques for Monitoring General and Pitting Corrosion Rates Inside Pipelines", Corrosion 2002, Paper No.02495.
20. E. Barr, A. Greenfield, L. Pierrard, "Application of Electrochemical Noise Monitoring to Inhibitor Evaluation and Optimization in the Field: Results from the Kaybob South Sour Gas Field", Corrosion 2001, Paper No.01288.
21. A.N.Rothwell, G. L. Edgemon, G. E. C. Bell, "Data Processing for Current and Potential Logging Field System", Corrosion 99, Paper No. 192.
22. F. Mansfeld *, Z. Sun, C.H. Hsu, Electrochemical noise analysis (ENA) for active and passive systems in chloride media, Electrochimica Acta 46 (2001), Pp. 3651–3664.
23. D.A.Eden, "Electrochemical noise - the First Two Octaves", Corrosion 98, Paper No. 386.
24. ASTM G199, "Standard Guide for Electrochemical Noise Measurement", 2009.
25. J.N. Defrancq, "Linear polarization in the presence of a changing corrosion potential" Corrosion Science, Vol. 16, Issue 9, 1976, Pp. 645-647.
26. K. Na, S. Pyun, " Comparison of susceptibility to pitting corrosion of AA2024-T4, AA7075-T651 and AA7475-T761 aluminium alloys in neutral chloride solutions using electrochemical noise analysis", Corrosion Science 50, 2008, pp: 248–258.
27. K. Na, S.I Pyun, Hong-Pyo Kim, Analysis of electrochemical noise obtained from pure aluminium in neutral chloride and alkaline solutions, Corrosion Science 49, 2007, pp: 220–230.

ارزیابی اثرات دمای اکسیداسیون حرارتی بر خواص ساختاری و رفتار خوردگی تیتانیم خالص تجارتي

علی امیرعبداللهیان^{۱*}، سید رحمان حسینی^۲، علی قاسمی^۲

^۱ کارشناسی ارشد خوردگی و حفاظت مواد، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد علوم و تحقیقات، باشگاه

پژوهشگران جوان، تهران، ایران

^۲ استادیار، دانشگاه صنعتی مالک اشتر، دانشکده مهندسی مواد، اصفهان، ایران

* نویسنده مسئول: amirabdollahian_ali@yahoo.com

تاریخ دریافت: ۱۳۹۱/۰۳/۲۴ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۱/۰۷/۱۷

چکیده

اثرات دمای اکسیداسیون حرارتی بر ساختار میکروسکوپی، ترکیب شیمیایی سطح و رفتار خوردگی تیتانیم خالص تجارتي مورد تحقیق قرار گرفته است. به این منظور، نمونه‌های تیتانیم خالص تجارتي در محدوده دمایی ۴۰۰ تا ۸۰۰ °C به مدت یک ساعت به صورت هم‌ما اکسید شدند تا لایه اکسید با ضخامت‌های متفاوت در سطح ایجاد شود. سپس آزمون‌های مشخصه‌یابی شامل متالوگرافی، بررسی میکروسکوپی، ریزسختی سنجی و پلاریزاسیون در محلول سرم فیزیولوژیک انجام شد. ساختار سطح مقطع و ضخامت لایه اکسید با استفاده از میکروسکوپ نوری مورد بررسی قرار گرفت. عمق نفوذ و نحوه توزیع اکسیژن توسط روش طیف سنجی نشر نوری با تخلیه پلاسمایی (GDOES) بررسی شد. نتایج حاصل نشان داد که با افزایش دمای اکسیداسیون در کل محدوده مورد بررسی، ضخامت لایه اکسید و عمق نفوذ اکسیژن افزایش می‌یابد. همچنین، در محدوده دمایی ۴۰۰ تا ۶۰۰ °C با افزایش ضخامت لایه اکسید، مقاومت به خوردگی افزایش یافته ولی در محدوده دمایی ۶۰۰ تا ۸۰۰ °C با افزایش دمای اکسیداسیون، به دلیل وقوع پدیده ورقه‌ورقه‌شدن موضعی لایه اکسید، مقاومت به خوردگی کاهش می‌یابد. بر این اساس، دمای ۶۰۰ °C به عنوان دمای بهینه برای اکسیداسیون حرارتی تیتانیم خالص تجارتي به منظور حصول حداکثر مقاومت به خوردگی به دست آمد.

کلمات کلیدی: تیتانیم خالص تجارتي، اکسیداسیون حرارتی، اثرات دما، رفتار خوردگی.

Evaluation of the Effects of Thermal Oxidation Temperature on Structural Properties and Corrosion Behaviour of Commercial Pure Titanium

Ali Amirabdollahian^{1*}, S. Rahman Hosseini², Ali Ghasemi²

¹ M.Sc. in Corrosion Eng., Young Researchers Club, Science and Research Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran

² Assistant Professor, Department of Materials Engineering, Maleke-ashtar University of Technology, Isfahan, Iran

* Corresponding Author: amirabdollahian_ali@yahoo.com

Submission: June 13, 2012 Acceptance: October 08, 2012

Abstract

The effect of thermal oxidation temperature on microstructure, surface chemical composition and corrosion behaviour of commercial pure titanium (CP) are investigated. For this goal and creation of oxide layer with different thickness, the samples of CP titanium isothermally oxidized at temperature range of 400-800 °C for duration of an hour. Microscopic studies, microhardness measurements, and polarization test in the physiological environment have been applied for characterisation and evaluation of the surface layer. The structure of cross section and oxide layer thickness evaluated by employing optical microscopic examination. Diffusion depth and distribution of oxygen in substrate characterized by glow discharge optical emission spectroscopy (GDOES). Results show that oxide layer thickness and diffusion depth are increased by an increase of oxidation temperature. At oxidation temperature range of 400-600 °C, increasing oxide layer thickness led to enhancement of corrosion resistance. On the other hand, increasing of oxidation temperature in the range of 600-800 °C caused decreasing of corrosion resistance due to local spallation phenomenon of oxide layer. Consequently, temperature of 600 °C was achieved as an optimum temperature for thermal oxidation of commercial pure titanium for corrosion resistance.

Keywords: Commercial pure titanium, thermal oxidation, temperature effects, corrosion behaviour.

۱- مقدمه

تیتانیوم و آلیاژهای آن به خاطر نسبت استحکام به وزن بالا، مقاومت به خوردگی عالی و زیست سازگاری^۱ ذاتی، به طور گسترده در صنایع مختلف از جمله در کاربردهای فضایی، شیمیایی و بیومواد استفاده می شوند. با وجود این، آنها به خاطر ضریب اصطکاک ناپایدار و بالا، سایش چسبان شدید و تمایل زیاد به کنده شدن، رفتار تریبولوژیکی ضعیفی دارند [۱ و ۲]. علاوه بر این، در بعضی از محیط ها مقاومت به خوردگی ضعیفی را نشان می دهند. به عنوان نمونه می توان به تخریب لایه های اکسید محافظ تیتانیوم (و آلیاژهای آن) در اسیدهای رقیق شده در دمای بالا و تمایل به خوردگی شیاری در محلول های کلریدی داغ اشاره نمود. بنابراین اصلاح سطح امیدبخش ترین روش برای ارتقای میزان کارایی تیتانیوم نظیر مقاومت به سایش و خوردگی است. پس هر عملیات سطحی که لایه اکسید تشکیل شده بر سطح تیتانیوم را در ضخامت بهینه چسبنده تر نماید، می تواند مقاومت به سایش و رفتار خوردگی آن را بهبود دهد [۲].

از طرف دیگر، افزایش ضخامت و پایداری لایه اکسید تشکیل شده بر سطح تیتانیوم می تواند به زیست سازگاری آن در بدن کمک کند [۳]. اخیراً مشخص شده است که فاز اکسید تیتانیوم روتیل^۲ (برعکس اکسید تیتانیوم آنازیم^۳) دارای ضریب اصطکاک پایین، مقاومت به سایش بالا، مقاومت به خوردگی عالی و خواص زیست سازگاری مناسبی است [۴ و ۵] و پتانسیل زیادی برای استفاده در کاشتنی های^۴ بدن، ابزارهای پزشکی و کاربردهای تریبولوژیکی دارد [۵]. اکسیداسیون حرارتی^۵ یکی از فرایندهایی است که منجر به اصلاح خواص سطحی تیتانیوم با ایجاد یک لایه اکسید تیتانیوم روتیل نسبتاً ضخیم بر سطح آن می شود [۲، ۶ و ۷].

در این زمینه سیوا راماکریشنا^۶ و همکارانش، عملیات اکسیداسیون حرارتی در دمای 850°C به مدت ۵ ساعت و

سپس خنک سازی در کوره با سرعت $3-2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ را برای ایجاد لایه اکسید تیتانیوم روتیل ضخیم تر از $100\ \mu\text{m}$ پیشنهاد نمودند [۶]. در حالی که دونگ^۷ و بل^۸ دمای 600°C و زمان ۶۵ ساعت [۱] و گالریوز^۹ و سیمناگلو^{۱۰} دمای 600°C و زمان ۶۰ ساعت [۸] را به عنوان شرایط بهینه برای دستیابی به لایه اکسید تیتانیوم روتیل برگزیدند. کی^{۱۱} و همکارانش فرایند اکسیداسیون حرارتی را با پالادیم اصلاح نمودند. در این روش نمونه های تیتانیوم پس از غوطه وری در محلول PdCl_2 ، تحت عملیات اکسیداسیون حرارتی قرار گرفتند تا یک لایه اکسید ضخیم شامل ترکیبی از اکسید تیتانیوم روتیل و اکسید پالادیم به دست آید [۲]. گوکلو^{۱۲} و همکارانش فرایند اکسیداسیون حرارتی را پس از سردکاری و تبلور مجدد، مورد استفاده قرار دادند. در این روش نمونه های تیتانیوم پس از نورد در دمای اتاق، تحت عملیات های تبلور مجدد و اکسیداسیون حرارتی، در دمایی که تیتانیوم ساختار کریستالی هگزگونال فشرده دارد، قرار گرفتند [۹].

در اغلب تحقیقات گذشته، اکسیداسیون حرارتی در دماهای نسبتاً بالا و زمان های طولانی به منظور بهبود مقاومت به سایش انجام شده است و نتایج منتشر شده نشان می دهد که این فرایند به طور قابل توجهی می تواند خواص تریبولوژیکی تیتانیوم و آلیاژهای آن را افزایش دهد [۱، ۲، ۶، ۸ و ۹]. از طرف دیگر، بهبود مقاومت به خوردگی نیازمند تشکیل لایه اکسید تیتانیوم بدون ترک و بسیار چسبنده به زیرلایه است [۱۰]. پس اکسیداسیون حرارتی در زمان های کوتاه و در پی آن خنک سازی آهسته می تواند به منظور دستیابی به این هدف پیشنهاد شود.

در تحقیق حاضر نمونه های تیتانیوم خالص تجارتي در محدوده دمایی 400°C تا 800°C به مدت یک ساعت به صورت همدم^{۱۳} اکسید و سپس به طور آهسته در کوره خنک شدند تا

7- Dong

8- Bell

9- Guleryuz

10- Cimenoglu

11- Qi

12- Guclu

13- Isothermal

1- Biocompatibility

2- Rutile TiO_2

3- Anatase

4- Implants

5- Thermal oxidation

6- Siva Rama Krishna

اعمالی ۲۰ گرم در نظر گرفته شد و برای هر نمونه سختی سه نقطه به صورت تصادفی تعیین و میانگین آنها ثبت شد. مقاومت به خوردگی نمونه‌ها توسط آزمون پلاریزاسیون در محلول مصنوعی سرم فیزیولوژیک (حاوی ۹ گرم بر لیتر کلرید سدیم) که ترکیب و تاحدی رفتار خوردگی آن شبیه سیال بدن انسان است، مورد ارزیابی قرار گرفت. در این آزمون از دستگاه پتانسیواستات مدل 273 A ساخت شرکت EG&G استفاده شد. الکتروود گرافیت به عنوان الکتروود کمکی و الکتروود کالومل اشباع شده (SCE)^۴ به عنوان الکتروود مرجع در نظر گرفته شد. جزییات آزمون پلاریزاسیون و توضیحات تکمیلی در گزارش دیگری آورده شده است [۱۱].

۳- نتایج و بحث

۳-۱- بررسی ساختار میکروسکوپی

شکل ۱ تصاویر میکروسکوپی سطح مقطع لایه اکسید در نمونه‌های اکسید شده در دماهای مختلف را نشان می‌دهد. با اکسیداسیون حرارتی تیتانیوم، دو ناحیه قابل تفکیک تشکیل می‌شود. ناحیه خارجی «لایه اکسید»^۵ و ناحیه داخلی «ناحیه نفوذ اکسیژن»^۶ نامیده می‌شود [۲، ۸ و ۹]. از نظر ترمودینامیکی لایه اکسید تشکیل شده بر سطح تیتانیوم می‌تواند شامل چندین لایه از اکسیدهای تیتانیوم (TiO₂، TiO، Ti₂O₃، TiO₅) باشد، اما در عمل هنگام اکسیداسیون در دماهای کمتر از ۱۰۰۰ °C فقط فاز اکسید تیتانیوم روتیل با قاطعیت قابل تشخیص است [۲ و ۵]. ناحیه نفوذ اکسیژن نیز شامل تیتانیوم آلفای تک فاز با اکسیژن حل شده بدون تشکیل هیچ گونه رسوب است [۲ و ۷].

بررسی شکل ۱ رشد لایه اکسید روی زیرلایه تیتانیوم و وجود آن را تأیید می‌کند. همان‌طور که مشاهده می‌شود، رشد لایه اکسید در نمونه‌های اکسید شده در دماهای ۴۰۰ °C و ۵۰۰ °C اندک و در نمونه‌های اکسید شده در دماهای ۷۰۰ °C و ۸۰۰ °C قابل توجه است.

ضخامت لایه اکسید در حد بهینه ایجاد و بررسی شود. تفاوت بین تحقیق حاضر و تحقیقات گذشته در زمینه بهبود خواص سطحی تیتانیوم، در سادگی، ارزان بودن و هم چنین کمترین زمان این عملیات نسبت به عملیات‌های دیگر است که آن را از نظر امکانات، هزینه و زمان، مقرون به صرفه می‌نماید.

۲- روش انجام آزمایش

نمونه‌های تیتانیوم خالص تجارتي (CP)^۱ به ضخامت ۳ میلی‌متر از یک میل گرد به قطر ۸ میلی‌متر با ترکیب شیمیایی مندرج در جدول ۱ تهیه شدند. نمونه‌ها در دماهای ۴۰۰، ۵۰۰، ۶۰۰، ۷۰۰ و ۸۰۰ °C به مدت یک ساعت به صورت هم‌دما اکسید و سپس به طور آهسته در کوره خنک شدند.

جدول ۱: ترکیب شیمیایی تیتانیوم خالص تجارتي مورد استفاده در تحقیق حاضر

عنصر	H	Ni	C	O	Fe	Ti
درصد وزنی	۰/۰۱	۰/۰۳	۰/۱۰	۰/۲۵	۰/۳۰	باقی مانده

پس از اکسیداسیون، نمونه‌ها از وسط برش داده شده و مانع شدند. نمونه‌های مانع شده با سنباده‌های حاوی ذرات SiC به ترتیب با شماره‌های ۶۰۰، ۸۰۰ و ۱۰۰۰ سنباده زده و سپس عملیات پولیش روی آنها انجام گرفت تا سطح نمونه‌ها کاملاً آینه‌ای شود. پس از پولیش، نمونه‌ها توسط محلول کروم^۲ (با ترکیب ۳-۱ میلی لیتر HF، ۶-۲ میلی لیتر HNO₃ و ۱۰۰ میلی لیتر H₂O) حکاکی شدند. سپس سطح مقطع نمونه‌ها و ضخامت لایه اکسید با استفاده از میکروسکوپ نوری مدل BX 51 M ساخت شرکت Olympus مورد بررسی قرار گرفت. عمق نفوذ و نحوه توزیع اکسیژن در سطح مقطع نمونه‌ها توسط روش طیف سنجی نشر نوری با تخلیه پلاسمايي (GDOES)^۳ با بهره‌گیری از دستگاه مدل GDS 750 ساخت شرکت Leco مورد ارزیابی قرار گرفت. سختی سطح نمونه‌ها با استفاده از دستگاه ریزسختی سنج مدل 3212 ساخت شرکت Zwick اندازه‌گیری شد. در این آزمون نیروی

^۴- Saturated Calomel Electrode

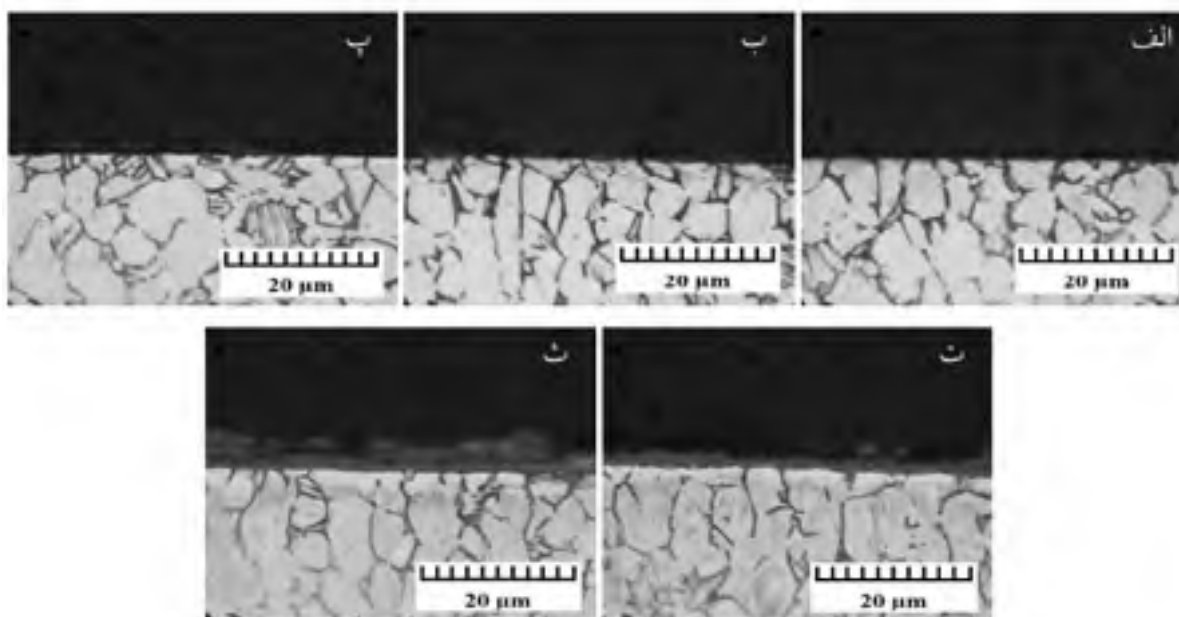
^۵- Oxide layer

^۶- Oxygen diffusion zone

^۱- Commercial Pure

^۲- Kroll

^۳- Glow Discharge-Optical Emission Spectroscopy



شکل ۱: تصاویر میکروسکوپی سطح مقطع لایه اکسید در نمونه‌های اکسید شده در دماهای (الف) 400°C ، (ب) 500°C ، (پ) 600°C ، (ت) 700°C و (ث) 800°C .

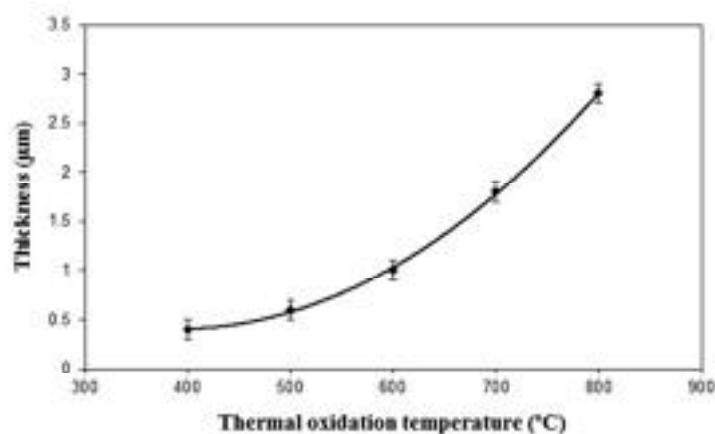
رابطه کلی بین ضخامت لایه اکسید و دمای اکسیداسیون به صورت سهمی بوده و از رابطه ۱ پیروی می‌کند:

$$X = 0.0000143T^2 - 0.011143T + 2.5771 \quad (1)$$

که در آن X ضخامت لایه اکسید برحسب میکرومتر و T دمای اکسیداسیون برحسب درجه سانتی‌گراد است. کمترین مقدار ضخامت لایه اکسید (حدود $0.5 \mu\text{m}$) مربوط به نمونه اکسید شده در دمای 400°C و بیش‌ترین میزان (حدود $3 \mu\text{m}$) مربوط به نمونه اکسید شده در دمای 800°C است.

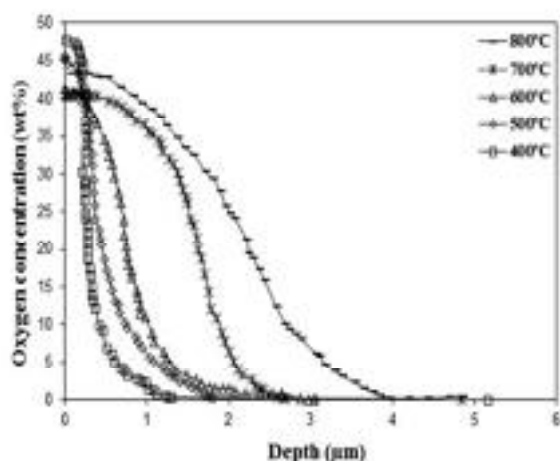
همچنین لایه اکسید در نمونه‌های اکسید شده در دماهای 400°C ، 500°C و 600°C نسبت به نمونه‌های اکسید شده در دماهای 700°C و 800°C یکنواخت‌تر و منظم‌تر رشد نموده است.

شکل ۲ منحنی تغییرات ضخامت لایه اکسید نسبت به دمای اکسیداسیون را که با استفاده از بررسی‌های میکروسکوپی و تصاویر مندرج در شکل ۱ اندازه‌گیری شده، نشان می‌دهد. بررسی شکل ۲ بیان‌گر آن است که با افزایش دمای اکسیداسیون، ضخامت لایه اکسید افزایش می‌یابد که این افزایش به صورت غیرخطی است.



شکل ۲: منحنی تغییرات ضخامت لایه اکسید نسبت به دمای اکسیداسیون.

نفوذ غالب به دمای اکسیداسیون بستگی دارد. در دماهای کمتر از حدود 900°C ، یون‌های تیتانیوم تحرک نسبتاً کمتری را نشان می‌دهند و نفوذ اکسیژن به درون زیرلایه غالب است. در نتیجه لایه اکسید رشد یافته از طریق نفوذ اکسیژن از لایه اکسید رشد یافته از طریق نفوذ تیتانیوم ضخیم‌تر خواهد بود [۲].



شکل ۳: تغییرات غلظت اکسیژن نمونه‌های اکسیدشده در دماهای مختلف.

با استفاده از نتایج بالا می‌توان بیان نمود که با افزایش دمای اکسیداسیون، سرعت اکسیداسیون افزایش یافته و در نتیجه لایه اکسید ضخیم‌تر و ناحیه نفوذ اکسیژن عمیق‌تر می‌شود [۱۳]. از طرف دیگر، افزایش سرعت اکسیداسیون و در نتیجه افزایش ضخامت لایه اکسید و عمق ناحیه نفوذ اکسیژن می‌تواند منجر به پوسته‌پوسته شدن^۳ و ورقه‌ورقه شدن^۴ موضعی لایه اکسید شود. این پدیده می‌تواند به دلایل زیر باشد:

- ✓ فاز اکسید تیتانیوم روتیل یک نیمه هادی نوع n با کمبود اکسیژن (TiO_{2-x}) است که در دماهای بالا تعداد زیادی جای خالی^۵ هم روی سطح و هم در شبکه آن ایجاد می‌شود [۲].

این ساختار می‌تواند باعث رشد اکسید توسط مهاجرت آنیون‌ها بیش از کاتیون‌ها شود و این امر منجر به تشکیل اکسید در فصل مشترک اکسید/فلز می‌شود [۱۴].

