

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 می‌آورد.

مجله علمی - پژوهشی علوم و مهندسی خوردگی

شماره ۷ (پیاپی ۱۷ - سال پنجم)، پاییز ۱۳۹۴، ۶۴۱۷-۲۲۵۱:ISSN

این نشریه با مجوز ۹۰/۳/۱۱/۱۰۰۴ مورخ ۱۳۹۰/۰۱/۱۰ از وزارت علوم، تحقیقات و فناوری با درجه علمی-پژوهشی و مجوز شماره ثبت ۹۳/۵۹۲۳ مورخ ۱۳۹۳/۰۳/۱۳ از وزارت فرهنگ و ارشاد اسلامی به چاپ رسیده و با گواهینامه شماره ۹۱-۷۹۹-د مورخ ۹۱/۱۰/۲۶ در پایگاه استنادی علوم جهان اسلام نمایه سازی می شود.

صاحب امتیاز: انجمن خوردگی ایران
مدیر مسئول: دکتر جابر نشاطی
سرمدیر: دکتر میرقاسم حسینی

هیئت تحریریه (به ترتیب حروف الفبا):

دکتر سعیدرضا اله کرم، استاد دانشکده مهندسی متالورژی و مواد دانشگاه تهران
دکتر کوروش جعفرزاده، دانشیار دانشگاه صنعتی مالک اشتر
دکتر میرقاسم حسینی، استاد دانشکده شیمی دانشگاه تبریز
دکتر ابراهیم حشمت دهکردی، دانشیار پژوهشگاه علوم و فنون هسته ای ایران
دکتر تقی شهبازی فراهانی، استاد دانشکده فنی و مهندسی دانشگاه تربیت مدرس تهران
دکتر هادی عادل خانی، دانشیار پژوهشگاه علوم و فنون هسته ای
دکتر منصور فرزام، دانشیار دانشگاه صنعت نفت
دکتر روحا کسرای کرمانشاهی، استاد دانشکده میکروبیولوژی دانشگاه الزهراء(س)
دکتر جابر نشاطی، دانشیار پژوهشگاه صنعت نفت

مشاورین (به ترتیب حروف الفبا):

دکتر شاهرخ آهنگرانی، مهندس احمدرضا بحرانی، مهندس حمید امیدوار، دکتر محمود پیکری،
دکتر فرشته رضایی، مهندس محمدرضا قدیمی، مهندس سیدمحمود کثیریها، مهندس کاظم کوزه کنانی

گرافیک و صفحه آراء: حجت عباسیان

همکاران اجرایی: احسان حسینخانی، نجمه سخنور، مجید شاه میرزالو، نجمه عظیمزاده

چاپ: فرسیما - خیابان انقلاب، خیابان ۱۶ آذر، کوچه پارسی، پلاک ۱، موسسه فنی فرسیما - تلفن: ۶۶۴۱۸۰۹۵

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 می اندیشد. 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 دیدگاه های 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 شهیدعباس موسوی (فرست)، کوچه

بهبهان، پلاک ۱۱، واحد ۳

تلفن: ۸۸۳۴۴۲۸۷ و ۸۸۳۲۷۳۲۴ نمابر: ۸۸۳۴۷۷۴۹

پایگاه اینترنتی: www.ica.ir, www.jcse.ica.ir

پست الکترونیک: corrosionengineering@ica.ir

شمارگان: ۵۰۰ نسخه

قیمت: ۵۰/۰۰۰ ریال

مجله علمی - پژوهشی علوم و مهندسی خوردگی

شماره ۷ (پیاپی ۱۷ - سال پنجم)، پاییز ۱۳۹۴، ۶۴۱۷-۲۲۵۱-ISSN

صفحه	عناوین مقاله‌ها و نویسندگان:
۷	بررسی رفتار بازدارندگی بنزوتری آزول بر خوردگی فولاد کم کربن و آلومینیوم ۱۰۵۰ در حالت اتصالی و غیراتصالی در آب دریا کاظم ثابت بکتی، چنگیز دهقانپان
۱۹	شناسایی زود هنگام خوردگی فولاد St-۳۷ توسط پوشش اپوکسی حاوی شناساگر فلورسنتی شمیم روشن، علی اصغر سرابی داریانی، جواد مختاری
۳۱	تهیه آلیاژ Al-Mg-Sn-Ga به عنوان آند باترهای آلومینیومی و بررسی رفتار خوردگی آن در محلول NaCl محمدرضا سویی، مرتضی افشاری، کورش جعفرزاده، جابر نشاطی
۴۵	بررسی مورفولوژی و خواص خوردگی پوشش‌های نانوکامپوزیتی اکسیداسیون پلاسمایی الکترولیتی تشکیل شده در الکترولیت حاوی پنی‌سیلین بر روی تیتانیم حسین شریفی، محمود علی‌اف خضرائی، الیاس عرفانی‌فر، علی رضا صبور روح اقدم
۵۷	بررسی رفتار خوردگی پوشش نانو ساختار خود ترمیم شونده تیتانیا - بنزوتریازول اعمال شده بر روی سطح آلومینیوم ۷۰۷۵ مریم کدخدایی، علی شانقی، هادی مرادی
۶۹	مقایسه رفتار خوردگی پوشش اپوکسی با استایرن بوتادین رابر به همراه نانوذرات اکسید مس در محیط غوطه‌وری آب دریا میثم کریمی، سید مهدی حجازی، احسان صائب نوری
۸۱	رابطه ساختار و رفتار خوردگی پوشش آمورف/نانوکریستالی Fe-Ni-Cr، قبل و بعد از عملیات حرارتی محسن نوری، امیر براهیمی، احسان کریمی، مجید کریمیان، مجید طاووسی

بررسی رفتار بازدارندگی بنزوتتری آزول بر خوردگی فولاد کم کربن و آلومینیوم ۱۰۵۰ در حالت اتصالی و غیراتصالی در آب دریا

کاظم ثابت بکتی^{۱*}، چنگیز دهقانیا^۲

^۱ کارشناس ارشد مهندسی مواد؛ دانشگاه تهران

^۲ استاد دانشکده مهندسی متالورژی و مواد؛ دانشگاه تهران

* نویسنده مسئول: kk_sabetb@ut.ac.ir

تاریخ دریافت: ۱۳۹۴/۰۴/۲۳ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۴/۰۸/۲۰

چکیده

رفتار بازدارندگی ممانعت کننده‌ی آلی بنزوتتری آزول (BTA) بر خوردگی فولاد کم کربن و آلومینیوم ۱۰۵۰ در حالت اتصالی و غیراتصالی در آب دریا به کمک آزمایش‌های غوطه‌وری، پلاریزاسیون و امپدانس الکتروشیمیایی مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که افزایش غلظت بازدارنده، افزایش راندمان بازدارنده برای هر دو فلز را در حالت غیراتصالی سبب می‌شود. در این حالت حضور ۰/۰۱ مولار BTA در آب دریا سرعت خوردگی فولاد کم کربن و آلومینیوم ۱۰۵۰ را به ترتیب ۵۰٪ و ۷۰٪ کاهش داد. جذب BTA به سطح هر دو فلز ماهیت فیزیکی داشته و از ایزوترم جذب لانگمیر پیروی می‌کند. اتصال الکتریکی فولاد کم کربن به آلومینیوم ۱۰۵۰ جذب انتخابی بازدارنده به سطح فولاد و همچنین تغییر ماهیت جذب از حالت فیزیکی به شیمیایی را به دنبال داشت که نتیجه‌ی آن کاهش ۹۵ درصدی سرعت خوردگی فولاد متصل به آلومینیوم بود.

کلمات کلیدی: بنزوتتری آزول، خوردگی، فولاد کم کربن، آلومینیوم ۱۰۵۰، آب دریا؛

Study the Effect of 1H-Benzotriazole on Corrosion Behavior of Mild Steel and Aluminum 1050 in Artificial Sea Water in Single and Couple Modes

K. Sabet Bokati ^{1*}, Ch. Dehghanian ²

¹ PM.Sc, Metallurgy and Materials Engineering, University of Tehran.

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

* Corresponding Author: k_taherkhani@metaleng.iust.ac.ir

Submission: 2015, 07, 14 Acceptance: 2015, 11, 11

Abstract

The inhibition behavior of 1H-benzotriazole on corrosion of mild steel and Aluminum alloy 1050 in single and couple modes was investigated in sea water by immersion, Tafel polarization and electrochemical impedance spectrometry methods. The results indicated that an increase in inhibitor concentration cause to enhance in inhibition efficiency for both MS and AA1050 in single mode. In this case, the use of 0.01 M BTA caused to 50 and 70 percent reduction in corrosion rate of mild steel and AA 1050, respectively. BTA adsorbed on both MS and AA1050 surfaces physically according to the Langmuir adsorption isotherm. BTA was adsorbed on mild steel surface chemically when mild steel coupled to AA1050 which in turn caused the corrosion rate of mild steel to reduce more than 95 percent with respect to reference sample.

Keywords: 1H-benzotriazole, Corrosion, Mild steel, Aluminum1050, Sea water;

۱- مقدمه

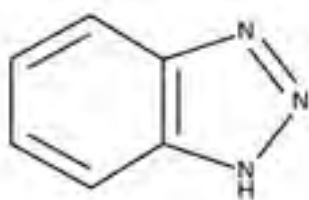
فولاد و آلومینیوم از پرکاربردترین فلزات مورد استفاده در صنایع مختلف از قبیل نفت و گاز، صنایع انتقال نیرو، اتومبیل سازی و صنایع دریایی است. خوردگی این فلزات، بویژه در محیط های دریایی و صنعتی، همواره از مهم ترین چالش های صنعتگران بوده است. آلومینیوم و آلیاژهای آن به دلیل تشکیل فیلم اکسیدی غیرفعال بر روی سطح، مقاومت به خوردگی بالاتری نسبت به فولادهای کربنی ارائه می دهند. با این وجود، این فیلم اکسیدی نیز در برابر یون های خورنده ای از قبیل کلر و سولفات مقاومت کافی نداشته و تخریب آن خوردگی زمینه ای آلومینیومی را به دنبال دارد [۱، ۲]. همچنین اتصال الکتریکی این دو فلز در محیط های مرطوب از قبیل برج های خنک کننده، مخازن، موتور اتومبیل و ... سبب تشکیل پیل گالوانیک و تغییر رفتار خوردگی می شود. یکی از روش های کاهش سرعت خوردگی، استفاده از بازدارنده های خوردگی است. عملکرد بازدارنده ها به میزان جذب و پایداری آن ها بر روی سطح بستگی دارد. فرآیند جذب بازدارنده در محیط های آبی شامل جایگزینی مولکول های بازدارنده با مولکول های آب بر روی سطح فلز است. در این فرآیند، توان جایگزینی به تقابل الکترواستاتیکی بین بازدارنده و سطح فلز بستگی دارد [۳].

بنزوتتری آزول (BTZ) H-Benzotriazole و مشتقات آن از ترکیبات آلی هستند که خواص شیمیایی و بیولوژیکی متنوعی ارائه می دهند. با وجود اینکه ساختار بنزوتتری آزول در برابر حرارت حساس بوده و افزایش دما سبب تجزیه آن و متصاعد شدن بخارات سمی می شود، اما این ترکیبات همچنان به صورت گسترده در صنعت به کار گرفته می شوند. استفاده از این ترکیبات در ضدیخ و روان کننده ها، کاربرد آن ها به عنوان بازدارنده های خوردگی و همچنین استفاده به عنوان پیش سازهای دارویی از عمده ترین مصارف آن ها در صنعت است [۴، ۵]. بنزوتتری آزول و مشتقات آن، به طور گسترده برای کنترل خوردگی مس و آلیاژهای مسی

در محیط های آبی واسیدی به کار گرفته می شوند [۶-۱۰]. استفاده از این بازدارنده در سیستم های چندفلزی سبب غیرفعال کردن سطح مس و آلیاژهای آن می شود و خوردگی گالوانیک دیگر فلزات متصل به مس را کاهش می دهد [۹]. همچنین، این بازدارنده در حفاظت از فولاد در محیط های اسیدی عملکرد مناسبی داشته و حفاظت مناسبی از آلیاژهای آلومینیوم تجاری در محیط های آبی ارائه داده است [۱۱-۱۳]. با این وجود، مطالعات کمی بر رفتار BTA در حفاظت از فولاد کم کربن و آلومینیوم ۱۰۵۰ در محیط های آبی صورت گرفته است. با توجه به تاثیر اتصال گالوانیک بر تغییر موضعی pH و وابستگی خصوصیات جذبی بازدارنده به pH، رفتار بازدارندگی می تواند تحت تاثیر اتصال الکتریکی فلزات به هم قرار گیرد [۱۴]. بر این اساس، این پژوهش با هدف بررسی رفتار بازدارندگی BTA بر خوردگی فولاد کم کربن و آلومینیوم ۱۰۵۰ در حالت اتصالی و غیراتصالی در آب دریا صورت می گیرد.

۲- روش تحقیق

جدول ۱ ترکیب شیمیایی فولاد کم کربن و آلومینیوم ۱۰۵۰ مورد استفاده در این پژوهش را نشان می دهد. جدول ۲ ترکیب شیمیایی آب دریای مورد استفاده را نشان می دهد که بر اساس استاندارد ASTM D1141 [۱۵] تهیه شد. در این پژوهش، بنزوتتری آزول با ساختار شیمیایی $C_6H_5N_3$ (محصول شرکت مرک Merck) (آلمان) به عنوان بازدارنده خوردگی مورد استفاده قرار گرفت. شکل ۱ ساختار شیمیایی بنزوتتری آزول را نشان می دهد.



شکل ۱- ساختار شیمیایی بنزوتتری آزول

جدول ۱- ترکیب شیمیایی فولاد کم کربن و آلومینیوم ۱۰۵۰ (درصد وزنی).

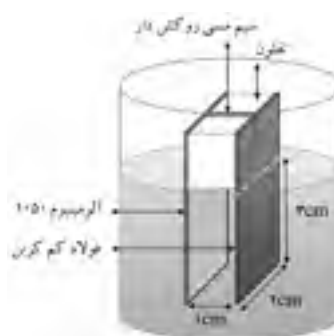
ترکیب الیز	آهن	مس	آلومینیوم	کربن	منیزیم	فسفر	گوگرد	سیلیسیم	منگنز	تیتانیوم	روی
فولاد کم کربن	۹۹/۳۱	-	۰/۰۴	۰/۰۹	۰/۰۵	۰/۰۳	۰/۰۳	۰/۱	-	-	-
آلومینیوم ۱۰۵۰	۰/۳۵	۰/۰۱	۹۹/۲۸	-	۰/۰۲	-	-	۰/۳	۰/۰۱	۰/۰۱	۰/۰۳

جدول ۲- ترکیب شیمیایی آب دریای به صورت مصنوعی مطابق با استاندارد ASTM 1148-98.

ترکیب	NaCl	MgCl ₂	CaCl ₂	KCl	Na ₂ SO ₄	NaHCO ₃	KBr
مقدار (g/lit)	۲۴/۵۳	۵/۲	۱/۱۶	۰/۷	۴/۰۹	۰/۳	۰/۱

۳- آزمایش غوطه‌وری

مراحل آماده‌سازی نمونه‌های فلزی با ابعاد $3\text{cm} \times 2\text{cm} \times 0.3\text{cm}$ شامل سمباده زنی با ورق‌های کاربیدی (از رده ۶۰ تا ۱۰۰۰) و پولیش بود که برای هر یک از نمونه‌های فلزی از سمباده‌های جداگانه استفاده شد. عملیات چربی زدایی با غوطه‌وری نمونه‌ها در محلول استون در دمای 25°C در حمام التراسونیک انجام شد و پس از آن سطح هر یک از نمونه‌ها با آب مقطر شست و شو داده شد و خشک گردید. پس از اندازه‌گیری وزن اولیه نمونه‌ها با استفاده از ترازوی دیجیتال با دقت 0.001 گرم، هریک از آن‌ها در حجم مشخصی از آب دریا و آب دریای حاوی بازدارنده غوطه‌ور شدند. به منظور بررسی تاثیر غلظت بازدارنده بر راندمان بازدارندگی، از غلظت‌های 0.0025 ، 0.005 ، 0.0075 و 0.01 مولار بنزوتری آزل در آب دریا استفاده شد. حداقل حجم مورد استفاده برای هر سانتی متر مربع از نمونه‌ها 30ml آب دریا بود. برای غوطه‌ورسازی نمونه‌ها در الکترولیت، هر یک از نمونه‌ها توسط سیم روکش دار به گیره وصل شده و در الکترولیت قرار گرفتند. برای جلوگیری از خوردگی شباری، قسمت اتصال نمونه به سیم روکش دار خارج از محلول الکترولیت قرار گرفت، به گونه‌ای که از هر نمونه قسمتی با ابعاد $3 \times 2 \times 0.3\text{cm}$ در محلول قرار گرفت. برای بررسی تاثیر اتصال الکتریکی بر رفتار خوردگی و بازدارندگی، نمونه‌های فلزی با نسبت سطحی $1:1$ به یکدیگر متصل شدند. به منظور ثابت نگه داشتن فاصله‌ی کاتد و آند، یک قطعه تفلونی در بین ورق‌ها قرار گرفت و نمونه‌ها با سیم مسی به هم متصل شدند که شکل ۲ طرح واره‌ای از اتصال و غوطه‌وری را نشان می‌دهد. غوطه‌وری به مدت 170 ساعت و در دمای میانگین 26°C انجام شد. پس از 170 ساعت غوطه‌وری، نمونه‌ها از محلول خارج شد. به منظور جداسازی اکسیدهای ضعیف سطحی، هر یک از نمونه‌ها به مدت 10 دقیقه در حمام آلتراسونیک قرار گرفت سپس عملیات اسید شویی برای آن‌ها صورت گرفت [۱۶].



شکل ۲- طرح وار غوطه‌وری زوج گالوانیک فولاد کم کربن-آلومینیوم ۱۰۵۰ در محلول.

پس از شست و شوی نمونه‌ها و خشک کردن آن‌ها، وزن آن‌ها اندازه‌گیری شد و سرعت خوردگی و راندمان بازدارندگی محاسبه شد. برای بیان سرعت خوردگی از رابطه مبتنی بر ضخامت خورده شده بر میل (0.001 inch) در سال (MPY) استفاده شد [۱۷].

$$MPY = \frac{534W}{DAT} \quad (1)$$

در این رابطه W تقلیل وزن بر حسب میلی گرم، D دانسیته‌ی نمونه بر حسب گرم بر سانتی متر مکعب، A سطح نمونه بر حسب اینچ مربع و T زمان آزمایش بر حسب ساعت است. تغییرات سرعت خوردگی هریک از نمونه‌ها پس از جداسازی محصولات حاصل از خوردگی بدست آمد. راندمان بازدارندگی نیز طبق رابطه ۲ بدست می‌آید.

$$\text{راندمان بازدارنده} = \frac{\text{سرعت خوردگی با حضور بازدارنده} - \text{سرعت خوردگی در عدم حضور بازدارنده}}{\text{سرعت خوردگی در عدم حضور بازدارنده}} \times 100 \quad (2)$$

۴- آزمایش پلاریزاسیون الکتروشیمیایی

این آزمایش با دستگاه Solartron SI 1287 در محیط آبی و در حضور و عدم حضور بازدارنده صورت گرفت. در حالتی که بررسی خوردگی هر فلز به صورت جداگانه مد نظر بود، از نمونه‌هایی آماده شده با سطح فعال 1cm^2 به عنوان الکترود کاری استفاده گردید. در بررسی خوردگی گالوانیک، نمونه‌ها دو به دو به وسیله سیم روکش دار مسی به هم متصل شده به گونه‌ای که از هر نمونه مساحت 1cm^2 در معرض محیط خورنده قرار داشت و نمونه‌ها به فاصله 1cm از هم قرار داشتند. برای تکمیل سلول الکتروشیمیایی از کالومل به عنوان الکترود مرجع و از پلاتین به عنوان الکترود کمکی استفاده شد. بازه‌ی 400mV تا 600mV نسبت به پتانسیل خوردگی و سرعت روبش 1mV/sec به عنوان پارامترهای دستگاهی در نظر گرفته شد. راندمان بازدارندگی نیز بر اساس تغییرات جریان خوردگی در حضور و عدم حضور بازدارنده محاسبه شد [۷].

۵- آزمایش امپدانس الکتروشیمیایی

این آزمایش با دستگاه Solartron SI 1260 در سلول‌های الکتروشیمیایی مشابه با آزمایش پلاریزاسیون انجام شد. محدوده‌ی فرکانسی 100KHz تا 10mHz با دامنه‌ی اغتشاش 10mV^3 (Perturbation amplitude) برای انجام آزمایش بودند و نتایج حاصل با استفاده

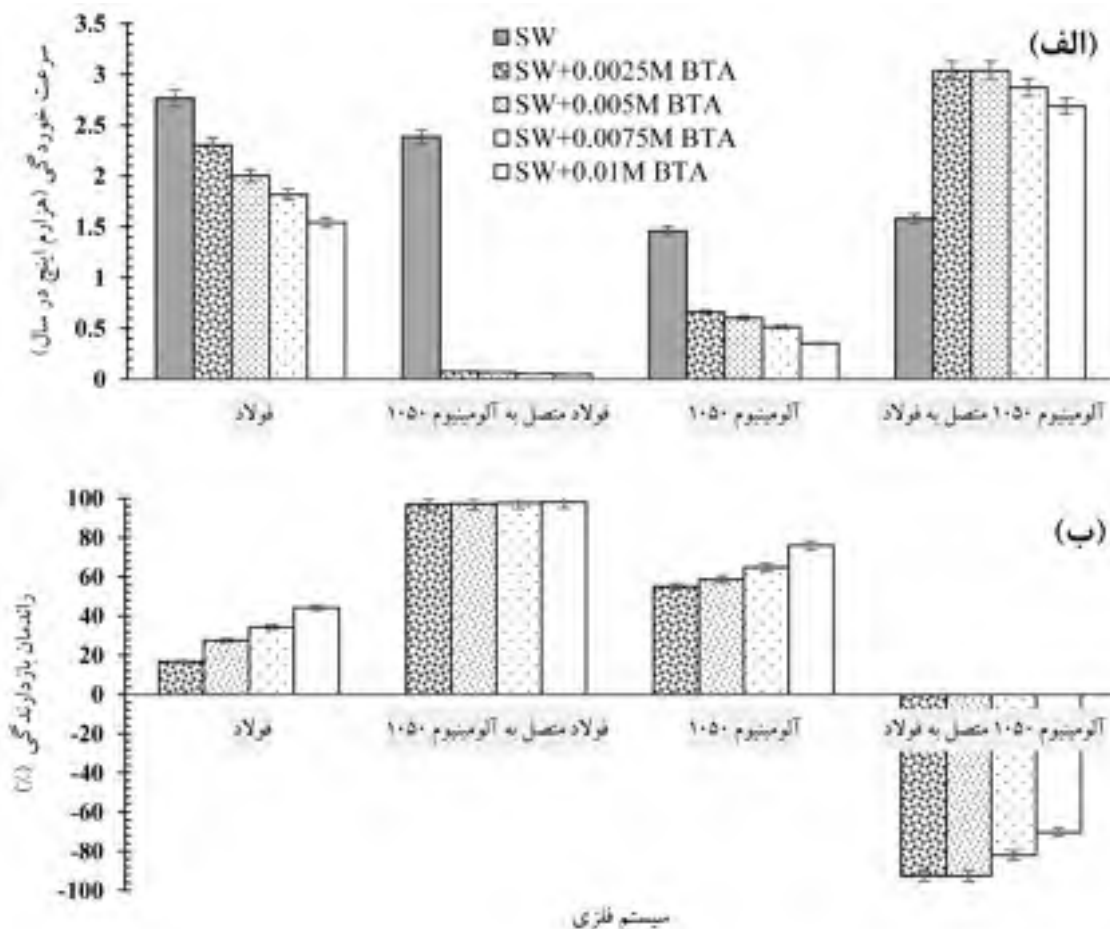
به آلومینیوم (-1050 mV) نجیب تر است. بنابراین، فولاد که در حالت اتصال پتانسیل الکتروشیمیایی نجیب تری دارد به عنوان کاتد عمل کرده و سرعت خوردگی آن کاهش می یابد، در حالی که سرعت خوردگی آلومینیوم متصل به فولاد که به عنوان جزء آندی عمل می کند، افزایش می یابد [۱۹،۲۰].

حضور BTA در آب دریا کاهش سرعت خوردگی هردو فلز را در حالت غیراتصال به دنبال دارد و افزایش غلظت بازدارنده نیز افزایش راندمان بازدارندگی را سبب می شود. مقایسه راندمان بازدارندگی BTA برای فولاد و آلومینیوم نشان داد که این بازدارنده در کنترل خوردگی نمونه آلومینیومی عملکرد بهتری ارائه می دهد. همچنین، حضور BTA در آب دریا سرعت خوردگی فولاد متصل به آلومینیوم را به طور قابل توجهی کاهش داده و سرعت خوردگی آلومینیوم متصل به فولاد را افزایش داده است. با توجه به شکل ۳، استفاده از غلظت های پایین بازدارنده نیز خوردگی فولاد متصل به آلومینیوم را بیش از ۹۵٪ کاهش می دهد. سرعت خوردگی فولاد متصل به آلومینیوم در حالی کاهش یافته که سرعت خوردگی

از نرم افزار ZView ارزیابی شد. راندمان بازدارندگی، بر اساس تغییرات مقاومت خوردگی در حضور و عدم حضور بازدارنده محاسبه شد [۱۸].

نتایج و بحث

شکل ۳ (الف) تغییرات سرعت خوردگی حاصل از کاهش وزن فولاد و آلومینیوم ۱۰۵۰ را در حالت اتصال و غیراتصال نشان می دهد که از غوطه وری نمونه ها در آب دریا و آب دریای حاوی مقادیر مختلف BTA بدست آمد. شکل ۳ (ب) نیز راندمان بازدارندگی BTA را نشان می دهد. کمتر بودن سرعت خوردگی آلومینیوم ۱۰۵۰ نسبت به فولاد کم کربن احتمالاً ناشی از تشکیل لایه اکسیدی غیرفعال بر سطح آلومینیوم است [۱]. بر اساس نتایج حاصل از غوطه وری، اتصال الکتریکی فولاد به آلومینیوم کاهش سرعت خوردگی فولاد و افزایش سرعت خوردگی آلومینیوم را به دنبال دارد. اندازه گیری پتانسیل مدار باز (Open Circuit Potential) این دو فلز در آب دریا نشان داد که پتانسیل فولاد (-760 mV) نسبت



شکل ۳ - (الف) تغییرات سرعت خوردگی فولاد کم کربن و آلومینیوم ۱۰۵۰ در حالت اتصال و غیر اتصال در آب دریا (SW) و آب دریای حاوی مقادیر مختلف بازدارنده BTA، (ب) راندمان بازدارندگی BTA در جلوگیری از خوردگی فولاد کم کربن و آلومینیوم ۱۰۵۰ در حالت اتصال و غیراتصال در آب دریا

است [۲۳]. بر این اساس، تاثیر همزمان اتصال الکتریکی فولاد به آلومینیوم و استفاده از بازدارنده BTA، کاهش چشمگیر سرعت خوردگی فولاد متصل به آلومینیوم را در پی داشته است.

به منظور بررسی برهم کنش مولکول های جذب شونده و سطح فلز، ایزوترم جذب مورد مطالعه قرار گرفت. بر این اساس، انطباق نتایج حاصل از آزمایش غوطه وری با قانون ایزوترم جذب لانگمیر (Langmuir) بررسی شد. شکل ۴ رابطه ی بین غلظت و میزان پوشش دهی بازدارنده را بر اساس معادله (۳) نشان می دهد [۲۴].

$$\frac{C}{\theta} = K_{ads} + C \quad (3)$$

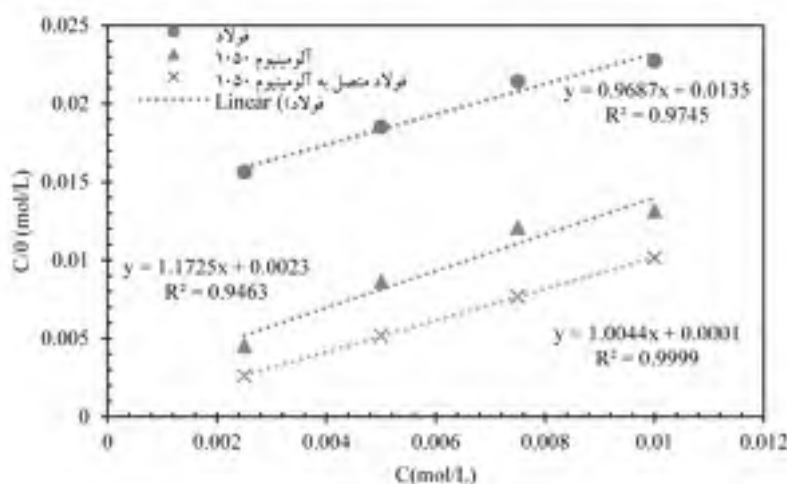
در این معادله Kads ثابت تعادل واکنش جذب بازدارنده است. C غلظت بازدارنده بر حسب مول بر لیتر و θ میزان پوشاندگی سطح یا راندمان بازدارندگی را نشان می دهد. در صورتی که غلظت و میزان پوشش دهی بر طبق رابطه ی (۳)، یک رابطه ی خطی باشیب نزدیک به یک داشته باشند، می توان ایزوترم جذب لانگمیر را برای جذب بازدارنده به سطح در نظر گرفت [۲۵، ۲۶]. بر این اساس، نسبت بالای انطباق (رابطه ی خطی با شیب نزدیک به یک) برای فولاد، آلومینیوم و فولاد متصل به آلومینیوم، نشان دهنده ی تبعیت بازدارنده از قانون جذب هم دمای لانگمیر است. این رفتار نشان می دهد که جذب مولکول های بازدارنده به سطح فلز و اشغال مکان های سطحی، مستقل از دیگر اجزای جذب شده است.

با بدست آوردن ثابت تعادل و طبق رابطه ی (۴) انرژی آزاد استاندارد جذب (ΔG_{ads}°) قابل محاسبه است.

$$\Delta G_{ads}^{\circ} = -RT \ln(55.5 K_{ads}) \quad (4)$$

در این رابطه R ثابت گازها (بر حسب J/mole.Kelvin) و T دمای آزمایش (بر حسب کلوین) است. مقادیر منفی انرژی استاندارد

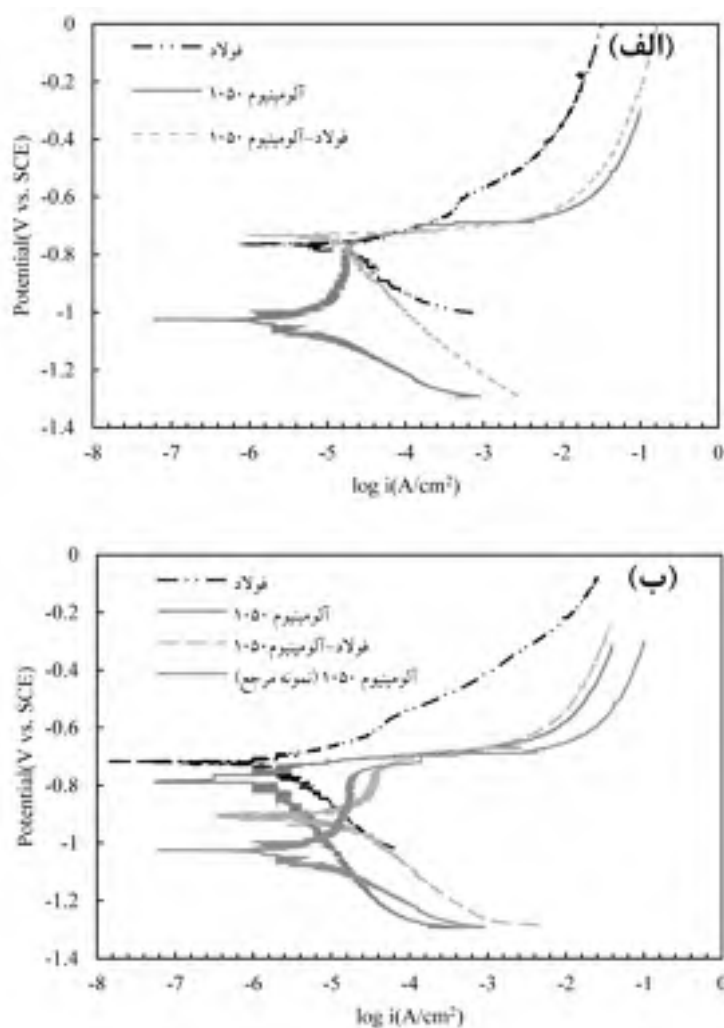
آلومینیوم متصل به فولاد در حضور بازدارنده، حتی از نمونه مرجع آلومینیوم در محلول بدون بازدارنده هم بیشتر شده است. چنین رفتاری احتمالا ناشی از جذب انتخابی بازدارنده به سطح فولاد است که در زوج گالوانیک به عنوان کاتد عمل می کند. جذب انتخابی بنزوتری آزل بر روی جزء کاتدی در زوج گالوانیک مس - آهن و آلومینیوم - مس نیز گزارش شده است [۱۰، ۲۱]. در حالت کلی، بر روی سطح فلزات مناطق موضعی کاتد و آند تشکیل می شود که محصولات خوردگی بر روی مناطق کاتدی نشست کرده و بدین ترتیب یک پوشش روی سطح فلز تشکیل می دهند [۲۲]. در صورتی که پوشش ایجاد شده غیرفعال بوده و پایداری مناسبی داشته باشد، سبب کاهش سرعت خوردگی می شود. پیش از اتصال آلومینیوم به فولاد، مناطق کاتدی و آندی بر سطح آلومینیوم تشکیل شده و محصولات خوردگی، یک لایه ی غیرفعال بر سطح آلومینیوم تشکیل می دهند که کاهش سرعت خوردگی آلومینیوم را به دنبال دارد [۱]. در حالتی که آلومینیوم به فولاد متصل می شود، مناطق کاتدی به سطح فولاد منتقل شده و ایجاد پوشش غیرفعال بر سطح آلومینیوم به تاخیر می افتد. بنابراین، سرعت خوردگی آلومینیوم که در حالت اتصالی به عنوان آند فدا شونده عمل می کند، افزایش می یابد و از طرفی سرعت خوردگی فولاد متصل به آلومینیوم کاهش می یابد. با این وجود، با افزایش زمان غوطه وری، تشکیل لایه ی غیرفعال بر سطح آلومینیوم متصل به فولاد، فدا شوندگی آن را کاهش می دهد. با توجه به نتایج حاصل از غوطه وری، حضور BTA در آب دریا احتمالا از غیرفعال شدن آلومینیوم (جزء آندی) در اتصال گالوانیک جلوگیری کرده و از طریق افزایش فدا شوندگی آلومینیوم، سرعت خوردگی فولاد متصل به آلومینیوم را به طور چشمگیر کاهش داده است. در بررسی رفتار بازدارندگی سیکلو هگزیل آمین بر خوردگی زوج گالوانیک فولاد - آلومینیوم ۷۰۷۵ نیز نتایج مشابهی بدست آمده



شکل ۴- نمودار ایزوترم جذب بازدارنده BTA بر فولاد کم کربن، آلومینیوم ۱۰۵۰ و فولاد کم کربن متصل به آلومینیوم ۱۰۵۰ در آب دریا

محاسبات برای تعیین ثابت تعادل در این حالت صورت نگرفت. به منظور بررسی بهتر رفتار بازدارندگی، آزمایش های پلاریزاسیون و امپدانس در آب دریا و آب دریای حاوی ۰/۰۱ مولار بنزوتری آزول انجام شد. در غلظت های مورد مطالعه در آزمایش غوطه وری (کاهش وزن)، غلظت ۰/۰۱ مولار بیشترین راندمان بازدارندگی را ارائه داد. بنابراین در آزمایش های الکتروشیمیایی نیز همین مقدار بازدارنده مورد استفاده قرار گرفت. شکل ۵ نمودار پلاریزاسیون فولاد، آلومینیوم ۱۰۵۰ و زوج گالوانیک آلومینیوم ۱۰۵۰- فولاد را در آب دریا و آب دریای حاوی BTA نشان می دهد که پارامترهای حاصل از آن در جدول ۳ آورده شده است. مقایسه ی نمودار پلاریزاسیون فولاد در حضور و عدم حضور بازدارنده نشان می دهد که بنزوتری آزول پتانسیل خوردگی فولاد را به سمت مقادیر مثبت (نجیب) جابجا می کند و دانسیته ی جریان خوردگی را کاهش می دهد. بنزوتری آزول در محیط سدیم کلرید با محصولات خوردگی

جذب برای فولاد ($-20/76 \text{ kJ/mole}$) و آلومینیوم ($-24/98 \text{ kJ/mole}$) نشان دهنده ی جذب خودبخودی بازدارنده به سطح فلزات است [۲۷]. مقادیر انرژی استاندارد جذب مثبت تر از -20 kJ/mole ، برهم کنش الکترواستاتیک بازدارنده و بار سطحی فلز (جذب فیزیکی) را نشان می دهد و مقادیر منفی تر از -40 kJ/mole اشتراک بار بین بازدارنده و سطح فلز (جذب شیمیایی) را نشان می دهد [۲۸]. مقادیر بدست آمده برای هر دو فلز نشان می دهد که جذب BTA بیشتر به صورت فیزیکی است. همچنین اتصال الکتریکی فولاد به آلومینیوم در آب دریای حاوی بازدارنده BTA انرژی استاندارد جذب بر روی سطح فولاد را به $-34/26 \text{ kJ/mole}$ می رساند. این رفتار نشان می دهد که اتصال فولاد به آلومینیوم، امکان جذب شیمیایی بازدارنده بر سطح فولاد را ایجاد می کند. میزان پوشش دهی بازدارنده برای آلومینیوم متصل به فولاد نیز مقادیری منفی را نشان می دهد که فاقد مفهوم فیزیکی است. بنابراین



شکل ۵- منحنی پلاریزاسیون فولاد کم کربن، آلومینیوم ۱۰۵۰ و زوج گالوانیک فولاد کم کربن-آلومینیوم ۱۰۵۰ در (الف) آب دریا و (ب) آب دریای حاوی ۰/۰۱ مولار BTA

بر روی سطح فولاد کربنی یک فیلم محافظ تشکیل می دهد و با ایجاد پوشش، واکنش های آندی و کاتدی را کند می کند [۱۱]. کاهش دانسیته ی جریان در هر دو شاخه ی کاتدی و آندی احتمالاً ناشی از عملکرد ترکیبی BTA برای فولاد است. همچنین عدم تغییر در شیب شاخه های کاتدی و آندی منحنی پلاریزاسیون فولاد در حضور و عدم حضور بازدارنده نشان دهنده ی این است که حضور بازدارنده تغییری در مکانیزم واکنش های کاتدی و آندی ایجاد نکرده است و حفاظت از طریق پوشش دهی و غیرفعال کردن مناطق کاتدی و آندی صورت گرفته است [۲۹].

شاخه ی آندی نمودار پلاریزاسیون آلومینیوم در آب دریا دارای سه ناحیه ی پتانسیلی است. ناحیه ی اول (-1020 mV تا -940 mV) که در پتانسیل های نزدیک به پتانسیل خوردگی اتفاق می افتد، مربوط به حل شدن موضعی آلومینیوم در اطراف ترکیبات بین فلزی موجود در سطح است. ناحیه دوم (-940 mV تا -790 mV) مربوط به تشکیل فیلم غیرفعال (Passive) بر سطح آلومینیوم و ناحیه سوم (پتانسیل های مثبت تر از -790 mV) که در پتانسیل های فعال تر و پس از ناحیه ی غیرفعال اتفاق می افتد، مربوط به حل شدن بین دانه ای زمینه ی آلومینیومی است [۱۲]. کاهش دانسیته ی جریان خوردگی آلومینیوم 1050 در حضور بازدارنده، عملکرد حفاظتی BTA را نشان می دهد. کاهش سرعت واکنش های کاتدی نقش عمده ای در عملکرد بازدارندگی ممانعت کننده ی آزولی داشته است. حضور BTA در آب دریا سبب حذف نواحی مربوط به خوردگی موضعی و تشکیل اکسید سطحی غیرفعال (-1020 mV تا -790 mV) از شاخه ی آندی آلومینیوم شده است. این رفتار را می توان به عملکرد مناسب بازدارنده در جلوگیری از خوردگی موضعی نسبت داد. این بازدارنده در جلوگیری از خوردگی آلومینیوم 2024 نیز عملکردی مشابه داشته و از طریق ایجاد پوشش بر روی سطح، سرعت خوردگی زمینه آلومینیومی را کاهش داده است [۱۲].

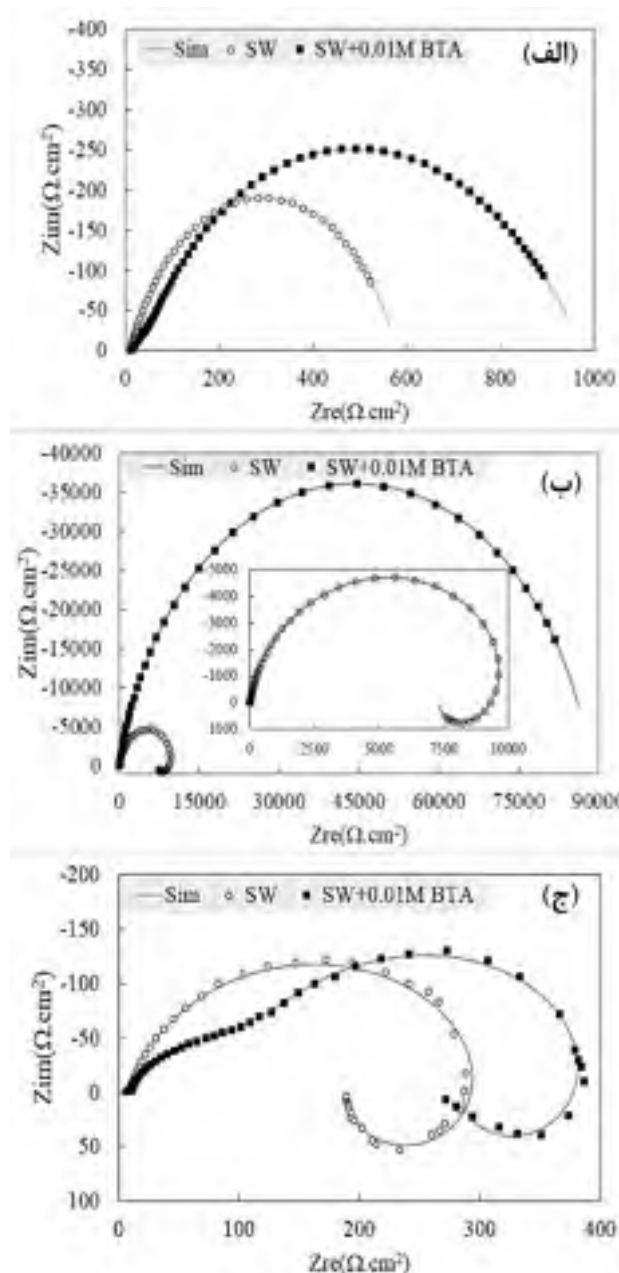
بر اساس تئوری پتانسیل مختلط (Mixed-Potential Theory)،

منحنی پلاریزاسیون زوج گالوانیک براساس جمع سرعت های احیا و اکسیداسیون اجزا در حالت غیر اتصالی شکل می گیرد. با مشخص کردن محل تقاطع امتداد خطی شاخه کاتدی فلز نجیب تر و همچنین شاخه آندی فلز فعال تر (تئوری اوانز (Evans Theory)) مقادیر پتانسیل و جریان خوردگی محاسبه شد و با مقادیر تجربی مربوط به زوج گالوانیک مقایسه شد [۳۰]. نتایج نشان داد که دانسیته ی جریان خوردگی زوج گالوانیک، نزدیک به دانسیته ی جریان خوردگی فلزات در حالت غیراتصالی است. بنابراین، اتصال الکتریکی نمونه ها به یکدیگر تغییر چشمگیری در دانسیته ی جریان خوردگی آن ها نسبت به حالت غیراتصالی ایجاد نکرده که مطابق با نتایج حاصل از آزمایش غوطه وری است. نتایج نشان می دهد که به کارگیری BTA به عنوان ممانعت کننده در آب دریا، عدم مطابقت بین مقادیر حاصل از تئوری اوانز و نمودار زوج گالوانیک را سبب می شود. این عدم تطابق احتمالاً ناشی از تغییر رفتار بازدارندگی در حالت اتصالی است. بررسی منحنی پلاریزاسیون زوج گالوانیک غوطه ور در آب دریای حاوی BTA و مطابقت آن با تئوری پتانسیل مختلط نیز نشان می دهد که منحنی بر اساس جمع سرعت های احیا و اکسیداسیون فولاد تحت حفاظت و آلومینیوم مرجع (آلومینیوم در آب دریای فاقد بازدارنده) شکل گرفته است. در واقع، شاخه ی کاتدی منحنی پلاریزاسیون زوج گالوانیک، در امتداد شاخه ی کاتدی فولاد در آب دریای حاوی BTA است، در حالی که شاخه ی آندی منحنی زوج گالوانیک بر اساس شاخه ی آندی آلومینیوم در آب دریای بدون بازدارنده شکل گرفته است. بر اساس تئوری پتانسیل مختلط، این رفتار می تواند نشان دهنده ی عدم جذب بازدارنده به سطح آلومینیوم متصل به فولاد باشد. بر این اساس، حضور BTA در آب دریا نیز تغییرات محسوسی در دانسیته ی جریان خوردگی گالوانیک ایجاد نکرده است که با توجه به کاهش سرعت واکنش های کاتدی بر سطح فولاد، بدست آمدن چنین نتایجی دور از انتظار است. بررسی دقیق تر منحنیهای پلاریزاسیون نشان می دهد که محل برخورد شاخه کاتدی فولاد در حضور و عدم حضور بازدارنده

جدول ۳ - پارامترهای حاصل از منحنی های پلاریزاسیون فولاد کم کربن، آلومینیوم 1050 و زوج گالوانیک فولاد کم کربن-آلومینیوم 1050 در آب دریا و آب دریای حاوی 10^{-3} مولار BTA.

محل	سطح	زمان (h)	دانسیته ی جریان خوردگی ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	پتانسیل خوردگی (mV vs. SCE)	شیب کاتدی (mV/decade)	شیب آندی (mV/decade)	براهمان بازدارندگی (%)
3	فولاد کم کربن	۱	۲۱/۸۷	-۷۷۱	۱۸۲	۱۰۱	-
	آلومینیوم 1050	۱	۸/۱۲	-۱۰۵۲	۱۱۵	۳۹۷	-
	فولاد کم کربن-آلومینیوم 1050	۱	۱۸/۱۹	-۷۶۲	۲۷۲	۱۷	-
3 BTA	فولاد کم کربن	۱	۳/۰۹	-۷۲۲	۱۸۶	۱۰۶	۸۵
	آلومینیوم 1050	۱	۱/۶۲	-۸۱۱	۳۱۵	۳۴	۸۰
	فولاد کم کربن-آلومینیوم 1050	۱	۱۶/۲۱	-۹۱۵	۲۰۵	۳۴۸	۱۰

نکته قابل توجه، کمتر بودن مقاومت انتقال بار نمونه گالوانیک در مقایسه با فلزات در حالت اتصالی است. در سیستم های گالوانیک، رفتار خوردگی زوج گالوانیک تحت تاثیر جزء فعال تر است [۳۳]. در زوج گالوانیک آلومینیوم-فولاد نیز وجود حلقه القایی در محدوده فرکانس های پایین، تایید کننده این رفتار است. بنابراین افزایش سرعت خوردگی آلومینیوم متصل به فولاد، کاهش مقاومت انتقال بار نمونه آندی را به دنبال دارد که به سبب آن مقاومت انتقال بار نمونه گالوانیک کمتر از حالت غیراتصالی فلزات می شود.

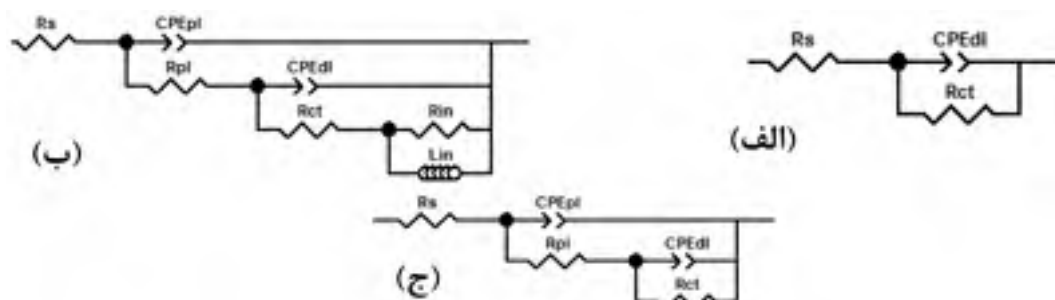


شکل ۶ - نمودارهای نایکوئیست حاصل از آزمایش امپدانس الکتروشیمیایی و شبیه سازی شده (Sim) با مدار معادل (الف) آلومینیوم ۱۰۵۰، (ب) فولاد کم کربن و (ج) زوج گالوانیک فولاد کم کربن - آلومینیوم ۱۰۵۰ در آب دریا (SW) و آب دریای حاوی بازدارنده بنزوتتری آزول (SW+0.01M BTA)

با شاخه آندی آلومینیوم مرجع در محدوده پتانسیل های غیرفعال آلومینیوم (۹۴۰ mV تا -۷۹۰ mV) واقع شده است. با توجه به اینکه در محدوده پتانسیل غیرفعال، دانسته جریان آندی تغییرات اندکی دارد، بنابراین کاهش دانسته جریان کاتدی فولاد نیز تغییر محسوسی در جریان گالوانیک ایجاد نکرده است. از سویی افزایش دانسته جریان های آندی زوج گالوانیک در آب دریای حاوی بازدارنده نسبت به نمونه مرجع نشان می دهد که حضور بازدارنده تشکیل فیلم محافظ بر سطح آلومینیوم را به تاخیر می اندازد. بنابراین کاهش دانسته جریان کاتدی (کاهش سرعت خوردگی جزء کاتدی) در تقابل با افزایش دانسته جریان آندی قرار گرفته و سبب می شود که حضور بازدارنده تغییر محسوسی در جریان گالوانیک ایجاد نکند.