۲-۳- بررسی تغییرات غلظت اکسیژن

شکل ۳ تغییرات غلظت اکسیژن نمونه‌های اکسیدشده در دماهای مختلف برحسب فاصله از سطح را که با استفاده از روش طیف‌سنجی نشر نوری با تخلیه پلاسمایی (GDOES) تهیه شده، نشان می‌دهد. بررسی منحنی‌های غلظت در شکل ۳ نفوذ اکسیژن در زیرلایه تیتانیوم و وجود ناحیه نفوذ اکسیژن در پایین لایه اکسید را تأیید می‌کند. همان‌طور که مشاهده می‌شود، در همه منحنی‌ها قبل از این که غلظت اکسیژن ناگهان کاهش یابد، یک ناحیه نسبتاً مسطح وجود دارد. این ناحیه شامل مقدار زیادی اکسیژن بوده و مربوط به لایه اکسید سطحی است [۲ و ۱۰]. این ناحیه نسبتاً مسطح در نمونه‌های اکسیدشده در دماهای 700°C و 800°C کاملاً مشهود بوده و نشان‌دهنده ضخیم‌بودن لایه اکسید تشکیل‌شده در دماهای بالا است. این نتایج با نتایج حاصل از بررسی‌های میکروسکوپی سازگار است.

با حرکت روی منحنی‌های غلظت از سمت سطح به سمت زیرلایه و افزایش عمق، غلظت اکسیژن به تدریج کاهش می‌یابد (شکل ۳). ناحیه‌ای که با افت شدید اکسیژن به وجود می‌آید مربوط به ناحیه نفوذ اکسیژن در زیرلایه تیتانیوم است [۲ و ۱۰]. این ناحیه در نمونه‌های اکسیدشده در دماهای 700°C و 800°C کاملاً مشهود بوده و نشان‌دهنده عمیق‌بودن ناحیه نفوذ اکسیژن در دماهای بالاست. با توجه به رابطه آرنیوسی ضرب نفوذ (رابطه ۲):

$$D = D_0 \exp(-Q/RT) \quad (2)$$

چون نفوذپذیری تابعی از دمای اکسیداسیون است و با آن رابطه مستقیم‌نمایی دارد پس با افزایش دمای اکسیداسیون، عمق نفوذ اکسیژن افزایش می‌یابد [۱۲]. اکسیداسیون داخلی^۱ در نتیجه نفوذ به داخل اکسیژن از میان لایه اکسید از سطح به سمت فصل مشترک اکسید/فلز رخ می‌دهد؛ درحالی که اکسیداسیون خارجی^۲ از طریق نفوذ به خارج تیتانیوم در جهت مخالف ایجاد می‌گردد. انرژی فعال‌سازی نفوذ در فاز اکسید روتیل برای اکسیژن و تیتانیوم متفاوت است. بنابراین مکانیزم

^۳ - Flaking

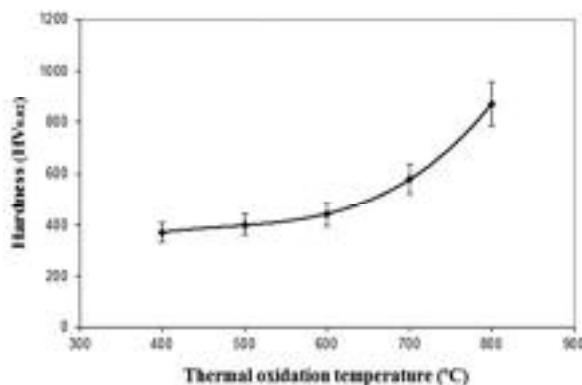
^۴ - Spallation

^۵ - Vacancy

^۱ - Inward oxidation

^۲ - Outward oxidation

نمونه اکسیدشده در دمای 400°C و بیشترین میزان (۸۷۰ HV) مربوط به نمونه اکسیدشده در دمای 800°C است.



شکل ۴: منحنی تغییرات سختی سطح نسبت به دمای اکسیداسیون.

۳-۴- بررسی رفتار خوردگی

شکل ۵ منحنی‌های پلاریزاسیون پتانسیودینامیک نمونه‌های اکسیدشده در دماهای مختلف را در محلول $\text{NaCl } 9 \text{ g/l}$ نشان می‌دهد. جدول ۲ مقادیر پتانسیل خوردگی، دانسیته جریان خوردگی و سرعت خوردگی نمونه‌های اکسیدشده در دماهای مختلف را که از منحنی‌های پلاریزاسیون استخراج شده، نشان می‌دهد. بررسی شکل ۵ و جدول ۲ نشان می‌دهد که با افزایش دمای اکسیداسیون از 400°C تا 600°C ، پتانسیل خوردگی تاحدی افزایش و سپس کاهش می‌یابد. کمترین مقدار پتانسیل خوردگی (-0.450 V) مربوط به نمونه اکسیدشده در دمای 400°C و بیشترین میزان (-0.225 V) مربوط به نمونه اکسیدشده در دمای 600°C است. پتانسیل خوردگی نمونه اکسیدشده در دمای 500°C (-0.366 V) با پتانسیل نمونه اکسیدشده در دمای 700°C (-0.362 V) تقریباً برابر است.

از طرف دیگر، بررسی شکل ۵ و جدول ۲ نشان می‌دهد که با افزایش دمای اکسیداسیون از 400°C تا 600°C ، دانسیته جریان خوردگی تاحدی کاهش و سپس افزایش می‌یابد.

✓ نسبت حجمی بالای فاز اکسید (روتیل) به تیتانیم فلزی موجب ایجاد تنش‌های رشد می‌شود [۴ و ۵]. این تنش‌های رشد باعث تولید ترک‌های ریزی در فصل مشترک اکسید/فلز شده و منجر به وقوع پدیده ورقه‌ورقه شدن می‌شوند.

۳-۳- بررسی تغییرات سختی سطح

شکل ۴ منحنی تغییرات سختی سطح نسبت به دمای اکسیداسیون را نشان می‌دهد. بررسی شکل ۴ بیان‌گر آن است که با افزایش دمای اکسیداسیون، سختی سطح افزایش می‌یابد که می‌تواند به دلیل افزایش ضخامت لایه اکسید و عمق ناحیه نفوذ اکسیژن باشد [۱۳، ۱۵ و ۱۶].

با استفاده از اکسیداسیون حرارتی، بهبودی قابل ملاحظه‌ای در سختی سطح در مقایسه با سختی هسته حاصل می‌شود (بیش از ۳ برابر) [۶ و ۱۵]. لایه اکسید نسبتاً نازک تشکیل‌یافته در دماهای پایین، مقادیر سختی کمتری را در مقایسه با لایه اکسید نسبتاً ضخیم ایجادشده در دماهای بالا نشان می‌دهد. این پدیده در نتیجه عبور ایندنتر^۱ از لایه اکسید و نفوذ آن در نواحی نرم‌تر پایین لایه اکسید در لایه‌های نازک‌تر و حفظ ایندنتر در لایه اکسید در لایه‌های ضخیم‌تر تحت یک بار اعمالی معین است [۹].

با افزایش دمای اکسیداسیون، مقدار خطا در سختی افزایش می‌یابد که می‌تواند ناشی از ناهمگنی ریزساختاری ایجاد شده در طول رشد جزیره‌های^۲ اکسید و جهت آنها نسبت به سطح باشد. این پدیده ممکن است به دلیل زبری سطح لایه اکسید که در نتیجه سرعت اکسیداسیون متفاوت دانه‌های آلیاژ پلی کریستال به وجود می‌آید نیز باشد [۱۵ و ۱۶]؛ یعنی چون با افزایش دمای اکسیداسیون، ضخامت لایه اکسید و در نتیجه زبری سطح افزایش می‌یابد، پس احتمال این که نوک ایندنتر بین شیار دو دانه مجاور فرو رفته و باعث خطای بیشتری در سختی شود، وجود دارد. برعکس در زمانی که لایه اکسید نازک و زبری سطح کم است، از میزان خطا نیز کاسته می‌شود [۱۵]. کمترین مقدار سختی (۳۷۰ HV) مربوط به

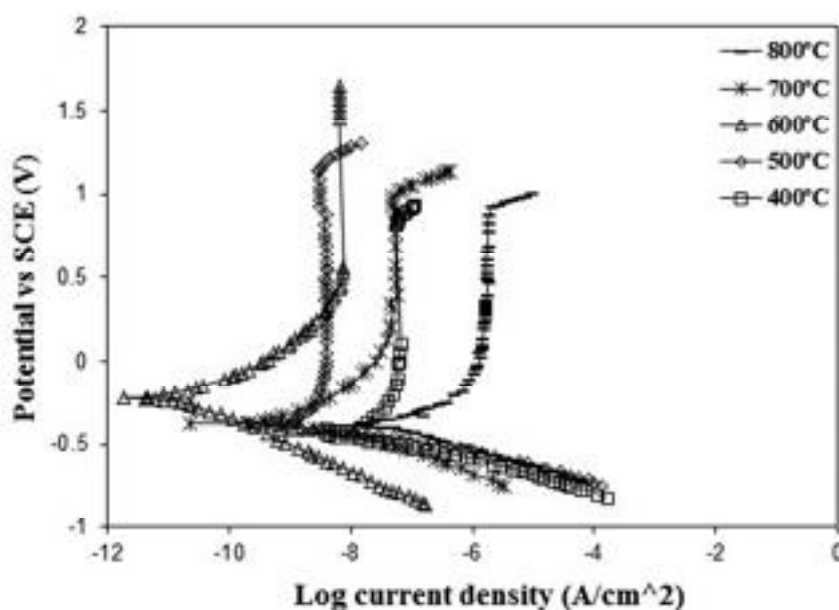
^۱ - Indenter

^۲ - Islands

پایداری لایه‌های اکسید، میزان پتانسیل خوردگی افزایش و مقادیر دانسیته جریان و سرعت خوردگی کاهش یافته و در نتیجه مقاومت به خوردگی افزایش می‌یابد. از دمای ۶۰۰ تا ۸۰۰ °C، با وجود آن که ضخامت لایه اکسید افزایش می‌یابد ولی در اثر تنش‌های رشد ایجادشده، پدیده ورقه‌ورقه شدن موضعی رخ می‌دهد که این امر باعث تماس مستقیم محلول خورنده با سطح فلز شده و منجر به کاهش میزان پتانسیل خوردگی و افزایش مقادیر دانسیته جریان و سرعت خوردگی و در نتیجه کاهش مقاومت به خوردگی می‌شود.

کمترین مقدار دانسیته جریان خوردگی ($1/2 \times 10^{-11} \text{ A/cm}^2$) مربوط به نمونه اکسیدشده در دمای ۶۰۰ °C و بیشترین میزان ($2/9 \times 10^{-8} \text{ A/cm}^2$) مربوط به نمونه اکسیدشده در دمای ۸۰۰ °C است. مقایسه سرعت خوردگی نمونه‌های مختلف نیز نشان می‌دهد که با افزایش دمای اکسیداسیون از ۴۰۰ تا ۶۰۰ °C، سرعت خوردگی هم‌راستا با دانسیته جریان خوردگی تاحدی کاهش و سپس افزایش می‌یابد.

علت تغییرات رفتار خوردگی در دماهای مختلف این است که از دمای ۴۰۰ تا ۶۰۰ °C، به دلیل افزایش ضخامت و



شکل ۵: منحنی‌های پلاریزاسیون پتانسیودینامیک نمونه‌های اکسیدشده در دماهای مختلف، در محلول ۹ g/l NaCl.

جدول ۲: مقادیر پتانسیل خوردگی، دانسیته جریان خوردگی و سرعت خوردگی نمونه‌های اکسیدشده در دماهای مختلف

نوع نمونه	پتانسیل خوردگی نسبت به الکترود کالومل (V)	دانسیته جریان خوردگی (A/cm ²)	سرعت خوردگی (mpy)
نمونه اکسیدشده در دمای ۴۰۰ °C	-۰/۴۵۰	$6/5 \times 10^{-9}$	$3/9 \times 10^{-3}$
نمونه اکسیدشده در دمای ۵۰۰ °C	-۰/۳۶۶	$7/8 \times 10^{-10}$	$4/7 \times 10^{-4}$
نمونه اکسیدشده در دمای ۶۰۰ °C	-۰/۲۲۵	$1/2 \times 10^{-11}$	$7/2 \times 10^{-6}$
نمونه اکسیدشده در دمای ۷۰۰ °C	-۰/۳۶۲	$3/7 \times 10^{-10}$	$2/2 \times 10^{-4}$
نمونه اکسیدشده در دمای ۸۰۰ °C	-۰/۳۸۲	$2/9 \times 10^{-8}$	$1/7 \times 10^{-2}$

خنک‌سازی در کوره، شرایط بهینه برای ایجاد لایه اکسید مقاوم به خوردگی در محلول سرم فیزیولوژیک است.

۴- نتیجه‌گیری

از مجموع مطالعات، آزمون‌ها و تحلیل‌های انجام شده در این پژوهش، نتایج زیر را می‌توان به صورت خلاصه ارائه نمود:

✓ با افزایش دمای اکسیداسیون از ۴۰۰ تا ۸۰۰ °C ضخامت لایه اکسید تا حدود ۳ μm، عمق نفوذ اکسیژن به میزان ۴/۵ μm و سختی سطح تا حدود ۸۷۰ HV افزایش می‌یابد.

✓ با افزایش دمای اکسیداسیون از ۴۰۰ تا ۶۰۰ °C، به دلیل افزایش ضخامت لایه اکسید، پتانسیل خوردگی افزایش، دانسیته جریان خوردگی کاهش و مقاومت به خوردگی افزایش می‌یابد.

✓ با افزایش دمای اکسیداسیون از ۶۰۰ تا ۸۰۰ °C، به دلیل وقوع پدیده ورقه‌ورقه شدن موضعی لایه اکسید و تماس مستقیم محلول خورنده با سطح فلز، مقاومت به خوردگی کاهش می‌یابد.

✓ اکسیداسیون حرارتی تیتانیوم خالص تجارتي در دمای ۶۰۰ °C به مدت یک ساعت، شرایط بهینه برای ایجاد لایه اکسید مقاوم به خوردگی یکنواخت، بدون ناحیه غیرفعال گذرا (جهت جلوگیری از حفره‌دار شدن) بوده و می‌تواند در کاربردهای بیومواد مورد استفاده قرار گیرد.

به‌طور معمول با افزایش دمای اکسیداسیون و در نتیجه افزایش ضخامت لایه‌های اکسید، ممانعت از عبور جریان بالاتر برای واکنش ذرات در محلول افزایش یافته و در نتیجه مقاومت به خوردگی بهبود می‌یابد [۱۶]. از سوی دیگر، ساختار لایه اکسید نیز تأثیر زیادی بر رفتار خوردگی زیرلایه دارد. یک لایه اکسید ترک‌دار نمی‌تواند تیتانیوم را از محیط مهاجم جدا کرده، زیرا ترک‌ها به عنوان کانال‌هایی برای محلول خورنده محسوب می‌شوند. نفوذ یون‌های مهاجم باعث تشکیل سل‌های گالوانیک در فصل مشترک اکسید/فلز شده و چون سرامیک‌ها معمولاً از لحاظ الکتروشیمیایی نجیب‌تر از فلزات هستند، اکسید تیتانیوم به عنوان کاتد و زیرلایه فلزی به عنوان آنود عمل می‌کند. بنابراین، منطقه در تماس با محلول به صورت آنودی دچار انحلال شده، سپس در طول فصل مشترک اکسید/فلز گسترش می‌یابد و منجر به پوسته‌پوسته شدن موضعی پوشش می‌شود [۱۰].

در منحنی پلاریزاسیون نمونه اکسید شده در دمای ۶۰۰ °C، ناحیه «غیرفعال گذرا» مشاهده نمی‌شود که نشان‌دهنده مقاومت به خوردگی حفره‌ای در محدوده پتانسیل بررسی شده است. با توجه به این که نمونه اکسید شده در دمای ۶۰۰ °C، کمترین سرعت خوردگی را دارد و از ضخامت لایه اکسید مناسبی نیز برخوردار است، پس اکسیداسیون حرارتی در دمای ۶۰۰ °C به مدت یک ساعت و در پی آن

مراجع

1. Dong H. and Bell T., Enhanced wear resistance of titanium surfaces by a new thermal oxidation treatment, *Wear*, 238, 2000, 131-137.
2. Qi P.Y., Li X.Y., Dong H. and Bell T., Characterisation of the palladium-modified thermal oxidation-treated titanium, *Materials Science and Engineering A*, 326, 2002, 330-342.
3. Seog Hwang K., Hwan Lee Y., An Kang B. and Bok Kim S., Effect of annealing titanium on in vitro bioactivity, *Materials in Medicine*, 14, 2003, 521-529.
4. Siva Rama Krishna D. and Sun Y., Thermally oxidised rutile-TiO₂ coating on stainless steel for tribological properties and corrosion resistance enhancement, *Applied Surface Science*, 252, 2005, 1107-1116.
5. Siva Rama Krishna D. and Sun Y., Effect of thermal oxidation conditions on tribological behaviour of titanium films on 316L stainless steel, *Surface and Coatings Technology*, 198, 2005, 447-453.
6. Siva Rama Krishna D., Brama Y.L. and Sun Y., Thick rutile layer on titanium for tribological applications, *Tribology International*, 40, 2007, 329-334.

7. Borgioli F., Galvanetto E., Fossati A. and Pradelli G., Glow-discharge and furnace treatments of Ti-6Al-4V, *Surface and Coatings Technology*, 184, 2004, 255-262.
8. Guleryuz H. and Cimenoglu H., Surface modification of a Ti-6Al-4V alloy by thermal oxidation, *Surface and Coatings Technology*, 192, 2005, 164-170.
9. Guclu F.M., Cimenoglu H. and Kayali E.S., The recrystallization and thermal oxidation behavior of CP-titanium, *Materials Science and Engineering C*, 26, 2006, 1367-1372.
10. Bloyce A., Qi P.Y., Dong H. and Bell T., Surface modification of titanium alloys for combined improvements in corrosion and wear resistance, *Surface and Coatings Technology*, 107, 1998, 125-132.
۱۱. امیرعبداللہیان ع.، پایان نامه کارشناسی، دانشگاه صنعتی مالک اشتر، اصفهان، ۱۳۸۶.
۱۲. امیرعبداللہیان ع.، قاسمی ع. و حسینی س.ر.، اکسیداسیون حرارتی تیتانیم خالص تجارتي به منظور مقاومت به خوردگی یکنواخت و زیست سازگاری، نهمین سمینار ملی مهندسی سطح و عملیات حرارتی، ۱۳۸۷.
13. Guleryuz H. and Cimenoglu H., Effect of thermal oxidation on corrosion and corrosion-wear behavior of a Ti-6Al-4V alloy, *Biomaterials*, 25, 2004, 3325-3333.
14. Briks N., Meier G.H. and Pettit F.S., Introduction of high temperature oxidation of metals, 2nd Edition, Cambridge university press, Cambridge, 2006.
15. Kumar S., Sankara Narayanan T.S.N., Ganesh Sundara Raman S. and Seshadri S.K., Thermal oxidation of CP-Ti: Evaluation of Characteristics and corrosion resistance as a function of treatment time, *Materials Science and Engineering C*, 29, 2009, 1942-1949.
16. Kumar S., Sankara Narayanan T.S.N., Ganesh Sundara Raman S. and Seshadri S.K., Thermal oxidation of CP Ti - An electrochemical and structural characterization, *Materials Characterization*, 61, 2010, 589-597.

بررسی رفتار الکتروشیمیایی فولاد زنگ نزن ۳۰۴ در ناحیه رویین گذرا

آرش فتاح الحسینی^{۱*}، مریم بولحسنی^۲، مرجان دارابی^۲

^۱ استادیار، گروه مهندسی مواد، دانشکده مهندسی، دانشگاه بوعلی سینا

^۲ کارشناس، گروه مهندسی مواد، دانشکده مهندسی، دانشگاه بوعلی سینا

* نویسنده مسئول: a.fattah@basu.ac.ir

تاریخ دریافت: ۱۳۹۰/۰۶/۲۶ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۱/۰۳/۳۰

چکیده

در این تحقیق، خواص لایه رویین گذرا تشکیل شده بر روی فولاد زنگ نزن ۳۰۴ در محلول ۰/۵ مولار اسید سولفوریک با استفاده از روش طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی بررسی شد. برای این منظور، لایه های رویین گذرا به صورت پتانسیودینامیک در پتانسیل های انتخابی در مدت زمان ۳۰ دقیقه تشکیل و سپس آزمون های طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی انجام شدند. برای آزمون های طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی، از پتانسیل تحریک ۱۰ میلی ولت و دامنه فرکانسی ۱۰۰ کیلو هرتز تا ۱۰ میلی هرتز استفاده شد. نتایج نشان داد که در بازه پتانسیلی ۰/۸۵ تا ۰/۹۰ V_{SCE} ، در فرکانس های بالا یک حلقه خازنی و در فرکانس های کم یک حلقه القایی مشاهده می شود. حلقه خازنی در فرکانس های بالا نشان دهنده انتقال عیوب توسط میدان با قدرت بالا در لایه رویین گذرا و حلقه القا به واسطه رفتار آرامش بار منفی سطحی تشکیل شده توسط تجمع جاهای خالی کاتیونی در فصل مشترک لایه رویین گذرا / محلول بود. این در حالی است که در محدوده پتانسیلی ۰/۹۵ تا ۱/۰۰ V_{SCE} ، علاوه بر دو حلقه فوق، یک رفتار شبه خازنی در فرکانس های کم نیز مشاهده شد که ناشی از آزاد شدن اکسیژن بود. در این ناحیه، افزایش پتانسیل تشکیل لایه منتج به کاهش هم زمان مقاومت بار منفی سطحی، مقاومت در برابر مهاجرت عیوب و القای مربوط به جذب اجزای الکتروشیمیایی شد.

کلمات کلیدی: لایه رویین گذرا، مدل عیوب نقطه ای، حلقه خازنی، حلقه القایی.

Investigation of the Electrochemical Behavior of 304 Stainless Steel in Transpassive Region

Arash Fattah-alhosseini^{*1}, Maryam Bolhassani², Marjan Darabi²

¹ Assistance Professor, Faculty of Engineering, Bu-Ali Sina University

² Bachelor of Science, Faculty of Engineering, Bu-Ali Sina University

* Corresponding Author: a.fattah@basu.ac.ir

Submission: September 16, 2011 Acceptance: June 19, 2012

Abstract

In this study, the properties of transpassive film formed on 304 stainless steel in 0.5 M sulfuric acid has been examined using electrochemical impedance spectroscopy (EIS). For this purpose, transpassive films were formed potentiostatically at selected potentials for 30 minutes and then EIS measurements were done. For EIS measurements, an excitation voltage of 10 mV and an applied frequency ranging from 100 kHz to 10 mHz have been used. Results showed that in the potential rang 0.85-0.90 V_{SCE} , a high frequency capacitive and a low frequency inductive observed. The high frequency capacitive loop reflects the high field assisted migration of defects in the transpassive film, and the inductive loop at intermediate frequencies is due to the relaxation of the negative surface charge formed by the accumulation of cation vacancies at the transpassive film/solution interface. In addition, in the potential rang 0.95-1.00 V_{SCE} , the faradic pseudo capacitance is detected. In this region, by increasing the potential, R_t , R_{SC} and L_{SC} are decreased.

Keywords: Transpassive film, Point Defect Model, Capacitance loop, Inductive loop.

۱- مقدمه

رویین گذرا پدیده‌ای است که در آن یک فلز رویین با افزایش پتانسیل آن به مقادیر بسیار مثبت، شروع به انحلال سریع می‌کند. اعتقاد بر این است که در این فرآیند، بعضی اجزای شیمیایی در لایه رویین به ظرفیت‌های شیمیایی بالاتر می‌روند و محصولات با قابلیت حل شوندگی بیش‌تری تولید می‌کنند [۱]. همان اندازه که رویین گذرا یک فرایند انحلال سریع است، به‌طور کلی به آن به‌عنوان یک نوع خسارت خوردگی برای یک فلز رویین شده نیز توجه می‌شود. چگونگی جلوگیری از خسارت‌های ناشی از ورود به منطقه رویین گذرا موضوع مهمی در علم خوردگی است که تحقیقات کمی بر روی آن انجام گرفته است. به‌طور کلی سه مشخصه اصلی منطقه رویین گذرا عبارتند از [۲]:

۱- رویین گذرا همیشه همراه با افزایش در چگالی جریان آندی است. در بیش‌تر موارد افزایش چگالی جریان آندی با افزایش پتانسیل الکترودی به‌عنوان یک شاخص برای شروع رویین گذرا شناخته می‌شود.