به منظور ارزیابی بهتر رفتار بازدارندگی، آزمایش امپدانس الکتروشیمیایی نیز انجام شد. شکل ۶ نمودارهای نایکوئیست فولاد، آلومینیوم ۱۰۵۰ و زوج گالوانیک آلومینیوم ۱۰۵۰-فولاد را در آب دریا و آب دریای حاوی BTA نشان می دهد. برای تفسیر نمودارها از مدار معادل های شکل ۷ استفاده شد و نمودار حاصل از شبیه سازی با این مدارها نیز در شکل ۶ نشان داده شده است. مدار (الف) مربوط به فولاد در آب دریا است که در آن R_s مقاومت محلول، R_{ct} مقاومت انتقال بار و CPE_{dl} رفتار خازنی لایه دوگانه را نشان می دهد. عنصر فاز ثابت Constant Phase Element (CPE) دارای دو پارامتر Y و n است که Y رابطه مستقیمی با سطح فعال خوردگی داشته و n نیز به زبری سطح نسبت داده می شود. مقدار پارامتر n می تواند بین صفر و یک تغییر کند و هرچه این مقدار به یک نزدیک تر باشد، رفتار عنصر فاز ثابت به رفتار یک خازن ایده آل نزدیک تر می شود. همچنین افزایش پارامتر n می تواند به کاهش زبری سطح نسبت داده شود [۳۱]. مدار (ب) مربوط به نمونه آلومینیوم و زوج گالوانیک در آب دریا است. در این مدار R_{pl} و CPE_{pl} به ترتیب مقاومت فیلم اکسیدی غیرفعال و ظرفیت خازنی آن را نشان می دهد. ظهور حلقه القایی Inductive loop (R_{in} و L_{in}) را می توان به ضعیف بودن لایه اکسید سطحی در تشکیل لایه محافظ نسبت داد که به سبب آن در اطراف ترکیبات بین فلزی موجود بر سطح آلومینیوم خوردگی موضعی رخ می دهد [۳۲]. برای تفسیر نمودارهای امپدانس آلومینیوم و فولاد در آب دریای حاوی بازدارنده از مدار (ج) استفاده شد که R_{pl} به ترتیب مقاومت فیلم محافظ تشکیل شده بوسیله بازدارنده و رفتار خازنی این فیلم محافظ را نشان می دهد. مدار مورد استفاده برای تفسیر نمودار امپدانس زوج گالوانیک در آب دریای حاوی بازدارنده BTA نیز مشابه مدار (ب) است، اما در این حالت پارامترهای R_{pl} و CPE_{pl} مربوط به فیلم محافظ تشکیل شده توسط بازدارنده است.

مقاومت بالای انتقال بار نمونه آلومینیومی در مقایسه با نمونه فولادی، کمتر بودن سرعت خوردگی آلومینیوم در آب دریا را نشان می دهد.



شکل ۷ - مدار معادل های مورد استفاده در تفسیر نمودارهای نایکوئیست (الف) فولاد کم کربن در آب دریا، (ب) آلومینیوم ۱۰۵۰ در آب دریا و زوج گالوانیک فولاد کم کربن-آلومینیوم در آب دریا و آب دریای حاوی ۰/۱ مولار BTA (ج) فولاد کم کربن و آلومینیوم ۱۰۵۰ در آب دریای حاوی ۰/۱ مولار BTA

جدول ۵- پارامترهای حاصل از همسازی نمودارهای نایکوئیست شکل ۵ با مدارهای شکل ۶.

الکترولیت	سطح	R_s	CPE_{dl}		R_{pl}	CPE_{pi}		R_L	L_{lin}	R_{ct}	n_{dl}	Y_{dl}	n_{pi}	Y_{pi}	راندمان بازدارندگی (%)
آب دریا	فولاد کم کربن	۱۱/۰۴	-	-	-	-	-	-	-	۵۶۶	۰/۷۵	۸۱۵	-	-	-
	آلومینیوم ۱۰۵۰	۸/۳۱	۲/۱	۰/۸۸	۶/۲۴	۱۲/۸۴	-۰/۹	۷۳۱۷	۳۹۵۱	۲۳۹۵	-	-	-	-	-
	فولاد کم کربن-آلومینیوم ۱۰۵۰	۶/۱۳	۱/۷۲	۰/۷۲	۶/۹۳	۷۶/۳۵	۰/۹۱	۱۷۶/۳	۷۱/۸۲	۱۴۱/۳	-	-	-	-	-
BTA	فولاد کم کربن	۱۲/۵۲	۱/۹۸	۰/۵۶	۷۸/۶	۶۷	۰/۷۸	۹۱۶	-	-	۳۹	-	-	-	-
	آلومینیوم ۱۰۵۰	۱۳/۸۹	۱۱/۳۷	۰/۸۷	۲۶۹۱۳	۰/۴۱	۰/۸۸	۶۱۶۱۹	-	-	۸۸	-	-	-	-
	فولاد کم کربن-آلومینیوم ۱۰۵۰	۹/۱۶	۶۹	۰/۷۵	۱۳۴/۱	۲۹۰	۰/۸۲	۱۴۲/۷	۵۲/۶۱	۱۵۲/۶	-۲۳	-	-	-	-

$$R (\Omega \text{ cm}^2) - Y (\mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}, s^{n-1}) - L(\text{H})$$

نتایج پلاریزاسیون (کاهش دانسیته جریان های کاتدی) و امپدانس الکتروشیمیایی (حذف حلقه القایی) نشان می دهد که تشکیل فیلم محافظ بر سطح، واکنش های کاتدی بر سطح ترکیبات بین فلزی موجود در آلومینیوم را به تاخیر می اندازد. چنین رفتاری کاهش سرعت خوردگی موضعی در اطراف ترکیبات بین فلزی را سبب می شود [۱۲]. نتایج امپدانس الکتروشیمیایی زوج گالوانیک در آب دریای حاوی بازدارنده نیز جذب انتخابی بازدارنده بر سطح فولاد متصل به آلومینیوم را تایید می کند. با توجه به اینکه رفتار امپدانس زوج گالوانیک بیشتر تحت تاثیر رفتار جزء فعال تر است [۳۳]، عدم حذف حلقه القایی زوج گالوانیک فولاد-آلومینیوم در آب دریای حاوی بازدارنده نشان می دهد که رفتار زوج گالوانیک در این حالت بیشتر تحت تاثیر آلومینیوم مرجع (در آب دریا و در حالت غیراتصالی) است. همچنین مقاومت انتقال بار در حضور بازدارنده کمتر از حالتی است که بازدارنده در محیط حضور ندارد. این رفتار، تاثیر مخرب بازدارنده بر مقاومت به خوردگی آلومینیوم ۱۰۵۰ متصل

حضور بازدارنده در آب دریا باعث کاهش مقادیر پارامتر Y_{dl} برای هر دوفلز در حالت غیراتصالی شده است. با توجه به اینکه این پارامتر رابطه مستقیمی با سطح فعال خوردگی دارد، کاهش مقادیر این پارامتر می تواند نشان دهنده تشکیل پوشش محافظ بر سطح هر دوفلز باشد [۳۴]. بنزوتتری آزول از طریق ترکیب شدن با محصولات خوردگی بر روی سطح فولاد و همچنین با جذب بر روی سطح آلومینیوم، یک فیلم محافظ تشکیل می دهد [۱۱، ۱۲]. بدین ترتیب، غوطه وری آلومینیوم و فولاد در آب دریای حاوی BTA، افزایش مقاومت انتقال بار را به دنبال دارد که به سبب آن سرعت خوردگی هر دوفلز کاهش می یابد. داده های موجود در جدول نشان می دهد که جذب بازدارنده به سطح آلومینیوم ۱۰۵۰ بیش از فولاد است که این رفتار راندمان بهتر بازدارنده برای آلومینیوم را سبب شده است. نکته قابل توجه، حذف حلقه القایی از نمودار نایکوئیست و مدار معادل فلز آلومینیوم در حضور بازدارنده است که نشان از پایداری لایه محافظ در جلوگیری از خوردگی موضعی دارد.

به فولاد را تایید می کند که مطابق با نتایج حاصل از پلاریزاسیون و غوطه وری است. یکی از مشکلات استفاده از آندهای فداشونده آلومینیومی در سیستم های حفاظت کاتدی، غیرفعال شدن سطح این آندهاست که کاهش خاصیت فداشوندگی را سبب می شود. نتایج حاصل از این پژوهش نشان داد که به کارگیری بازدارنده آلای BTA در کنار چنین سیستم هایی از غیرفعال شدن سطح آند آلومینیومی جلوگیری می کند.

نتیجه گیری

در این پژوهش رفتار بازدارندگی ممانعت کننده آلای بنزوتتری آزول بر خوردگی فولاد کم کربن و آلومینیوم ۱۰۵۰ مورد بررسی قرار گرفت که نتایج زیر حاصل شد:

- ۱- بازدارنده BTA (غلظت ۰/۰۱ مولار) با عملکرد ترکیبی سرعت خوردگی فولاد کم کربن در آب دریا را ۵۰٪ کاهش می دهد.
- ۲- BTA (غلظت ۰/۰۱ مولار) با ایجاد پوشش بر سطح و به تاخیر انداختن واکنش های کاتدی، سرعت خوردگی آلومینیوم ۱۰۵۰ در آب دریا را ۷۰٪ کاهش می دهد. به تاخیر افتادن واکنش های کاتدی بر سطح ترکیبات فلزی موجود در سطح این فلز از خوردگی موضعی اطراف این ترکیبات بین فلزی نیز جلوگیری می کند.
- ۳- جذب بازدارنده BTA به سطح فولاد کم کربن و آلومینیوم ۱۰۵۰ در آب دریا از ایزوترم جذب لانگمیر پیروی می کند. مقدار انرژی استاندارد جذب BTA به سطح فولاد و آلومینیوم به ترتیب برابر $20/76 \text{ kJ/mole}$ و $24/98 \text{ kJ/mole}$ - که نشان می دهد بازدارنده بیشتر به صورت فیزیکی به سطح این فلزات جذب می شود.
- ۴- اتصال الکتریکی فولاد کم کربن به آلومینیوم ۱۰۵۰ در آب دریا، علاوه بر ایجاد یک چرخه حفاظت کاتدی برای فولاد باعث جذب انتخابی BTA به سطح فولاد متصل به آلومینیوم نیز می شود که به سبب آن سرعت خوردگی فولاد حدود ۹۵٪ کاهش می یابد. مقدار انرژی استاندارد جذب BTA به سطح فولاد در این حالت به $34/26 \text{ kJ/mole}$ - می رسد که نشان می دهد جذب بیشتر به صورت شیمیایی صورت گرفته است.

مراجع

- [1] J.W. Diggle, T.C. Downie, C.W. Goulding, The dissolution of porous oxide films on aluminium, *Electrochim. Acta*. Vol. 15, 1970, Pp.1079-1093.
- [2] F.M. Al-Kharafi, W.A. Badawy, Corrosion and passivation of Al and Al-Si alloys in nitric acid solutions II—Effect of chloride ions, *Electrochim. Acta*. Vol. 40, 1995, Pp.1811-1817.
- [3] A. Balyanov, J. Kutnyakova, N.A. Amirkhanova, V. V Stolyarov, R.Z. Valiev, X.Z. Liao, et al., Corrosion resistance of ultra fine-grained Ti, *Scr. Mater.* Vol. 51, 2004, Pp. 225-229.
- [4] R.R. Kale, V. Prasad, P.P. Mohapatra, V.K. Tiwari, Recent developments in benzotriazole methodology for construction of pharmacologically important heterocyclic skeletons, *Monatshefte Für Chemie-Chemical Mon.* Vol 141, 2010, Pp. 1159-1182.
- [5] C. Cheng, D. Phipps, R.M. Alkhaddar, Investigation of changes in the microbial community during the biodegradation of benzotriazole, in: *Built Environ. Nat. Environ. Conf. Liverpool*, 2006.
- [6] S. Peng, W. Zhao, H. Li, Z. Zeng, Q. Xue, X. Wu, The enhancement of benzotriazole on epoxy functionalized silica sol-gel coating for copper protection, *Appl. Surf. Sci.* Vol. 276, 2013, Pp. 284-290.
- [7] Z. Chen, L. Huang, G. Zhang, Y. Qiu, X. Guo, Benzotriazole as a volatile corrosion inhibitor during the early stage of copper corrosion under adsorbed thin electrolyte layers, *Corros. Sci.* Vol. 65, 2012, Pp. 214-222.
- [8] Y.H. Lei, N. Sheng, A. Hyono, M. Ueda, T. Ohtsuka, Effect of benzotriazole (BTA) addition on Polypyrrole film formation on copper and its corrosion protection, *Prog. Org. Coatings*. Vol. 77, 2014, Pp. 339-346.
- [9] M. Finšgar, I. Milošev, Inhibition of copper corrosion by 1, 2, 3-benzotriazole: a review, *Corros. Sci.* Vol. 52, 2010, Pp. 2737-2749.
- [10] J. Izquierdo, J.J. Santana, S. González, R.M. Souto, Uses of scanning electrochemical microscopy for the characterization of thin inhibitor films on reactive metals: The protection of copper surfaces by benzotriazole, *Electrochim. Acta*. Vol. 55, 2010, Pp. 8791-8800.

- [11] M.M. Mennucci, E.P. Banczek, P.R.P. Rodrigues, I. Costa, Evaluation of benzotriazole as corrosion inhibitor for carbon steel in simulated pore solution, *Cem. Concr. Compos.* Vol. 31, 2009, Pp. 418–424.
- [12] M.L. Zheludkevich, K.A. Yasakau, S.K. Poznyak, M.G.S. Ferreira, Triazole and thiazole derivatives as corrosion inhibitors for AA2024 aluminium alloy, *Corros. Sci.* Vol. 47, 2005, Pp. 3368–3383.
- [13] S.H. Sanad, Effect of benzotriazole on acid corrosion of steel, *Surf. Technol.* Vol. 22, 1984, Pp. 29–37.
- [14] M.M. Antonijevic, S.M. Milic, M.D. Dimitrijevic, M.B. Petrovic, M.B. Radovanovic, A.T. Stamenkovic, The influence of pH and chlorides on electrochemical behavior of copper in the presence of benzotriazole, *Int. J. Electrochem. Sci.* Vol. 4, 2009 Pp. 962–979.
- [15] A. D1141-98, Standard Practice for the Preparation of Substitute Ocean Water, (2008).
- [16] A. Standard, G1-03, Stand. Pract. Prep. Cleaning, Eval. Corros. Test Specimens, *Annu. B. ASTM Stand.* Vol. 3, 2003, Pp. 17–25.
- [17] M.G. Fontana, Corrosion engineering, Tata McGraw-Hill Education, 2005.
- [18] K.F. Khaled, Molecular simulation, quantum chemical calculations and electrochemical studies for inhibition of mild steel by triazoles, *Electrochim. Acta.* Vol. 53, 2008, Pp. 3484–3492.
- [19] E.E. Stansbury, R.A. Buchanan, Fundamentals of electrochemical corrosion, ASM international, 2000.
- [20] X.G. Zhang, Galvanic corrosion, *Uhlig's Corros. Handb.* Vol. 8, 51 2011, Pp. 123.
- [21] S. Marcelin, N. Pébère, Synergistic effect between 8-hydroxyquinoline and benzotriazole for the corrosion protection of 2024 aluminium alloy: a local electrochemical impedance approach, (n.d.).
- [22] T. Hodgkiess, C.W. Lim, Aspects of galvanic corrosion behaviour of a range of materials in seawater, *Corros. Sci.* Vol. 35, 1993, Pp. 269–283.
- [23] D.R. Lenard, J.G. Moores, The effects of vapor phase corrosion inhibitors on the galvanic corrosion of aluminum, *Corros. Sci.* Vol. 34, 1993, Pp. 871–880.
- [24] V. Afshari, C. Dehghanian, Inhibitor effect of sodium benzoate on the corrosion behavior of nanocrystalline pure iron metal in near-neutral aqueous solutions, *J. Solid State Electrochem.* Vol. 14, 2010, Pp. 1855–1861.
- [25] V.S. Sastri, Corrosion inhibitors: principles and applications, n.d.
- [26] A.K. Singh, S.K. Shukla, M. Singh, M.A. Quraishi, Inhibitive effect of ceftazidime on corrosion of mild steel in hydrochloric acid solution, *Mater. Chem. Phys.* Vol. 129, 2011, Pp. 68–76.
- [27] G. Moretti, G. Quartarone, A. Tassan, A. Zingales, 5-Amino-and 5-chloro-indole as mild steel corrosion inhibitors in 1 N sulphuric acid, *Electrochim. Acta.* Vol. 41, 1996, Pp. 1971–1980.
- [28] P. Atkins, J. de Paula, Atkins' physical chemistry, Oxford Univ. Press. (2006).
- [29] M.A. Amin, K.F. Khaled, S.A. Fadel-Allah, Testing validity of the Tafel extrapolation method for monitoring corrosion of cold rolled steel in HCl solutions—experimental and theoretical studies, *Corros. Sci.* Vol. 52, 2010, Pp. 140–151.
- [30] R. Baboian, Corrosion tests and standards: application and interpretation, American Society for Testing and Materials (ASTM), 1995.
- [31] I. Ahamad, R. Prasad, M.A. Quraishi, Thermodynamic, electrochemical and quantum chemical investigation of some Schiff bases as corrosion inhibitors for mild steel in hydrochloric acid solutions, *Corros. Sci.* Vol. 52, 2010, Pp. 933–942.
- [32] M. Keddam, C. Kuntz, H. Takenouti, D. Schuster, D. Zuili, Exfoliation corrosion of aluminium alloys examined by electrode impedance, *Electrochim. Acta.* Vol. 42, 1997, Pp. 87–97.
- [33] S. Kallip, A.C. Bastos, K.A. Yasakau, M.L. Zheludkevich, M.G.S. Ferreira, Synergistic corrosion inhibition on galvanically coupled metallic materials, *Electrochem. Commun.* Vol. 20, 2012, Pp. 101–104.
- [34] C. Liu, Q. Bi, A. Leyland, A. Matthews, An electrochemical impedance spectroscopy study of the corrosion behaviour of PVD coated steels in 0.5 N NaCl aqueous solution: Part II.: EIS interpretation of corrosion behaviour, *Corros. Sci.* Vol. 45, 2003, Pp. 1257–1273.

شناسایی زود هنگام خوردگی فولاد St-۳۷ توسط پوشش اپوکسی حاوی شناساگر فلورسنتی

شمیم روشن^۱، علی اصغر سرابی داریانی^{۲*}، جواد مختاری^۳

^۱ دانشجوی کارشناسی ارشد، دانشکده مهندسی پلیمر و رنگ، دانشگاه صنعتی امیرکبیر

^۲ استادیار، دانشکده مهندسی پلیمر و رنگ، دانشگاه صنعتی امیرکبیر

^۳ دانشیار، دانشکده فنی، دانشگاه کیلان

* نویسنده مسئول: sarabi@aut.ac.ir

تاریخ دریافت: ۱۳۹۴/۰۴/۱۶ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۴/۰۷/۲۵

چکیده

در این پژوهش عملکرد ۸-هیدروکسی کوئینولین در پوشش اپوکسی، به عنوان شناساگر خوردگی فولاد St-۳۷، در مراحل اولیه شروع فرآیند خوردگی مورد بررسی قرار گرفت. عدم برقراری پیوند شیمیایی با پوشش اپوکسی و نشر فلورسنس پس از تشکیل کمپلکس با یون‌های آهن آزاد شده طی فرآیند خوردگی فولاد موجب انتخاب این ماده به عنوان شناساگر خوردگی در پوشش اپوکسی گردید. تاثیر حضور درصدهای وزنی مختلف از این شناساگر (۰، ۰/۰۵، ۰/۱، ۰/۵، ۱) در پوشش اپوکسی، بر خواص پوشش، نظیر: عملکرد شناسایی خوردگی، امپدانس الکتروشیمیایی، خواص نوری و چسبندگی با استفاده از میکروسکوپ فلورسنس، طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی، طیف سنجی نوری و آزمون Pull-off مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد، که پوشش حاوی ۰/۱ درصد وزنی از شناساگر، دارای عملکرد قابل قبولی از نظر شناسایی خوردگی، خواص الکتروشیمیایی، نوری و چسبندگی می‌باشد.

کلمات کلیدی: ۸-هیدروکسی کوئینولین، شناساگر خوردگی، پوشش اپوکسی، میکروسکوپ فلورسنس، آزمون امپدانس الکتروشیمیایی

Early detection of epoxy coated St-37 underlying corrosion by fluorescent indicator

Sh. Roshan ¹, A. A. Sarabi Daryani ^{2*}, J. Mokhtari ³

¹ M. Sc. Student, Faculty of Polymer Engineering & Color Technology, Amirkabir University of Technology.

² Assistant Professor, Faculty of Polymer Engineering & Color Technology, Amirkabir University of Technology.

³ Associate Professor, Faculty of Textile Engineering, Guilan University of Technology.

* Corresponding Author: sarabi@aut.ac.ir

Submission: 2015, 07, 07 Acceptance: 2015, 10, 17

Abstract

In the present work, the application of 8-hydroxyquinoline (8-HQ) as a ferric ion sensitive indicator, in epoxy-polyamine coating was investigated. Having turn-on mechanism and showing no prematurely fluorescence when mixed with the coating precursors make 8HQ useful for detecting undercoating corrosion of St-37 which is covered by epoxy coating. The effect of different concentrations of 8HQ(0.05,0.1,0.5,1w.t%) in epoxy coating, on corrosion detection, optical, electrochemical and adhesion properties of applied coating were studied respectively by fluorescence microscopy, UV- Visible spectroscopy, electrochemical impedance spectroscopy and Pull-off methods. In the process, the sample with 0.1w.t% of 8HQ not only, showed acceptable corrosion detection performance, but also was good in optical, electrochemical and adhesion properties.

Keywords: 8-hydroxyquinoline, Corrosion indicator, Epoxy coating, Fluorescence microscope, Electrochemical Impedance Spectroscopy

۱- مقدمه

خوردگی سطوح فلزی به دلیل کابرد بسیار گسترده‌ی فلزات در صنایع مختلف همواره مورد توجه بوده است، لذا یافتن راهی جهت شناسایی، جلوگیری از خوردگی و یا محافظت از سطوح فلزی حائز اهمیت می‌باشد [۱-۲]. تاکنون راه‌های مختلفی برای کنترل خوردگی به کار گرفته شده است که از جمله آن‌ها می‌توان به استفاده از مواد ذاتاً مقاوم به خوردگی، بازدارنده‌ها، حفاظت کاتدی، حفاظت آندی و استفاده از پوشش‌های محافظ اشاره کرد. پوشش‌های محافظ به علت عملکرد مناسب در شرایط مختلف و مقرون به صرفه بودن مورد توجه واقع شدند، که آن‌ها را می‌توان در دو دسته کلی پوشش‌های غیرآلی و پوشش‌های آلی جای داد [۳-۴]. استفاده از پوشش‌های آلی در چند دهه‌ی گذشته جزو یکی از پرکاربردترین روش‌ها جهت محافظت از سطوح فلزی بوده است. نکته‌ای که باید در نظر گرفته شود، این است که این پوشش‌ها متخلخل هستند و تا حدودی نسبت به آب، اکسیژن و یون‌های خورنده نفوذپذیرند. طی گذر زمان این عوامل خورنده از پوشش عبور کرده و به سطح مشترک فلز-پوشش می‌رسند و آسیب‌های جدی به سطح فلز وارد می‌کنند [۵-۷]. از آن‌جا که خوردگی‌ای که در فصل مشترک پوشش و زیرآیند رخ می‌دهد با چشم قابل رویت نیست و تنها زمانی شناسایی می‌شود که در سطح پوشش تغییر شکلی دیده شود، لذا یافتن راهی جهت شناسایی خوردگی در مکان (In Situ) و در مراحل اولیه‌ی وقوع (Early Detection) آن حائز اهمیت می‌باشد. تاکنون از روش‌های مختلفی برای شناسایی خوردگی استفاده شده نظیر: عکس‌های حرارتی [۸-۱۰] اشعه ایکس [۱۱-۱۵]، سنسورهای فلزی [۱۲]، مگنتومتری [۱۳] و شناساگرها [۱۴-۱۸]، که شناساگرها خود به دو دسته‌ی شناساگرهای تغییر رنگ‌دهنده و شناساگرهای فلورسنتی تقسیم‌بندی می‌شوند. ژانگ و فرانکل [۱۹] در سال ۱۹۹۹ از شناساگرهای تغییر رنگ‌دهنده و شناساگر فلورسنتی برای شناسایی خوردگی آلومینیوم در مراحل اولیه وقوع استفاده کردند. این شناساگرها حساس به pH بوده و با شروع خوردگی و افزایش pH ناحیه‌ی کاتدی، تغییر رنگ یا فلورسنس می‌دادند. آگاروالا و همکارانش [۲۰] نشان دادند که ۸-هیدروکسی کوئینولین می‌تواند از طریق تشکیل کمپلکس با یون آلومینیوم فلورسنت شده و نواحی خورده شده را شناسایی کند.

آگوستینیاک و همکارانش [۲۱-۲۲] از شناساگر FDI* به عنوان شناساگر فلورسنتی استفاده کردند، نتایج حاصل از پژوهش‌های آن‌ها نشان داد که FDI می‌تواند به منظور شناسایی خوردگی فولاد و آلومینیوم مورد استفاده قرار گیرد. ضمن اینکه عملکرد فلورسنتی این شناساگر بر این دو زمینه به ترتیب از طریق تشکیل کمپلکس و حساسیت به pH مناطق آندی بود.

در پژوهش‌هایی که تا کنون بر روی شناساگرهای فلورسنتی انجام شده، همواره یافتن شناساگری جهت استفاده در پوشش اپوکسی چالش برانگیز بوده است. این شناساگرها معمولاً به علت گروه‌های عاملی موجود در این رزین و هاردنرهای مورد استفاده هیدرولیز شده و قبل از شروع خوردگی فلورسنت می‌شوند [۲۳]. از طرفی تحقیقات اندکی بر روی شناسایی خوردگی فولاد از طریق شناساگرهای فلورسنتی انجام شده است، لذا در این پژوهش عملکرد ۸-هیدروکسی کوئینولین برای نخستین بار به عنوان شناساگر خوردگی فولاد St-۳۷ در پوشش اپوکسی مورد بررسی قرار گرفت. این شناساگر از طریق تشکیل کمپلکس با یون آهن و گسیل فلورسنس قادر است تا وقوع خوردگی فولاد را در مکان و در مراحل اولیه شناسایی کند، از طرفی تاثیر حضور این شناساگر با درصدهای وزنی مختلف بر خواص نوری، چسبندگی و الکتروشیمیایی پوشش اپوکسی و وجود ارتباط بین آزمون طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی و زمان ظهور نقاط رنگی مورد بررسی قرار گرفت.

۲- مواد و روش تحقیق

۲-۱- مواد

۸-هیدروکسی کوئینولین و کلراید آهن ۶ آبه از کمپانی مرک تهیه شدند. رزین اپوکسی بر پایه دی‌گلیسیدیل اتر بیس فنول A با درصد جامد تقریباً معادل ۱۰۰، ارزش اپوکسی ۱۹۲-۱۸۵، دانسیته 1.17 g.cm^{-3} و هاردنر (Epikure F205) از کمپانی shell تهیه شده و مورد استفاده قرار گرفتند. افزودنی‌های ضد کف و یکنواخت‌کننده تحت نام‌های DELTA-FC® 1040 و DELTA-SC® 2777 نیز از کمپانی Delta specialties تهیه شدند.

فولاد کم کربن St-۳۷ برای این پژوهش در نظر گرفته شد که ترکیب شیمیایی این فولاد در جدول شماره ۱ آورده شده است.

جدول ۱- ترکیب شیمیایی فولاد St-۳۷ (درصد وزنی)

Fe	Cu	Mn	Cr	Ni	P	S	Mo	Si	C	ذرات آلوده درصد
۹۹/۲۰	۰/۰۲۸	۰/۲۹۵	۰/۰۷۸	۰/۰۶۳	۰/۰۰۴	۰/۰۳۰	۰/۰۰۷	۰/۱۲۵	۰/۱۱۲	عناصر
St-37										

* spiro [1H-isoindole-1,9'-[9H]xanthen]-3(2H)-one, 3',6'-bis(diethylamino)-2-[(1-methylethylidene) amino]³

۲-۲- مشخصات آزمون‌ها و روش تحقیق

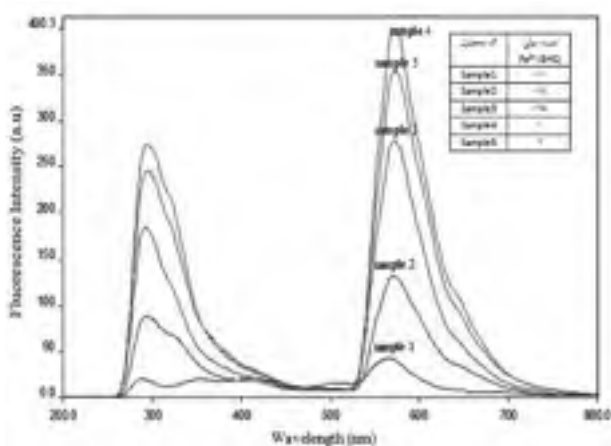
طیف جذب و نشر فلورسنس نمونه‌ها توسط طیف‌سنج فلورسنس Perkin-Elmer LS-5S و عکس‌های فلورسنت توسط میکروسکوپ فلورسنس Nickoneclipse E800 و با استفاده از فیلتر ۳۸۰-۳۳۰ نانومتر به دست آمدند. از دستگاه اسپکتروفتومتر 6715 UV/Vis.JENWAY به منظور بررسی خواص نوری پوشش‌ها استفاده شد. آزمون Pull-off برای بررسی چسبندگی پوشش بر روی سطح فولاد استفاده شد. در این آزمون قطعاتی به نام دالی بر روی پوشش چسبانده و میزان نیروی لازم برای جدا شدن پوشش از زیرآیند فلزی توسط دستگاه محاسبه شد. اعداد بدست آمده با واحد MPa معیاری کمی برای چسبندگی پوشش به سطح زیرین در نظر گرفته شد. از دستگاه طیف‌سنج امپدانس الکتروشیمیایی مدل AUTOLAB PGSTAT 302N با دامنه ۱۰mV و فرکانس ۱۰^{-۲} Hz تا ۱۰^۵ Hz به منظور بررسی مقاومت به خوردگی پوشش‌ها استفاده شد. نرم افزار NOVA1.11 برای آنالیز نتایج به دست آمده از طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی مورد استفاده قرار گرفت. الکتروود مرجع Ag/AgCl، الکتروود کمکی پلاتین و قسمتی از نمونه در معرض قرار گرفته (۱×۱ سانتیمتر) در نقش الکتروود کار، به عنوان سه الکتروود آزمون طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی در محلول ۳/۵ درصد وزنی سدیم کلرید استفاده شد. به منظور بررسی عملکرد ۸-هیدروکسی کوئینولین به عنوان شناساگر یون‌های آهن، محلول‌هایی با نسبت‌های مولی مختلف از یون آهن / شناساگر (۰/۱، ۰/۵، ۰/۷۵، ۱، ۲) تهیه شد و شدت فلورسنس آن‌ها مورد بررسی قرار گرفت. در ادامه به منظور ارزیابی عملکرد ۸-هیدروکسی کوئینولین در پوشش اپوکسی، فیلم آزاد از پوشش حاوی ۰/۱ و ۱ درصد وزنی از شناساگر تهیه شد. به منظور پخش بهتر ابتدا ۸-هیدروکسی کوئینولین در حلال رزین اپوکسی حل شده و سپس به مخلوط اپوکسی و هاردنر اضافه شد و پس از اعمال بر روی زیرآیند، به مدت یک هفته در دمای محیط قرار گرفت تا پخت کامل اتفاق بیفتد. در نهایت فیلم آزاد با ضخامت 5 ± 30 میکرون به دست آمد. سپس طیف فلورسنس فیلم‌های آزاد تهیه شده قبل از غوطه‌وری در محلول ۰/۰۵ مولار کلراید آهن و بعد از ۲۴ ساعت غوطه‌وری توسط طیف‌سنج فلورسنس اندازه گیری شد. جهت بررسی تاثیر شناساگر بر شفافیت و ظاهر پوشش، فیلم‌های آزاد از درصد‌های وزنی مختلف شناساگر (۰/۰۵، ۰/۱، ۰/۵، ۱، ۲) مشابه روش قبل تهیه شده و تحت اسپکتروسکوپی UV-Visible قرار گرفتند. ورق‌های فولاد St-۳۷ به ابعاد ۱۰×۷cm و ضخامت ۱mm برش داده شدند و پس از آماده سازی با کاغذ سنباده سلیکون کارباید شماره

۴۰۰ و ۸۰۰ توسط استون چربی‌گیری و درون اسید کلریدریک ۱۵٪ حجمی اسیدشویی شدند. شناساگر ۸-هیدروکسی کوئینولین (۰/۱ درصد وزنی) پس از حل شدن در حلال اپوکسی به مخلوط رزین اپوکسی و هاردنر پلی آمین افزوده شد و پس از اعمال و یک هفته قرارگیری در دمای محیط به منظور پخت کامل، در محلول ۳/۵ درصد سدیم کلرید غوطه‌ور گردید و فرآیند خوردگی طی زمان با میکروسکوپ فلورسنس مورد بررسی قرار گرفت. آزمون امپدانس الکتروشیمیایی بر روی نمونه‌های با ضخامت ۳۰ میکرون و حاوی درصد‌های وزنی مختلف از شناساگر (۰/۰۵، ۰/۱، ۰/۵، ۱) انجام شد تا تاثیر شناساگر بر خواص مقاومت به خوردگی پوشش اپوکسی بررسی شود و با مطالعات میکروسکوپی طی زمان از نمونه‌های مذکور وجود ارتباط بین زمان ظهور نقاط فلورسنس و امپدانس الکتروشیمیایی مورد مطالعه قرار گرفت. ارزیابی خاصیت چسبندگی پوشش به زیرآیند نیز توسط آزمون Pull-off بر روی نمونه‌های با درصد‌های مختلف از شناساگر انجام شد.

۳- نتایج و بحث

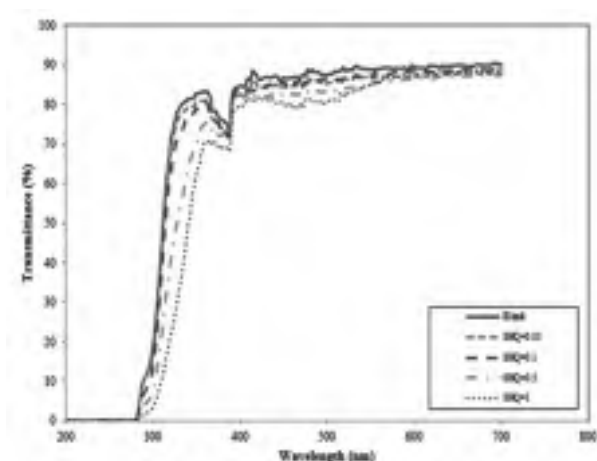
۳-۱- طیف‌سنجی فلورسنس

شکل ۱ تاثیر افزایش غلظت یون آهن بر میزان گسیل فلورسنس را نشان می‌دهد، شدت فلورسنس محلول ۸-هیدروکسی کوئینولین با افزایش غلظت یون آهن افزایش می‌یابد که این امر تشکیل کمپلکس این ماده با یون‌های آهن موجود در محلول را تایید می‌کند. از طرفی افزایش بیش از اندازه غلظت یون آهن موجب کاهش شدت فلورسنس شده است. مواد فلورسنت به غلظت خود و مواد جانبی موجود در محلول حساس هستند. غلیظ شدن محلول باعث می‌شود فلورسنس منتشر شده یا انرژی مولکول‌های برانگیخته توسط یون‌های آهن اضافی موجود در محلول جذب شود [۲۴-۲۵].



شکل ۱- تاثیر افزایش غلظت یون آهن در محلول ۸-هیدروکسی کوئینولین

شناساگر نشان می‌دهد. در شکل ۳ مشخص است که حضور ۸-هیدروکسی کوئینولین تاثیر کمی بر شفافیت پوشش می‌گذارد با افزایش میزان ذرات پدیده جذب و انتشار بیشتر می‌شود. لذا کمترین میزان شفافیت مربوط به نمونه حاوی ۱ درصد وزنی شناساگر است که نسبت به نمونه بدون شناساگر حدوداً ۶ درصد افت داشته است. کاهش شفافیت در طول موج‌های کمتر مشهودتر است که این امر احتمالاً به علت جذب این ماده در طول موج‌های پایین است.



شکل ۳- مقایسه تاثیر غلظت‌های مختلف از شناساگر بر شفافیت پوشش با استفاده از اسپکتروسکوپی UV-Vis

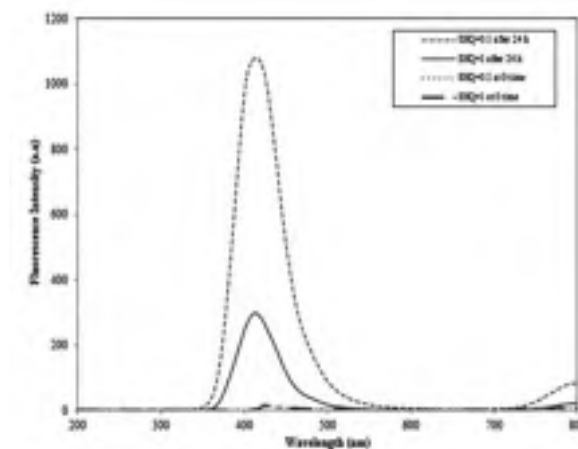
۳-۳- آزمون چسبندگی

نتایج آزمون چسبندگی بر روی نمونه‌های حاوی غلظت‌های مختلف نشان داد که حضور شناساگر در پوشش در غلظت‌های ۰/۰۵ و ۰/۱ تاثیر منفی قابل توجهی بر چسبندگی پوشش نمی‌گذارد. در غلظت‌های بالاتر چسبندگی به میزان ناچیزی افت می‌کند، حضور درصد‌های وزنی بالا از شناساگر در پوشش موجب می‌شود که پوشش اعمال شده تا حدودی یکنواختی خود را از دست بدهد چرا که ممکن است با خروج حلال از درون پوشش ذرات شناساگر درون پوشش تجمع پیدا کنند. تجمع ذرات در برخی نواحی پوشش از تشکیل فیلم یکنواخت و بی‌عیب جلوگیری کرده و موجب افت چسبندگی می‌شود.

۳-۴- امپدانس الکتروشیمیایی

نتایج حاصل از آزمون طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی به دو صورت نایکوئیست و باد در شکل‌های ۵ و ۶ نشان داده شده است.

در شکل ۲ عملکرد ۸-هیدروکسی کوئینولین در فیلم آزاد پوشش اپوکسی، با استفاده از آزمون طیف‌سنجی فلورسنس نشان داده شده است. نمونه حاوی ۰/۱ درصد وزنی از شناساگر به منظور انجام این آزمون انتخاب شد، همانطور که در شکل ۲ مشخص است، قبل از غوطه‌وری گسیل فلورسنس مشاهده نمی‌شود که این امر موید غیر فلورسنت بودن شناساگر پیش از تشکیل کمپلکس با یون‌های آهن می‌باشد. با افزایش زمان غوطه‌وری به ۲۴ ساعت، شدت فلورسنس به میزان قابل توجهی افزایش یافت. با افزایش غلظت شناساگر در پوشش تا ۱۰ برابر، ضمن تایید عملکرد فلورسنتی شناساگر، مشخص شد که میزان افزایش شدت فلورسنس نسبت به حالت قبل کاهش قابل توجهی (حدوداً یک چهارم برابر) دارد. بنابراین افزایش غلظت شناساگر ممکن است به خودی خود موجب خاموشی فلورسنس شود میزان ۱ درصد وزنی از شناساگر با توجه به دانسته اندک شناساگر مقدار قابل توجهی محسوب می‌شود. به نظر می‌رسد پس از خروج حلال در نقاط مختلف پوشش تجمعاتی از شناساگر تشکیل شده باشد. حضور این تجمعات باعث می‌شود که فلورسنس شناساگر خاموش شود و در نهایت شدت گسیل نهایی کاهش پیدا کند [۱].



شکل ۲- شدت فلورسانس فیلم آزاد حاوی ۰/۱ و ۱ درصد شناساگر قبل از غوطه‌وری و بعد از غوطه‌وری (۲۴ ساعت) در محلول ۰/۰۰۵ مولار آهن کلرید

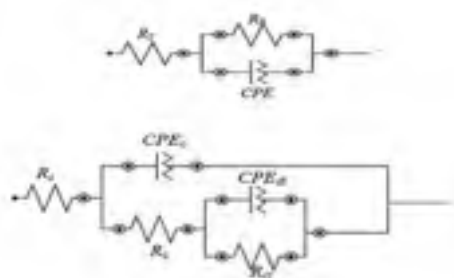
۳-۲- اسپکتروسکوپی UV-Visible

شکل ۳ نتایج حاصل از اسپکتروسکوپی UV-Visible بر روی نمونه‌های فیلم آزاد حاوی ۰، ۰/۰۵، ۰/۱، ۰/۵، ۱ درصد وزنی

جدول ۲- تاثیر غلظت‌های مختلف از شناساگر بر میزان چسبندگی پوشش اپوکسی به زیرآیند.

درصد وزنی شناساگر	۰	۰/۰۵	۰/۱	۰/۵	۱
استحکام پیوند (Mpa)	۱/۳۰	۱/۱۰	۱/۲۵	۱/۰۰	۰/۸۰

نامناسب ذرات ۸-هیدروکسی کوئینولین و یا تجمع احتمالی آنها در نواحی مختلف، یکنواختی فیلم پوشش را بر هم زده و از طرف دیگر نفوذ آب به درون پوشش را زیاد می کند. با ایجاد راه های نفوذ بیشتر در فیلم پوشش، دسترسی الکترولیت به سطح راحت تر شده، فصل مشترک پوشش/فلز فعالتر گشته و در نتیجه مقاومت انتقال بار کاهش می یابد. از طرفی ممکن است در اثر پیشرفت فرآیند خوردگی و تجمع محصولات خوردگی در فصل مشترک فلز/پوشش مقاومت انتقال بار با گذشت زمان غوطه وری سهم بیشتری از مقاومت کل پوشش را به خود اختصاص دهد. مقاومت پوشش و انتقال بار نمونه های حاوی درصد های مختلف از شناساگر در جدول های ۳ و ۴ نشان داده شده است.



شکل ۴- مدار معادل جهت برازش نتایج آزمون طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی طی غوطه وری در محلول سدیم کلراید ۳/۵ درصد وزنی

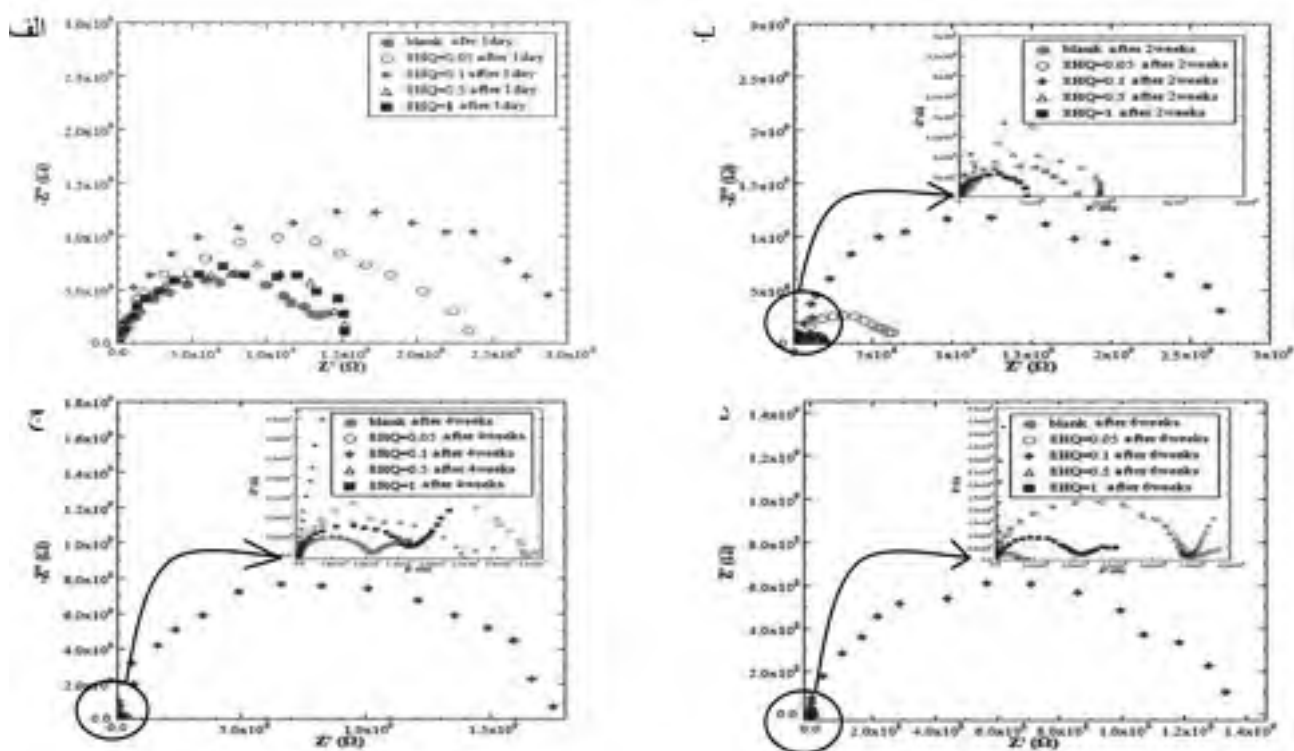
در نمودار نایکوئیست، نیمدایره اول مربوط به فرآیند موجود در لایه پوشش آلی می باشد و نیمدایره دوم مربوط به واکنشهای خوردگی در فصل مشترک پوشش و زمینه است. در دو هفته اول از غوطه وری، حضور تنها یک نیمدایره در منحنی نایکوئیست نشان دهنده اختلاف کم بین ثابت زمانی پوشش و واکنش خوردگی در سطح فلز است [۲۶]. در هفته چهارم و ششم نیمدایره دوم که مربوط به مقاومت انتقال بار است ظاهر شده است. مدارهای معادل جهت برازش نتایج آزمون طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی در شکل ۴ نشان داده شده است. همانطور که از نمودارها بر می آید، قطر نیمدایره اول منحنی نایکوئیست که مربوط به مقاومت پوشش است با گذشت زمان غوطه وری دچار کاهش می گردد. این مسأله به غیر از پوشش حاوی ۰/۱ درصد وزنی از شناساگر تقریباً در تمام نمودارها مشهود است. به طور معمول، مقاومت پوشش با افزایش زمان غوطه وری کاهش می یابد. روندی که در این پوشش ها مشاهده می شود. این کاهش مربوط به ایجاد راههای رسانا در پوشش بدلیل نفوذ مواد خورنده نظیر یون سدیم، کلر، مولکول اکسیژن و آب است [۲۷]. افت مقاومت برای نمونه های دارای درصد بیشتر شناساگر را می توان اینگونه توضیح داد که در درصد های بالای شناساگر، قابلیت شناساگرها برای آرایش مناسب درون پوشش کاهش می یابد. آرایش

جدول ۳- مقاومت پوشش نمونه های حاوی درصد های مختلف از شناساگر در زمان های مختلف غوطه وری در محلول سدیم کلراید ۳/۵ درصد وزنی.