۲- شروع رویین گذرا با ترکیب شیمیایی فلز و محلول ارتباط ویژه‌ای دارد.

۳- غلظت کروم در یک لایه رویین گذرا نسبت به یک لایه رویین مشابه، پایین‌تر است. این مطلب به واسطه انحلال سریع کروم در بازه پتانسیلی رویین گذرا است.

در پتانسیل‌های بالا، شکسته شدن لایه رویین بر روی بیش‌تر فلزات و آلیاژها مشاهده می‌شود و نرخ انحلال زیرلایه به‌طور مشخصی افزایش می‌یابد. این فرایند به‌واسطه انحلال اکسیداسیونی لایه رویین است. برای مثال برای فولادهای زنگ‌نزن، شروع انحلال رویین گذرا به‌واسطه انحلال اکسیداسیونی اکسید کروم سه ظرفیتی است [۷-۳]. به‌طور کلی تشکیل لایه رویین گذرا در یک پتانسیل مثبت‌تر نسبت به پتانسیل تعادلی الکترو، یک فرایند غیرتعادلی سریع است. تحت این شرایط، ساختار شبکه‌ای لایه تشکیل شده به‌طور شدیدی اعوجاج یافته است [۸-۶]. اگرچه تاکنون فرضیه‌های گوناگونی در مورد این لایه‌ها ارائه شده، اما هیچ کدام، این نظریه را که ترکیب این لایه‌ها غیراستوکیومتری با غلظت

بالای عیوب نقطه‌ای است و ساختار اعوجاج یافته شدیدی دارد را شامل نمی‌شوند. در این تحقیق، رفتار الکتروشیمیایی لایه رویین گذرا تشکیل شده فولاد زنگ‌نزن ۳۰۴ در محلول ۰/۵ مولار اسید سولفوریک در بازه پتانسیلی ۰/۸۵ تا V_{SCE} ۱/۰۰ با کمک مدل عیوب نقطه‌ای مورد بررسی قرار گرفته است.

۲- مواد و روش تحقیق

در این تحقیق از الکترودهای کاری از جنس فولاد زنگ‌نزن ۳۰۴ به‌شکل استوانه با قطر ۱۰ و ارتفاع ۱۲ میلی‌متر، با ترکیب شیمیایی نشان داده شده در جدول ۱، استفاده شد. پس از عملیات سنباده زنی تر، عملیات چربی زدایی نمونه‌ها در محلول تری کلرو اتیلن به روش اولتراسونیک به‌مدت ۱۰ دقیقه انجام شد. پس از چربی زدایی، نمونه‌ها با آب دو بار تقطیر و پس از آن با اتانول شسته شده و پس از خشک کردن با دمش هوا، به‌سرعت تحت آزمون‌ها قرار گرفتند. تمامی آزمون‌ها با استفاده از سل استاندارد سه الکترودی EG&G، دو عدد الکتروگرافیت استوانه‌ای با سطح مقطع ۲۰ میلی‌متر مربع و ارتفاع ۱۵۰ میلی‌متر به‌عنوان الکتروکد و الکتروکد کالومل اشباع به‌عنوان الکتروکد مرجع انجام شد.

جدول ۱: ترکیب شیمیایی الکترودهای کاری از جنس فولاد زنگ‌نزن ۳۰۴

عناصر	C	Si	Mn	S	Ni	Cr	Fe
درصد وزنی	۰/۰۸	۰/۰۴۷	۱/۱	۰/۰۰۲	۸/۷	۱۸/۱	باقی مانده

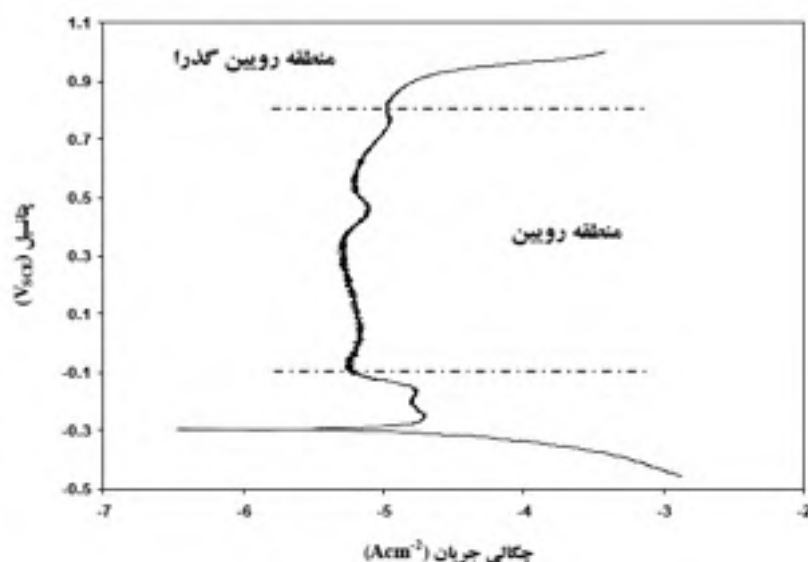
به‌منظور ارزیابی رفتار الکتروشیمیایی فولاد زنگ‌نزن ۳۰۴ در ناحیه رویین گذرا، طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی در بازه پتانسیلی ۰/۸۵ تا V_{SCE} ۱/۰۰ و در محدوده فرکانسی ۱۰۰ کیلو هرتز تا ۱۰ میلی هرتز با دامنه طول موج ۱۰ میلی‌ولت انجام شد. در بازه پتانسیلی ۰/۸۵ تا V_{SCE} ۱/۰۰، فاصله‌ها ۰/۰۵ ولت انتخاب و هر نمونه در پتانسیل تشکیل مربوطه به‌مدت ۳۰ دقیقه نگهداری شد. برای انجام آزمون‌های طیف‌سنجی

میلی ولت بر ثانیه) در شکل ۱ نشان داده شده است. همان طور که در این شکل مشاهده می شود، رفتار رویین در محدوده پتانسیل -0.1 تا $0.8 V_{SCE}$ مشاهده می شود. در شکل ۲ شمایی از واکنش های رخ داده برای فولاد زنگ نزن ۳۰۴ در محلول اسید سولفوریک ۰/۵ مولار در منطقه رویین گذرا بر اساس مدل عیوب نقطه ای نشان داده شده است.

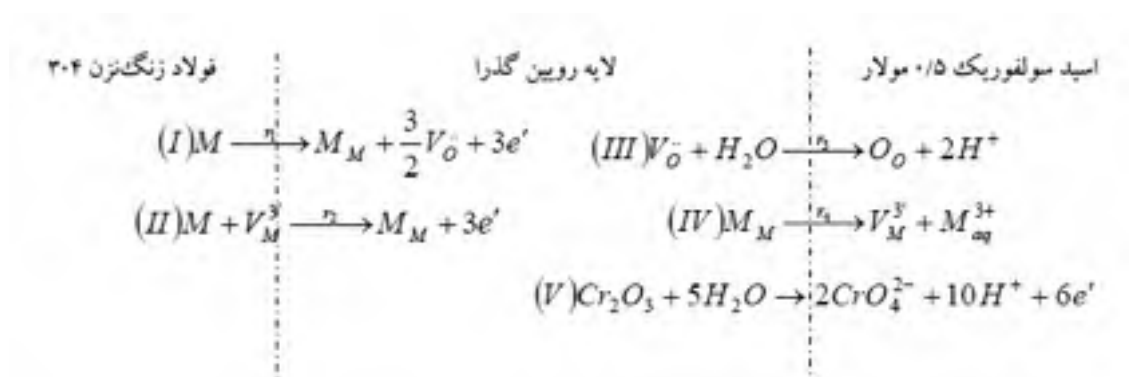
امپدانس الکتروشیمیایی از دستگاه پتانسیواستات/ گالوانواستات مدل EG&G 273A ساخت شرکت تحقیقات کاربردی پرینستون و نرم افزار PowerSuite استفاده شد. همچنین مدل سازی رفتار لایه رویین گذرا با استفاده از نرم افزار ZView2 انجام شد.

۳- نتایج و بحث

منحنی پلاریزاسیون پتانسیودینامیک فولاد زنگ نزن ۳۰۴ در محلول اسید سولفوریک ۰/۵ مولار (با نرخ روبش ۱



شکل ۱: نمودار پلاریزاسیون پتانسیودینامیک فولاد زنگ نزن ۳۰۴ در محلول اسید سولفوریک ۰/۵ مولار با نرخ روبش ۱ میلی ولت در ثانیه.



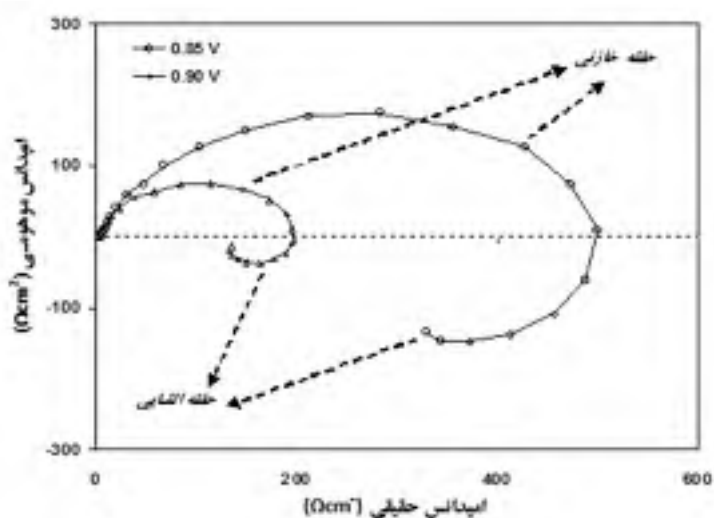
شکل ۲: شمای ساده ای از واکنش های رخ داده شده مطابق با مدل عیوب نقطه ای. M اتم فلزی، M_M کاتیون در محل کاتیون، M_{aq}^{3+} کاتیون در محلول، O_O آنیون اکسیژن در محل آنیون، e' الکترون است [۹-۱۲].

حلقه‌های مذکور در نمودارهای نایکویست برای فولادهای زنگ نزن پرآلیاژ در محلول ۰/۵ مولار اسید سولفوریک در منطقه رویین گذرا نیز مشاهده شده است [۱۳]. در شکل ۴ در دو پتانسیل ۰/۹۵ و V_{SCE} ۱/۰۰ یک حلقه خازنی در فرکانس‌های بالا دیده می‌شود که نشان‌دهنده انتقال عیوب نقطه‌ای در لایه است. پس از آن در فرکانس‌های میانی یک حلقه القایی ناشی از پدیده القا بر روی سطح وجود دارد که به واسطه رفتار آرامش بار منفی سطحی تشکیل شده توسط تجمع جاهای خالی کاتیونی در فصل مشترک لایه/محلول است. و در نهایت یک رفتار شبه خازنی در فرکانس‌های کم مشاهده می‌شود [۱].

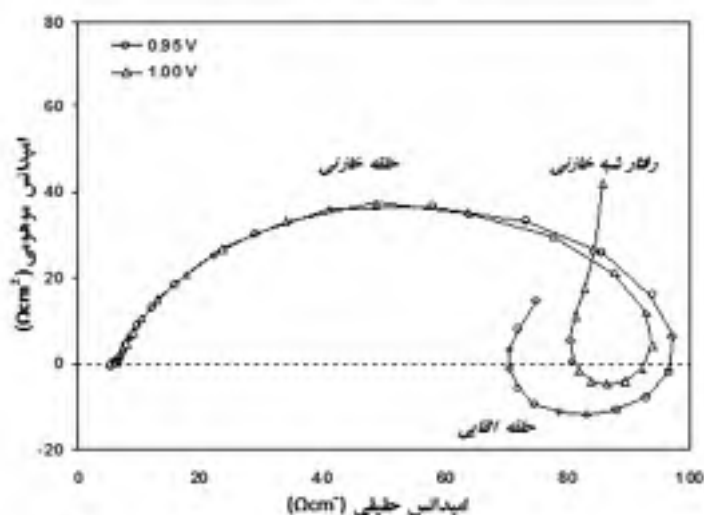
مطابق با مدل عیوب نقطه‌ای در فصل مشترک آلیاژ/لایه، واکنش I (خارج شدن جاهای خالی اکسیژنی) و II (از بین رفتن جاهای خالی کاتیونی) رخ می‌دهد. در حالی که در فصل مشترک لایه/محلول، سه دسته واکنش III (واکنش جاهای خالی اکسیژنی با مولکول‌های آب)، IV (تولید جاهای خالی کاتیونی) و V (انحلال شیمیایی لایه رویین گذرا) اتفاق می‌افتد. در این بین، واکنش III و V به ترتیب منتج به رشد و انحلال لایه رویین گذرا می‌شوند [۹-۱۲].

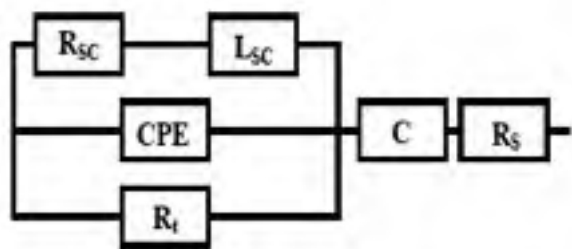
همان‌طور که در نمودارهای نایکویست شکل ۳ مشاهده می‌شود، یک حلقه خازنی در فرکانس‌های بالا مربوط به پدیده خوردگی و یک حلقه القایی در فرکانس‌های کم مربوط به پدیده القا وجود دارد.

شکل ۳: نمودارهای نایکویست در پتانسیل‌های ۰/۸۵ و V_{SCE} ۰/۹۰.



شکل ۴: نمودارهای نایکویست در پتانسیل‌های ۰/۹۵ و V_{SCE} ۱/۰۰.



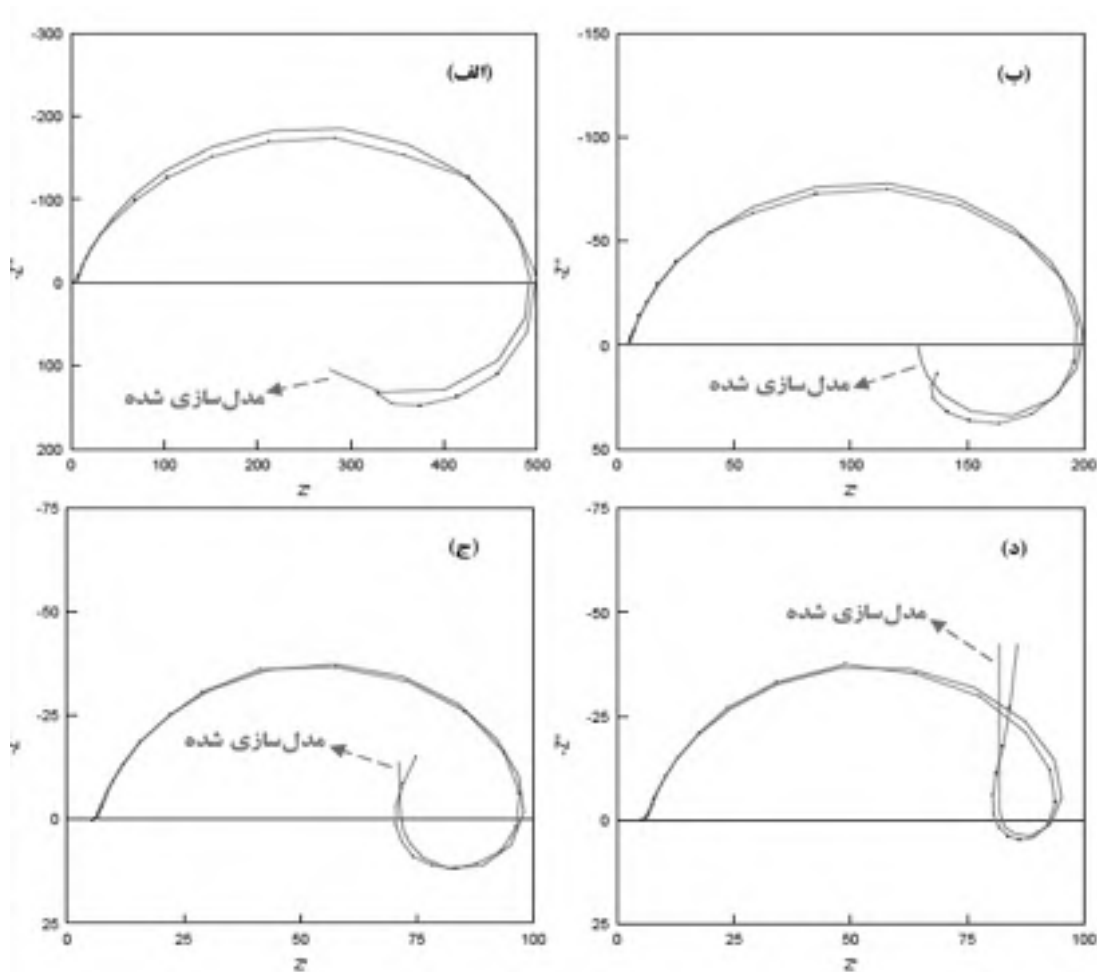


شکل ۵: مدار معادل الکتریکی مناسب برای مدل سازی لایه رویین گذرا فولاد زنگ نزن ۳۰۴ [۱].

در شکل ۶ نمودارهای نایکویست به همراه نمودارهای به دست آمده از مدل سازی با مدار معادل ارائه شده در شکل ۵ با نرم افزار Zview 2 برای پتانسیل های ۰/۸۵، ۰/۹۰، ۰/۹۵ و VSCE ۱/۰۰ نشان داده شده است.

وجود این سه ناحیه در نمودارهای نایکویست آلیاژ آهن-کروم در محلول ۱ مولار اسید سولفوریک در منطقه رویین گذرا نیز گزارش شده است [۱۴].

برای مدل سازی این رفتار الکتروشیمیایی، از مدار معادل شکل ۵ استفاده شد. در این مدار معادل CPE المان فاز ثابت (بیان گر چیدمان بار در فصل مشترک لایه/محلول)، R_t مقاومت در برابر مهاجرت عیوب، L_{sc} القای مربوط به جذب اجزای فعال الکتروشیمیایی، R_{sc} مقاومت مربوط به بار منفی سطحی در فصل مشترک لایه/محلول، C شبه خازن فارادی و R_s مقاومت جبران ناپذیر محلول است [۱۵ و ۱۶]. مقادیر این پارامترها، خواص فصل مشترک ها و نرخ مراحل واکنش ها را مشخص می کنند و فقط زمانی که به مدل سینتیکی خاص مربوط شوند، معنای فیزیکی روشنی می دهند [۱].



شکل ۶: منحنی های نایکویست و مدل سازی شده با استفاده از مدار معادل شکل ۵ در پتانسیل های ۰/۸۵ (الف)، ۰/۹۰ (ب)، ۰/۹۵ (ج) و VSCE ۱/۰۰ (د).

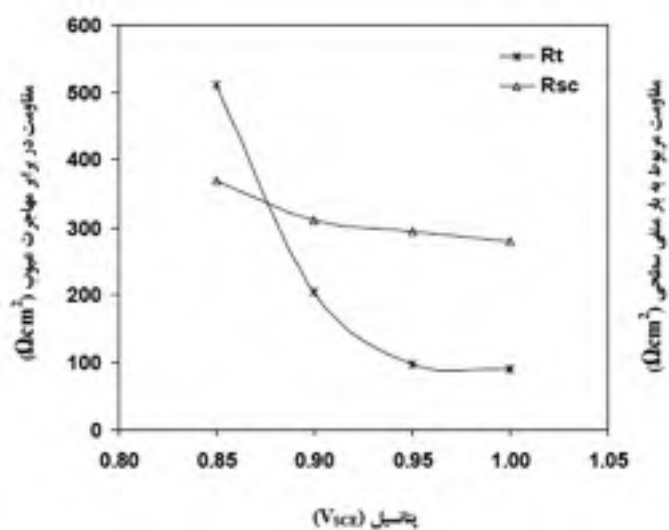
شکل های ۷ و ۸ به ترتیب تاثیر پتانسیل تشکیل لایه بر مقاومت در برابر مهاجرت عیوب و مقاومت مربوط به بار منفی سطحی در فصل مشترک لایه / محلول و همچنین تاثیر پتانسیل تشکیل لایه بر القای مربوط به جذب اجزای الکتروشیمیایی را نشان می دهد.

همان طور که از نمودارهای نایکویست مشخص است انطباق مناسبی بین داده های حاصل از آزمایش و منحنی های مدل سازی شده مشاهده می شود. در این نمودارها، Z' و Z'' به ترتیب نشان دهنده امپدانس موهومی و حقیقی با واحد $\Omega \cdot \text{cm}^2$ است. جدول ۲ مقادیر پارامترهای مدار معادل به دست آمده از شکل ۵ را نشان می دهد.

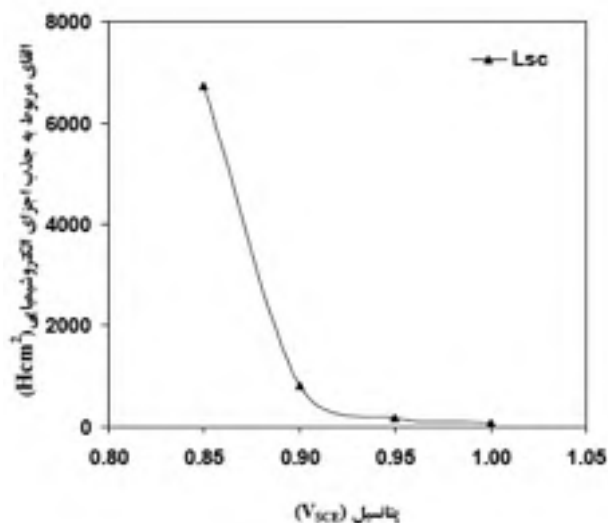
جدول ۲: پارامترهای امپدانس به دست آمده از مدار معادل شکل ۴

E (V _{SCE})	R _{SC} (Ωcm^2)	L _{SC} (H cm^2)	Y ₀ (μFcm^{-2})	n	R _t (Ωcm^2)	C (μFcm^{-2})	R _s (Ωcm^2)
۰/۸۵	۳۶۹	۶۷۳۶	۴۹۸/۲۵	۰/۸۵	۵۱۲	۱۲۱/۰۳	۵/۵۴
۰/۹۰	۳۰۹	۸۰۶	۳۱۸/۴۲	۰/۸۳	۲۰۴	۱۰۳/۸۹	۴/۹۷
۰/۹۵	۲۹۴	۱۷۷	۱۹۱/۹۵	۰/۸۳	۹۸	۶۶/۵۳	۵/۶۱
۱/۰۰	۲۷۹	۷۲	۱۷۸/۱۴	۰/۸۲	۸۸	۵۴/۸۳	۵/۹۹

شکل ۷: تاثیر پتانسیل تشکیل لایه رویین گذرا بر دو المان R_t و R_{SC}.



شکل ۸: تاثیر پتانسیل تشکیل لایه رویین گذرا بر المان L_{SC}.



خالی کاتیونی در فصل مشترک لایه رویین گذرا / محلول است.

✓ اما برای بازه پتانسیلی ۰/۹۵ تا V_{SCE} ۱/۰۰، علاوه بر دو حلقه فوق یک رفتار شبه خازنی در فرکانس‌های کم نیز مشاهده می‌شود که ناشی از آزاد شدن اکسیژن بر روی سطح است.

✓ در ناحیه رویین گذرا، افزایش پتانسیل تشکیل لایه منتج به کاهش هم‌زمان مقاومت بار منفی سطحی، مقاومت در برابر مهاجرت عیوب و القای مربوط به جذب اجزای الکتروشیمیایی می‌شود که مطابق با پیش‌بینی‌های مدل عیوب نقطه‌ای است.