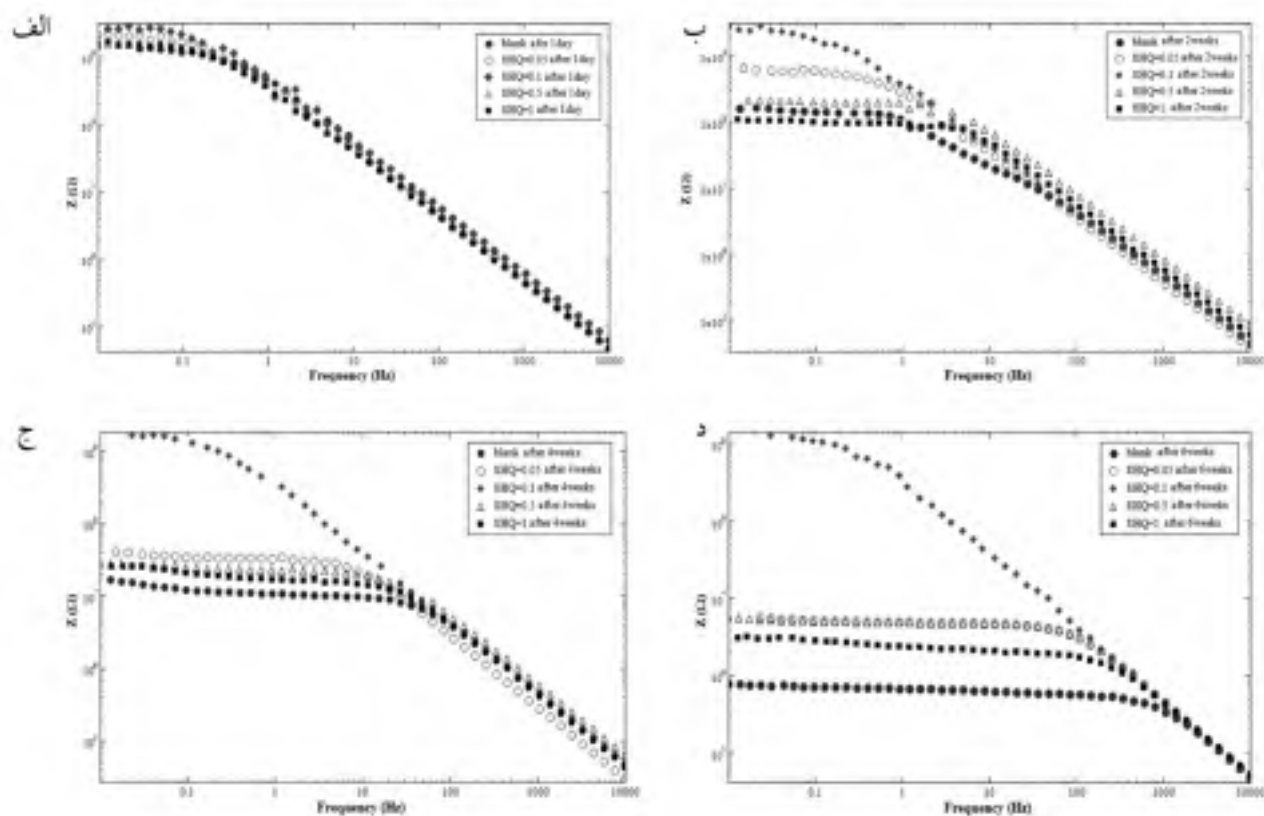
کد نمونه	مقاومت پوشش (مگا اهم سانتی متر مربع) در زمان های مختلف غوطه وری			
	روز ۱	هفته ۲	هفته ۴	هفته ۶
Blank	۱۳۳۰	۱۶۴	۱۰/۷	۰/۶۱۶
8HQ=0.05	۲۲۲۰	۶۲۰	۳۴/۸	۵/۰۰
8HQ=0.1	۲۸۵۰	۲۶۰۰	۱۶۶۰	۱۲۹۰
8HQ=0.5	۱۵۱۰	۱۹۷	۲۵/۱	۴/۱۸
8HQ=1	۱۵۰۱	۹۵/۴	۱۷/۲	۲/۲۹

جدول ۴- مقاومت انتقال بار نمونه های حاوی درصد های مختلف از شناساگر در زمان های مختلف غوطه وری در محلول سدیم کلراید ۳/۵ درصد وزنی.

کد نمونه	مقاومت انتقال بار (مگا اهم سانتی متر مربع) در زمان های مختلف غوطه وری	
	هفته ۴	هفته ۶
Blank	۱۱/۵	۰/۱۸۳
8HQ=0.05	۴/۹۲	۱/۹۶
8HQ=0.5	۱۰/۸	۲/۳۶
8HQ=1	۲۳/۲	۱/۳۳



شکل ۵- نمودار نایکویست نمونه‌های حاوی ۰/۰۵، ۰/۱، ۰/۵ درصد وزنی از شناساگر طی زمان الف. ۱ روز، ب. ۲ هفته، ج. ۴ هفته، د. ۶ هفته



شکل ۶- نمودار باد نمونه‌های حاوی ۰/۰۵، ۰/۱، ۰/۵ درصد وزنی از شناساگر طی زمان الف. ۱ روز، ب. ۲ هفته، ج. ۴ هفته، د. ۶ هفته

شناساگر را گرفته و باعث از بین رفتن یکنواختی پوشش می شود، از آنجا که ثابت دی الکتریک آب تقریباً ۲۰ برابر بزرگتر از یک پوشش معمول می باشد، این امر باعث افزایش بیشتر جذب آب در سیستم می شود [۲۸].

۳-۵-آزمون میکروسکوپ فلورسنس

شکل ۷ تصاویر میکروسکوپ فلورسنسی به دست آمده از نمونه پوشش داده شده با پوشش اپوکسی حاوی ۰/۱ درصد وزنی از شناساگر را نشان می دهد، پس از ۴ روز غوطه وری در محلول ۳/۵ درصد وزنی سدیم کلرید، نقطه روشن کوچکی بر سطح زیرآیند مشاهده شد. ۲ روز بعد، نقطه روشن دیگری در نزدیکی نقطه قبلی ظاهر شد با افزایش مدت زمان غوطه وری تا ۸ روز، تعداد این نقاط افزایش یافت. پس از ۱۵ روز مشخص شد که در اثر تجمع محصولات خوردگی در مرکز نقاط روشن، فلورسنس خاموش می شود. ضمن اینکه همچنان با گذشت زمان بر تعداد نقاط روشن افزوده می شود. شکل ۸ بزرگنمایی نقطه فلورسنت اولیه را پس از ۱۵ و ۲۰ روز نشان می دهد. به وضوح مشخص است که نقطه فلورسنت از مرکز، رو به خاموشی است و طی زمان لکه سیاه رنگ که ناشی از تجمع محصولات خوردگی است بزرگتر می شود [۲۱].

به منظور بررسی وجود ارتباط بین افت مدول آزمون الکتروشیمیایی امیدانس و زمان ظهور اولین نقاط فلورسنس از پوشش های حاوی شناساگر با درصد وزنی های مختلف طی زمان غوطه وری در محلول خورنده سدیم کلراید ۳/۵ درصد تصاویر میکروسکوپی تهیه شد و مشخص شد که بر سطح زیرآیند نمونه های حاوی ۰/۰۵، ۰/۵ و ۱ درصد وزنی از شناساگر، پس از ۴ روز غوطه وری اولین نقاط فلورسنت ظاهر شد در حالیکه بر سطح زیرآیند نمونه ۰/۱ درصد وزنی از شناساگر هیچ نقطه فلورسنسی مشاهده نشد. این در حالی

ظرفیت پوشش را می توان بعنوان معیاری برای نفوذ آب بداخل پوشش تعریف نمود، افزایش ظرفیت پوشش طی فرآیند غوطه وری را معمولاً به جذب آب آن نسبت می دهند. ظرفیت پوشش با استفاده از رابطه ۱ محاسبه می شود. از طرفی جذب آب به عنوان پارامتری معمول جهت پیش بینی رفتار ضد خوردگی پوششهای آلی مورد توجه قرار می گیرد. رابطه ۲ معادله تجربی Brasher-Kingsburg را نشان می دهد که جذب آب را با ظرفیت پوشش مرتبط می سازد [۲۸].

$$C = (Y_0 \times R^{1-n}) / n \quad \text{رابطه ۱}$$

در این رابطه R مقاومت پوشش، Y_0 و n پارامترهای به دست آمده از برازش داده ها توسط مدار معادل هستند.

$$Xv (\% v/v) = \frac{\log(Ct/C_0)}{\log \epsilon_{H_2O}} \times 100 \quad \text{رابطه ۲}$$

در این رابطه C_t و C_0 به ترتیب ظرفیت پوشش در زمان مورد نظر و زمان اولیه هستند. ϵ_{H_2O} ثابت دی الکتریک آب است که معادل ۸۰ در دمای ۲۰-۲۵ درجه سانتیگراد در نظر گرفته شده است.

در جدول ۵ R_0 و R_t به ترتیب بیانگر مقاومت اولیه پوشش و مقاومت پوشش پس از ۶ هفته غوطه وری هستند. همچنین C_0 و C_t نشانگر ظرفیت اولیه پوشش و ظرفیت پوشش پس از ۶ هفته غوطه وری هستند. همانطور که در جدول ۵ دیده می شود. با گذشت زمان ظرفیت پوشش ها افزایش می یابد. افزایش ظرفیت پوشش را می توان به شکل گیری راه های جدید و منافذ موئینگی در پوشش در اثر غوطه وری در آب نیز نسبت داد که ورود آب به داخل فیلم از طریق این منافذ صورت می گیرد. این آب به تدریج اطراف ذرات

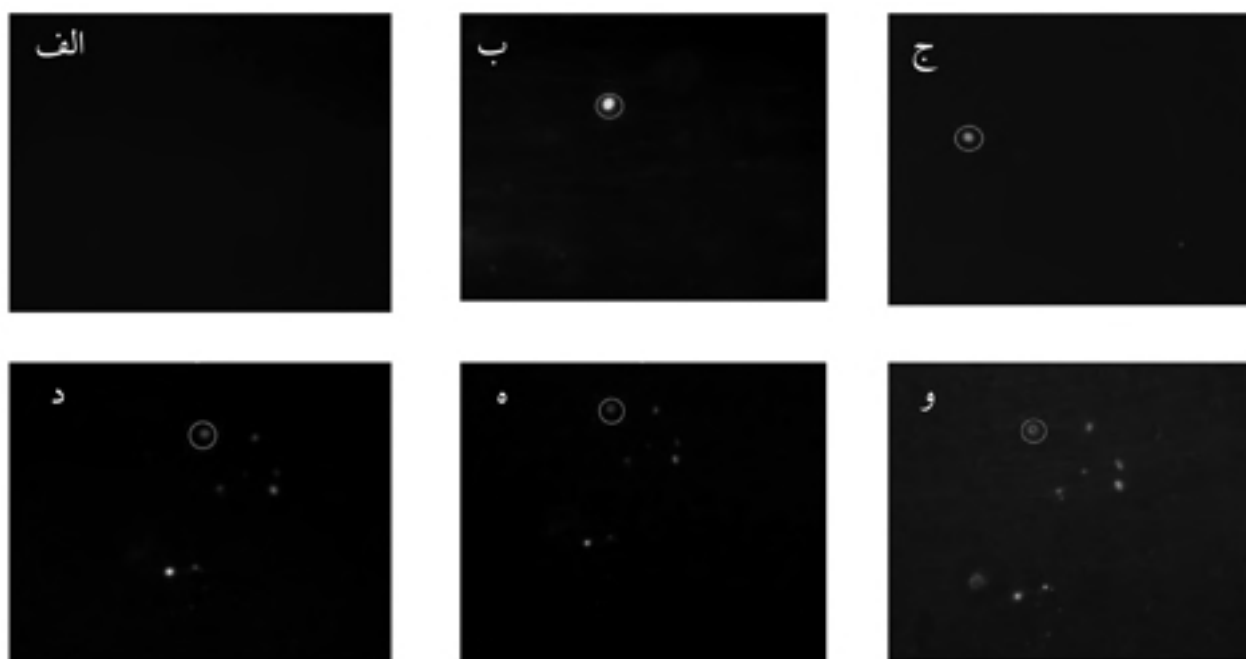
جدول ۵- مقادیر ظرفیت پوشش و درصد جذب آب پوشش های حاوی درصد های وزنی مختلف از شناساگر طی ۶ هفته غوطه وری.

کد نمونه/المان	R_0 ($M\Omega.cm^2$)	Y_0 ($s^2p\Omega^{-1}.cm^{-2}$)	n	C_0 ($pF.cm^{-2}$)	R_t ($M\Omega.cm^2$)	Y_t ($s^2p\Omega^{-1}.cm^{-2}$)	n	C_t ($pF.cm^{-2}$)	جذب آب (%)
Blank	۱۳۵۶	۳/۳۱	۰/۸۷	۲/۸۷	۰/۶۱۶	۹/۹۶	۰/۹۱	۴/۵۶	۱۰/۵
8HQ=0.05	۲۳۲۱	۳/۰۱	۰/۸۵	۲/۸۲	۵/۰۰	۳/۹۶	۰/۹۸	۳/۴۰	۴/۲۶
8HQ=0.1	۲۸۷۶	۲/۹۶	۰/۹۵	۲/۹۱	۱۲۹۰	۳/۳۰	۰/۹۴	۳/۱۰	۱/۴۴
8HQ=0.5	۱۵۴۵	۳/۲۲	۰/۹۴	۳/۱۴	۴/۱۸	۴/۶۱	۰/۹۸	۴/۰۵	۵/۸۰
8HQ=1	۱۵۳۱	۳/۱۴	۰/۹۴	۳/۰۶	۲/۲۹	۴/۸۶	۰/۹۸	۴/۲۳	۷/۳۸

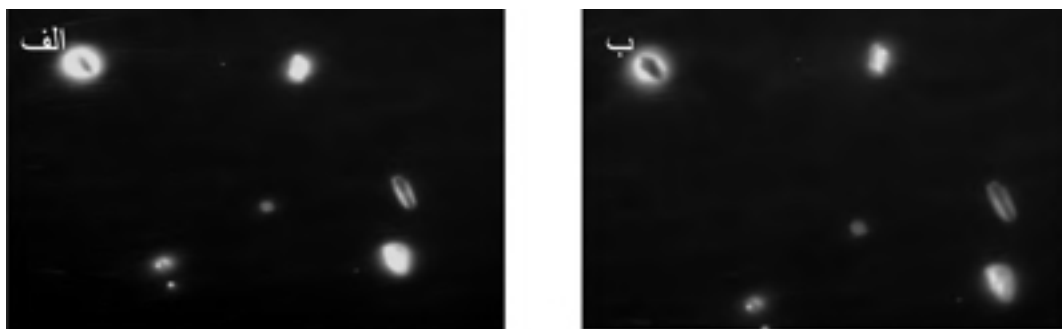
نتیجه گیری

در این پژوهش مشخص شد که ۸-هیدروکسی کوئینولین یک شناساگر مناسب جهت شناسایی خوردگی اولیه فولاد St-۳۷ پوشیده شده توسط پوشش اپوکسی می باشد. داشتن مکانیزم روشن شوندگی به هنگام تشکیل کمپلکس با یون آهن موجب مشاهده و شناسایی هرچه آسانتر و سریعتر مناطق خورده شده توسط میکروسکوپ فلورسنسی می شود، ضمن اینکه شناساگر حساسیت زیادی به یون آهن داشته و در مقادیر بسیار اندک (۰/۱ درصد وزنی) قادر است خوردگی را شناسایی کند با توجه به اینکه حضور این شناساگر در مقدار ذکر شده نه تنها تاثیر منفی بر خواص ظاهری و چسبندگی پوشش نمی گذارد، بلکه موجب بهبود قابل توجه خاصیت مقاومت در برابر خوردگی پوشش می شود.

بود که پس از ۹ روز یک نقطه فلورسنت بر سطح زیرآیند ظاهر شد که این امر در تطابق با نتایج به دست آمده از آزمون امپدانس الکتروشیمیایی می باشد. همانطور که انتظار می رفت این نمونه به علت داشتن مقاومت بالاتر در برابر خوردگی، در مقایسه با نمونه های مذکور دیرتر فلورسنس نشان داد. همچنین در نمودارهای باد مربوط به نمونه ها، افت مدول از هفته ی دوم به بعد به وضوح مشخص است و در تصاویر فلورسنسی نیز در هفته ی دوم، بر تعداد نقاط فلورسنت افزوده شد. در آزمون امپدانس الکتروشیمیایی ممکن است رسوب محصولات خوردگی موجب بستن راه های نفوذ عوامل خورنده شده و افت مقاومت چندان مشاهده نشود اما تصاویر فلورسنت خوردگی را در مرحله اولیه شناسایی و رسوب محصولات خوردگی را به صورت لکه های سیاه نشان می دهند.



شکل ۷- تصاویر میکروسکوپ فلورسنس نمونه حاوی ۰/۱ شناساگر غوطه ور در محلول ۳/۵ درصدوزنی سدیم کلراید طی زمان: الف. بعد از یک روز، ب. بعد از ۲ روز، ج. بعد از ۶ روز، د. بعد از ۸ روز، ه. بعد از ۱۵ روز، و. بعد از ۲۰ روز



شکل ۸- بزرگنمایی تصاویر میکروسکوپ فلورسنس الف. بعد از ۱۵ روز غوطه وری، ب. بعد از ۲۰ روز غوطه وری

مراجع

- [1] B. Valdez Salas, M. Schorr, Environmental and Industrial Corrosion - Practical and Theoretical Aspects, InTech, 2012
- [2] G. H. Koch. Cost of corrosion in military equipment. In Corrosion, New Orleans, FL, 2004. Paper Number 04252.
- [3] J. R. Davis. Corrosion: understanding the basics. ASM International, Materials Park, OH, 2000.
- [4] R. R. Winston and H. H. Uhlig. Corrosion and corrosion control: an introduction to corrosion science and Engineering. A John Wiley & Sons Inc. Hoboken, NJ, 2008.
- [5] C. H. Chang, J. H. Park, J. S. Kim, M. K. Joo, G. D. Lee, K. Y. Kim, A. Nishikata, and T. Tsuru. Nondestructive evaluation of corrosion beneath organic coatings by synchrotron x-rays. Corrosion Science, Vol. 45, 2003, Pp. 2689-2695
- [6] P. A. Schweitzer. Paint and Coatings: application and corrosion resistance. Taylor & Francis Group, Boca Raton, FL, 2006.
- [7] Z. W. Wicks, F. N. Jones, S. P. Pappas, and D. A. Wicks. Organic Coatings: Science and Technology. A John Wiley & Sons Inc. Hoboken, NJ, 2007.
- [8] V. S. Agarwala and S. Ahmad. Corrosion detection and monitoring a review. In Corrosion, Orlando, FL, 2000. Paper No.00271, NACE International.
- [9] P. A. Schweitzer. Paint and Coatings: application and corrosion resistance. Taylor & Francis Group, Boca Raton, FL, 2006.
- [10] S. M. Shepard. Introduction to active thermography for non-destructive evaluation. Anti Corr. Meth. and Mat., Vol. 44, 1997, Pp. 236
- [11] R. G. Buchheit, H. Guan, S. Mahajanam, and F. Wong. Active corrosion protection and corrosion sensing in chromate-free organic coatings. Prog. Org. Coat., Vol. 47, 2003, Pp. 174
- [12] V. S. Agarwala and A. Fabiszewski. Thin film microsensors for integrity of coatings, composites, and hidden structures. In Corrosion, Houston, TX, 1994. Paper No.00342, NACE International.
- [13] N. Goldne and N. A. Greig. Using electromagnetic sensors (magnetometers and dielectrometers) to detect corrosion beneath and moisture within paint coatings on aircraft. In Corrosion, Houston, TX, 1994. Paper No.00353, NACE International.
- [14] J. Barbosa, "Indicators," in Encyclopedia of Analytical Science, A. Townshend, ed., (London, U.K.: Academic Press, 1995, Pp. 2-109.
- [15] F. W. D. Rost. Quantitative Fluorescence Microscopy. Cambridge University Press, New York, NY, 2001.
- [16] R. E. Johnson, K. S. Rajan, and V. S. Agarwala. Fluorescence based sensors for corrosion detection. Microstructural Science, Vol. 25, 1997, Pp. 65-70
- [17] E. Bardez, I. Devol, B. Larrey, and B. Valeur. Excited-state processes in 8-hydroxyquinoline: Photoinduced tautomerization and solvation effects. J. Phys. Chem. B, Vol. 101, 1997, Pp. 7786-7793
- [18] C. Xu, Y.-R. Ni, C.-H. Lu, Z.-Z. Xu, Preparation and properties of 8-hydroxyquinoline complex, J. Funct. Mater. Vol. 5, 2010, Pp. 433-436
- [19] J. Zhang and G. S. Frankel. Investigation of the corrosion-sensing behavior of an acrylic based coating system. Corrosion, Vol. 55, 1999, Pp. 957
- [20] M. G. Durrett, R. E. Johnson, and V. S. Agarwala. Ici, intelligent corrosion indicator, and its use for the early detection of corrosion on aluminum alloy surfaces by fluorescence. In Corrosion, Houston, TX, 2000. Paper No.00285, NACE International.

- [21] A. Augustyniak, J. Tsavalas, W. Ming, Early Detection of Steel Corrosion via “Turn-On” Fluorescence in Smart Epoxy Coatings, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 1, 2009, Pp. 2618-2623
- [22] A. Augustyniak, W. Ming, Early detection of aluminum corrosion via “turn-on” fluorescence in smart coatings, *Progress in Organic Coatings*, Vol. 71, 2011, Pp. 406-412
- [23] R. E. Johnson and V. S. Agarwala. Fluorescence based chemical sensors for corrosion detection. In *Corrosion*, Houston, TX, 1997. Paper No. 304, NACE International.
- [24] J. Joseph, T. R. Ananthakrishnan. Effect of Ce^{3+} ion on the X-RAY induced fluorescence emission from CaS , *Modern Physics Letters B*, Vol. 9, No. 23, 1995, Pp. 1507-1511
- [25] D.E. Bryant, D. Greenfield, The use of fluorescent probes for the detection of under-film corrosion, *Prog. Org. Coatings*, Vol. 57, 2006, Pp. 416-420
- [26] R. Raman, Corrosion behaviour of painted HSLA panels in chloride environment - A comparative study of different paints, *Anti-corrosion Methods and materials*, Vol. 48, Pp. 188-193, 2001
- [27] J. J. Suay, M. T. Rodríguez, K. A. Razzaq, J. J. Carpio and J. J. Saura, “The Evaluation of Anticorrosive Automotive Epoxy Coatings by Means of Electrochemical Impedance Spectroscopy,” *Progress in Organic Coatings*, Vol. 46, Pp. 121-129, 2003
- [28] C. Moreno, S. Hernández, J.J. Santana, J. González-Guzmán¹, R.M. Souto¹, S. González, Characterization of Water Uptake by Organic Coatings Used for the Corrosion Protection of Steel as Determined from Capacitance Measurements, *Int. J. Electrochem. Sci.*, Vol. 7, Pp. 8444 – 8457, 2012

تهیه آلیاژ Al-Mg-Sn-Ga به عنوان آند باترهای آلومینیومی و بررسی رفتار خوردگی آن در محلول NaCl

محمدرضا سویزی^{۱*}، مرتضی افشاری^۲، کورش جعفرزاده^۳، جابر نشاطی^۴

^۱ دانشیار دانشکده شیمی و مهندسی شیمی دانشگاه صنعتی مالک اشتر، تهران، ایران.

^۲ دانشجوی دکتری دانشکده شیمی و مهندسی شیمی دانشگاه صنعتی مالک اشتر، تهران، ایران.

^۳ دانشیار مجتمع مواد فلزی دانشگاه صنعتی مالک اشتر، تهران، ایران.

^۴ دانشیار پژوهشکده حفاظت صنعتی پژوهشگاه صنعت نفت، تهران، ایران.

* نویسنده مسئول: mrsovizi@yahoo.com

تاریخ دریافت: ۱۳۹۴/۰۸/۲۹ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۴/۱۰/۱۳

چکیده

رفتار الکتروشیمیایی آلیاژهای خاصی از آلومینیوم به دلیل کاربرد آنها در سیستم‌های حفاظت کاتدی و باتری‌ها مثل باتری‌های آلومینیومی همواره مورد توجه بوده است. هدف از این مطالعه ساخت آلیاژی از آلومینیوم جهت استفاده به عنوان آند در باتری‌های آلومینیومی با الکترولیت نمکی بوده است. آلیاژی از آلومینیوم با ساختار Al-Mg-Sn-Ga با استفاده از روش ریخته‌گری با به هم زدن مذاب (Stir Casting) تهیه و رفتار خوردگی آن با استفاده از روش‌های مختلف مورد ارزیابی قرار گرفت. ریز ساختار آلیاژ با استفاده از میکروسکوپ نوری و میکروسکوپ الکترونی روبشی بررسی و مشخص شد که ذرات قلع علاوه بر انحلال در درون آلومینیوم، در مرزخانه‌ها و در فضای بین دانه‌ای به عنوان رسوب بین فلزی (Intermetallic) حضور داشته و باعث انحلال فعال آلیاژ و بروز رفتار آندی آن می‌گردند. همچنین نتایج آزمون‌های غوطه‌وری، پتانسیل مدار باز و بسته، آزاد شدن هیدروژن، پلاریزاسیون، امپدانس الکتروشیمیایی و راندمان آندی نشان داد که آلیاژ مذکور در محیط حاوی کلراید دارای رفتار آندی می‌باشد.

کلمات کلیدی: آلیاژ آلومینیوم، آند باتری، خوردگی، رفتار الکتروشیمیایی، پلاریزاسیون، امپدانس الکتروشیمیایی؛

Preparation of Al-Mg-Sn-Ga alloy as aluminium batteries anode and investigation of corrosion behavior in NaCl solution

M. R. Sovizi^{1*}, M. Afshari², K. Jafarzadeh³, J. Neshati⁴

¹ Associate Professor, Faculty of chemistry and chemical engineering, Malek Ashtar University of Technology, Tehran, Iran.

² Ph. D Student, Faculty of chemistry and chemical engineering, Malek Ashtar University of Technology, Tehran, Iran.

³ Associate Professor, Metal Material Complex, Malek Ashtar University of Technology, Tehran, Iran.