مطابق با این شکل‌ها روند تغییرات هر سه المان با پتانسیل تشکیل لایه به‌صورت کاهشی است. مطابق با مدل عیوب نقطه‌ای علت ایجاد بار منفی سطحی در فصل مشترک لایه / محلول، کمتر بودن نرخ انتقال جاهای خالی کاتیونی از نرخ مصرف آن‌ها در فصل مشترک فولاد / لایه است [۱۶].

۴- نتیجه‌گیری

✓ بر اساس منحنی‌های نایکویست در بازه پتانسیلی ۰/۸۵ تا V_{SCE} ۰/۹۰، حلقه خازنی در فرکانس‌های بالا نشان دهنده انتقال عیوب نقطه‌ای توسط میدان الکتریکی با قدرت بالا در لایه رویین گذرا است. در حالی که حلقه القا به واسطه رفتار آرامش بار منفی سطحی تشکیل شده توسط تجمع جاهای

مراجع

1. Fattah-alhosseini A., Saatchi A., Golozar M.A., Raeissi K., "The transpassive dissolution mechanism of 316L stainless steel", *Electrochimica Acta*, Vol. 54, 2009, pp. 3645-3650.
2. Betova I., Bojinov M., Laitinen, Makela K., Pohjanne P., Saario T., "The transpassive dissolution mechanism of highly alloyed stainless steels I. experimental results and modeling procedure", *Corrosion Science*, Vol. 44, 2002, pp. 2675-2697.
3. Macdonald D.D., "On the tenuous nature of passivity and its role in the isolation of HLNW", *Journal of Nuclear Materials*, Vol. 379, 2008, pp. 24-32.
4. Macdonald D.D., "On the Existence of our metals-based civilization I. phase-space analysis", *Journal of the Electrochemical Society*, Vol. 153, 2006, pp. B213-B224.
5. Macdonald D.D., "The history of the Point Defect Model for the passive state: A brief review of film growth aspects", *Electrochimica Acta*, Vol. 56, 2011, pp. 1761-1772.
6. Fattah-alhosseini A., Golozar M.A., Saatchi A., Raeissi K., "Effect of solution concentration on semiconducting properties of passive films formed on austenitic stainless steels", *Corrosion Science*, Vol. 52, 2010, pp. 205-209.
7. Fattah-alhosseini A., Saatchi A., Golozar M.A., Raeissi K., "The passivity of AISI 316L stainless steel in 0.05 M H_2SO_4 ", *Journal of Applied Electrochemistry*, Vol. 40, 2010, pp. 457-461.
8. Song G., "Transpassivation of Fe-Cr-Ni stainless steels", *Corrosion Science*, Vol. 47, 2005, pp. 1953-1987.
9. Macdonald D.D., "Passivity- the key to our metals-based civilization", *Pure Applied Chemistry*, Vol. 71, 1999, pp. 951-978.
10. Macdonald, D.D., Sun, A., "An electrochemical impedance spectroscopic study of the passive state on Alloy-22", *Electrochimica Acta*, Vol. 51, 2006, pp. 1767-1779.
11. Macdonald, D.D., Sun, A., Priyantha, N., Jayaweera, P., "An electrochemical impedance study of Alloy-22 in NaCl brine at elevated temperature: II. Reaction mechanism analysis", *Journal of Electroanalytical chemistry*, Vol. 572, 2004, pp. 421-431.

12. Lu, Z., Macdonald, D.D., "Transient growth and thinning of the barrier oxide layer on iron measured by real-time spectroscopic ellipsometry", *Electrochimica Acta*, Vol. 53, 2008, pp. 7696-7702.
13. Betova I., Bojinov M., Laitinen, Makela K., Pohjanne P., Saario T., "The transpassive dissolution mechanism of highly alloyed stainless steels II. effect of pH and solution anion on the kinetics", *Corrosion Science*, Vol. 44, 2002, pp. 2699-2723.
14. Bojinov M., "Modeling the formation and growth of anodic passive films on metals in concentrated acid solutions", *Journal of Solid State Electrochemistry*, Vol. 1, 1997, pp. 161-171.
15. Bojinov M., "The ability of a surface charge approach to describe barrier film growth on tungsten in acidic solutions", *Electrochimica Acta*, Vol. 42, 1997, pp. 3489-3498.
16. Bojinov M., Betova I., Fabricius G., Laitinen T., Raicheff R., Saario T., "The stability of the passive state of iron-chromium alloys in sulphuric acid solution", *Corrosion Science*, Vol. 41, 1999, pp. 1557-1584.

بررسی رفتار خوردگی فولاد HSLA-100 در محیط کریولیت مذاب پس از انجام عملیات اکسیداسیون سطحی

ایمان ساوه دورودی^{۱*}، کوروش جعفرزاده^۲، حسن بدری^۳

^۱ دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی مالک اشتر، مجتمع دانشگاهی مواد و فناوری‌های ساخت

^۲ استادیار، دانشگاه صنعتی مالک اشتر، مجتمع دانشگاهی مواد و فناوری‌های ساخت

^۳ محقق، دانشگاه صنعتی مالک اشتر، مجتمع دانشگاهی مواد و فناوری‌های ساخت

* نویسنده مسئول: isd.metallurgy@gmail.com

تاریخ دریافت: ۱۳۹۱/۰۲/۲۳ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۱/۰۸/۰۵

چکیده

توسعه آندهای خنثی در فرایند هال - هرولت برای تولید آلومینیوم در سال‌های اخیر یکی از چالش‌های مهم و اساسی در این زمینه بوده است. در بررسی حاضر، استفاده از فولادهای HSLA-100 به عنوان یک آند خنثی فلزی برای استفاده در صنعت تولید آلومینیوم مورد بررسی قرار گرفته است. از این رو، به منظور ایجاد یک لایه اکسیدی سطحی مقاوم به خوردگی، این آلیاژ تحت عملیات حرارتی سطحی قرار گرفت. پس از انجام عملیات حرارتی سطحی در دمای ۱۰۰۰°C برای مدت زمان‌های ۱، ۵ و ۱۰ ساعت بر روی آلیاژ مذکور، رفتار نمونه‌های اکسید شده در محیط کریولیت مذاب در دمای ۹۳۰°C برای مدت زمان ۲۰ ساعت مورد بررسی قرار گرفت. بررسی‌های EDS و XRD نمونه‌ها نشان داد که پس از انجام اکسیداسیون سطحی بر روی آلیاژ فوق، عمدتاً فازهای حاوی آهن مثل Fe_2O_3 به همراه ترکیبات حاوی نیکل، کروم، مس و آلومینیوم در لایه اکسیدی نمونه‌ها تشکیل شدند، به طوری که نمونه اکسید شده به مدت زمان یک ساعت که ضخامت لایه اکسیدی آن حدود $237\mu m$ بود، دارای بیشترین مقاومت به خوردگی در محیط خورنده کریولیت - آلومینا می‌باشد. در نهایت مکانیزم خوردگی ایجاد شده نیز در نمونه‌های خورده شده در محیط مذکور مورد بررسی قرار گرفت.

کلمات کلیدی: فرایند هال - هرولت، آندهای خنثی، اکسیداسیون سطحی، خوردگی در محیط کریولیت مذاب.

Corrosion Behavior of HSLA-100 Steel in Molten Cryolite After Surface Oxidation

Iman Savehdoroudi^{*1}, Kourosh Jafarzadeh², Hasan Badri³

¹ M.Sc. Student, Malek-e-Ashtar University, Academic building of Materials and Construction Technologies

² Assistant Professor, Malek-e-Ashtar University, Academic building of Materials and Construction Technologies

³ Researcher, Malek-e-Ashtar University, Academic building of Materials and Construction Technologies

* Corresponding Author: isd.metallurgy@gmail.com

Submission: May 12, 2012 Acceptance: October 26, 2012

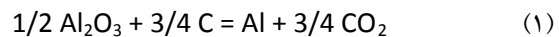
Abstract

Development of inert anodes in the Hall – Heroult for aluminum production has been one of the major challenges in recent years. In the present study, the use of HSLA-100 steel has been studied for use as an inert metal anode in aluminum production industry. Hence, in order to create a corrosion resistant surface oxide layer, the alloy got surface heat treatment. After surface heat treatment at 1000°C for periods of 1, 5 and 10 hours on the alloy, the behavior of oxidized samples studied in molten cryolite at 930 °C for 20 hours. EDS and XRD studies showed that after surface oxidation on the alloy mainly were formed iron phases as Fe₂O₃ with compounds containing of nickel, chromium, copper and aluminum in the oxide layer. So the oxidized sample for 1 hour that the thickness of oxide layer was about 237µm, has the highest corrosion resistance in corrosive cryolite – alumina environment. Finally, the mechanism of corrosion occurred in the corroded samples were studied in the mentioned environment.

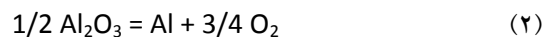
Keywords: Hall – Heroult Process, Inert Anodes, Surface Oxidation, Corrosion in Molten Cryolite environment.

۱- مقدمه

ایده استفاده از آندهای خنثی (که به آندهای مصرف نشدنی یا آندهای تولید کننده اکسیژن نیز معروفند) در تولید آلومینیوم توسط یکی از مخترعان فرایند هال - هرولت^۱، یعنی چارلز مارتین هال^۲، ارائه شده است [۱]. آندهای خنثی کاندیدای اصلی جایگزین شدن به جای آندهای کربنی مصرف شدنی هستند که امروزه در صنعت تولید آلومینیوم استفاده می شوند. واکنش سل^۳ حاوی آندهای کربنی به صورت زیر است [۲]:



که در این حالت، از یک مذاب با پایه کریولیت ($\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{-AlF}_3\text{-CaF}_2$) در دمایی حدود 960°C به عنوان حلالی برای آلومینا استفاده می شود، اما واکنش سل حاوی آندهای خنثی عبارتست از [۲]:



با توجه به واکنش های بالا، با جایگزینی آندهای کربنی توسط آندهای خنثی می توان به طور قابل ملاحظه ای از انتشار گازهای گلخانه ای جلوگیری به عمل آورد. توسعه آندهای خنثی برای استفاده در صنعت آلومینیوم، موضوع بررسی ها و مطالعات بسیاری از محققان در این زمینه در سال های اخیر بوده است. در صورت عملی شدن استفاده از آندهای خنثی به جای آندهای کربنی در صنعت آلومینیوم، این راه حل می تواند از نظر انرژی مصرفی، دیدگاه اقتصادی، بهره وری تولید آلومینیوم و مسائل زیست محیطی برای کاربرد در این صنعت بسیار مفید باشد [۶-۲].

تاکنون مواد فلزی بسیاری به عنوان کاندیداهای مورد نظر برای ساخت آندهای خنثی فلزی مورد مطالعه و بررسی قرار گرفته اند. بررسی های مختلف نشان داده است که می توان از برخی فولادها، از جمله فولادهای کم آلیاژ استحکام بالا (HSLA) مثل فولادهای کورتن^۴، به عنوان آندهای خنثی در صنعت آلومینیوم استفاده نمود. بر روی سطح این فولادها در

دماهای بالا و تحت شرایط اکسیدی، یک لایه سطحی اکسیدی با پایه آهن تشکیل شده که هدایت الکتریکی بالا، چسبندگی عالی و تمایل کمی به پوسته شدن داشته و نفوذ آهن اتمی و اکسیژن مولکولی را محدود خواهد کرد. برای این نوع فولادها، نرخ تجزیه لایه اکسیدی سطحی درون الکترولیت با نرخ اکسیداسیون فلز معادل بوده، به طوریکه ضخامت این لایه اکسیدی ثابت می ماند [۷ و ۸]. پایداری شیمیایی فلزات در اثر تشکیل یک لایه اکسیدی سطحی با ضخامتی مناسب تأمین شده که این لایه اکسیدی سبب محافظت از زیرلایه فلزی در برابر حملات شیمیایی ناشی از کریولیت مذاب و یا مانع از اکسیداسیون آن خواهد شد [۹]. از این رو، قبل از بررسی رفتار خوردگی این فولادها در کریولیت مذاب، می توان توسط عملیات حرارتی سطحی یک لایه اکسیدی بر روی سطح آنها ایجاد نمود که این لایه سطحی می تواند توسط واکنش فلز با اکسیژن در دماهای بالا ایجاد شود [۱۰]. این عملیات اکسیداسیون سطحی معمولاً باید حدود 500°C تا 1000°C بالاتر از درجه حرارت کاری نمونه ها در حمام مذاب انجام شود [۷]. فولادهای کورتن از نوع فولادهای ویدرینگ^۵ هستند که دارای مقادیر کمی از عناصری مثل نیکل، مس، کروم، سیلیسیم، منگنز، وانادیم و فسفر بوده و دارای سه گرید مختلف هستند که تمامی ترکیبات و انواع آنها در مراجع ذکر شده اند [۱۱].

در یکی از تحقیقات انجام شده، امکان استفاده از فولادهای پرآلیاژ و کم آلیاژ به عنوان آندهای خنثی فلزی در دمای 980°C و در محیط کریولیت مذاب مورد بررسی قرار گرفت. در این تحقیق، بهترین نتایج برای نمونه های کم آلیاژ به دست آمد و پس از ارزیابی این نمونه ها مشخص شد که در طول انجام آزمایش های خوردگی، یک لایه سطحی چسبنده و متراکم بر روی این نمونه تشکیل شده بود که دلیل نرخ پائین خوردگی در این نمونه نیز همین موضوع بود. آلیاژ فوق در حقیقت نوعی از فولادهای HSLA بوده که حاوی عناصری مثل نیکل (حدود $3/33 \text{ wt\%}$)، مس (حدود $0/35 \text{ wt\%}$)، کروم (حدود $1/25 \text{ wt\%}$)، سیلیسیم

^۱. Hall-Heroult Process

^۲. Charles Martin Hall

^۳. Cell Reaction

^۴. Cor-Ten

^۵. Weathering Steels

گرفته و همچنین برای تشخیص ترکیبات موجود در لایه اکسیدی نمونه‌های اکسید شده، از سطح این نمونه‌ها نیز آنالیز طیف‌سنجی پراش اشعه ایکس (XRD)، مدل PHILIPS, PW3710, 1980 گرفته شد. سپس هر کدام از نمونه‌های اکسید شده برای انجام آزمایش‌های خوردگی، درون بوت‌های نیکلی پر شده از مخلوط کریولیت که شامل مخلوط جامدی از ترکیبات Na_3AlF_6 و Al_2O_3 بود، در درجه حرارت $930^{\circ}C$ برای مدت زمان ۲۰ ساعت قرار داده شدند. به منظور بررسی رفتار خوردگی نمونه‌های اکسید شده در محیط کریولیت مذاب، نمونه‌ها پس از انجام آزمایش‌های خوردگی مانع سرد شده و پس از متالوگرافی آنها، از نمونه‌های فوق آنالیزهای SEM و EDS گرفته شد.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- تحلیل نتایج عملیات اکسیداسیون

شکل ۱، تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی لایه اکسیدی نمونه‌های اکسید شده را پس از انجام عملیات حرارتی سطحی در دمای $1000^{\circ}C$ برای مدت زمان‌های ۱، ۵ و ۱۰ ساعت در هوا، نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود، با افزایش زمان عملیات حرارتی در درجه حرارت فوق، ضخامت لایه اکسیدی تشکیل شده بر روی نمونه‌های HSLA به شدت افزایش یافته و همچنین این لایه اکسیدی به صورت دو لایه بوده که در تصاویر به وضوح مشخص‌اند. بررسی‌ها نیز نشان می‌دهند که در دماهای بالاتر از $850^{\circ}C$ ، بر روی آلیاژهای حاوی مقادیر زیادی آهن (مثل فولادها)، دو لایه اکسیدی بر روی سطح تشکیل شده که لایه اکسیدی خارجی نسبتاً متخلخل و عمدتاً حاوی اکسیدهای آهن مثل Fe_2O_3 بوده و لایه اکسیدی داخلی نیز نسبتاً متراکم می‌باشد [۱۳].

ضخامت لایه‌های اکسیدی تشکیل شده بر روی نمونه‌های مذکور اندازه‌گیری شدند که در جدول ۲ ارائه شده است. لایه اکسیدی نمونه عملیات حرارتی شده به مدت ۱۰ ساعت دارای یک فصل مشترک کاملاً مشخص بین زمینه و لایه اکسیدی آن بوده که نشان دهنده چسبندگی بسیار نامناسب

(حدود $0/55 \text{ wt\%}$)، مولبدن (حدود $0/17 \text{ wt\%}$) و منگنز (حدود $0/33 \text{ wt\%}$) می‌باشد [۱۲].

با توجه به این که نتایج بسیار محدودی در خصوص کارایی فولادهای HSLA به عنوان آندهای خنثی فلزی منتشر شده است، لذا در این بررسی، فولاد HSLA-100 به عنوان یکی از کاندیداهای استفاده به عنوان آند خنثی فلزی مورد مطالعه قرار گرفت، به‌طوری‌که به منظور ایجاد یک لایه اکسیدی مناسب، عملیات اکسیداسیون سطحی بر روی نمونه‌های مورد نظر انجام شده و در نهایت رفتار خوردگی این نمونه‌های اکسید شده در نمک مذاب کریولیت مورد بررسی قرار گرفت.

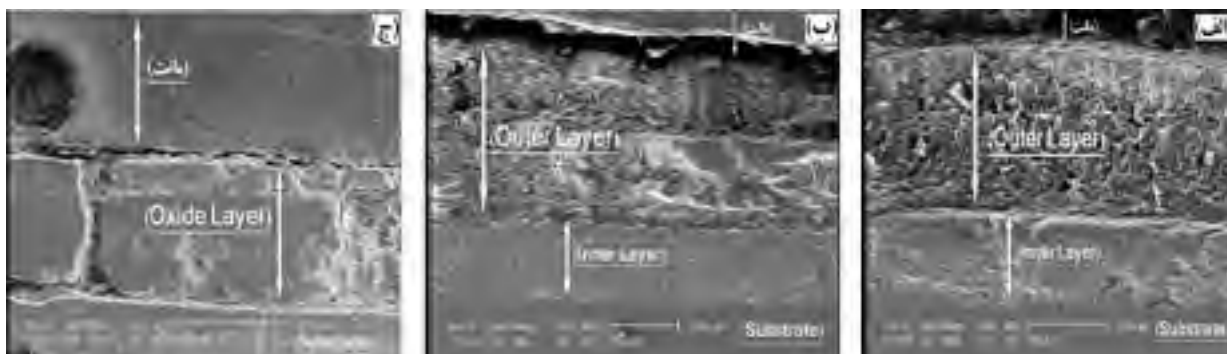
۲- مواد و روش تحقیق

برای آماده‌سازی فولاد مورد استفاده در این بررسی، ابتدا از یک ورق از جنس فولاد HSLA با گرید ۱۰۰، که در جدول ۱ درصد وزنی عناصر موجود در این فولاد ارائه شده است، تعدادی نمونه به وسیله عملیات ماشین‌کاری به نمونه‌های دیسکی شکل با ضخامت ۴ mm و با قطر ۱/۷ cm تبدیل شده و در نهایت هر دیسک به چهار قسمت مساوی ربع قرص تقسیم شدند.

جدول ۱: ترکیب فولاد HSLA-100 مورد بررسی

Fe	C	Ni	Cu	Mn	Cr
Base	۰/۰۵۵	۳/۴۵	۱/۶	۰/۹	۰/۶
Mo	Si	Nb	Ti	V	Al
۰/۵۹	۰/۳	۰/۰۳	۰/۰۱	۰/۰۱	۰/۰۱۵

این نمونه‌ها در درجه حرارت $1000^{\circ}C$ ، برای مدت زمان‌های ۱، ۵ و ۱۰ ساعت تحت عملیات حرارتی سطحی در هوا قرار گرفتند. پس از انجام این عملیات، نمونه‌های اکسید شده در رزین اپوکسی مانع سرد شده و پس از انجام عملیات متالوگرافی نمونه‌های مذکور، از لایه اکسیدی تشکیل شده بر روی سطحشان آنالیزهای میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و طیف‌سنجی پراکنشی انرژی متوسط پرتو ایکس (EDS)، مدل VEGATESCAN ساخت جمهوری چک،



شکل ۱: تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از لایه اکسیدی نمونه‌های HSLA-100 اکسید شده در درجه حرارت 1000°C به مدت زمان‌های: (الف) یک، (ب) پنج و (ج) ۱۰ ساعت.

جدول ۲: ضخامت‌های اندازه‌گیری شده برای لایه‌های اکسیدی نمونه‌های اکسید شده HSLA-100

زمان عملیات حرارتی	ضخامت لایه داخلی	ضخامت لایه خارجی	ضخامت کل لایه
یک ساعت	$78\ \mu\text{m}$	$160\ \mu\text{m}$	$237\ \mu\text{m}$
پنج ساعت	$153\ \mu\text{m}$	$377\ \mu\text{m}$	$530\ \mu\text{m}$
۱۰ ساعت	—	—	$556\ \mu\text{m}$

دیگر این ترکیبات حضور ندارند. از این رو، مشخص است که لایه اکسیدی تشکیل شده بر روی نمونه (الف) به‌طور کامل از اکسیدهای عناصر موجود در آلیاژ تشکیل شده‌اند. بر اساس این نتایج، پیش‌بینی می‌شود که رفتار نمونه (الف) نسبت به نمونه (ب) در برابر حملات شیمیایی ترکیبات خورنده کریولیت بهتر باشد.

فولادهای کم آلیاژی مثل HSLA، به دلیل حضور مقدار کمی از عناصر آلومینیوم، کروم و سیلیسیم در آنها، حاوی مقادیری از اکسید و ترکیبات این عناصر در لایه اکسیدی تشکیل شده بر روی سطح این فولادها بوده که سبب افزایش مقاومت در برابر اکسیداسیون این فولادها در دماهای بالا خواهند شد [۱۴]. بر اساس نتایج حاصل از آنالیزهای XRD (شکل ۲)، در نمونه اکسید شده به مدت زمان ۱ ساعت تمامی ترکیباتی که سبب افزایش مقاومت به خوردگی فولاد فوق در محیط خورنده کریولیت مذاب خواهند شد، از جمله: ترکیبات اکسیدی و اسپینلی نیکل، مس، آلومینیوم، کروم و آهن، تشکیل شده‌اند، در حالیکه به دلیل کم بودن مقدار عناصر کروم و آلومینیوم در فولاد فوق نسبت به آهن، مقدار اکسید

این لایه اکسیدی به زمینه می‌باشد که سبب پوسته پوسته و جدا شدن این لایه در محیط کریولیت مذاب شده و در نتیجه ترکیبات خورنده کریولیت به راحتی می‌توانند با فلز پایه در تماس مستقیم بوده و باعث از بین رفتن آن شوند. بنا به دلایل ذکر شده، نمونه اکسید شده به مدت ۱۰ ساعت شرایط مناسبی برای انجام آزمایش‌های خوردگی نداشته و لذا بررسی‌های خوردگی فقط بر روی دو نمونه اکسید شده به مدت زمان‌های ۱ و ۵ ساعت انجام شدند.

به منظور یافتن ترکیبات تشکیل شده در شرایط مذکور در لایه اکسیدی نمونه‌ها پس از انجام عملیات حرارتی سطحی بر روی فولاد فوق، آنالیز XRD نیز از سطح نمونه‌های اکسید شده انجام شد که در شکل ۲ ارائه شده است. همان‌طور که در این شکل مشاهده می‌شود، نتایج به دست آمده از آنالیز XRD به وضوح نشان می‌دهد که در لایه اکسیدی نمونه (الف)، ترکیبات و اکسیدهای حاوی آهن، نیکل، آلومینیوم، منگنز، سیلیسیم، مس و کروم دارای مقاومت بالا در برابر خوردگی، مثل Fe_2O_3 ، NiCrO_4 ، SiO_2 و CuCr_2O_4 تشکیل شده‌اند که در دو نمونه

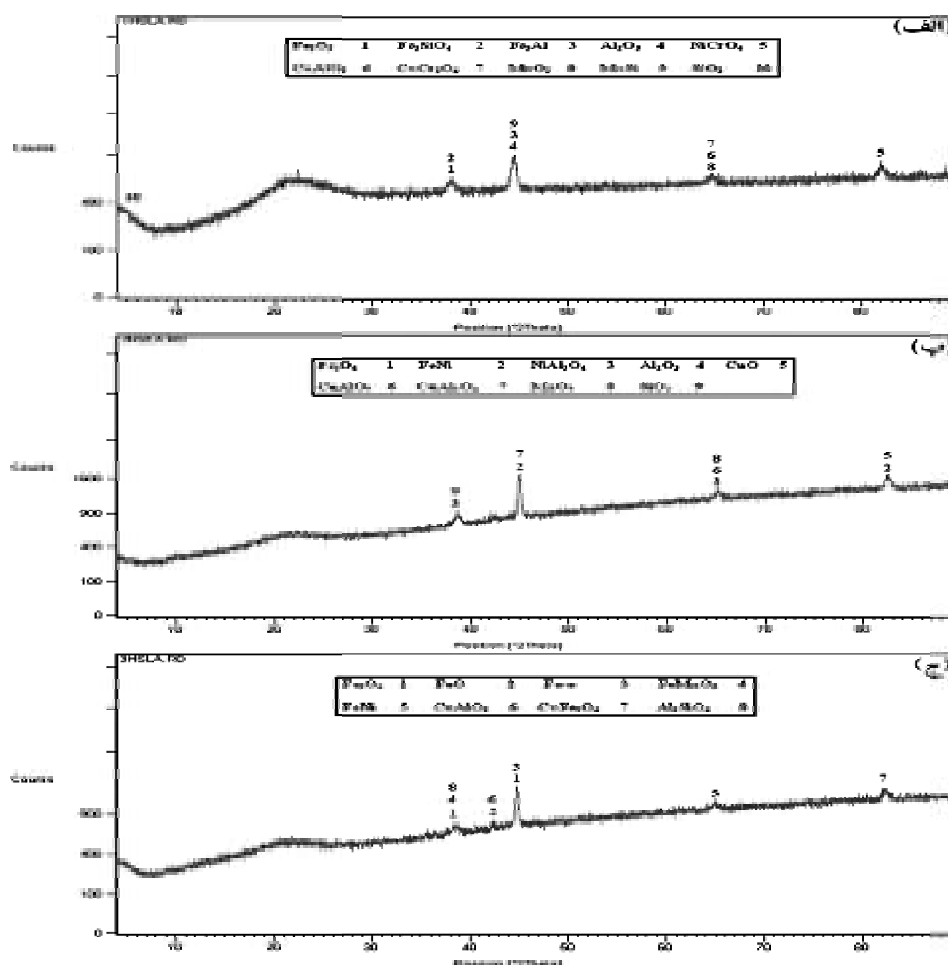
مناطق مشخص شده در شکل ۳ بر اساس نتایج حاصل از آنالیزهای EDS گرفته شده از مناطق فوق‌الذکر، ارائه شده است. همان‌طور که در شکل ۳ مشاهده می‌شود، ضخامت لایه خورده شده در نمونه (ب) بیشتر بوده و این‌طور به نظر می‌رسد که ترکیبات خورنده کریولیت مذاب بیشتر به زیر لایه این نمونه نفوذ کرده‌اند که منجر به حل شدن لایه اکسیدی و خوردگی شدید فلز پایه شده است.

همچنین در این تصاویر به وضوح مشاهده می‌شود که یک لایه از روی سطح نمونه (ب) جدا شده و مناطق تیره رنگی در زیر این لایه تشکیل شده‌اند، در حالیکه در نمونه (الف) این وضعیت مشاهده نمی‌شود. بنابراین همان‌طور که در شکل ۳ مشاهده می‌شود، لایه اکسیدی تشکیل شده بر روی نمونه

این عناصر نسبت به مقدار اکسیدها و ترکیبات با پایه آهن، در کل لایه اکسیدی نیز با افزایش زمان عملیات حرارتی، کاهش یافته و منجر به کاهش مقاومت به خوردگی نمونه‌های اکسید شده به مدت زمان‌های ۵ و ۱۰ ساعت، خواهد شد. از این‌رو، می‌توان پیش‌بینی‌های مذکور را با بررسی نتایج حاصل از نمونه‌های خورده شده اثبات نمود.

۲-۳- رفتار خوردگی نمونه‌های اکسید شده در محیط کریولیت مذاب

شکل ۳، تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی لایه خورده شده نمونه‌های اکسید شده به مدت زمان‌های ۱ و ۵ ساعت را پس از انجام آزمایش خوردگی در دمای 930°C و برای مدت زمان ۲۰ ساعت نشان می‌دهد. در جدول ۳ نیز ترکیب



شکل ۲: آنالیزهای XRD از سطح نمونه‌های HSLA-100 اکسید شده در دمای 1000°C برای مدت زمان‌های: (الف) یک، (ب) پنج و (ج) ۱۰ ساعت.

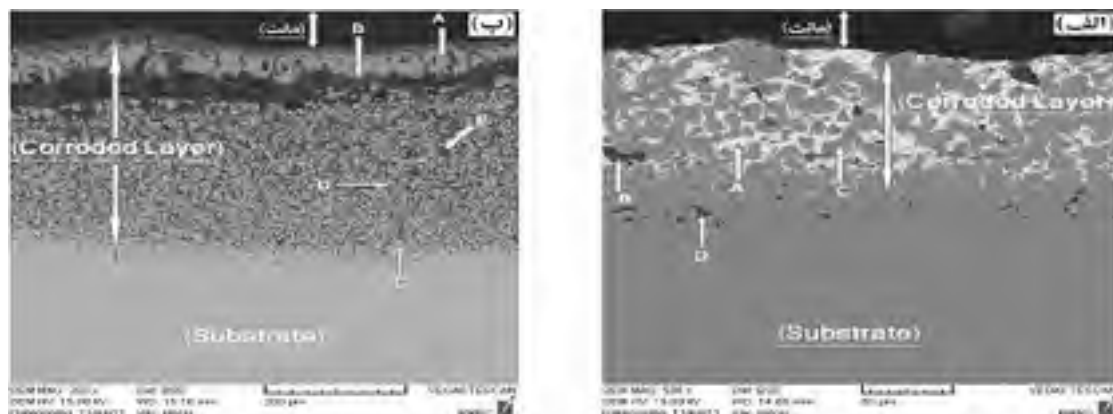
آهن و...، سطح آلیاژ متخلخل شده و به نمک مذاب اجازه می‌دهد که به صورت مستقیم با زیرلایه در تماس بوده و سبب ایجاد خوردگی در آلیاژ شود [۱۵]. بنابراین با معیوب بودن لایه اکسیدی تشکیل شده بر روی نمونه‌ها، ترکیبات موجود در کریولیت مذاب از طریق تخلخل‌ها و ترک‌های موجود در لایه اکسیدی به زیرلایه فلزی نفوذ کرده و سبب خوردگی شدیدی در نمونه‌ها خواهند شد، همانند نمونه (ب) که لایه اکسیدی تشکیل شده بر روی آن چسبندگی بسیار نامناسبی با سطح نمونه داشته و توانایی مقابله با حملات شیمیایی ترکیبات خورنده موجود در کریولیت را نداشته و به این ترکیبات خورنده اجازه داده تا از طریق حل کردن ترکیبات لایه اکسیدی در خود، به زیر این لایه نفوذ کرده، مثل منطقه A در لایه خورده شده نمونه (ب) که عمدتاً حاوی ترکیبات و اکسیدهای آهن است و منجر به خوردگی شدید فلز زمینه شده‌اند. این‌طور به نظر می‌رسد که با افزایش زمان عملیات حرارتی سطحی از یک ساعت تا ۵ ساعت، همان‌طور که قبلاً گفته شد، به دلیل زیاد بودن مقدار آهن موجود در آلیاژ نسبت به دیگر عناصر موجود در آن، عملاً ترکیبات و اکسیدهای محافظی مثل NiO ، Cr_2O_3 و...، در سطح لایه اکسیدی نمونه (ب) از حجم بسیار کمتری نسبت به ترکیبات و اکسیدهای آهن برخوردار بوده‌اند. در نتیجه با افزایش بسیار زیاد ترکیبات و اکسیدهای آهن در سطح نمونه (ب)، مقاومت لایه اکسیدی آن در برابر خوردگی در محیط مذکور به شدت کاهش می‌یابد.

از آنجاکه ترکیب کریولیت حاوی مقادیر زیادی از ترکیبات سدیم و فلوئور می‌باشد، از این‌رو خوردگی ناشی از فلوئورید مذاب سبب حل شدن لایه اکسیدی سطحی محافظ بر روی فولاد فوق شده و یا منجر به از دست رفتن قابلیت حفاظت لایه اکسیدی مذکور خواهد شد [۱۶]. برای درک بهتر مکانیزم خوردگی ایجاد شده در آلیاژها، باید میزان حلالیت اکسیدهای مختلف را در نمک مذاب مورد استفاده، دانست. در جدول ۴، مقادیر متفاوت حلالیت اکسیدهای مختلف در محلول‌های کریولیت - آلومینا در دمای 1010°C ارائه شده است [۱۷ و ۱۸].

(ب)، چسبندگی مناسبی به سطح نمونه نداشته و دارای مقاومت بسیار ضعیفی در برابر حملات شیمیایی ترکیبات خورنده کریولیت مذاب بوده است.

بر اساس جدول ۳، مشخص است که مناطق روشن A در لایه خورده شده نمونه (الف)، اکسیدها و ترکیبات آلیاژ پایه بوده و عمدتاً حاوی ترکیبات آهن، نیکل و مولیبدن آلیاژ زمینه می‌باشند که در این مناطق موجود در نمونه (الف)، اثری از ترکیبات خورنده کریولیت مذاب، مثل فلوئور و یا سدیم، مشاهده نشده است. این موضوع نشان می‌دهد که هنوز لایه اکسیدی نمونه (الف) در مدت زمان ۲۰ ساعت از بین نرفته و مقاومت خود را در برابر حملات شیمیایی ترکیبات خورنده کریولیت حفظ کرده است، در حالیکه این مناطق (مناطق روشن A موجود در لایه خورده شده نمونه (الف)) در لایه خورده شده نمونه (ب) مشاهده نشده است. در لایه‌های خورده شده این دو نمونه، تمامی مناطق تیره رنگ حاوی ترکیبات خورنده کریولیت و عمدتاً ترکیبات فلوئوریددار و سدیم دار می‌باشند. این مناطق تیره رنگ در نمونه (ب) بسیار بیشتر از نمونه (الف) است، مثل منطقه B در نمونه (ب) که در حقیقت یک لایه بسیار ضخیم از کریولیت در زیر لایه جدا شده از سطح می‌باشد و مناطق E در همین نمونه که به صورت پراکنده در تمامی سطح لایه خورده شده آن به وجود آمده‌اند، در حالیکه در نمونه (الف) مناطق حاوی کریولیت (یعنی مناطق B و D) جزایری با تعدادی انگشت‌شمار در لایه خورده شده تشکیل شده‌اند. تمامی این مشاهدات دلالت بر این دارند که نمونه (الف) رفتار بهتری نسبت به نمونه (ب) در محیط کریولیت مذاب برای مدت زمان ۲۰ ساعت داشته است.

شروع خوردگی در دمای بالا به دلیل گسیختگی لایه اکسیدی محافظ بر روی آلیاژها بوده که نمک مذاب به‌طور مستقیم به فلز زیرلایه نفوذ می‌کند. در خوردگی دمای بالا، معمولاً محصولات واکنش خوردگی به صورت رسوبات اکسیدی در لایه نمک مذاب نزدیک به سطح پراکنده شده و رفته رفته در آن حل خواهند شد. با تهی شدن سطح آلیاژ از اکسیدهای محافظی مثل اکسیدهای کروم، آلومینیوم، نیکل،



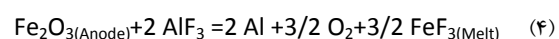
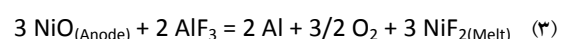
شکل ۳: تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از لایه خورده شده نمونه‌های HSLA-100 اکسید شده به مدت: (الف) یک و (ب) پنج ساعت، پس از انجام ۲۰ ساعت آزمایش خوردگی در محیط کریولیت مذاب و در دمای ۹۳۰°C.

جدول ۳: ترکیب مناطق مشخص شده در شکل ۳ بر اساس نتایج حاصل از آنالیزهای EDS

مناطق	A	B	C	D	E
نمونه اکسید شده به مدت ۱ ساعت	مناطق حاوی ترکیبات اکسیدی Ni، Fe و Mo	منطقه حاوی کریولیت	ترکیب آلیاژ پایه	کریولیت نفوذ کرده به درون نمونه حاوی مقداری Ni، Fe و Si زمینه	-
نمونه اکسید شده به مدت ۵ ساعت	لایه حاوی اکسید Fe	کریولیت نفوذ کرده به زیر لایه اکسیدی حاوی مقداری Fe	ترکیب آلیاژ پایه	مناطق حاوی اکسید Fe	کریولیت نفوذ کرده به درون نمونه حاوی مقداری Fe

در اثر انجام این واکنش‌ها، سطح مقاومت خود را در برابر خوردگی از دست داده و چون با حل شدن لایه اکسیدی در نمک مذاب کریولیت، ترکیبات خورنده موجود در کریولیت مستقیماً با سطح نمونه‌ها در تماس هستند، در نتیجه خوردگی نمونه‌ها تشدید می‌شود. اگر آزمایش‌های خوردگی به بیش از ۲۰ ساعت به طول بینجامد، این جزایر اکسیدی به تدریج و به طور کامل در محلول حل شده و به همراه آنها مقادیر بیشتری از آلیاژ پایه نیز خورده خواهد شد. بنابراین می‌توان گفت که نمونه (الف) مقاومت بهتری را در شرایط مذکور از خود نشان داده است، زیرا لایه اکسیدی موجود بر روی این نمونه پس از اکسیداسیون سطحی به مدت ۱ ساعت، دارای چسبندگی بیشتری به سطح نمونه بوده و همچنین حاوی مقادیر بیشتری از اکسیدها و ترکیبات مقاوم

همان‌طور که مشاهده می‌شود، اکسیدهای نیکل و آهن به ترتیب کمترین میزان حلالیت را در محیط‌های حاوی کریولیت مذاب دارند. از این رو، می‌توان گفت که ابتدا لایه اکسیدی تشکیل شده بر روی نمونه‌ها رفته رفته در اثر واکنش‌های فلئوریداسیون در این محیط خورنده، از اکسیدهای مقاوم به خوردگی مثل اکسیدهای کروم، آلومینیوم، نیکل و آهن، تهی شده و همان‌طور که اشاره شد، این اکسیدها به صورت جزایری در لایه نمکی اطراف نمونه‌ها پراکنده می‌شوند و خاصیت حفاظتی خود را در برابر خوردگی از دست خواهند داد. برخی از این واکنش‌ها می‌توانند به صورت زیر باشند [۱۹ و ۲۰]:



اکسیدی بر روی نمونه فوق مشاهده نمی‌شود (شکل ۳-الف). البته باید با استفاده از نتایج به دست آمده از آنالیز EDS مناطق مختلف مشخص شده به این نتیجه رسید که ترکیبات کریولیت به زیر لایه اکسیدی نفوذ کرده و با حل کردن این لایه در خود سبب از بین رفتن کامل لایه اکسیدی مذکور پس از گذشت مدت زمان ۲۰ ساعت از آزمایش خوردگی شده‌اند.

بر اساس نتایج به دست آمده می‌توان گفت که در اثر انجام عملیات اکسیداسیون سطحی بر روی فولاد فوق به مدت زمان یک ساعت، در لایه اکسیدی تشکیل شده بر روی سطح این فولاد ترکیبات و اکسیدهای حاوی آهن، آلومینیوم، نیکل، مس، کروم و سیلیسیم تشکیل شده که از این بین می‌توان به ترکیبات SiO_2 ، Fe_2O_3 ، Al_2O_3 ، CuCr_2O_4 و NiCrO_4 اشاره نمود. تمامی این ترکیبات مقاومت بالایی در برابر خوردگی در دمای بالا دارند، اما همه آنها دارای حلالیت کمی در محیط کریولیت مذاب هستند. از این رو، با توجه به پیوستگی هر کدام از لایه‌های اکسیدی فوق و مقدار آنها در لایه اکسیدی نمونه‌های اکسید شده می‌توان در مورد مقاومت این فولاد در برابر حملات شیمیایی ترکیبات خورنده کریولیت مذاب اظهار نظر نمود.

بر اساس نتایج به دست آمده از آزمایش‌های خوردگی این فولاد می‌توان گفت که به دلیل عدم تناسب حجم اکسیدها با فلز زمینه در نمونه اکسید شده به مدت زمان ۱ ساعت، پوسته دچار ترک شده [۲۱] که این مطلب بر اساس نتایج حاصل از آنالیز EDS لایه‌های اکسیدی نمونه فوق اثبات شده بود.

با توجه به نتایج حاصل از آزمایش‌های خوردگی نمونه‌های فوق، به نظر می‌رسد که در این فولاد (در اولویت اول) کریولیت از میان ترک‌های موجود در لایه اکسیدی نمونه‌ها نفوذ کرده و به زیر لایه می‌رسد که در این حالت لایه‌های اکسیدی در میان انبوهی از کریولیت گرفتار می‌شوند. سپس به آرامی در کریولیت حل می‌شوند، به طوری که در نهایت برخی از این اکسیدها (عمدتاً اکسیدهای آهن) که انحلال بیشتری در این محیط خورنده داشته و پایداری کمتری دارند، به صورت جزایری در کریولیت باقی می‌مانند که در صورت

به خوردگی مثل نیکل، کروم و مولیبدن، به همراه آهن نسبت به نمونه (ب) است.

جدول ۴: حلالیت اکسیدهای مختلف در مذاب‌های

کریولیت و کریولیت - آلومینا در دمای 1010°C [۱۸]

نوع اکسید	NiO	CuO	Cu_2O	FeO	Fe_2O_3	Cr_2O_3
حلالیت در کریولیت (wt%)	1.0 0.41	1.1	0.38 0.28	5.6 5.5	0.8	0.7
حلالیت در کریولیت + ۵ درصد وزنی آلومینا (wt%)	0.08 0.09	0.44	0.23	3.0	0.23 0.4	-

۳-۳ مکانیزم خوردگی نمونه‌های اکسید شده HSLA-100 در نمک مذاب کریولیت

به دلیل اینکه از بین دو نمونه فوق، نمونه (الف) رفتار بهتری در محیط کریولیت مذاب داشت، به منظور یافتن یک مکانیزم مناسب برای خوردگی این آلیاژ در محیط مذکور، دو نمونه دیگر از این فولاد در همان شرایط نمونه (الف) عملیات حرارتی سطحی شده و در دو زمان متفاوت ۱ و ۵ ساعت در همان شرایط مرحله قبل تحت آزمایش‌های خوردگی قرار گرفتند که تصاویر SEM لایه خورده شده این دو نمونه در شکل ۴ نشان داده شده و در جدول ۵ نیز ترکیب مناطق مشخص شده در شکل ۴ ارائه شده است. همان‌طور که در شکل‌های (۳-الف) و ۴ مشاهده می‌شود، رفته رفته با افزایش زمان آزمایش خوردگی، لایه اکسیدی موجود بر روی نمونه اکسید شده فوق در مذاب کریولیت حل می‌شود. در این تصاویر کاملاً مشخص است که لایه اکسیدی موجود بر روی نمونه مذکور پس از گذشت ۱ ساعت از آزمایش خوردگی، در اثر نفوذ ترکیبات کریولیت مذاب به زیر آن در حال جدا شدن از روی سطح نمونه بوده و پس از گذشت ۵ ساعت از آزمایش خوردگی، این لایه به‌طور کامل از روی سطح جدا شده و در نهایت پس از گذشت ۲۰ ساعت از آزمایش خوردگی، با حل شدن کامل این لایه اکسیدی درون محلول کریولیت مذاب، عملاً دیگر اثری از این لایه



شکل ۴: تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از لایه خورده شده نمونه‌های HSLA-100 اکسید شده به مدت ۱ ساعت، پس از انجام: (الف) ۱ و (ب) ۵ ساعت آزمایش خوردگی در محیط کریولیت مذاب در دمای ۹۳۰°C.

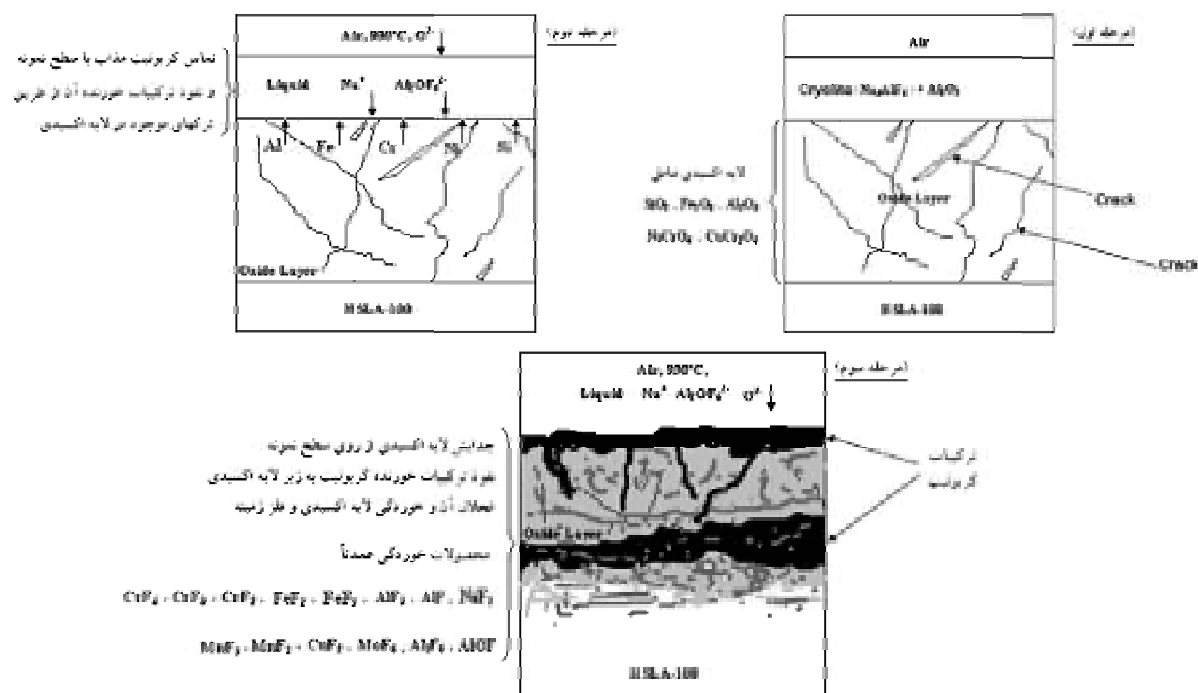
جدول ۵: ترکیب مناطق مشخص شده در شکل ۴ بر اساس نتایج حاصل از آنالیزهای EDS

مناطق	A	B	C	D	E	F	G	H
نمونه خورده شده به مدت یک ساعت	کریولیت نفوذ کرده به درون لایه اکسیدی حاوی مقدار Fe	لایه حاوی اکسید Fe و مقدار Al	مناطق حاوی اکسیدهای Al و Fe	لایه حاوی ترکیبات Fe، Al و Ni	کریولیت نفوذ کرده به زیر لایه اکسیدی	ترکیب آلایز پایه ترکیب آلایز پایه	ترکیب آلایز پایه حاوی مقدار کل	-
نمونه خورده شده به مدت پنج ساعت	منطقه حاوی کریولیت	لایه حاوی ترکیبات Al و Fe	کریولیت نفوذ کرده به درون لایه اکسیدی حاوی مقدار Fe	لایه حاوی اکسید Fe	ترکیب مانت	ترکیب آلایز پایه	کریولیت نفوذ کرده به درون نمونه حاوی مقدار Fe	ترکیب آلایز پایه

نمونه مذکور می‌کند. در این مرحله در اثر واکنش لایه اکسیدی با ترکیبات خورنده کریولیت، رفته رفته اکسیدهای تشکیل شده بر روی سطح نمونه در محلول حل شده و این ترکیبات خورنده از طریق ترک‌های موجود در لایه اکسیدی نمونه فوق به زیر لایه اکسیدی نمونه نفوذ کرده و منجر به خوردگی شدید نمونه فوق شده‌اند. در مرحله سوم نشان داده شده در این شکل نیز نفوذ ترکیبات خورنده کریولیت از طریق ترک‌های موجود در لایه اکسیدی به زیر لایه فلزی را می‌توان مشاهده نمود که در اثر انحلال لایه اکسیدی در ترکیبات خورنده کریولیت، جزایر خاکستری رنگ که نشان دهنده مناطق حاوی اکسیدهای عناصر موجود در آلایز فوق است، به وجود آمده‌اند.