⁴ Associate Professor, Industrial Protection Research Division, Research Institute of Petroleum Industry, Tehran, Iran.

* Corresponding Author: mrsovizi@yahoo.com

Submission: 2015, 11, 20 Acceptance: 2016, 01, 03

Abstract

The electrochemical behavior of specified aluminium alloys, due to their usage in cathodic protection systems and batteries such as aluminium batteries, has always been considered. The aim of this study was to design an aluminium alloy for use as an anode in aluminium batteries with saline electrolytes. Aluminium alloy with Al-Mg-Sn-Ga structure was made by stir casting technique and corrosion behavior of this alloy was evaluated using different techniques. Microstructural studies were made using optical microscopy and scanning electron microscopy. It is known that the tin particles may be either in solid solution or may be segregated as second phase particles or intermetallic compounds in the alloy and cause the active dissolution of alloy exhibiting anodic behavior. The results of immersion, open circuit and closed circuit potentials, hydrogen evolution, polarization, electrochemical impedance spectroscopy and anodic efficiency tests showed that in chloride containing mediums, alloy had an anodic behavior.

Keywords: Aluminium Alloy, Battery Anode, Corrosion, Electrochemical behavior, Polarization, Electrochemical Impedance Spectroscopy;

۱- مقدمه

آلومینیوم به دلیل وزن اتمی کم، ظرفیت انرژی زیاد (2980 Ah Kg^{-1})، پتانسیل استاندارد منفی (-1.66 V vs. NHE)، قیمت ارزان و عدم آلودگی برای محیط زیست به عنوان یک منبع انرژی برای سیستم‌های ذخیره کننده انرژی مانند باتری‌های آلومینیومی و آندهای فدا شونده بسیار مورد توجه می‌باشد [۱-۴]. کارایی یک باتری آلومینیومی عمدتاً توسط خواص الکتروشیمیایی و خوردگی آند آن که معمولاً آلیاژی از آلومینیوم می‌باشد، تعیین می‌گردد. آلومینیوم در هوا یا محلول‌های آبی توسط تشکیل یک لایه اکسید فشرده و نازک به ضخامت چند نانومتر روپین می‌گردد [۴]. به دلیل وجود فیلم اکسیدی، پتانسیل خوردگی آلومینیوم به سمت مقادیر مثبت (تقریباً -0.8 V vs. NHE) انتقال یافته و انحلال فعال آن به طور قابل توجهی کمتر می‌گردد [۵، ۶] که در نتیجه باعث کاهش ولتاژ خروجی باتری می‌شود. این فیلم سطحی با استفاده از محلول‌های الکترولیت قوی اسیدی یا بازی قابل حذف می‌باشد [۷]. در چنین محیط‌هایی خوردگی خودبخودی آلومینیوم و آلیاژهای آن و آزاد شدن گاز هیدروژن، به عنوان یک محدودیت، مطابق واکنش (۱) مطرح می‌گردد:



این خوردگی خودبخودی منجر به کم شدن ظرفیت و کاهش راندمان آندی می‌گردد. این مشکل توسعه باتری‌ها را با تاخیر مواجه کرده و بهره برداری تجاری از آنها را نسبت به باتری‌های دیگر مانند باتری‌های روی محدود نموده است [۸]. اگر مقادیر کمی از فلزاتی مانند قلع [۵، ۹، ۱۰]، ایندیم [۱۳-۱۰، ۴]، روی [۳، ۴، ۶، ۱۱]، گالیم [۴، ۱۳، ۱۴] و منیزیم [۳، ۱۵] به عنوان عناصر فعال ساز به آلومینیوم افزوده شود آلیاژ به دست آمده می‌تواند به صورت فعال در الکترولیت‌های مختلف نمکی یا قلیایی حل گردد. همچنین این عناصر به دلیل دارا بودن پتانسیل‌های مازاد بالا برای آزاد سازی هیدروژن، واکنش خوردگی خودبخودی را نیز تا حدودی کاهش می‌دهند. افزودن مقادیر کمی از کاتیون‌های فلزی مناسب مانند Hg^{2+} ، In^{3+} ، Sn^{4+} ، Ga^{3+} به الکترولیت به جای آلیاژسازی نیز باعث انحلال فعال‌تر آلومینیوم می‌گردد [۱۶، ۱۷]. نوع، مقدار و نحوه توزیع این عناصر تعیین کننده خصوصیات خوردگی آلیاژ به دست آمده خواهد بود [۱۸]. عناصر آلیاژی ممکن است در محلول جامد و یا به صورت ذرات فاز ثانویه یا ترکیبات بین فلزی جدا گردند و با قرار گرفتن در لابلای فیلم اکسید سطحی باعث از

بین رفتن یکنواختی آن گردند. در حقیقت شکست فیلم اکسیدی و ادامه انحلال آلیاژ به مناطق موضعی بستگی دارد که در آنها غنی شدگی عناصر آلیاژی اتفاق افتاده است [۱۸]. آلیاژ Al-Mg-Sn-Ga به عنوان آلیاژی مناسب برای استفاده در آند باتری‌ها مورد توجه بوده و اولین بار توسط شرکت Alcan تهیه شده و در ساخت باتری‌های آلومینیوم - هوا استفاده شده است [۱۹-۲۲، ۱۳] اما اطلاعات زیادی در مورد رفتار الکتروشیمیایی آن در محلول‌های مختلف در منابع گزارش نشده است لذا از آنجایی که مقدار عناصر آلیاژی در این نوع خاص از آلیاژها بسیار کم می‌باشد بنابراین انتظار می‌رود با ایجاد تغییر اندک در مقدار عناصر، تغییرات متناسبی در رفتار الکتروشیمیایی ایجاد گردد. هدف از این مطالعه ساخت آلیاژ $\text{Al-0.65\%Mg-0.15\%Sn-0.05\%Ga (wt\%)}$ و انجام ارزیابی‌های الکتروشیمیایی برای بررسی رفتار خوردگی آن جهت استفاده به عنوان آند باتری می‌باشد. با توجه به اهمیت تهیه این نوع آندها و اطلاعات اندکی از نحوه ساخت آنها در کشور، دستیابی به دانش ساخت و بدست آوردن اطلاعاتی در مورد رفتار خوردگی و الکتروشیمیایی آنها می‌تواند به عنوان آغازی برای رسیدن به تکنولوژی ساخت این نوع از باتری‌ها در آینده باشد.

۲- روش تحقیق

۲-۱- مواد اولیه مورد استفاده

آلومینیوم خالص مورد استفاده دارای حداقل درصد خلوص ۹۹/۹۰ و از تولیدات شرکت آلومینیوم هرمزال با گرید P0406 بوده است. جهت مشخص نمودن نوع و مقدار ناخالصی‌ها در آلومینیوم مورد استفاده، آزمون کوانتومتری مطابق استاندارد ASTM E1251-11 انجام [۲۳] و نتایج آن در جدول ۱ ارائه شده است. همچنین از منیزیم با خلوص ۹۹/۹۸ درصد (Aldrich)، قلع با خلوص ۹۹/۹۹ درصد (Alfa Aesar) و گالیم با خلوص ۹۹/۹۹۹۹ درصد (Aldrich) به عنوان عناصر آلیاژی استفاده شده است. جهت ساخت تمامی محلول‌ها، مواد شیمیایی با خلوص حداقل ۹۹/۵ درصد به کار رفته است.

۲-۲- ساخت آلیاژ

جهت جلوگیری از تبخیر یا اکسید شدن عناصر آلیاژی و جهت دستیابی به آلیاژ نهایی با ترکیب شیمیایی دقیق مورد نظر، ابتدا آلیاژهای دوتایی از آلومینیوم با تک تک عناصر آلیاژی به صورت جداگانه تهیه گردید (Master Alloys) سپس مقدار عناصر آلیاژی در آنها توسط روش اسپکترومتری نشر اتمی و با استفاده

جدول ۱- نوع و مقدار ناخالصی‌های موجود در آلومینیوم خالص به دست آمده توسط آزمون کوانتومتری

عنصر	Fe	Si	Ni	Ti	Zn	Cu	Al
درصد وزنی	۰/۰۶	۰/۰۳	۰/۰۰۱۶	۰/۰۰۴۸۸	۰/۰۰۰۱۶	۰/۰۰۱۱۵	باقیمانده

در یک لیتر آب در دمای 80°C به مدت ۵ دقیقه تمیز شده و پس از شستشو مجدداً وزن شدند. میزان خوردگی خودبخودی توسط رابطه ۲ محاسبه گردید.

$$(2) \quad \text{کاهش وزن} \\ \text{زمان غوطه وری} \times \text{مساحت سطح} = \text{نرخ خوردگی} \quad (\text{g cm}^{-2} \text{ h}^{-1})$$

همچنین تغییرات pH محلول از زمان شروع غوطه‌وری تا پایان زمان آزمون توسط یک دستگاه pH متر CONSORT مدل C933 اندازه‌گیری شده است. در تمامی آزمون‌های انجام شده در این مطالعه، جهت اطمینان از تکرارپذیری نتایج، از هر یک از نمونه‌های آلومینیوم خالص و آلیاژ آندی حداقل دو نمونه تحت آزمون قرار گرفته و میانگین نتایج گزارش گردیده است. سطح نمونه‌ها پس از آزمون و همچنین میکروساختار آلیاژ ساخته شده پس از آماده‌سازی سطحی، توسط میکروسکوپ نوری Olympus مدل BH و میکروسکوپ الکترونی روبشی TESCAN مدل VEGA3 و نوع نشر میدانی MIRA3 مورد مطالعه قرار گرفت.

۲-۳-۲- آزمون‌های تغییرات پتانسیل مدار باز (OCP) و مدار بسته (CCP) و آزاد شدن هیدروژن

پتانسیل مدار باز و مدار بسته نمونه‌ها در الکترولیت نسبت به الکترود استاندارد اشباع کالومل (SCE) در مدت ۱۴ روز تحت پایش قرار گرفت. پتانسیل مدار بسته با کوپل کردن نمونه‌ها با کاتدهایی از جنس فولاد کربنی با نسبت مساحت سطح ۱۰:۱ و اعمال دانسیته جریان $1/5 \text{ mA cm}^{-2}$ اندازه‌گیری گردید. همچنین گاز هیدروژن آزاد شده از سطح نمونه‌ها در درون الکترولیت، توسط یک بورت که به صورت معکوس بر روی هر کدام از نمونه‌ها قرار داده شده است جمع‌آوری و حجم گاز هیدروژن تولیدی که به صورت کاهش حجم محلول درونی نمایان می‌گردد در مدت ۱۴ روز ثبت گردید.

۲-۳-۳- آزمون تعیین راندمان گالوانیک (Galvanic Efficiency)

این آزمون مطابق با استاندارد NACE TM0190-2012 انجام گردید [۲۵]. نمونه آند پس از آماده‌سازی سطحی به یک کاتد از جنس فولاد کربنی با نسبت مساحت سطح ۲۰:۱ کوپل گردیده و در درون الکترولیت به مدت ۱۴ روز غوطه‌ور گردید. دانسیته جریانی

از یک دستگاه ICP مدل Optima 5300 DV ساخت کمپانی Perkin Elmer و با روش افزایش استاندارد (برای حذف مزاحمت نشری آلومینیوم) تعیین گردید. برای ساخت آلیاژ اصلی، مقدار مورد نیاز از آلومینیوم خالص توسط یک ترازوی آنالیتیکال ساخت کمپانی Mettler Toledo با دقت $\pm 0.1 \text{ mg}$ وزن و به درون یک بوته گرافیتی منتقل گردید سپس این بوته به درون یک کوره القایی ساخت شرکت صنایع اخگر کوره وارد و تا دمای 720°C جهت ذوب حرارت داده شد. مقدار مورد نیاز از عناصر آلیاژی توسط برش دادن و وزن کردن آلیاژهای دوتایی برداشته شده و به درون مذاب اضافه گردید. سپس مذاب توسط یک میله گرافیتی بهم زده شده و جهت همگن شدن به مدت ۱۰ دقیقه در دمای 720°C نگهداشته شد و پس از آن به درون یک قالب آهنی به ابعاد $12 \times 10 \times 15 \text{ mm}$ ریخته شد. نمونه‌ای از آلومینیوم خالص نیز بدون افزودن عناصر آلیاژی و با همین شیوه ذوب و به قالب ریخته شد. در جدول ۲ ترکیب شیمیایی آلیاژهای دوتایی و همچنین آلیاژ نهایی که توسط روش ICP به دست آمده نشان داده شده است.

از قطعه ریخته شده نمونه‌های آزمایشی مکعب مستطیل شکل به ابعاد $3 \times 25 \times 50 \text{ mm}$ و استوانه‌ای با قطر 10 mm و ارتفاع 20 mm ساخته شدند. جهت انجام آزمون‌های الکتروشیمیایی نمونه‌های استوانه‌ای با سطح مقطع 0.7719 cm^2 و 0.8523 cm^2 از نمونه‌های آلیاژ آندی و آلومینیوم خالص تهیه و با استفاده از رزین اپوکسی به شکل سرد مانت گردیدند. قبل از انجام آزمون‌ها تمامی نمونه‌ها با صیقل کاری آماده‌سازی سطحی شدند.

۲-۳-۲- آزمون‌های الکتروشیمیایی

۲-۳-۱- آزمون غوطه وری (Immersion Test)

این آزمون جهت تعیین میزان خوردگی خودبخودی آلیاژ آندی و مطابق با استاندارد ASTM G31-12 انجام شد [۲۴]. نمونه آلومینیوم خالص و آندهای با ابعاد $3 \times 25 \times 50 \text{ mm}$ با وزن اولیه مشخص به مدت ۲۱ روز به صورت جداگانه در درون ۵۰۰ میلی لیتر محلول الکترولیت (در تمامی آزمون‌ها ۳ درصد وزنی NaCl در دمای $30 \pm 2^{\circ}\text{C}$) به صورت ساکن قرار داده شدند. پس از این مدت، آندها از محلول خارج شده و جهت حذف محصولات خوردگی با محلول حاوی ۵۰ میلی لیتر فسفریک اسید غلیظ و ۲۰ گرم CrO_3

جدول ۲- ترکیب شیمیایی آلیاژهای ریخته‌گری شده به دست آمده با استفاده از آنالیز توسط پلاسمای جفت شده القایی (ICP)

Al	Fe	Ga	Sn	Mg	درصد وزنی	ترکیب آلیاژ
باقیمانده	۰/۳۱	-	-	۵۰/۱۴		Al-Mg
باقیمانده	۰/۱۷	-	۸/۶۷	-		Al-Sn
باقیمانده	۰/۱۴	۴/۰۸	-	-		Al-Ga
باقیمانده	۰/۰۹	۰/۰۵	۰/۱۵	۰/۶۵		Al-Mg-Sn-Ga

نتایج و بحث

ساختار آلیاژ و نحوه توزیع عناصر آلیاژی می تواند نقشی تعیین کننده در بروز خواص و توانایی های آلیاژ جهت استفاده به عنوان آند در کارکرد یک باتری ایفا نماید [۱۸]. بررسی دیاگرام فازی آلیاژ دوتایی قلع و آلومینیوم نشان می دهد که قلع دارای حلالیت کمی در آلومینیوم می باشد (حداکثر ۰/۱ درصد وزنی در دمای 600°C) [۱۰]. بنابراین انتظار می رود در حین ریخته گری آلیاژ در مرزدهانه ها یا به صورت رسوبات فاز ثانویه از ساختار اصلی آلومینیوم جدا گردد. در شکل ۱ الف تصویری از میکروساختار آلیاژ Al-Mg-Sn-Ga پس از اچ شدن به مدت ۵ دقیقه در محلول ۱۰ درصد وزنی NaOH در دمای 60°C نشان داده شده است. این شکل یک ساختار ریختگی را نشان می دهد که انجماد دانه ها به شکل منظم از دیواره قالب به شکل ستونی به سمت مرکز قالب انجام شده است. در شکل ۱ ب تصویری از میکروساختار آلیاژ Al-Mg-Sn-Ga پس از اچ شدن با محلول Keller ($140\text{ ml H}_2\text{O} + 5\text{ ml HNO}_3 + 3\text{ ml HCl} + 2\text{ ml HF}$) به مدت ۲۰ ثانیه که توسط میکروسکوپ نوری تهیه گردیده نشان داده شده است. همان گونه که ملاحظه می شود ساختار دانه ها دندریتی بوده و رسوبات قلع در تمام مرزدهانه ها و بخشی از فضای بین دانه ها در تمام سطح توزیع شده اند (شکل ۱ ج و د).

از آنجایی که امکان تشکیل فیلم اکسیدی بر روی سطح آلومینیوم در نقاطی که حاوی رسوبات قلع می باشد وجود ندارد لذا حضور این ذرات باعث گسستگی فیلم اکسید سطحی روی آلومینیوم گردیده و باعث شکست لایه پسیو آلومینیوم در این نقاط می گردد (شکل ۲). این ذرات در آلیاژ به عنوان نقاط کاتدی عمل نموده و با گرفتن الکترون از زمینه اطراف خود سبب انحلال آلومینیوم در این نقاط و شکسته شدن فیلم اکسید سطحی می شوند. به دلیل احیای پروتون و یون های آب در سطح ذرات قلع به عنوان نقاط کاتدی، گاز هیدروژن در این نقاط آزاد می گردد. در شکل ۳ الف تصویری از آلیاژ حک شده که توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی و با آشکارسازی الکترون های ثانویه (Secondary Electron) تهیه شده نشان داده شده است. همانگونه که در تصویر دیده می شود علاوه بر خوردگی ماتریکس آلومینیوم در مرزدهانه ها که حاوی رسوبات قلع می باشند حفرات کروی شکلی در نقاط مختلف مشاهده می شوند. با استفاده از آشکار ساز Backscatter Electron که امکان مشخص نمودن توزیع عناصر با عدد اتمی بالاتر در آلیاژ را فراهم می آورد (شکل ۳ ب) و همچنین آنالیز نقاط روشن توسط روش EDS، مشخص می گردد که ذرات قلع به صورت نقاط روشن در مرزدهانه ها و در درون این حفرات وجود دارند و حل شدن ماتریکس در این نقاط به دلیل حضور این ذرات می باشد. شکل ۴ تصاویر مربوط به حضور این ذرات و ترکیب شیمیایی آنها در نقاط مختلف را که با آنالیز نیمه کمی توسط آنالیزر EDS انجام شده اثبات می نماید.

به میزان 0.7 mA cm^{-2} به آند اعمال شد و میزان دقیق بار عبوری از مدار توسط یک کولومتر مسی اندازه گیری و محاسبه شد. پس از گذشت ۱۴ روز، نمونه آزمایشی خارج و پس از شستشو دوباره توزین گردید. ظرفیت جریان آند بر اساس رابطه ۳ محاسبه گردید.

$$(3) \quad \text{ظرفیت جریان } (A h Kg^{-1}) = C / W \times 1000$$

که در آن C مقدار بار عبور کرده در مدت ۱۴ روز (۳۳۶ ساعت) بر حسب آمپر ساعت و W مقدار کاهش وزن نمونه آندی بر حسب گرم می باشد. مقدار بار عبور کرده که توسط کولومتر مسی تعبیه شده در مدار اندازه گیری شده با رابطه ۴ محاسبه گردید [۲۵].

$$(4) \quad C (A h) = 0.8433 \cdot W_{\text{cu}}$$

که W مقدار وزن افزایش یافته سیم مسی کاتدی بر حسب گرم می باشد. و راندمان آند با در نظر گرفتن مقدار جریان تئوری آند آلومینیومی به مقدار $2981 A h Kg^{-1}$ ، توسط رابطه ۵ به دست آمد [۲۵].

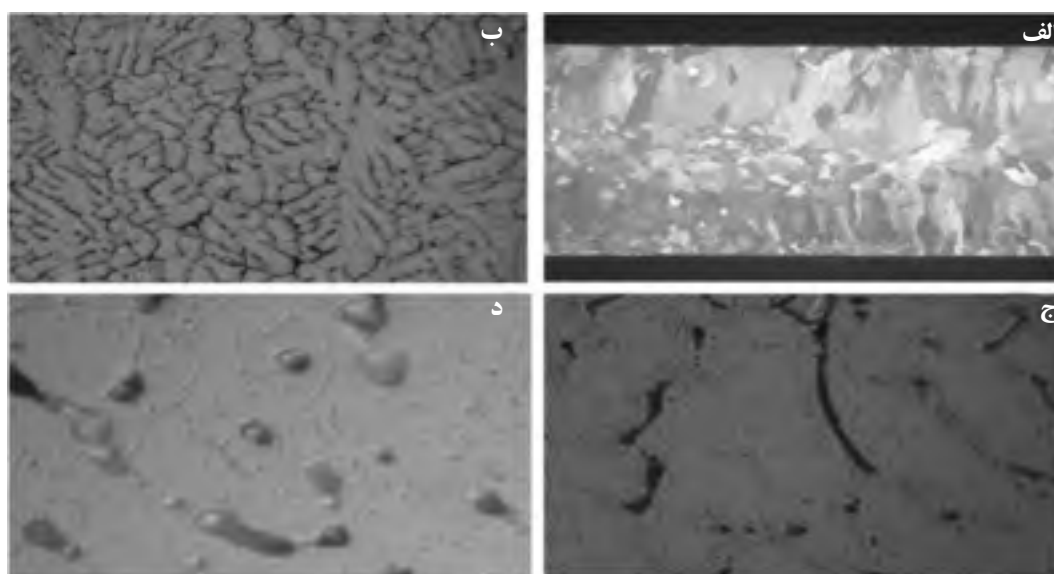
$$(5) \quad \text{راندمان آند } (\%) = \frac{\text{ظرفیت جریان به دست آمده}}{\text{ظرفیت جریان تئوری}} \times 100$$

۲-۳-۴- پلاریزاسیون پتانسیودینامیک

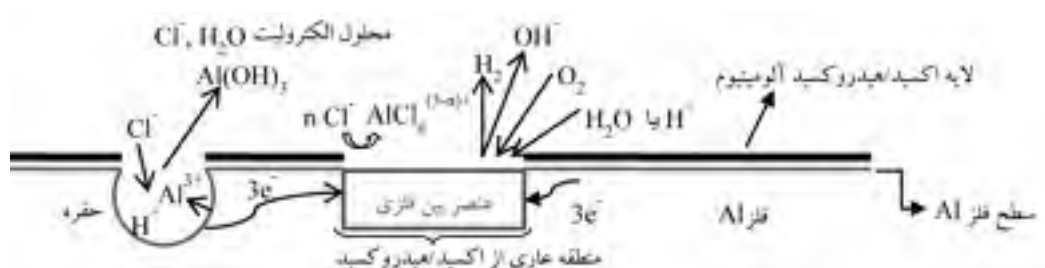
نمونه های آلومینیوم خالص و آند استوانه ای مانت شده به عنوان الکتروکد کار پس از آماده سازی سطحی به درون یک سل شیشه ای که حاوی ۸۰۰ میلی لیتر الکترولیت بوده منتقل شد. از SCE به عنوان الکتروکد مرجع (مبنای تمامی پتانسیل های اندازه گیری شده) و از گرافیت به عنوان الکتروکد کمکی استفاده گردید. تمامی اندازه گیری های الکتروشیمیایی توسط یک دستگاه پتانسیواستات/گالوانواستات EG&G مدل 273A انجام شد. منحنی های پلاریزاسیون پس از گذشت مدت زمان نیم ساعت از غوطه وری سازی نمونه در الکترولیت، در محدوده پتانسیلی $2-0.5\text{ V}$ نسبت به SCE و با نرخ روبش 0.5 mV s^{-1} رسم گردید.

۲-۳-۵- امپدانس الکتروشیمیایی

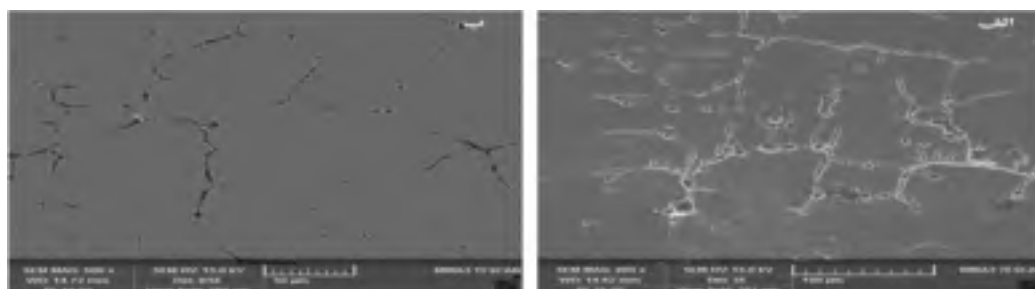
منحنی های امپدانس توسط دستگاه پتانسیواستات/گالوانواستات مذکور همراه با یک دستگاه آنالایزر فرکانس Solartron مدل SI 1255 رسم گردید. نمونه های مانت شده به عنوان الکتروکد کار، گرافیت به عنوان الکتروکد کمکی و از SCE به عنوان الکتروکد مرجع استفاده شد. نمونه ها پس از آماده سازی سطحی، در درون سل شیشه ای حاوی الکترولیت قرار داده شده و منحنی های امپدانس پس از گذشت نیم ساعت از زمان غوطه وری سازی، در محدوده فرکانسی $10\text{ mHz} - 100\text{ kHz}$ با دامنه ولتاژ AC به مقدار $\pm 5\text{ mV}$ و در پتانسیل مدار باز رسم شد. آنالیز داده های امپدانس توسط نرم افزار Zview ویرایش 3.4e انجام گردید.