ادامه آزمایش خوردگی، کاملاً در کریولیت حل شده و منجر به از بین رفتن نمونه خواهند شد.

شکل ۵ شماتیک مکانیزم خوردگی رخ داده در حین آزمایش‌های خوردگی نمونه اکسید شده فوق را به صورت کلی نشان می‌دهد. همان‌طور که در این شکل مشاهده می‌شود، در مرحله اول، نمونه اکسید شده در تماس با مخلوط جامد کریولیت می‌باشد که هنوز به صورت مذاب نبوده و خوردگی در نمونه مشاهده نمی‌شود. در این شکل ترک‌های بسیار زیاد موجود در لایه اکسیدی نمونه فوق نیز نشان داده شده است. در مرحله دوم، درجه حرارت تا دمای مورد نظر افزایش یافته و در این حالت کریولیت جامد در تماس با نمونه ذوب شده و ترکیب کریولیت به دو یون Na^+ و $\text{Al}_2\text{O}_3^{2-}$ تجزیه شده و شروع به نفوذ به درون لایه اکسیدی



شکل ۵: شماییک مکانیزم خوردگی نمونه HSLA-100 اکسید شده در محیط کربولیت مذاب.

۴- نتیجه گیری

✓ لایه اکسیدی سطحی تشکیل شده بر روی فولاد HSLA-100 از چسبندگی و تراکم نامناسبی بر روی سطح برخوردار می‌باشد و در آنها ترکیبات و اکسیدهای مقاوم به خوردگی، مانند Cr_2O_3 ، NiO ، ترکیبات حاوی منگنز و مولیبدن (به دلیل حجم کمتر این عناصر نسبت به آهن زمینه) بسیار کم تشکیل می‌شوند.

✓ در فولاد HSLA-100 در اثر انجام عملیات اکسیداسیون مناسب، فازهای حاوی آهن مثل Fe_2O_3 به همراه ترکیبات حاوی Cu ، Cr ، Ni و Al در لایه اکسیدی ایجاد شده بر روی سطح آن تشکیل شده که می‌توانند در برابر حملات شیمیایی ترکیبات خورنده کریولیت مذاب مقاومت کنند.

✓ فولاد HSLA-100 اگر به منظور یک لایه اکسیدی محافظ بر روی آن در مدت زمان ۱ ساعت و کمتر از آن عملیات حرارتی سطحی شود، مقاومت به خوردگی نسبتاً مناسبی را در محیط کریولیت مذاب در مدت زمان ۲۰ ساعت از خود نشان خواهد داد.

✓ به دلیل ایجاد ترک‌های زیاد در لایه اکسیدی تشکیل شده بر روی سطح فولاد فوق و چسبندگی نامناسب این لایه به سطح، به دلیل ایجاد حجم بسیار زیادی از ترکیبات آهن در لایه اکسیدی آن و ضعف‌های زیاد این فولاد برای کاربرد در محیط کربولیت مذاب، حتی در صورت تغییر در زمان عملیات اکسیداسیون سطحی و شرایط دیگر انتظارات را برآورده نخواهد کرد.

✓ مکانیزم خوردگی ایجاد شده در نمونه‌های اکسید شده فوق در نمک کریولیت مذاب، عمدتاً در اثر نفوذ ترکیبات خورنده کریولیت از طریق ترک‌های موجود در لایه اکسیدی نمونه‌ها به زیر آن‌ها و انحلال تدریجی اکسیدهای حاوی آهن که انحلال بیشتری در این محیط دارند، بوده و با افزایش زمان آزمایش خوردگی، این اکسیدها به صورت جزایری در کریولیت مذاب باقی مانده و در نهایت منجر به خوردگی شدید نمونه‌ها می‌شود.

مراجع

1. C.M. Hall, "Process of Reducing Aluminum From Its Fluoride Salts by Electrolysis", US Patent No. 400,664, (1889).
2. J. Thonstad and E. Olsen, "Cell Operation and Metal Purity Challenges for the Use of Inert Anodes", JOM, (2001), 36-38.
3. R.P. Pawlek, "Inert Anodes: An Update", TMS Light Metals, (2002), 449-456.
4. R.P. Pawlek, "Inert Anodes: Research, Development and Potential", Light Metals Ago, 60 (1-2)(2002), 50-55.
5. V.A. Blinov, et al., "Inert Anodes: Advantage, Problems and Economic Analysis of Implementation", 7th International Conference on Aluminum of Siberia, Krasnoyarsk, September 2001, 72-80.
6. D.A. Simakov, et al., "Inert Anodes for the Electrolytic Production of Aluminum", Tsvetnye Metally, 76 (12)(2001), 95.
7. O. Crottaz and J.-J. Duruz, "Nickel-Iron Alloy-Based Anodes for Aluminum Electrowinning Cells", International Patent WO No. 00/06804, (2000).
8. V. de Nora and J.-J. Duruz, "Slow Consumable Non-Carbon Metal-Based Anodes for Aluminum Production Cells", International Patent WO No. 00/06805, (2000).
9. D.R. Sadoway, "Inert Anodes for the Hall-Heroult Cell: the Ultimate Materials Challenge", the Center for Research and Technology Development of the American society of Mechanical Engineers at the request of the Office of Industrial Technology of the U.S. Department of Energy, (1999).
10. D.R. Sadoway, "Advanced Materials for the Energy Efficient Production of Aluminum", Final Report by Massachusetts Institute of Technology to US.DOE, 13053-9(1994).
11. D.T. Llewellyn and R.C. Hudd, Steels: Metallurgy and Applications, 1998, Oxford, Butterworth-Heinemann.
12. Galasiu, R. Galasiu and C. Nicolescu, "Metallic Inert Anodes for Aluminum Electrolysis, Molten Salts and Ionic Liquids", John Wiley and Sons, (2010), 123-131.
13. Y. Zhu, Y. He and D. Wang, "Fe-30Ni-5NiO Alloy as Inert Anode for Low-Temperature Aluminum Electrolysis", JOM Vol. 63, No. 5(2011), 45-49.
14. P. Spacu, C. Gheorghiu, M. Stan and M. Brezeanu, "Inorganic Chemistry", Technical Publishing House, Bucharest, Romania, (1978).
15. T.S. Sidhu, S. Prakash and R.D. Agrawal, "Hot Corrosion and Performance of Nickel-Based Coatings", Current Science Vol. 90, No. 1(2006), 41-47.
16. L.C. Olsen, Ph. D. Thesis, University of Wisconsin-Madison, 2009.
17. T.E. Jentoftsen, Ph. D. Thesis, Norwegian University of Science and Technology, 2000.
18. J. Thonstad, P. Fellener, G.M. Haarberg, J. Hives, H. Kvande and A. Sterten, "Aluminum Electrolysis. Fundamentals of the Hall-Heroult Process", 3rd Edition, Aluminum-Verlag, Dusseldorf, 2001.
19. H. Xiao, Ph. D. Thesis, Norwegian Institute of Technology, 1993.
20. H. Zhang, V. de Nora and J. A. Sekhar, "Materials Used in Hall-Heroult Cell for Aluminum Production", A Publication of TMS Minerals, Metals and Materials, (1994).
21. Galasiu, R. Galasiu, J. Thonstad, "Inert Anodes for Aluminum Electrolysis", Düsseldorf, Germany, Aluminum-Verlag Marketing & Kommunikation GmbH, 1st Edition, pp. 3-157, (2007).

تأثیر محتوای فسفر بر روی رفتار خوردگی پوشش های کروم سه ظرفیتی

حسن علی رمضانی ورزنه^۱، سعید رضا اله کرم^{۲*}، میکائیل عیسی خانی زکریا^۳

^۱ دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی خوردگی، دانشکده مهندسی متالورژی و مواد، پردیس دانشکده های فنی دانشگاه تهران

^۲ استاد، دانشکده مهندسی متالورژی و مواد، پردیس دانشکده های فنی دانشگاه تهران

^۳ کارشناس ارشد مهندسی خوردگی، دانشکده مهندسی متالورژی و مواد، پردیس دانشکده های فنی دانشگاه تهران

* نویسنده مسئول: akaram@ut.ac.ir

تاریخ دریافت: ۱۳۹۱/۰۵/۱۱ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۱/۰۸/۱۰

چکیده

تأثیر یون هیپوفسفیت- به عنوان عامل کمپلکس کننده- بر روی مورفولوژی، نرخ نشست، ترکیب شیمیایی و مقاومت به خوردگی پوشش کروم سه ظرفیتی بررسی شد. بدین منظور، غلظت یون هیپوفسفیت در حمام کروم سه ظرفیتی در محدوده ۰-۰/۷۵ M تغییر داده شد. مورفولوژی و ترکیب شیمیایی پوشش ها با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مجهز به آنالیزور طیف نگار توزیع انرژی (EDS) بررسی شد. رفتار خوردگی پوشش ها با استفاده از روش برون یابی تافل و تکنیک طیف نگاری امپدانس الکتروشیمیایی (EIS) در محلول ۳/۵ wt% سدیم کلرید بررسی شد. نتایج نشان داد که با افزودن یون هیپوفسفیت به حمام، نرخ نشست پوشش کاهش یافته و با افزایش غلظت این یون به ۰/۵۲۵ M نرخ نشست پوشش بیشتر می شود. همچنین در اثر ورود فسفر به پوشش، دانسیته میکرو ترک ها و تخلخل های سطحی افزایش پیدا کرده و در نتیجه مقاومت به خوردگی پوشش کاهش یافت.

کلمات کلیدی: پوشش کروم سه ظرفیتی، یون هیپوفسفیت، فسفر، نرخ نشست، مقاومت به خوردگی، EIS.

Effect of Phosphorous Content on the Corrosion Behavior of Trivalent Chromium Coatings

Hassan Ali Ramezany-Varzaneh¹, Saeed Reza Allahkaram^{2*}, Mikaeel Isakhani-Zakaria³

¹ M.Sc. Student of corrosion eng., School of Metallurgy and Materials Engineering, College of Engineering, University of Tehran

² Professor, School of Metallurgy and Materials Engineering, College of Engineering, University of Tehran

³ M.Sc. in corrosion eng., School of Metallurgy and Materials Engineering, College of Engineering, University of Tehran

* Corresponding Author: akaram@ut.ac.ir

Submission: August 1, 2012 Acceptance: October 31, 2012

Abstract

Effect of hypophosphite anion on morphology, deposition rate, composition, and corrosion behavior of trivalent chromium coatings, as a complexing agent in trivalent chromium electrolyte, was investigated. For this purpose, the concentration of hypophosphite anion in trivalent chromium electrolyte was changed from 0-0.75 M. Morphology and composition of the coatings were evaluated by using scanning electron microscopy (SEM) equipped with energy dispersive spectrometry (EDS). Corrosion behavior of the coatings was investigated using Tafel extrapolation method and electrochemical impedance spectrometry (EIS) technique in 3.5 wt% NaCl solution. Results show that the deposition rate was decreased by addition of hypophosphite anion to the bath. However, further increasing of its concentration to 0.525 M, results in increased deposition rate. Moreover, the incorporation of phosphorous in the trivalent chromium coatings caused higher micro cracks density and increase in porosity, and thus the corrosion resistances of these coatings were decreased.

Keywords: Trivalent chromium coating, Hypophosphite anion, Phosphorous, Deposition rate, Corrosion resistance, EIS.

۱- مقدمه

از پوشش های کروم به دلیل خواص سایشی و خوردگی عالی، به طور گسترده در صنایع مختلف استفاده می شود. یکی از متداول ترین روش های تولید این نوع پوشش ها، استفاده از آبکاری الکتریکی در حمام کروم شش ظرفیتی است. امروزه به دلیل مشکلات اقتصادی و زیست محیطی کروم شش ظرفیتی تلاش های فراوانی برای جایگزینی این پوشش صورت گرفته است [۴-۱]. پوشش های کروم سه ظرفیتی حاصل از آبکاری در حمام کروم سه ظرفیتی به عنوان جایگزین مناسبی برای پوشش های کروم شش ظرفیتی مطرح هستند [۱، ۳، ۵]. در هر صورت، حمام کروم سه ظرفیتی نیز دارای مشکلاتی است که از آن جمله می توان به پایین بودن سرعت پوشش دهی اشاره کرد [۳، ۶]. یون کروم سه ظرفیتی در محلول های آبی توسط مولکول های آب احاطه شده و کمپلکس نسبتاً پایدار $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$ - با ساختار اکتاهدرال - را تشکیل می دهد [۹-۷]. غیر فعال بودن این کمپلکس از نظر الکتروشیمیایی و دشواری احیای یون کروم از درون چنین ساختاری منجر به نرخ نشست پایین پوشش کروم سه ظرفیتی می شود [۱، ۱۰]. به منظور افزایش نرخ نشست، از عامل کمپلکس کننده در حمام آبکاری کروم سه ظرفیتی استفاده می شود [۷، ۱۰]. عامل کمپلکس کننده با کمپلکس آبی کروم $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$ ترکیب شده و کمپلکس $[Cr(H_2O)_{6-n}L_n]^{3-n}$ را تشکیل می دهد. این کمپلکس ساختار اکتاهدرال را نداشته و از نظر الکتروشیمیایی نیز نسبتاً فعال است [۱، ۷، ۱۱-۱۲]، اما افزودن عامل کمپلکس کننده به حمام باعث می شود که یک سری عناصری مثل کربن، نیتروژن و غیره (بسته به نوع عامل کمپلکس کننده مورد استفاده) به همراه کروم رسوب کند و پوشش کروم خالص به دست نیاید [۱۲]. از عوامل کمپلکس کننده مختلفی مثل مالونیک اسید، سدیم هیپوفسفات، اسید فرمیک و غیره در حمام آبکاری کروم سه ظرفیتی استفاده می شود [۷، ۱۰، ۱۳-۱۲]. هر یک از این عوامل تأثیر مختلفی بر روی ساختار کمپلکس کروم (فاصله میان

یون کروم سه ظرفیتی و مولکول آب)، پتانسیل احیای یون کروم سه ظرفیتی و ترکیب شیمیایی پوشش حاصل دارند [۷]. هدف این تحقیق، بررسی تأثیر غلظت سدیم هیپوفسفات - به عنوان عامل کمپلکس کننده - بر روی نرخ نشست، مورفولوژی و ترکیب شیمیایی پوشش کروم سه ظرفیتی و همچنین مقاومت به خوردگی آن است.

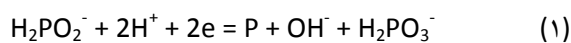
۲- مواد و روش تحقیق

در این تحقیق از حمام سولفاتی کروم سه ظرفیتی برای آبکاری استفاده شد. ترکیب مواد مورد استفاده در حمام در جدول ۱ ارائه شده است. پس از مخلوط کردن اجزای حمام، حمام به مدت دو ساعت در دمای $70-60^\circ C$ به هم زده شد و پس از سرد کردن به مدت ۲۴ ساعت نگهداری شد. قبل از آبکاری، pH حمام با استفاده از اسید سولفوریک و پتاسیم هیدروکسید برابر ۲/۶ تنظیم شد. آبکاری با استفاده از دانسیته جریان 100 mA/cm^2 در دمای $37^\circ C$ و به مدت یک ساعت انجام شد، در حالی که از ورقه مسی با ابعاد $2 \times 2 \times 0.2 \text{ cm}^3$ به عنوان کاتد و از الکتروکد Ti/IrO_2 به عنوان آنود (برای جلوگیری از اکسایش کروم سه ظرفیتی و تشکیل یون کروم شش ظرفیتی در اطراف آنود) استفاده شد.

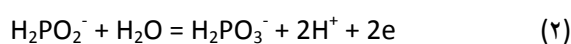
سطح زیرلایه مسی پیش از آبکاری، سنباده زنی، چربی گیری و اسید شویی شده و پیش از هر مرحله با آب مقطر شسته شد [۱۴]. به منظور بررسی مورفولوژی و ترکیب شیمیایی پوشش های به دست آمده از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مجهز به طیف نگار توزیع انرژی (EDS) مدل Vega-T scan MV2300 استفاده شد. برای تعیین ضخامت پوشش ها، ابتدا نمونه ها در جهت عرضی بریده شدند و پس از مانت، با استفاده از خمیر الماس پولیش شدند. ضخامت پوشش ها با استفاده از میکروسکوپ نوری مدل Olympus BH2-UMA و نرم افزار پردازش تصویر ریزساختار^۱ اندازه گیری شد. آزمایش های پلاریزاسیون و امپدانس الکتروشیمیایی (EIS) با استفاده از دستگاه پتانسیواستات/گالوانواستات EG&G مدل 273A، پس از

^۱. Microstructure Image Process

روی سطح کاتد تشکیل شده (رابطه ۱) [۱۵-۱۶] و به همراه کروم رسوب می کند، در نتیجه پوشش کروم-فسفر تشکیل می شود. با توجه به دیاکرام فازی کروم-فسفر [۱۷]، حلالیت فسفر در کروم در دمای محیط، ناچیز است. بنابراین فسفر در ساختار پوشش کروم به صورت فسفر و Cr_3P وجود دارد. سایر محققین نیز به نتایج مشابهی دست یافته اند [۱۱-۱۲].



در شکل ۲ تأثیر غلظت یون هیوفسفیت بر روی محتوای فسفر پوشش های کروم سه ظرفیتی نشان داده شده است. با توجه به شکل مشاهده می شود که با افزایش غلظت یون هیوفسفیت در حمام، محتوای فسفر پوشش افزایش یافته و پس از رسیدن به یک مقدار بیشینه (۱۷ wt%)، دوباره کاهش می یابد. با توجه به رابطه ۱ و طبق اصل لوشاتلیه، با افزایش غلظت یون هیوفسفیت میزان فسفر تشکیل شده افزایش یافته و در نتیجه محتوای فسفر پوشش افزایش می یابد. سایر محققین نیز نتایج مشابهی را گزارش کرده اند [۱۸، ۱۲]. یون هیوفسفیت در واکنش دیگری نیز شرکت می کند. این یون طبق رابطه ۲ [۱۵-۱۶] در اطراف آند اکسایش یافته و در نتیجه یون H_2PO_3^- در حمام ایجاد می شود. با افزایش غلظت یون هیوفسفیت در حمام، میزان غلظت این یون در اطراف آند افزایش یافته و سرعت واکنش اکسایش و در نتیجه غلظت یون H_2PO_3^- در حمام افزایش می یابد. احتمالاً با افزایش غلظت یون H_2PO_3^- در حمام، سرعت واکنش تولید فسفر (رابطه ۱) کاهش یافته و در نتیجه محتوای فسفر پوشش کاهش می یابد. در شکل ۳ تصاویر SEM از مورفولوژی سطح پوشش کروم و کروم-فسفر با ۱۷ wt% فسفر نشان داده شده است. با توجه به شکل مشاهده می شود که با ورود فسفر به پوشش دانسیته میکروترک ها در سطح پوشش افزایش می یابد. با ورود فسفر به پوشش میزان تنش داخلی آن افزایش می یابد. این پدیده سبب به وجود آمدن ترک هایی در سطح پوشش می شود. در نتیجه دانسیته میکروترک ها در سطح افزایش می یابد. این حالت برای پوشش های نیکل - فسفر نیز گزارش شده است [۱۵-۱۶].



۱۰ دقیقه غوطه وری در محلول ۳/۵ wt% NaCl، در دمای محیط انجام شدند. کلیه آزمایش ها در سل خوردگی استاندارد با سیستم سه الکترودی متشکل از الکترود پلاتینی به عنوان الکترود کمکی و الکترود کالومل اشباع (SCE) به عنوان الکترود مرجع انجام شدند. آزمایش های پلاریزاسیون با سرعت روبش ۱ mV/sec انجام شدند. آزمایش های EIS در پتانسیل مدار باز پوشش ها، در محدوده فرکانسی ۰/۰۱ Hz تا ۱۰۰ kHz با سیگنال سینوسی AC با دامنه ۵ mV انجام شده و از نرم افزار Z-View برای آنالیز داده های EIS استفاده شد.

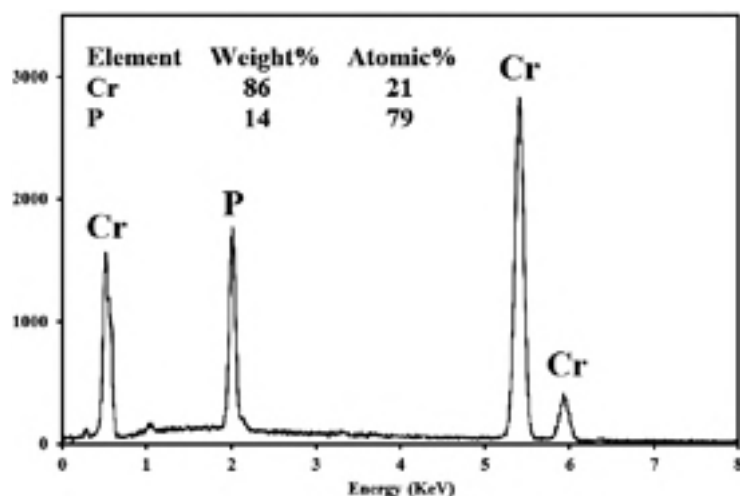
جدول ۱: ترکیب حمام پایه و شرایط آبکاری پوشش های کروم

ترکیب حمام	نقش	غلظت	شرایط آبکاری
$\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	منبع یون کروم	0.15 M	آند: Ti/IrO ₂ کاتد: ورقه مسی
$\text{CH}_2(\text{COOH})_2$	عامل کمپلکس کننده	0.45 M	دما: ۳۷ درجه سانتی گراد
$\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	عامل کمپلکس کننده	0-0.75 M	دانسیته جریان: ۱۰۰ mA/cm ²
Na_2SO_4	نمک رسانش	0.56 M	چرخش: 400 rpm
H_3BO_3	عامل بافری	0.9 M	pH=۲/۶
SDS	عامل ترکنده	0.2 g/L	زمان آبکاری: ۱ ساعت

۳- نتایج و بحث

۳-۱- تأثیر افزودن یون هیوفسفیت بر روی ترکیب

شیمیایی و مورفولوژی پوشش کروم سه ظرفیتی آنالیز EDS پوشش ها (شکل ۱) نشان می دهد که مقدار قابل توجهی فسفر به همراه کروم رسوب کرده است که این مقدار برای غلظت های مختلف یون هیوفسفیت در حمام، در محدوده ۱۷-۱۲٪ تغییر می کند. با افزودن یون هیوفسفیت به حمام، فسفر از طریق واکنش هیوفسفیت با یون هیدروژن بر

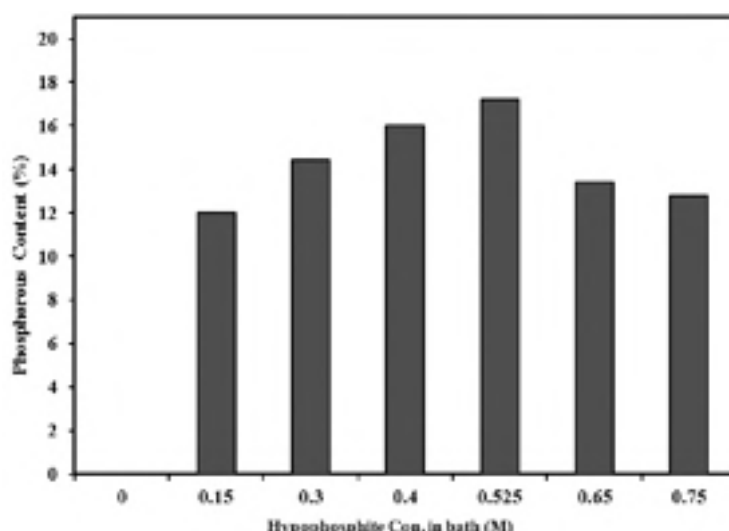


شکل ۱: آنالیز EDS پوشش کروم- فسفر. غلظت یون هیپوفسفیت در حمام برابر ۰/۳ M.

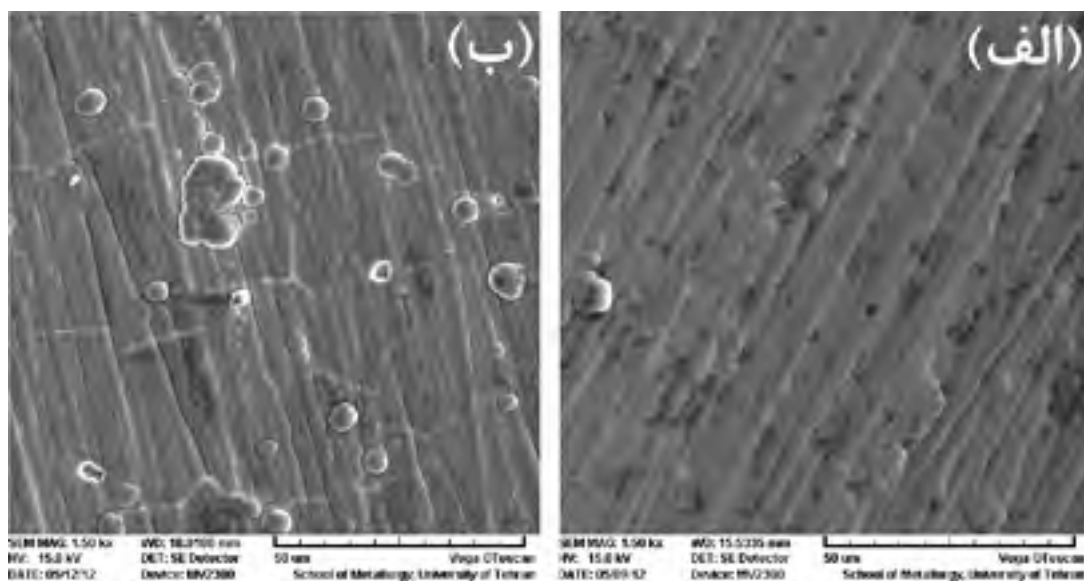
با توجه به رابطه ۱، واکنش تشکیل فسفر فقط بر روی سطح کاتد انجام می‌شود. بنابراین با افزودن یون هیپوفسفیت به حمام دو واکنش احیای یون کروم و تشکیل فسفر، به صورت هم زمان بر روی سطح کاتد انجام می‌شوند. در نتیجه میزان الکترون در دسترس برای احیای کروم کاهش پیدا کرده و نرخ نشست پوشش کاهش می‌یابد. از طرف دیگر، پتانسیل احیای یون هیدروژن بر روی سطح پوشش کروم- فسفر در مقایسه با پوشش کروم کمتر است [۱۹]. بنابراین یون هیدروژن در سطح پوشش کروم- فسفر راحت‌تر احیا می‌شود.

۲-۳- تأثیر افزودن یون هیپوفسفیت بر روی نرخ نشست پوشش

در شکل ۴ تأثیر غلظت یون هیپوفسفیت در حمام بر روی نرخ نشست پوشش‌های کروم سه ظرفیتی نشان داده شده است. با توجه به شکل مشاهده می‌شود که با افزودن یون هیپوفسفیت به حمام، نرخ نشست پوشش کاهش می‌یابد. در حالتی که یون هیپوفسفیت در حمام وجود ندارد، نرخ نشست پوشش برابر $14/5 \mu\text{m/h}$ است (شکل ۵)، در حالی که با افزودن یون هیپوفسفیت به حمام نرخ نشست (در غلظت بهینه یون هیپوفسفیت) برابر $8 \mu\text{m/h}$ است. با افزودن یون هیپوفسفیت به حمام، فسفر نیز همراه با کروم رسوب می‌کند.



شکل ۲: تأثیر غلظت یون هیپوفسفیت بر روی محتوای فسفر پوشش Cr-P.



شکل ۳: تصاویر SEM: (الف) پوشش کروم، (ب) پوشش کروم با ۱۷ wt% فسفر.

افزایش می یابد. با افزایش غلظت این یون در حمام، میزان حلالیت آن کاهش می یابد [۱۶].

در این شرایط فسفیت کروم^۱ $[Cr(H_2PO_3)_2]$ در داخل حمام و خصوصا در اطراف سطح کاتد (به خاطر بالا بودن pH) رسوب می کند. با تشکیل این رسوب غلظت یون کروم در اطراف کاتد کاهش یافته و در نتیجه نرخ نشست پوشش کاهش می یابد. سایر محققین نیز به نتایج مشابهی دست یافته اند [۱۲].

۳-۳- مقاومت به خوردگی پوشش ها

۳-۳-۱- طیف نگاری اِمپدانس الکتروشیمیایی

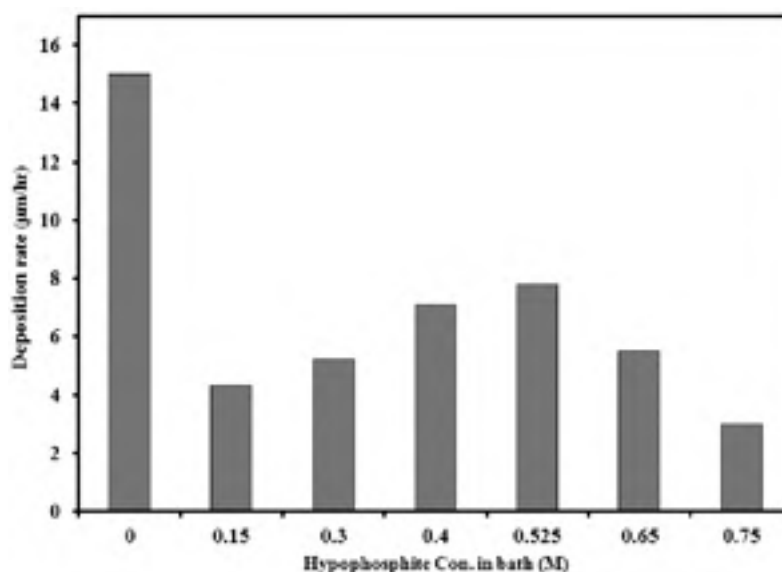
در شکل ۶ نمودارهای نایکوئیست پوشش های کروم و کروم-فسفر با مقادیر مختلف فسفر در محلول 3.5wt% NaCl نشان داده شده است. با توجه به شکل مشاهده می شود که نمودارهای نایکوئیست به شکل قوس (نیم دایره فشرده) هستند. چنین شکلی می تواند نشان دهنده احتمال وجود دو ثابت زمانی در فرکانس های متوسط و کم در سیستم مورد بررسی باشد که با یکدیگر تداخل دارند؛ همچنین ممکن است بیان گر رفتار شبه خازنی (CPE) در سیستم نیز باشد [۲۲]. بنابراین برای بررسی دقیق تر رفتار لایه

در نتیجه pH در اطراف سطح کاتد، نسبت به حالتی که یون هیپوفسفیت در حمام وجود ندارد، سریع تر افزایش می یابد و رسوب هیدروکسید کروم $-[Cr(OH)_3]$ بیشتری تشکیل می شود.

در این حالت میزان یون کروم در اطراف کاتد کاهش یافته و نرخ نشست پوشش کاهش می یابد، ولی با افزایش غلظت هیپوفسفیت در حمام ($\geq 0.025 M$)، نرخ نشست پوشش از $4 \mu m/h$ به $8 \mu m/h$ افزایش می یابد که این افزایش می تواند ناشی از تشکیل کمپلکس $[Cr(H_2O)_{6-n-m}(L_1)_n(L_2)_m]^{3-n-m}$ که L_1 مالونیک اسید و L_2 هیپوفسفیت است- باشد. همچنین، یون هیپوفسفیت خاصیت احیا کنندگی داشته و می تواند یون های فلزی مثل نیکل، مس و کروم را احیا کند [۱۶-۲۱، ۲۰]. در نتیجه با افزایش غلظت یون هیپوفسفیت در حمام سرعت واکنش احیای یون کروم به وسیله یون هیپوفسفیت (رابطه ۳) افزایش یافته و نرخ نشست پوشش افزایش می یابد.

(۳) $2Cr^{3+} + 3H_2PO_2^- + 3H_2O = 2Cr^0 + 3H_2PO_3^- + 6H^+$
با افزایش غلظت یون هیپوفسفیت در حمام ($\leq 0.025 M$)، میزان غلظت این یون در اطراف آند افزایش می یابد. در این حالت سرعت واکنش اکسایش یون هیپوفسفیت بر روی سطح آند (رابطه ۲) و در نتیجه غلظت یون $H_2PO_3^-$ در حمام

^۱. Chromium Phosphite



شکل ۴: تأثیر غلظت یون هیپوفسفیت در حمام بر روی نرخ نشست پوشش کروم سه ظرفیتی.



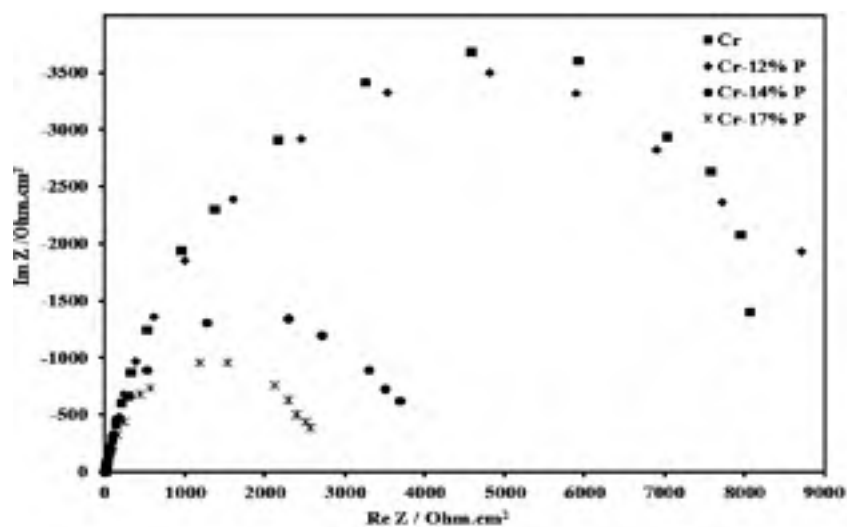
شکل ۵: تصویر میکروسکوپ نوری از سطح مقطع پوشش کروم سه ظرفیتی.

میل می کند، ولی به آن نمی رسد، می توان گفت که در فصل مشترک پوشش/الکترولیت رفتار شبه خازنی (CPE-behavior) وجود دارد. وجود رفتار CPE در فصل مشترک پوشش/الکترولیت به خاطر ناهمگن بودن سطح آن (ناهمواری، ترک، تخلخل و تغییر ترکیب شیمیایی) است [۲۳-۲۵]. امپدانس عنصر فاز ثابت با استفاده از رابطه زیر (رابطه ۴) محاسبه می شود:

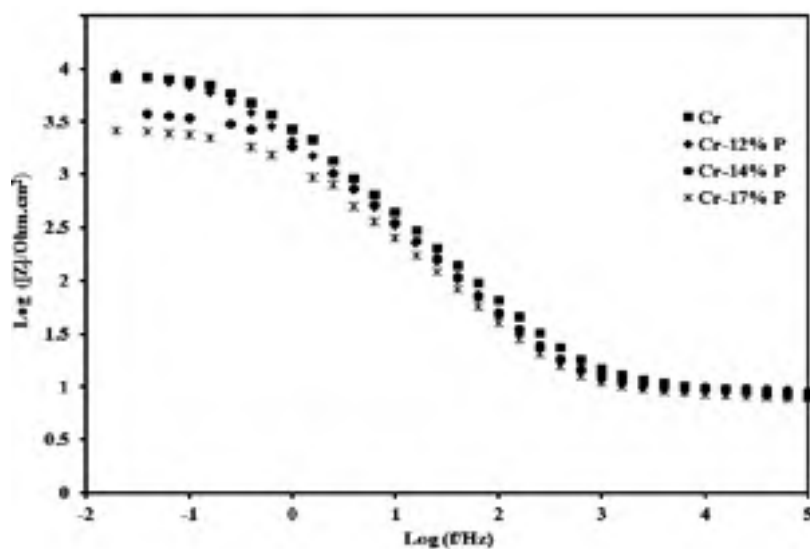
$$Z_{CPE} = 1/Y_0(j\omega)^n \quad (۴)$$

که ω ، فرکانس زاویه ای (rad/sec)، Y_0 ، ثابت CPE n و s^n/ohm توان CPE است که به صورت $n = \alpha(\pi/2)$ تعریف می شود (α ثابت زاویه فاز بر حسب رادیان است)

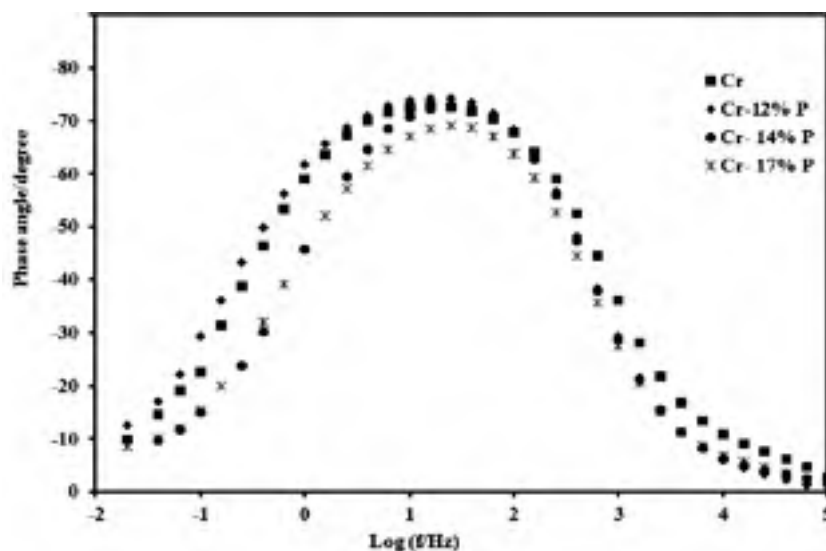
خوردگی (فصل مشترک پوشش/الکترولیت) در فرکانس های کم و متوسط، رسم نمودارهای بد و بد-فاز ضروری است. هنگامی که در سیستم دو ثابت زمانی وجود دارد، نمودار بد به فرم پله در می آید و اگر در سیستم رفتار شبه خازنی وجود داشته باشد، زاویه فاز- در نمودار بد-فاز- به سمت ۹۰- درجه میل می کند، ولی به آن نمی رسد. در شکل ۷ و ۸ به ترتیب نمودارهای بد و بد فاز پوشش های کروم و کروم- فسفر حاوی مقادیر مختلف فسفر نشان داده شده است. با توجه به نمودار بد (شکل ۷) می توان گفت که در سیستم تنها یک ثابت زمانی وجود داشته و با توجه به این که در نمودار بد- فاز (شکل ۸) زاویه فاز به سمت ۹۰- درجه



شکل ۶: نمودارهای نایکوئیست پوشش های کروم و کروم- فسفر با مقادیر مختلف فسفر.



شکل ۷: نمودارهای بد پوشش های کروم و کروم- فسفر با مقادیر مختلف فسفر.



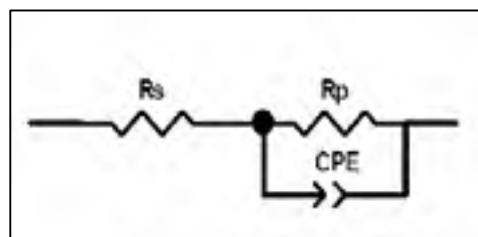
شکل ۸: نمودارهای بد- فاز پوشش های کروم و کروم- فسفر با مقادیر مختلف فسفر.

با توجه به جدول ۲ مشاهده می شود که با ورود فسفر به پوشش و افزایش محتوای آن، مقاومت پلاریزاسیون کاهش می یابد. این کاهش ناشی از این موضوع است که فسفر همانند یک ناخالصی در پوشش کروم عمل کرده و همچنین مقدار پارامتر Y_0 نیز افزایش می یابد. افزایش مقدار این پارامتر بدین معنی است که سطح بیشتری از پوشش در فرایند خوردگی شرکت می کند. با توجه به تصاویر SEM این افزایش به دلیل بیشتر شدن دانسیته میکرو ترک ها در سطح پوشش در اثر ورود فسفر به آن است. بنابراین با توجه به کاهش مقاومت پلاریزاسیون و افزایش سطح مؤثر خوردگی، می توان نتیجه گرفت که با ورود فسفر به پوشش کروم سه ظرفیتی و افزایش محتوای آن، مقاومت به خوردگی پوشش کروم سه ظرفیتی کاهش می یابد.

۲-۳-۳- نمودارهای پلاریزاسیون

در شکل ۱۰ نمودارهای پلاریزاسیون پوشش های کروم و کروم-فسفر با مقادیر مختلف فسفر در محلول ۳/۵ wt% NaCl نشان داده شده است. نمودار پلاریزاسیون زیرلایه مسی نیز برای مقایسه در این شکل آورده شده است. جدول ۳ پارامترهای الکتروشیمیایی مربوطه حاصل از برون یابی را به طور خلاصه نشان می دهد. دانسیته جریان خوردگی (i_{corr}) و پتانسیل خوردگی (E_{corr}) از محل تقاطع مماس های رسم شده بر شاخه کاتدی و آنودی، استخراج شده است. نتایج به دست آمده نشان می دهد (جدول ۳ و شکل ۱۰) که با ورود فسفر به پوشش و افزایش محتوای آن، دانسیته جریان خوردگی از $0.7 \mu A/cm^2$ به $2 \mu A/cm^2$ افزایش و شیب تافل آنودی نیز از $81 mV/dec$ به $43/3 mV/dec$ کاهش می یابد. کاهش شیب تافل آنودی نشان می دهد که با افزایش پتانسیل سطح پوشش و پلاریزه شدن آن به سمت پتانسیل های آنودی، دانسیته جریان آنودی پوشش کروم-فسفر در مقایسه با کروم با سرعت بیشتری افزایش یافته و حل شدن پوشش تسریع می شود. بنابراین با توجه به نتایج به دست آمده می توان گفت که با وارد شدن فسفر به پوشش و افزایش محتوای آن، مقاومت به خوردگی

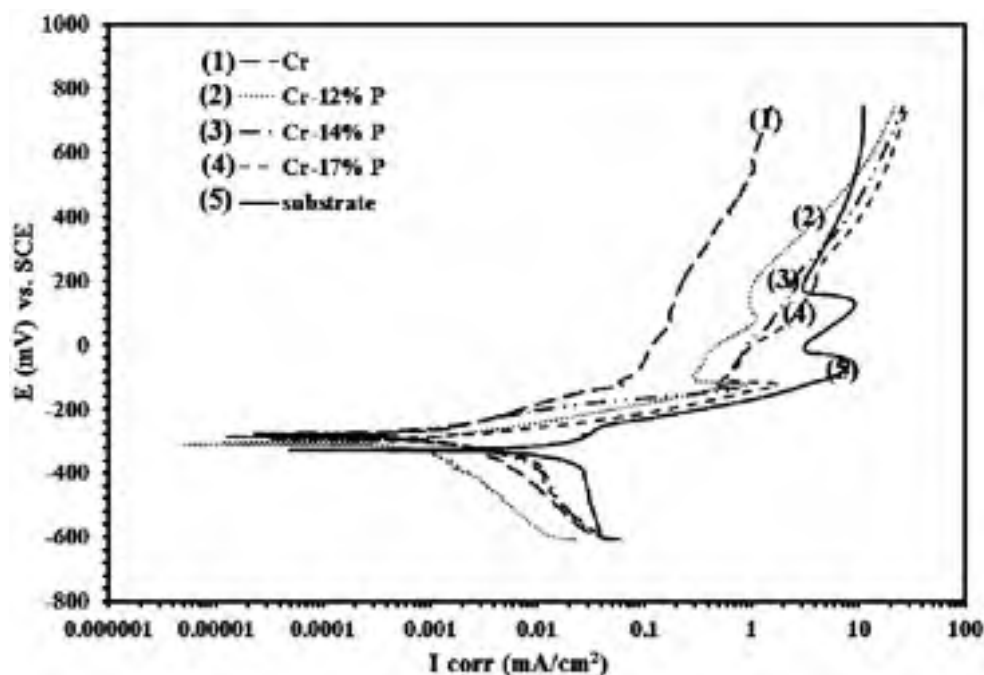
[۲۶]. پارامتر Y_0 نسبت مستقیم با سطح فعال پوشش دارد. مقدار n نشان می دهد که فصل مشترک پوشش/الکترولیت به چه میزان از رفتار خازن ایدال فاصله دارد. برخی از مراجع n را به مورفولوژی سطح پوشش ربط می دهند [۲۷، ۲۲]. در شکل ۹ نمودار الکتریکی معادل پوشش های کروم و کروم-فسفر با مقادیر مختلف فسفر نشان داده شده است. در این مدار، R_s نشان دهنده مقاومت محلول بین سطح پوشش و الکتروود مرجع، R_p نشان دهنده مقاومت در برابر فرایند خوردگی (که همان قطر نیم دایره در نمودار نایکوئیست است) و CPE نیز نشان دهنده رفتار شبه خازنی (خازن غیر ایدال) است. هنگامی که در فصل مشترک پوشش/الکترولیت رفتار شبه القایی وجود ندارد، مقدار R_p برابر مقاومت پلاریزاسیون است. در جدول ۲ پارامترهای الکتروشیمیایی حاصل از منطبق کردن نمودار امپدانس تئوری مدار الکتریکی معادل بر روی نمودار تجربی (با استفاده از نرم افزار Z-View) به صورت خلاصه ارائه شده است.



شکل ۹: مدار الکتریکی معادل پوشش های کروم و کروم-فسفر.

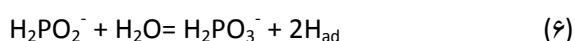
جدول ۲: پارامترهای الکتروشیمیایی حاصل از انطباق نمودار امپدانس تئوری مدار الکتریکی معادل بر روی نمودار تجربی

پوشش/پارامتر	R_p ($\Omega \cdot cm$)	Y_0 $(ohm^{-1} \cdot cm^{-2} \cdot s^{-n})$	n
زیرلایه	322	7.077E-4	0.69046
Cr	9552	7.2978E-5	0.83398
Cr-12% P	8434	9.014E-5	0.85704
Cr 14% P	3846	9.3732E-5	0.84576
Cr-17% P	2579	13.432E-5	0.82244



شکل ۱۰: نمودار پلاریزاسیون پوشش های کروم و کروم-فسفر با مقادیر مختلف فسفر در محلول ۳/۵ wt% NaCl.

هیپوفسفیت بر روی سطح کاند با ملکول آب واکنش داده (رابطه ۶) [۱۵-۱۶] و هیدروژن اتمی ایجاد می کند. در نهایت این هیدروژن ها به یکدیگر پیوسته و ملکول هیدروژن (رابطه ۷) را تشکیل می دهند. این پدیده سبب افزایش میزان تخلخل پوشش می شود.



جدول ۳: پارامترهای خوردگی استخراج شده از نمودارهای پلاریزاسیون

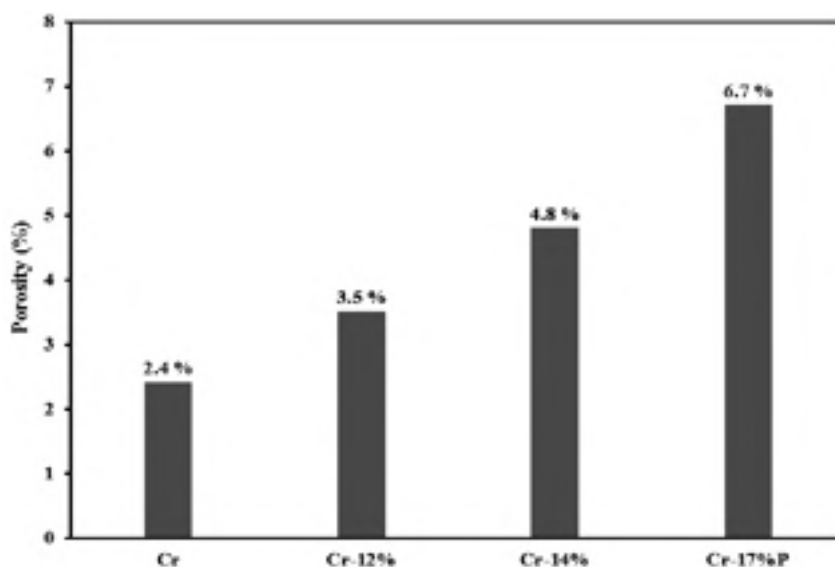
Alloy/parameter	E_{corr} (mV, SCE)	I_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	b_a (mV/dec)
Substrate	-329	10	80
Cr	-281	0.7	81
Cr-12% P	-305.15	0.8	60
Cr-14% P	-277	0.9	52.15
Cr-17% P	-294	2	43.3

پوشش های کروم کاهش می یابد که این کاهش به خاطر بیشتر شدن دانسیته میکروترک ها در سطح پوشش کروم و همچنین افزایش تنش داخلی آن است. با افزایش تنش داخلی پوشش، تمایل به خوردگی در پوشش افزایش می یابد.