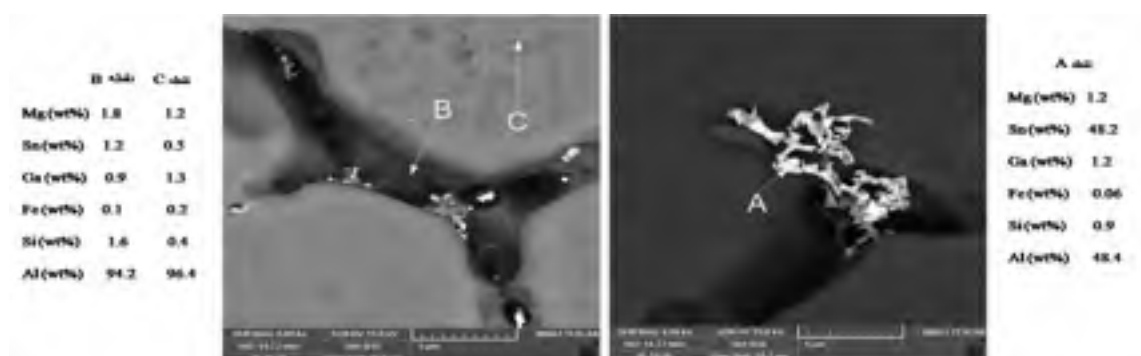
شکل ۱- ماکروساختار (الف) با بزرگنمایی ۴/۷ برابر و میکروساختار آلیاژ ریخته‌گری شده در بزرگنمایی‌های (ب) ۱۰۰ (ج) ۵۰۰ و (د) ۱۵۰۰ برابر.



شکل ۲- شمایی از سطح مشترک فلز/ لایه اکسید/ الکترولیت با حضور عناصر بین فلزی در سطح آلیاژ.



شکل ۳- تصاویر SEM مربوط به آلیاژ Al-Mg-Sn-Ga اچ شده با محلول Keller در دو حالت تصویربرداری با آشکارسازی الف - Secondary Electron و ب - Backscatter Electron.

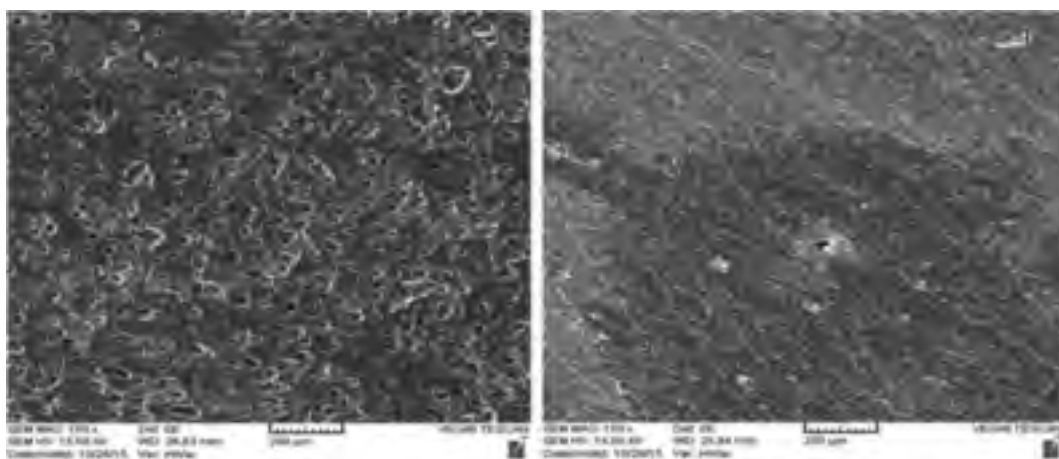


شکل ۴- تصاویر SEM مربوط به آلیاژ Al-Mg-Sn-Ga اچ شده با محلول Keller در محل مرزخانه‌ها به همراه نتایج آنالیزهای EDS انجام شده.

در سطح مشترک مایع/الکترولیت سریع تر از سطح مشترک جامد/الکترولیت انجام می شوند می تواند نقش عنصر گالیم در آلیاژ را پر رنگ نماید [۳۰]. تشکیل فیلم مایع در حضور عنصر گالیم در بررسی آلیاژ Al-Ga و در تشریح مشاهدات و نتایج به دست آمده برای این آلیاژ نیز گزارش شده است [۱۹].

نتایج آزمون غوطه‌وری که برای تعیین میزان خوردگی خودبخودی آلیاژ و بررسی افت انرژی آن به صورت غیر کولنی انجام شده نشان داد که آلیاژ دارای خوردگی خودبخودی کم به مقدار $6/16 \times 10^{-6} \text{ g cm}^{-2} \text{ h}^{-1}$ در مقایسه با آلومینیوم خالص به مقدار $2/59 \times 10^{-7} \text{ g cm}^{-2} \text{ h}^{-1}$ می باشد. با توجه به اینکه هدف از ساخت این آلیاژ در این کار تحقیقاتی استفاده از آن به عنوان آند در باتری‌های آلومینیومی در الکترولیت نمکی (آب دریا) می باشد در صورتی که خوردگی خودبخودی بالایی در این الکترولیت داشته باشد امکان نگهداری باتری به صورت تر (آند غوطه‌ور در الکترولیت) وجود نخواهد داشت زیرا در شرایط عدم اتصال به مدار خارجی بخشی از انرژی آند در اثر این خوردگی خودبخودی تلف می گردد بنابراین در این گونه مواقع باتری را به صورت خشک نگهداری می کنند و الکترولیت در هنگام مصرف به آن اضافه می گردد. با توجه به خوردگی کم به دست آمده برای این آلیاژ، اتلاف انرژی خیلی زیادی در حالت مدار باز برای آن تصور نمی شود. تصاویر SEM سطح آلیاژ Al-Mg-Sn-Ga و آلومینیوم خالص پس از ۲۱ روز قرار گیری در معرض الکترولیت و سپس تمیز کردن محصولات خوردگی روی سطح، در شکل ۵ نشان داده شده است. همانگونه که در شکل ۵ الف ملاحظه می شود سطح آلومینیوم خالص تقریباً بدون تغییر مانده و به دلیل پسیو بودن سطح، خوردگی تنها در حد چند حفره کوچک بوده و خوردگی زیادی روی سطح آن مشاهده نمی شود. برعکس در سطح آلیاژ Al-Mg-Sn-Ga حفرات کروی بسیار زیادی مشاهده می شود (شکل ۵ ب) که به صورت تقریباً

نمودار فازی دوتایی آلومینیوم و منیزیم نشان می دهد [۲۶] که به دلیل حلالیت زیاد منیزیم در آلومینیوم، تمامی منیزیم وارد شده باید به صورت محلول جامد (Solid Solution) در آلیاژ وجود داشته باشد که تصاویر SEM و آنالیزهای EDS انجام شده صحت این ادعا را تایید می نمایند. منیزیم برای افزایش مقاومت آلیاژهای آلومینیوم اضافه می گردد [۲۷] این عنصر همچنین در آلیاژ به عنوان عنصر بسط دهنده شبکه عمل نموده و باعث انحلال بیشتر اتم‌های بزرگ قلع و استقرار راحت تر آن در شبکه آلیاژ می گردد [۲۸]. وجود منیزیم همچنین باعث مصرف یکنواخت آند شده و از هم گسیخته شدن آلیاژ در حین انحلال آندی جلوگیری می نماید [۲۹]. بر خلاف قلع، امکان شناسایی و تشخیص گالیم قبل یا بعد از اچ کردن آلیاژ وجود ندارد و این واقعیت به دلیل اینکه این عنصر در مقادیر بسیار کم (۰/۵ درصد وزنی) در آلیاژ حضور دارد دور از ذهن نمی باشد. گالیم به دلیل داشتن نقطه ذوب پایین ($29/8^\circ\text{C}$)، در درون ساختار آلیاژ حتی در دمای اتاق بسیار متحرک بوده و باعث تحرک آسان و سریع آلومینیوم و قلع در آلیاژ شده و بر نفوذ آلومینیوم از درون به سطح آلیاژ و همچنین بهبود بیشتر نرخ انتقال بار در هنگام انحلال آندی تاثیر گذار می باشد که این امر می تواند تمایل به تشکیل فیلم پسیو روی سطح را کاهش دهد بنابراین افزودن آن به آلیاژ مخصوصاً در باتری‌های با الکترولیت نمکی و در کاربردهایی که به صورت لحظه‌ای به دانسته‌های بالایی از جریان آندی نیاز می باشد باعث ایجاد یک سطح فعال می گردد که می تواند به صورت تقریباً یکنواخت خورده شود. حضور گالیم در کنار قلع در آلیاژ باعث می گردد که حفرات تشکیل شده در هنگام انحلال به شکل کروی (به جای حفرات زاویه دار با مورفولوژی کریستالوگرافیک در غیاب گالیم) باشند [۲۹]. بنابراین این احتمال که گالیم در مرزخانه‌ها و در نزدیکی مراکز حاوی قلع بوده و آلیاژ Sn-Ga در دمای اتاق ایجاد می شود وجود دارد و این واقعیت که واکنش‌های شیمیایی



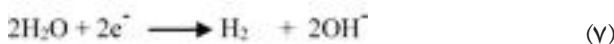
شکل ۵- تصاویر SEM نمونه‌های الف- آلومینیوم خالص و ب- آلیاژ Al-Mg-Sn-Ga پس از ۲۱ روز غوطه‌وری در الکترولیت و پس از حذف محصولات خوردگی.

۴ ساعت از زمان غوطه‌وری، پتانسیل از مقدار اولیه خود به حدود $1/329\text{ V}$ - و پس از ۱۴ روز به $0/993\text{ V}$ - می‌رسد. دلیل این افزایش پتانسیل را می‌توان به ترسیب تدریجی محصولات خوردگی روی سطح الکترود مربوط دانست که باعث کاهش تدریجی محل‌های فعال آندی و کاتدی بر روی سطح شده و پتانسیل آلیاژ افزایش می‌یابد به طوری که پس از گذشت ۱۲۰ ساعت از زمان غوطه‌وری به حدود $0/870\text{ V}$ - می‌رسد. پس از این مدت به دلیل نفوذ یون‌های خورنده کلراید به درون لایه رسوب سطحی، شدت واکنش انحلال آلومینیوم اندکی افزایش یافته و به همین دلیل پتانسیل به حدود 1 V - کاهش می‌یابد. تغییرات OCP آلومینیوم خالص نیز نشان می‌دهد که پتانسیل پس از ۱۴ روز غوطه‌وری در الکترولیت، از مقدار اولیه $0/820\text{ V}$ - به مقدار $0/992\text{ V}$ - می‌رسد که همانند آلیاژ Al-Mg-Sn-Ga، پس از گذشت حدود ۱۲ ساعت از غوطه‌وری و به دلیل نفوذ یون‌های کلراید، پتانسیل کاهش یافته و روند کاهش آن تا مقدار $0/992\text{ V}$ - ادامه یافته است. جهت مشخص شدن تغییرات OCP در لحظات ابتدایی غوطه‌وری در الکترولیت نمودار تغییرات آن نیز به صورت جداگانه در داخل شکل ۶ الف آورده شده است.

همان گونه که از شکل ۶ الف مشاهده می‌شود اختلاف پتانسیل زیادی در حدود $0/64\text{ V}$ - بین آلیاژ آندی و آلومینیوم خالص در شرایط مشابه وجود دارد که نشان دهنده رفتار فعال (آندی) آلیاژ ساخته شده می‌باشد. این آند می‌تواند در صورت استفاده در یک باتری آلومینیومی که در آن الکترولیت از محصولات خوردگی پاک‌سازی گردیده و یا این محصولات در حجم زیادی از الکترولیت (به عنوان مثال در آب دریا) تخلیه می‌گردند نقش فعال آندی خود را به خصوص در شدت جریان‌های بالا با تامین انرژی ایفا نماید.

همین روند در مورد پتانسیل مدار بسته (CCP) نیز تکرار شده است. تغییرات CCP آلیاژ Al-Mg-Sn-Ga در طول مدت ۱۴ روز قرارگیری در الکترولیت در شکل ۶ ب و تغییرات آن در لحظات ابتدایی غوطه‌وری در الکترولیت در داخل شکل ۶ ب ارایه شده است. همان گونه که ملاحظه می‌شود به محض غوطه‌وری آلیاژ Al-Mg-Sn-Ga در الکترولیت، پتانسیل بسیار منفی $1/438\text{ V}$ - مشاهده می‌شود که مقدار آن با گذشت زمان با یک افت قابل توجه به سمت پتانسیل‌های مثبت شیف می‌یابد و پس از گذشت حدود ۲۴ ساعت از زمان غوطه‌وری در الکترولیت به حدود $0/8\text{ V}$ - می‌رسد و با تغییرات اندکی در همین مقدار ثابت می‌ماند تا اینکه پس از ۱۴ روز به $0/822\text{ V}$ - می‌رسد. همان گونه که ذکر شد در صورت حذف محصولات خوردگی، امکان دست یابی به پتانسیل‌های منفی‌تر برای این آلیاژ و خروجی پتانسیل بالاتر در صورت استفاده از آلیاژ در باتری وجود دارد.

یکنواخت در تمام سطح آن پراکنده شده‌اند. دلیل ایجاد این حفرات کم عمق، خوردگی خودبخودی اتفاق افتاده در سطح آلیاژ می‌باشد که با احیا آب و آزاد شدن گاز هیدروژن از روی سطح در چند ساعت اول غوطه‌وری آلیاژ در الکترولیت کاملاً مشهود می‌باشد. اطلاعات به دست آمده از مقالات نیز رفتار و مورفولوژی خوردگی مشابهی را برای آلیاژهای آلومینیوم حاوی مقادیر کمی از قلع نشان می‌دهند [۱۰، ۲۹]. بر خلاف الکترولیت‌های قلیایی (حاوی NaOH یا KOH) که محصول انحلال آندی در آنها آنیون محلول Al(OH)_4^- می‌باشد در الکترولیت‌های خنثی حاوی سدیم کلراید بسته به سینتیک و ترمودینامیک واکنش، محصولات آندی مختلفی از Al(III) مانند Al(OH)_3 و Al_2O_3 تولید می‌شوند [۳۱]. اندازه‌گیری مقدار pH محلول‌های آزمون غوطه‌وری نشان می‌دهد که pH برای آلومینیوم خالص از مقدار اولیه $6/2$ به $7/1$ و برای آلیاژ Al-Mg-Sn-Ga از $6/2$ به $8/9$ پس از گذشت مدت زمان ۲۱ روز می‌رسد. دلیل این افزایش در مقدار pH محلول الکترولیت را می‌توان به تشکیل پیل‌های میکروگالوانیک در سطح نمونه آلیاژ مربوط دانست که در آنها قلع به عنوان نقاط کاتدی و آلومینیوم به عنوان نقاط آندی در تماس با الکترولیت بوده و باعث انحلال موضعی آلیاژ می‌گردند. در نقاط آندی واکنش اکسیداسیون آلومینیوم مطابق واکنش ۶ اتفاق می‌افتد در حالی که در روی سطح ذرات قلع واکنش احیای آب یا احیای اکسیژن رخ می‌دهد که مطابق واکنش‌های ۷ و ۸ گاز هیدروژن آزاد شده و یون‌های OH^- تولید می‌شوند. نتیجه این امر شکست موضعی فیلم اکسید تشکیل شده روی سطح آلیاژ و انحلال فعال موضعی ماتریکس می‌باشد. پس از گذشت حدود ۲ ساعت از زمان غوطه‌وری، محلول ابری رنگ شده و رسوبات سفید رنگی که مربوط به Al(OH)_3 یا Al_2O_3 می‌باشند در محلول مشاهده می‌شود که به صورت آرام در کف سل حاوی الکترولیت ته‌نشین می‌گردند. به دلیل ماهیت قلیایی این رسوبات، pH نمونه کم کم افزایش یافته و محلول قلیایی می‌گردد.



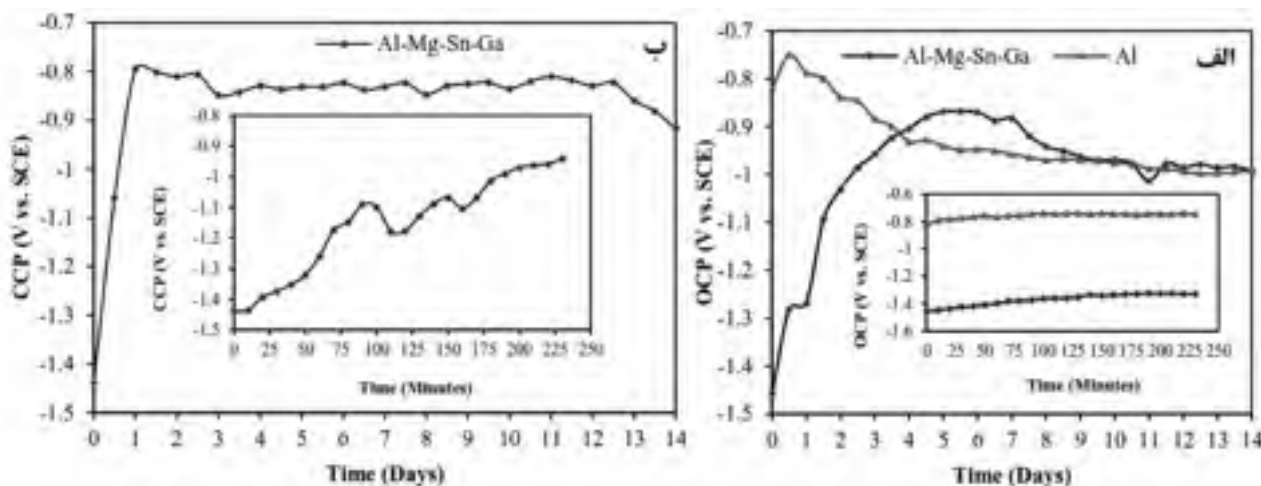
تغییرات پتانسیل مدار باز (OCP) نمونه‌ها که در شکل ۶ الف ارایه گردیده نشان می‌دهد که آلیاژ Al-Mg-Sn-Ga دارای پتانسیل آندی اولیه قابل توجهی به مقدار $1/456\text{ V}$ - بوده که در صورت استفاده از آن به عنوان آند در یک باتری می‌تواند خروجی ولتاژ بالاتری برای باتری تامین نماید ولی این آلیاژ علیرغم دارا بودن پتانسیل اولیه مناسب، با گذشت زمان دارای افت ولتاژ محسوسی در محلول ۳ درصد وزنی NaCl می‌باشد به طوری که پس از گذشت

توزیع ذرات قلع در آلیاژ، باعث افزایش راندمان آندی آلیاژ گردد. هر چه راندمان آندی یک آلیاژ آندی بالاتر باشد امکان دستیابی به انرژی بیشتری در ازای مصرف وزن مشخصی از آن فراهم می‌گردد. به عبارت دیگر تمامی الکترون‌های به دست آمده از انحلال آلیاژ آندی با راندمان بالا صرف تولید انرژی گردیده و مقدار بسیار کمی از این الکترون‌ها صرف واکنش‌های جانبی غیر از تولید انرژی می‌گردد. در این صورت در مواردی مانند مصرف این آندها در باتری‌های آلومینیومی، به تعداد دفعات تعویض آندی کمتری نیاز خواهد بود. راندمان آندی برای آلیاژ Al-Mg-Sn-Ga بر اساس آزمون استاندارد NACE TM0190 مقدار ۵۹٪ به دست آمد. دلیل این راندمان نسبتاً کم این است که بخشی از جریان الکترونی حاصل از انحلال آندی صرف واکنش مزاحم احیای آب و تولید گاز هیدروژن می‌گردد. مقدار ظرفیت جریان برای این آلیاژ نیز $1759/4 \text{ A h kg}^{-1}$ به دست آمده که در مقایسه با مقدار تئوری 2981 A h kg^{-1} برای آلومینیوم مقدار کمتری می‌باشد.

با توجه به هدف اصلی این کار که استفاده از آلیاژ ریخته‌گری شده به عنوان آند در ساخت باتری آلومینیومی می‌باشد و از آنجایی که در کاربردهای مختلف، ممکن است از باتری در شدت جریان‌های متفاوتی استفاده گردد لذا محاسبه راندمان آندی در شدت جریان‌های مختلف دارای اهمیت می‌باشد. شکل ۷ ب راندمان‌های آندی به دست آمده برای آلیاژ Al-Mg-Sn-Ga را در شدت جریان‌های مختلف نشان می‌دهد. همان گونه که ملاحظه می‌شود با افزایش مقدار دانسیته جریان، راندمان آندی افزایش می‌یابد تا اینکه در دانسیته جریان 150 mA cm^{-2} به مقدار ۸۱/۲٪ می‌رسد زیرا در دانسیته‌های جریان بالا بخش زیادی از انرژی آند جهت ایجاد جریان مورد نظر در مدار خارجی مصرف می‌شود و خوردگی خودبخودی آند در مقایسه با مقدار انحلال یافته در اثر عبور جریان زیاد، مقدار کمتری می‌باشد.

از طرف دیگر هر چه مقدار OCP منفی‌تر باشد واکنش آزاد شدن هیدروژن به شکل مطلوب‌تری اتفاق می‌افتد. از آنجایی که آلیاژ Al-Mg-Sn-Ga دارای OCP منفی به مقدار $-1/456 \text{ V}$ می‌باشد لذا هیدروژن به آسانی بر روی تمامی سطح آلیاژ در اثر احیای الکتروشیمیایی آب آزاد می‌شود. تغییرات حجم گاز هیدروژن آزاد شده از سطح آلیاژ Al-Mg-Sn-Ga در الکترولیت در شکل ۷ الف نشان داده شده است. به دلیل عدم وجود عناصر فعال‌ساز در آلومینیوم خالص و روئین شدن سطح آن و همچنین پتانسیل نسبتاً مثبت آن نسبت به آلیاژ Al-Mg-Sn-Ga، حجم هیدروژن آزاد شده بر روی سطح این فلز پس از گذشت مدت زمان ۱۴ روز بسیار ناچیز (حدود ۰/۰۵ میلی‌لیتر) بوده در حالی که به دلیل وجود عناصری مانند قلع و گالیم در آلیاژ Al-Mg-Sn-Ga، نقاط کاتدی شکل می‌گیرد که با احیای آب و آزاد شدن هیدروژن در این نقاط (مطابق واکنش ۷) باعث انحلال آلومینیوم در فضای اطراف آن می‌گردد. به محض وارد نمودن آلیاژ Al-Mg-Sn-Ga در الکترولیت، آزاد شدن گاز هیدروژن آغاز شده و حجم گاز آزاد شده مخصوصاً در روز اول غوطه‌وری زیاد می‌باشد که پس از آن با بسته شدن تدریجی محل‌های فعال توسط محصولات خوردگی از نرخ افزایش کاسته شده و در نهایت به مقدار ثابتی در حدود $9/6 \text{ ml}$ پس از گذشت ۳ روز از زمان غوطه‌وری می‌رسد.