میزان تخلخل پوشش را می توان با استفاده از رابطه ۵ [۲۸، ۱۳] محاسبه کرد:

$$\text{Porosity (P)\%} = (R_{p,s}/R_{p,c}) \times 10^{-([\Delta E_{\text{corr}}]/b_a)} \quad (8)$$

که $R_{p,s}$ مقاومت پلاریزاسیون زیر لایه، $R_{p,c}$ مقاومت پلاریزاسیون پوشش، ΔE_{corr} اختلاف بین پتانسیل خوردگی زیر لایه و پوشش و b_a نیز شیب آندی زیر لایه است. در شکل ۱۱، درصد تخلخل محاسبه شده با استفاده از رابطه ۵ برای پوشش های کروم و کروم-فسفر با مقادیر مختلف فسفر نشان داده شده است. نتایج نشان می دهند که با وارد شدن فسفر به پوشش و افزایش محتوای آن میزان تخلخل پوشش از ۲/۴٪ به ۶/۷٪ افزایش می یابد. پتانسیل احیای یون هیدروژن بر روی سطح پوشش کروم-فسفر نسبت به پوشش کروم خالص کمتر است [۱۹]. بنابراین یون هیدروژن بیشتری بر روی سطح پوشش کروم-فسفر احیا می شود که در نتیجه میزان تخلخل پوشش افزایش می یابد. از طرف دیگر یون



شکل ۱۱: درصد تخلخل پوشش های کروم و کروم-فسفر با مقادیر مختلف فسفر.

۴- نتیجه گیری

✓ با افزایش محتوای فسفر پوشش کروم-فسفر مقاومت به خوردگی آن کاهش و از طرف دیگر درصد تخلخل آن افزایش یافت.

✓ بررسی های مورفولوژیکی نشان داد که با ورود فسفر به پوشش کروم سه ظرفیتی و افزایش محتوای آن، دانسیته میکروتَرَک ها در سطح پوشش افزایش یافت.

✓ با اضافه کردن یون هیپوفسفیت به حمام نرخ نشست از $14/5 \mu\text{m/h}$ به $8 \mu\text{m/h}$ کاهش یافت.

✓ نتایج حاصل از طیف نگاری امپدانس الکتروشیمیایی و پلاریزاسیون نشان داد که مقاومت به خوردگی پوشش کروم-فسفر نسبت به کروم کمتر است.

۵- تشکر و قدردانی

بدین وسیله از حمایت مالی صورت گرفته توسط Iran National Science Foundation: INSF تشکر و قدردانی می گردد.

مراجع

1. Z. Zeng, A. Liang, J. Zhang, "A review of recent patents on trivalent chromium plating", Recent Patents on Materials Science, Vol.2, 2009, pp.50-57.
2. Z. Zeng, L. Wang, A. Liang, J. Zhang, "Tribological and electrochemical behavior of thick Cr-C alloy coatings electrodeposited in trivalent chromium bath as an alternative to conventional Cr coatings", Electrochimica Acta, Vol.52, 2006, pp.1366-1373.
3. A. Protsenko, V.O. Gordlienko, F.I. Danilov, S.C. Kwon, "Thick chromium electrodeposition from trivalent chromium bath containing carbamide and formic acid", Metal finishing, 2011, pp.33-37.
4. B. Li, A. Lin, X. Wu, Y. Zhang, F. Gan, "Electrodeposition and characterization of Fe-Cr-P amorphous alloys from trivalent chromium sulfate electrolyte", Journal of Alloys and Compounds, Vol.453, 2008, pp.93-101.
5. C. Hnetinka, A. Gardner, D. Beckett, "An overview of decorative and hard chromium electroplating processes", Products Finishing magazine, 2011.

6. Y.B. Song, D.T. Chin, "Current efficiency and polarization behavior of trivalent chromium electro deposition process", *Electrochimica Acta*, Vol.48, 2002, pp.349-356.
7. Z. Zeng, Y. Zhang, W. Zhao, J. Zhang, "Role of complexing ligands in trivalent chromium electro deposition", *Surface & Coatings Technology*, Vol.205, 2011, pp.4771-4775.
8. O.V. Safonovaa, L.N. Vykhodtseva, et al, "Chemical composition and structural transformations of amorphous chromium coatings electrodeposited from Cr(III) electrolytes", *Electrochimica Acta*, Vol.56, 2010, pp.145-153.
9. R. Giovanardi, G. Orlando, "Chromium electro deposition from Cr (III) aqueous solutions", *Surface and Coatings Technology*, Vol.205, 2011, pp.3947-3955.
10. E. G. Vinokurov, A. V. Demidov, V. V. Bondar, "Logistic model of ligand selection for chromium-plating electrolytes based on Cr (III) complexes", *Russian Journal of Coordination Chemistry*, Vol.30, 2004, pp.774-780.
11. Z. Zeng, A. Liang, J. Zhang, "Electrochemical corrosion behavior of chromium-phosphorus coatings electrodeposited from trivalent chromium baths", *Electrochimica Acta*, Vol.53, 2008, pp.7344-7349
12. B. Li, A. Lin, F. Gan, "Preparation and characterization of Cr-P coatings by electrodeposition from trivalent chromium electrolytes using malonic acid as complex", *Surface & Coatings Technology*, Vol.201, 2006, pp.2578-2586.
13. S. Ghaziof, K. Raeissi, M.A. Golozar, "Improving the corrosion performance of Cr-C amorphous coatings on steel substrate by modifying the steel surface preparation", *Surface and Coatings Technology*, Vol.205, 2010, pp.2174-2183.
14. ASTM B281-88, "Preparation of copper and copper-base alloys for electroplating and conversion coatings ", ASTM International, 2001.
15. K. H. Krishnan, S. John, K.N. Srinivasan, J. Praveen, M. Ganesan, P.M. Kavimani, "An overall aspect of electro less Ni-P depositions—a review article", *Metallurgical and Materials Transactions A*, Vol.37A, 2006, pp.1917-1926.
16. G. O. Mallory, J. B. Hajdu, Editors, "Electroless plating: fundamentals and applications", American Electroplaters and Surface Finishers Society, Florida, 2004, pp.1-30, 111-125.
17. H. Okamoto. "Cr-P (Chromium-Phosphorus)", *Journal of Phase Equilibria* Vol.19, 1998, p.92.
18. B. A. Deneve, S. B. Lalvani, "Electrodeposition and characterization of amorphous Cr-P alloys", *Journal of Applied Electrochemistry*, Vol.22, 1992, pp.341-346.
19. C. N. Tharamani, V. S. Murulidharan, S. M. Mayanna, "Deposition and dissolution of Cr-P alloy: a cyclic voltammetric approach", *Int. J. Electro chemical Science*, Vol.2, 2007, pp.734-746.
20. C.N. Tharamani, N. S. Begum, S.M. Mayanna, "Electroless deposition and characterization of Cr-P alloys", *Materials Chemistry and Physics*, Vol.83, 2004, pp.278-283.
21. C. E. Cedarleaf, "Solution for electro less chrome alloy plating", US: 4,028,116
22. L. Sziraki, E. Kuzmann, K. Papp, C.U. Chisholm, M.R. El-Sharif, K. Havancsak, "Electrochemical behavior of amorphous electrodeposited chromium coatings", *Materials Chemistry and Physics*, Vol.133, 2012, pp. 1092-1100.
23. A. Lasia, "Electrochemical impedance spectroscopy and its applications", *Modern Aspects of Electrochemistry*, B. E. Conway, J. Bockris, and R.E. White, Edits, Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York, Vol.32, 1999, pp.143-248.
24. J.B. Jorcin, M.E. Orazem, N P'eb`ere, B. Tribollet, "CPE analysis by local electrochemical impedance spectroscopy", *Electrochimica Acta*, Vol.51, 2006, pp.1473-1479.

25. B.E. Conway, "Impedance spectroscopy theory, experiment, and applications", 2nd, E. Barsoukov, J. R. Macdonald, Edits, A John Wiley & Sons, Inc., Publication, 2005, pp.494-496.
26. F. Gambina, " Corrosion resistance characterization of coating systems used to protect aluminum alloys using electrochemical impedance spectroscopy and artificial neural networks, A Dissertation, Graduate School of The Ohio State University, 2010, pp.14-19.
۲۷. م. احتشام زاده، "مقدمه‌ای بر کاربرد طیف نگاری امپدانس الکتروشیمیایی در مطالعه خوردگی"، انتشارات دانشگاه شهید باهنر کرمان، ۱۳۸۵.
28. S.R. Allahkaram, S. Golroh, M. Mohammadalipour, "Properties of Al₂O₃ nano-particle reinforced copper matrix composite coatings prepared by pulse and direct current electroplating", Materials and Design, Vol.32, 2011, pp.4478-4484.

فرم اشتراک فصلنامه

فصلنامه علمی- پژوهشی علوم و مهندسی خوردگی توسط انجمن خوردگی ایران و با هدف انتشار نتایج جدیدترین تحقیقات و پژوهشهای انجام شده در زمینه علم و مهندسی خوردگی فلزات منتشر می شود. علاقمندان به اشتراک فصلنامه می توانند مبلغ ۲۵۰/۰۰۰ ریال را برای اشتراک ۴ شماره (با پست سفارشی) به حساب جام بانک ملت به شماره ۶۶۶۸۸۷۳۴/۵۴ بنام انجمن خوردگی ایران واریز نموده و اصل فیش بانکی را به همراه فرم تکمیل شده زیر به دفتر فصلنامه ارسال نمایند. خواهشمند است هرگونه تغییر در نشانی پستی خود را به دفتر فصلنامه اطلاع دهید.

نشانی دفتر فصلنامه: تهران، خیابان انقلاب، خیابان شهیدعباس موسوی (فرصت)، کوچه بهبهان، پلاک ۱۱، واحد ۳

نمابر: ۸۸۳۴۷۷۴۹

تلفن: ۸-۸۸۳۴۴۲۸۷ و ۸۸۳۲۷۳۲۴

پست الکترونیک: corrosionengineering@ica.ir

پایگاه اینترنتی: www.jcse.ica.ir

فصلنامه علمی- پژوهشی علوم و مهندسی خوردگی فرم اشتراک فصلنامه	
این قسمت توسط متقاضی تکمیل شود.	این قسمت توسط دفتر فصلنامه تکمیل شود.
نام و نام خانوادگی: تحصیلات: شغل: محل کار: تاریخ تکمیل فرم: نشانی دقیق پستی: تلفن ثابت: تلفن همراه: پست الکترونیک: نوع درخواست: جدید ☐ تمدید ☐ مدت اشتراک: امضاء	کد اشتراک: تاریخ دریافت فرم: تعداد نسخ ارسالی: تاریخ شماره نخست: تاریخ شماره پایانی:

فصلنامه علمی پژوهشی علوم و مهندسی خوردگی

دستورالعمل نگارش و ارسال مقالات

فصلنامه علمی-پژوهشی علوم و مهندسی خوردگی توسط انجمن خوردگی ایران و با هدف انتشار نتایج جدیدترین تحقیقات و پژوهشهای انجام شده در کلیه زیرشاخه‌های علم و مهندسی خوردگی فلزات منتشر شده و در همین راستا، از کلیه اندیشمندان، صاحب‌نظران، پژوهشگران و دانشجویان گرامی برای ارسال نتایج مطالعات خود دعوت به عمل می‌آورد. به همین منظور، از نویسندگان محترم تقاضا دارد در تهیه و ارسال مقالات خود نکات زیر را مدنظر قرار دهند:

۱- مقالات قابل پذیرش

- ✓ مقالات پژوهشی: حاوی نتایج بدست آمده از مطالعات و پژوهشهای علمی و کاربردی
- ✓ مقالات مروری: شامل گردآوری نتایج غالب مطالعات قبلی در موضوعی مشخص که نویسنده بواسطه تخصص ویژه خود، گردآوری کاملی انجام داده و درخصوص موضوعات اظهارنظر می‌کند. در این نوع مقالات که توسط صاحب‌نظران نگاشته می‌شود، حداقل ۳۰ مرجع مورد استفاده قرار می‌گیرد که حداقل ۱۰٪ آنها متعلق به خود نویسنده است.
- ✓ مقالات کوتاه: شامل یادداشتهای فنی، گزارشهای مختصر فنی و مقالات نقدکننده است که معمولاً در قالب ۲-۳ صفحه و با رعایت کلیه اصول مقاله‌نویسی، نگاشته می‌شود.

۲- قوانین چاپ

- ✓ مقاله ارسالی به این فصلنامه نباید قبلاً در نشریه‌ای چاپ شده و یا در حال بررسی برای چاپ باشد. البته، مقالاتی که بصورت چکیده در همایشهای دیگر پذیرفته شده باشند، در این فصلنامه قابل ارزیابی و چاپ هستند.
- ✓ تنها مقالات فارسی در این فصلنامه قابل چاپ هستند؛ هرچند، چکیده مقاله به زبان انگلیسی نیز باید ارائه شود.
- ✓ مسئولیت صحت مطالب چاپ‌شده به عهده نویسنده‌گان بوده و لزوماً بیانگر نظرات هیئت تحریریه فصلنامه نیست.
- ✓ در متن مقاله باید تا حد امکان از بکارگیری لغات بیگانه احتراز شده و به رعایت دستور زبان فارسی توجه کافی شود.
- ✓ ویراستاران فصلنامه در ویرایش ادبی مقالات دارای اختیار کامل بوده و لذا کسب مجوز از نویسندگان الزام نخواهد بود.
- ✓ صدورتاییدیه چاپ مقاله در فصلنامه و ارسال آن برای نویسنده به منزله چاپ آن در فصلنامه بوده و نویسنده حق باز پس‌گیری مقاله خود را نخواهد داشت.
- ✓ پس از چاپ هر یک از مقالات ارسالی، به هر یک از نویسندگان، دو نسخه از اصل فصلنامه اعطا خواهد شد.
- ✓ استفاده از مندرجات فصلنامه با ذکر ماخذ مجاز است.

۳- آماده‌سازی مقاله

- ✓ متن مقاله باید در محیط نرم‌افزار Microsoft Word 2003-2010 با فاصله خطوط ۱ سانتیمتر و به شکل تک ستونی تایپ شود.
- برای عنوان فارسی مقاله از قلم (Zar, Bold, 16)، برای عناوین نویسندگان و مشخصات آنها به فارسی از قلم (Zar, Regular, 12)، برای چکیده فارسی از قلم (Zar, Regular, 13)، برای متن مقاله از قلم (Zar, Regular, 14)، برای تیترها از قلم (Zar, Bold, 14)، برای مراجع انگلیسی، چکیده انگلیسی و هر لغت انگلیسی که در متن مقاله ظاهر می‌شود از قلم (Calibri, Regular, 12)، برای عنوان انگلیسی از قلم (Calibri, Bold, 14) و برای عناوین نویسندگان و مشخصات آنها به انگلیسی از قلم (Calibri, Regular, 10) استفاده شده و فاصله متن از لبه صفحه بر روی ۵، ۲ سانتیمتر تنظیم شود. متن کامل مقاله به همراه چکیده‌های انگلیسی و فارسی نباید از ۱۵ صفحه تجاوز نماید.

- ✓ مقالات ارسالی باید دارای عنوان مقاله به فارسی و انگلیسی، چکیده مقاله به فارسی و انگلیسی، مقدمه، روش تحقیق، نتایج و بحث، نتیجه گیری و مراجع باشد. قرارداد بخشهای تقدیر و ضمایم به اختیار نویسنده است.
- ✓ عنوان مقاله باید گویا، دقیق و رسا بوده و دربرگیرنده محتوی اصلی تحقیق باشد. نام و نام خانوادگی نویسنده/نویسندگان، رتبه علمی و عنوان دانشگاهی، محل تحقیق، تاریخ ارسال و نشانی دقیق به همراه شماره تلفن، نامبر و پست الکترونیک باید در زیر عنوان مقاله ذکر شود. لازم است یکی از نویسندگان به عنوان نویسنده مسئول با علامت (*) مشخص شود تا مابقی مکاتبات مورد نیاز با وی انجام شود. خلاصه مقاله باید حاوی ۲۵۰-۱۵۰ کلمه بوده و شامل بخشهای مقدمه و هدف، روش کار، نتایج و نتیجه گیری باشد. در پایان چکیده مقاله باید ۸-۳ واژه کلیدی ذکر شود. شکلها، جداول و نمودارها باید در محل مناسب خود در داخل متن تنظیم شده و دارای عنوان کامل باشند. عکسها و شکلهای ارسالی باید اصل، سیاه و سفید و با کیفیت بوده و برای مشخص کردن بخشهای مختلف یک شکل حتما از حروف فارسی استفاده شود.
- ✓ برای بیان مراجع در انتهای مقاله از این الگوها استفاده شود. برای سایر موارد حسب مورد اطلاعات کافی داده شود:

Paper: L. Smith, Control of corrosion in oil and gas production tubing, British Corrosion Journal, Vol. 34, No. 4, 1996, Pp. 247-253.

Book: S. Kou, Welding metallurgy, John Wiley & sons, 2nd Ed., 2003.

Proceeding: A. Klein, Proc. Conf. Corrosion 83, NACE, California, 1983, Pp. 257-266.

۴- فایلهای مورد نیاز برای ارسال

الف) فایل Word مقاله بطور کامل، ب) فایل PDF مقاله بدون نام و مشخصات نویسندگان، ج) تمامی تصاویر داخل مقاله با فرمت Jpeg یا Tiff بصورت سیاه و سفید و با کیفیت بالا (تمامی تصاویر داخل مقاله باید به نرم افزارهای پردازشگر تصویر نظیر Photoshop منتقل شده، Resolution بر روی 300dpi و رنگ بر روی Grayscale تنظیم شده، با فرمت Jpeg یا Tiff ذخیره شده و به همراه موارد الف و ب ارسال شوند).

۵- ارسال مقالات

روش اول: رجوع به نشانی www.isj.iup.ir (سامانه نشر مجلات علمی-پژوهشی کشور (سنم))، انتخاب نام فصلنامه "علوم و مهندسی خوردگی" از فهرست صفحه اول این پایگاه و ثبت نام. پس از ثبت نام در سامانه از طریق مراجعه به پست الکترونیک که نویسنده معرفی می کند، وارد صفحه خانگی خود شده و با انتخاب "نویسنده" از منوی سمت چپ، نقش خود را مشخص و سپس با استفاده از لینک "ارسال مقاله جدید" و پیگیری دقیق مراحل ارسال مقاله، نسبت به ارسال مقاله خود اقدام می نماید.

روش دوم: در صورت عدم دستیابی به پایگاه فوق، بایستی موارد مندرج در بند ۴ بطور کامل و دقیق به نشانی corrosionengineering@ica.ir ارسال شود.

۶- فرایند ارزیابی

مقالات ارسالی توسط هیئت تحریریه و با همکاری کمیته داوران بررسی و پس از تایید نهایی، طبق ضوابط فصلنامه که به ارزش علمی مقاله و یا شخصیت نویسندگان بستگی ندارد، به نوبت چاپ خواهند شد.

۷- اطلاعات تماس

نشانی دفتر فصلنامه: تهران، خیابان انقلاب، خیابان شهید عباس موسوی (فرصت)، کوچه بهبهان، پلاک ۱۱، واحد ۳

تلفن: ۸-۸۸۳۴۴۲۸۷ و ۸۸۳۲۷۳۲۴، نامبر: ۸۸۳۴۷۷۴۹، پست الکترونیک: corrosionengineering@ica.ir

Titles & Authors	Page
Effect of Pulse Parameters on Corrosion and Morphological Behavior of Zn-TiO₂ Nanocomposites Produced by Electrochemical Deposition <i>Mohammad Sajjadnejad, Mohammad Ghorbani, Abdollah Afshar</i>	7
Deposition of Hydroxyapatite Coating on Ti-6Al-4V Substrate by Electrochemical Method at Ambient Temperature <i>Amir Pasha, Hamidreza Ghasemi, Mohsen Saremi</i>	15
Study of Corrosion Rate and Mechanism of Carbon Steel Alloy in Simulated Sour Electrolyte System by Electrochemical Noise <i>Akram Nouri Delavar, Amir Pasha, Mohammad Shayegani Akmal, Jaber Neshati, Fereshteh Sadeghlou</i>	25
Evaluation of the Effects of Thermal Oxidation Temperature on Structural Properties and Corrosion Behaviour of Commercial Pure Titanium <i>Ali Amirabdollahian, S. Rahman Hosseini, Ali Ghasemi</i>	37
Investigation of the Electrochemical Behavior of 304 Stainless Steel in Transpassive Region <i>Arash Fattah-alhosseini, Maryam Bolhassani, Marjan Darabi</i>	47
Corrosion Behavior of HSLA-100 Steel in Molten Cryolite After Surface Oxidation <i>Iman Savehdoroudi, Kourosh Jafarzadeh, Hasan Badri</i>	57
Effect of Phosphorous Content on the Corrosion Behavior of Trivalent Chromium Coatings <i>Hassan Ali Ramezany-Varzaneh, Saeed Reza Allahkaram, Mikaeel Isakhani-Zakaria</i>	69



Quarterly Journal of
Corrosion Sciences and Engineering

Vol. 2, No. 2, November 2012, Serial No. 4, ISSN: 2251-6417

Quarterly Journal of Corrosion Sciences and Engineering is published under the written consent from the commission for the evaluation of scientific journals.

License Holder: Iranian Corrosion Association

Managing Director: Jaber Neshati, PhD

Editor-in-Chief: Mir Ghasem Hosseini, PhD

Editorial Board (In Persian alphabetical order):

Habib Ashassi Sorkhabi, Prof.,

Faculty of Chemistry, University of Tabriz

Mir Ghasem Hosseini, PhD,

Associate Prof., Faculty of Chemistry, University of Tabriz

Ebrahim Heshmat Dehkordi, PhD,

Associate Prof., Iranian Research Institute for Nuclear Science & Technology

Changiz Dehghanian, Prof.,

Faculty of Metallurgy & Materials, University of Tehran

Ahmad Saatchi, Prof.,

Faculty of Materials Science & Eng., Isfahan University of Technology

Rouha Kasra Kermanshahi, Prof.,

Faculty of Microbiology, Al-zahra University

Jaber Neshati, PhD,

Assistant Prof., Research Institute of Petroleum Industry.

Consultants:

Javad Khosravi, Hadi Adelpkhani, Arash Fatta alhoseini, Ali Fazlikhani,

Mohammadreza Ghadimi, Kazem Kuzeh kanani, Naser Givhchi, Darioush Masouri,

Mohammadreza Nafari

Executive Supervisor, Editor: Mehdi Mohammadi Sabet

Cover Design: Hojjat Abbasian

Executive Staff: Nahid Amouzegar, Habib Afshari, Najmeh Sokhanvar, Majid Shah Mirzalou, Najmeh Azimzadeh, Bahareh Mansouri

**Address: Unit 3, No. 11, Behbahan
alley, Mousavi St., Ferdowsi Sq.,
Tehran-Iran,**

Zip Code: 1581976415

Tel.: +98 21 88327324

+98 21 88344287

+98 21 88344288

Fax: +98 21 88347749

Web: www.jcse.ica.ir

Email:

Corrosionengineering@ica.ir

Price: 2500 Rials

Policies:

Published by Iranian Corrosion Association (ICA), quarterly journal of Corrosion Sciences and Engineering appreciates submission of papers from novel research works. Authors are kindly requested not to Submit papers which are published or under review for publication elsewhere. Editorial staff keeps the right to edit the texts without prior consent. Views and opinions expressed in the journal are sole responsibilities of authors and do not necessarily reflect journal editorial board's viewpoints. Content of journal may be quoted elsewhere, only if properly referred to.