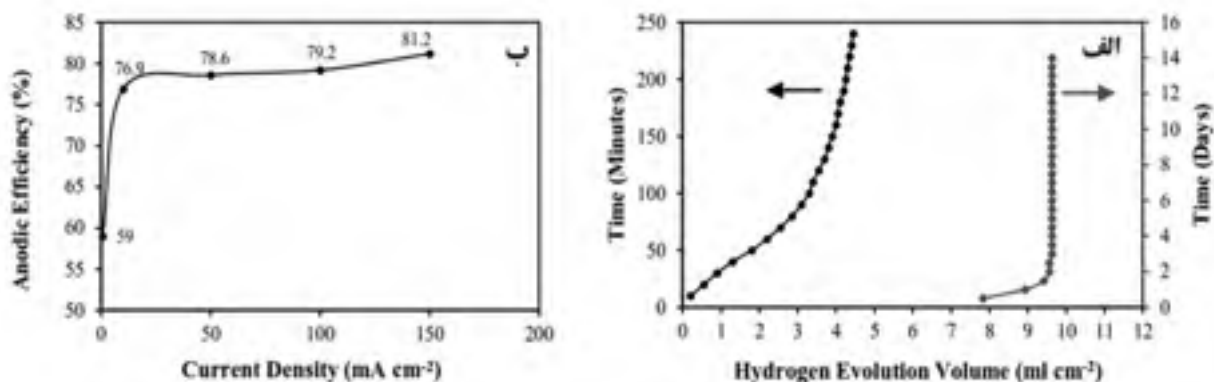
یکی از روش‌ها برای بهبود خواص الکتروشیمیایی و متالورژیکی آلیاژ می‌تواند استفاده از عملیات حرارتی یا نورد باشد که با تغییر در میکروساختار می‌تواند باعث بهبود راندمان آندی گردد. در مورد آلیاژ Al-Mg-Sn-Ga به دلیل بیشتر بودن مقدار عنصر قلع از حد حلالیت در آلومینیوم، بخشی از قلع به صورت ذرات فاز ثانویه در آلیاژ توزیع می‌شود و بخشی دیگر در مرز دانه‌ها رسوب می‌نماید لذا انتظار می‌رود انجام عملیات حرارتی بتواند با ایجاد بهبود در نحوه



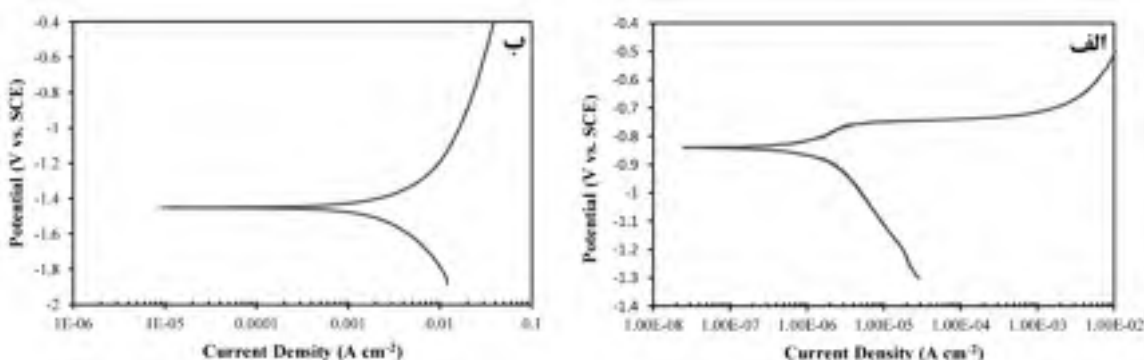
شکل ۶- منحنی تغییرات الف- پتانسیل مدار باز برای آلومینیوم خالص و آلیاژ Al-Mg-Sn-Ga و ب- پتانسیل مدار بسته آلیاژ Al-Mg-Sn-Ga در الکترولیت.

افزایش می یابد. از طرف دیگر منحنی پلاریزاسیون مربوط به آلیاژ Al-Mg-Sn-Ga که در شکل ۸ ب ارایه شده رفتار کاملاً فعال بدون وجود ناحیه پسیو را نشان می دهد. در این آلیاژ پتانسیل انحلال فعال، تقریباً با پتانسیل خوردگی یکسان بوده که حاکی از فعالیت بیشتر این آلیاژ در مقایسه با آلومینیوم خالص می باشد. در جدول ۳ پارامترهای الکتروشیمیایی به دست آمده از اندازه گیری های پلاریزاسیون ارایه شده است. همانگونه که از نتایج این جدول مشاهده می شود افزوده شدن عناصر آلیاژی به آلومینیوم باعث تغییر قابل ملاحظه ای در رفتار الکتروشیمیایی آلیاژ شده است به طوری که پتانسیل های خوردگی و حفره دار شدن آلیاژ به طور قابل ملاحظه ای به سمت پتانسیل های منفی تر شیفต์ یافته است. همانگونه که ملاحظه می گردد پتانسیل های خوردگی از مقدار $-0.827V$ در مورد آلومینیوم خالص به مقدار

جهت مشخص نمودن رفتار خوردگی نمونه های آلومینیوم خالص و آلیاژ Al-Mg-Sn-Ga آزمون پلاریزاسیون روی آنها انجام گردید. شکل ۸ منحنی های پتانسیودینامیک را برای این نمونه ها نشان می دهد. در شکل ۸ الف منحنی پلاریزاسیون آلومینیوم خالص یک ناحیه پسیو را نشان می دهد که در این ناحیه دانسیته جریان ثابت و نسبتاً کم بوده و به لایه اکسید محافظ بر روی سطح آلومینیوم مربوط می گردد. در انتهای ناحیه پسیو (پتانسیل $-0.76V$) جریان به صورت ناگهانی افزایش می یابد که دلیل آن شروع فرآیند حفره دار شدن می باشد. در این پتانسیل که به نام پتانسیل حفره دار شدن یا پتانسیل انحلال فعال آندی می باشد فیلم اکسیدی روی سطح فلز تخریب شده و خوردگی موضعی اتفاق می افتد. اگر پتانسیل به مقدار بیشتری به سمت ناحیه آندی شیفต์ یابد جریان به طور خطی



شکل ۷- الف- حجم هیدروژن آزاد شده از آلیاژ Al-Mg-Sn-Ga و ب- راندهای آندی آلیاژ Al-Mg-Sn-Ga در چند دانسیته جریان درون الکترولیت.



شکل ۸- منحنی های پلاریزاسیون پتانسیودینامیک برای الف- آلومینیوم خالص و ب- آلیاژ Al-Mg-Sn-Ga در الکترولیت.

جدول ۳- پارامترهای الکتروشیمیایی به دست آمده از منحنی های پلاریزاسیون برای نمونه های آلومینیوم خالص و آلیاژ Al-Mg-Sn-Ga در الکترولیت

Corrosion Rate	β_a	β_c	R_p	I_{corr}	E_{corr}	نمونه
(mpy)	(V dec ⁻¹)	(V dec ⁻¹)	(Ω cm ²)	(μ A cm ⁻²)	(V vs. SCE)	
۰/۴	-۰/۱۰۷	-۰/۱۷۶	۳۱۱۵۰	۰/۹۳	-۰/۸۲۷	آلومینیوم خالص
۸۲۸	-۰/۳۰۴	-۰/۳۴۴	۳۶/۳	۱۹۳۱	-۰/۴۶۱	آلیاژ Al-Mg-Sn-Ga

انتقال بار در لایه دو گانه الکتریکی است مشاهده می شود [۱۰]. حضور یون های خورنده ای مانند Cl⁻ در الکترولیت به بروز پدیده خوردگی حفره ای کمک می نماید به طوری که فیلم اکسید سطحی مطابق واکنش شیمیایی ۹ در الکترولیت حل می گردد [۳۲].



بسته به نوع و غلظت آنیون خورنده موجود در الکترولیت، رابطه ۹ ضخامت فیلم را تعیین خواهد نمود. بنابراین نفوذ یون های خورنده با گذشت زمان با یک فرایند کنترل شده با نفوذ به درون فیلم اکسیدی اتفاق خواهد افتاد [۳۲].

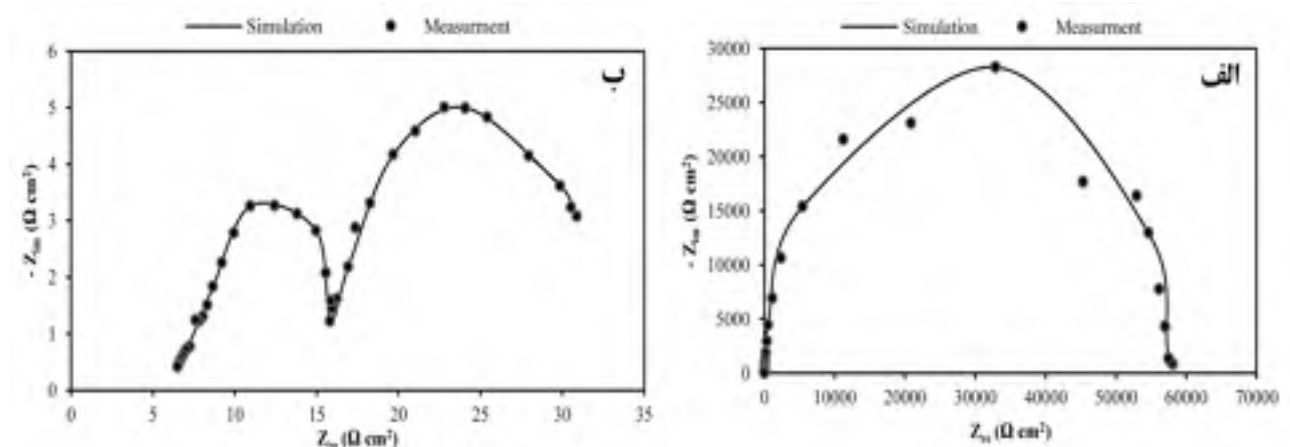
پس از گذشت حدود ۲۴ ساعت از زمان غوطه وری حلقه مشاهده شده در فرکانس های پایین تر زاویه حدود ۴۵° با محور افقی نشان می دهد که به دلیل وجود پدیده نفوذ در فیلم سطحی می باشد. بسته به نوع آنیون خورنده موجود در الکترولیت ترکیبات مختلفی از آلومینیوم مورد انتظار هستند. آنیون هایی نظیر کلراید، پرکلرات و نیترات که دارای تمایل شیمیایی ضعیف تر به یون های Al³⁺ می باشند پس از واکنش با آن و در درون حفرات نمک های محلول با خصلت قلبایی ایجاد می نمایند که همین مسئله به نوعی تعیین کننده ضخامت فیلم اکسیدی بوده و منجر به ادامه روند خوردگی و افزایش نرخ آن می گردد [۳۲]. مناسب ترین مدل های مدار معادل که برازش منحنی های امپدانس نمونه ها و آنالیز منحنی های نایکویست توسط آنها انجام شده در شکل ۱۰ نشان داده شده است.

این مدارهای معادل شامل مقاومت محلول R₁، ظرفیت های خازنی مربوط به لایه اکسیدی و لایه دو گانه C، که برای دستیابی به برازش دقیق تر، با یک المان فاز ثابت (CPE) جایگزین شده و مقاومت های انتقال بار مربوط به لایه اکسیدی R₂ و لایه دو گانه R₃ می باشد. CPE برای جبران ناهمگنی سطح به کار می رود و

۱/۴۶۱۷- برای آلیاژ Al-Mg-Sn-Ga رسیده است که حاکی از فعال تر شدن آلیاژ می باشد. همچنین دانسته جریان های خوردگی از مقدار ۹/۳×۱۰^{-۴} mA cm⁻² در مورد آلومینیوم خالص به مقدار ۱/۹ mA cm⁻² برای آلیاژ Al-Mg-Sn-Ga رسیده که نشان دهنده افزایش حدود ۲۰۰۰ برابری مقدار جریان خوردگی می باشد.

توسط تکنیک امپدانس الکتروشیمیایی می توان اطلاعاتی در مورد مکانیسم های خوردگی، فیلم های سطحی و محصولات حد واسط به دست آورد. در این روش با استفاده از المان هایی مانند مقاومت، خازن و القاگر رفتار خوردگی نمونه ها در درون محلول و در فصل مشترک بین الکترولیت و نمونه مورد بررسی قرار می گیرد. با این هدف منحنی های امپدانس نمونه ها در محلول الکترولیت ۳ درصد وزنی NaCl در پتانسیل خوردگی رسم گردید که نمودارهای به دست آمده در شکل ۹ نشان داده شده است. منحنی نایکویست به دست آمده برای آلومینیوم خالص یک نیم دایره فشرده در کل محدوده فرکانس را نشان می دهد (شکل ۹ الف) در حالی که نمونه آلیاژ دارای دو نیم دایره فشرده می باشد (شکل ۹ ب) که یکی از آنها در فرکانس های کم و دیگری در فرکانس های بالا ظاهر می گردد.

حلقه مشاهده شده در نمونه آلومینیوم خالص مربوط به خواص دی الکتریک فیلم اکسید سطحی تشکیل شده روی سطح الکترود می باشد. در این حالت مقدار ظرفیت خازنی (C) ممکن است مربوط به اتصال سری بین ظرفیت های لایه دو گانه (C_{dl}) و لایه اکسیدی (C_{ox}) باشد (۱/C = 1/C_{dl} + 1/C_{ox}) [۳۲]. اما به دلیل حضور عناصر آلیاژی در سطح الکترود Al-Mg-Sn-Ga، فیلم تشکیل شده روی سطح این آلیاژ دارای شرایط متفاوتی نسبت به فیلم تشکیل شده روی سطح آلومینیوم خالص می باشد. به همین دلیل دو حلقه یکی در فرکانس های بالاتر که مربوط به تشکیل فیلم اکسید بر روی سطح می باشد و دیگری در فرکانس های پایین تر که مربوط به واکنش



شکل ۹- منحنی های امپدانس نمونه های الف- آلومینیوم خالص و ب- آلیاژ Al-Mg-Sn-Ga پس از گذشت نیم ساعت از زمان غوطه وری در الکترولیت.

محیط ۳ درصد وزنی NaCl بوده که این فعال شدن توسط شیفیت یافتن قابل ملاحظه پتانسیل خوردگی و حفره دار شدن به سمت پتانسیل‌های منفی‌تر و حذف ناحیه پسیو اتفاق می‌افتد.

۲- در میکروساختار آلیاژ رسوبات جدا شده قلع در مرز دانه‌ها و در فضای بین دانه‌ها نقش موثری در فعالیت آلیاژ داشته و باعث انحلال فعال آلیاژ با مکانیسم غالب خوردگی حفره‌ای همراه با خوردگی یکنواخت می‌گردد. حضور گالیم در کنار ذرات قلع نقشی اساسی و تعیین کننده در انحلال فعال آلیاژ خصوصاً در دانسیته‌های جریان بالا دارد.

۳- حضور یون‌های خورنده‌ای مانند Cl^- در شکست لایه اکسید سطحی خصوصاً در آلومینیوم خالص نقش داشته که این کار توسط نفوذ این یون‌ها با گذشت زمان از الکترولیت به درون لایه اکسید صورت می‌گیرد.

۴- نتایج به دست آمده نشان داد که در صورت حذف محصولات خوردگی از الکترولیت، آلیاژ می‌تواند به شکل موفقیت آمیزی در ساخت باتری‌های آلومینیومی مورد استفاده قرار گیرد.

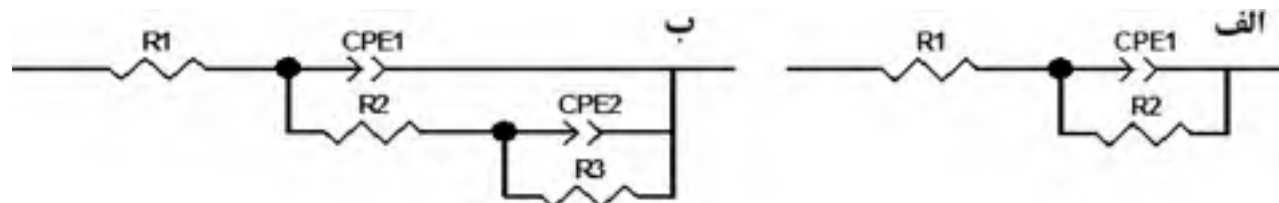
تشکر و قدردانی

نویسندگان بر خود لازم می‌دانند از معاونت پژوهش و فناوری دانشگاه صنعتی مالک اشتر به خاطر حمایت مالی از این پژوهش قدردانی نمایند.

نتیجه گیری

آلیاژی از آلومینیوم با ساختار Al-Mg-Sn-Ga با هدف استفاده به عنوان آند در ساخت باتری‌های آلومینیومی با استفاده از روش ریخته گری با به هم زدن مذاب (Stir Casting) ساخته شد. رفتار خوردگی و الکتروشیمیایی این آلیاژ با استفاده از تکنیک‌های مختلف مورد ارزیابی قرار گرفته و نتایج ذیل حاصل گردید:

۱- نتایج به دست آمده از اندازه گیری‌های پلاریزاسیون و امپدانس الکتروشیمیایی نشان داد که آلیاژ ساخته شده دارای رفتار فعالی در



شکل ۱۰- مدارهای معادل استفاده شده برای برازش منحنی‌های امپدانس الف- آلومینیوم خالص و ب- آلیاژ Al-Mg-Sn-Ga، در یک ساعت اولیه غوطه وری.

جدول ۴- مقادیر پارامترهای امپدانس به دست آمده از طریق پردازش با مدارهای معادل توسط نرم افزار Zview

نمونه	R_1 ($\Omega \text{ cm}^2$)	CPE_1 ($\times 10^{-6} (\Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1})$)	n_1	R_2 ($\Omega \text{ cm}^2$)	CPE_2 ($\times 10^{-2} (\Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1})$)	n_2	R_3 ($\Omega \text{ cm}^2$)	χ^2
آلومینیوم خالص	۶/۶۳	۶/۹	۰/۹۴	۵۹۲۱۱				۷/۹
آلیاژ Al-Mg-Sn-Ga	۶/۵۸	۱۰۴۳	۰/۶۳	۱۰/۸	۴/۶	۰/۷۹	۱۴/۶	۷/۱

مراجع

- [1] D. Wang, D. Zhang, K. Y. Lee, L. Gao, Performance of AA5052 alloy anode in alkaline ethylene glycol electrolyte with dicarboxylic acids additives for aluminium-air batteries, *Journal of Power Sources*, Vol. 297, 2015, Pp. 464–471.
- [2] D. Wang, H. Li, J. Liu, D. Zhang, L. Gao, Lin Tong, Evaluation of AA5052 alloy anode in alkaline electrolyte with organic rare-earth complex additives for aluminium-air batteries, *Journal of Power Sources*, Vol. 293, 2015, Pp. 484–491.
- [3] J. Ma, J. Wen, Q. Li, Q. Zhang, Effects of acidity and alkalinity on corrosion behavior of Al-Zn-Mg based anode alloy, *Journal of Power Sources*, Vol. 226, 2013, Pp. 156–161.
- [4] D.O. Flamini, S.B. Saidman, Electrochemical behavior of Al-Zn-Ga and Al-In-Ga alloys in chloride media, *Materials Chemistry and Physics*, Vol. 136, 2012, Pp. 103–111.
- [5] S. Gudic, I. Smoljko, M. Kliskic, Cathodic breakdown of anodic oxide film on Al and Al-Sn alloys in NaCl solution, *Electrochimica Acta*, Vol. 50, 2005, Pp. 5624–5632.
- [6] M.A. Amin, E.R. Abd, S. Sayed, E.F. Essam, R.S. Mahmoud, N.M. Abbas, Pitting corrosion studies on Al and Al-Zn alloys in SCN⁻ solutions, *Electrochimica Acta*, Vol. 54, 2009, Pp. 4288–4296.
- [7] H.B. Shao, J.M. Wang, X.Y. Wang, J.Q. Zhang, C.N. Cao, Anodic dissolution of aluminum in KOH ethanol solutions, *Electrochemistry Communications*, Vol. 6, 2004, Pp. 6–9.
- [8] G.M. Wu, C.C. Yang, Alkaline Zn-air and Al-air cells based on novel solid PVA/PAA polymer electrolyte membranes, *Journal of Membrane Science*, Vol. 280, 2006, Pp. 802–808.
- [9] M. Kliskic, J. Radosevic, L. J. Aljinovic, Behaviour of Al-Sn alloy on the negative side of the open-circuit potential, *Journal of Applied Electrochemistry*, Vol. 24, 1994, Pp. 814–818.
- [10] S. Gudic, I. Smoljko, M. Kliskic, The effect of small addition of tin and indium on the corrosion behavior of aluminium in chloride solution, *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 505, 2010, Pp. 54–63.
- [11] A. Venugopal, V. S. Raja, AC Impedance study on the activation mechanism of aluminium by indium and zinc in 3.5% NaCl medium, *Corrosion Science*, Vol. 39, 1997, Pp. 2053–2065.
- [12] S. B. Saidman, S. G. Garcia, J. B. Bessone, Electrochemical behavior of Al-In alloys in chloride solutions, *Journal of Applied Electrochemistry*, Vol. 25, 1995, Pp. 252–258.
- [13] C.D.S. Tuck, J.A. Hunter, G.M. Scamans, The Electrochemical Behavior of Al-Ga Alloys in Alkaline and Neutral Electrolytes, *Journal of electrochemical society*, Vol. 134, 1987, Pp. 2970–2981.
- [14] A.R. Despic, D.M. Drazic, M.M. Purenovic, N. Cikovic, Electrochemical properties of aluminium alloys containing indium, gallium and thallium, *Journal of Applied Electrochemistry*, Vol. 6, 1976, Pp. 527–542.
- [15] A. Barbucci, G. Cerisola, G. Bruzzone, A. Saccone, Activation of aluminium anodes by the presence of intermetallic compounds, *Electrochimica Acta* Vol. 42, 1997, Pp. 2369–2380.
- [16] H. A. El Shayeb, F. M. Abd Wahab, S. Zein El Abedin, Effect of gallium ions on the electrochemical behaviour of Al, Al-Sn and Al-Zn-Sn alloys in chloride solutions, *Corrosion Science*, Vol. 43, 2001, Pp. 643–654.
- [17] Z.Q. Ma, L. Zuo, X. Pang, S.M. Zeng, Effects of electrolyte components on properties of Al alloy anode, *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, Vol. 19, 2009, Pp. 160–165.
- [18] J. Ma, J. Wen, The effects of lanthanum on microstructure and electrochemical properties of Al-Zn-In based sacrificial anode alloys, *Corrosion Science*, Vol. 51, 2009, Pp. 2115–2119.
- [19] C. D. S. Tuck, Use of Video Techniques to Study the Electrochemical Activation and Corrosion of Aluminium Alloys, *Faraday Discussions*, Vol. 94, 1992, Pp. 171–182.

- [20] P.K. Shen, A.C.C. Tseung, C. Kuo, Development of an aluminium/sea water battery for sub-sea applications, *Journal of Applied Electrochemistry*, Vol. 47, 1994, Pp. 119-127.
- [21] E. Budevski, I. Iliev, A. Kaisheva, A. Despic, K. Krsmanovic, Investigations of a large-capacity medium-power saline aluminium-air battery, *Journal of Applied Electrochemistry*, Vol. 19, 1989, Pp. 323-330.
- [22] J. A. Hunter, G. M. Scamans, W. B. O'Callaghan, P.A. Wycliffe, United States Patent, Patent Number 5004654, 1991.
- [23] Standard Test Method for Analysis of Aluminum and Aluminum Alloys by Spark Atomic Emission Spectrometry, E1251-11, ASTM, Philadelphia, PA, USA, 2011.
- [24] Standard Guide for Laboratory Immersion Corrosion Testing of Metals, G31-12a, ASTM, Philadelphia, PA, USA, 2012.
- [25] Standard Test Method for Impressed Current Laboratory Testing of Aluminum and Zinc Alloy Anodes, TM0190-2012, NACE International, Houston, Texas, USA, 2012.
- [26] Binary alloy phase diagrams, ASM Handbook, 2nd edition, Vol. 3, Section 2, ASM International, 1990, Pp. 2.48.
- [27] S. Jain, M.L.C. Lim, J.L. Hudson, J.R. Scully, Spreading of intergranular corrosion on the surface of sensitized Al-4.4Mg alloys, *Corrosion Science*, Vol. 59, 2012, Pp. 136-147.
- [28] A. Sharma, C. Zhang, Y. A. Chang, R. Knoepfel, D. Morgan, Ab initio and thermodynamic modelling of alloying effects on activity of sacrificial aluminium anodes, *Corrosion Science*, Vol. 53, 2011, Pp. 1724-1731.
- [29] M. Nestoridi, D. Pletcher, R. J. K. Wood, S. Wang, R. L. Jones, K. R. Stokes, I. Wilcock, The study of aluminium anodes for high power density Al/air batteries with brine electrolytes, *Journal of Power Sources*, Vol. 178, 2008, Pp. 445-455.
- [30] P. R. Birkin, M. Nestoridi, D. Pletcher, Studies of the anodic dissolution of aluminium alloys containing tin and gallium using imaging with a high-speed camera, *Electrochimica Acta*, Vol. 54, 2009, Pp. 6668-6673.
- [31] M. Nestoridi, D. Pletcher, J. A. Wharton, R. J. K. Wood, Further studies of the anodic dissolution in sodium chloride electrolyte of aluminium alloys containing tin and gallium, *Journal of Power Sources*, Vol. 193, 2009, Pp. 895-898.
- [32] J. B. Bessone, D. R. Salinas, C. E. Mayer, M. Ebert, W. J. Lorenz, An eis study of aluminium barrier-type oxide films formed in different media, *Electrochimica Acta*, Vol. 37, 1992, Pp. 2283-2290.
- [33] S. M. A. Shibli, S. George, Electrochemical impedance spectroscopic analysis of activation of Al-Zn alloy sacrificial anode by RuO₂ catalytic coating, *Applied Surface Science*, Vol. 253, 2007, Pp. 7510-7515.

بررسی مورفولوژی و خواص خوردگی پوشش های نانوکامپوزیتی اکسیداسیون پلاسمایی الکترولیتی تشکیل شده در الکترولیت حاوی پنی سیلین بر روی تیتانیم

حسین شریفی^۱، محمود علی اف خضرائی^{۲*}، الیاس عرفانی فر^۱، علی رضا صبور روح اقدم^۳

^۱ دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی مواد- خوردگی و حفاظت مواد، بخش مهندسی مواد، دانشکده مهندسی، دانشگاه تربیت مدرس

^۲ استادیار، بخش مهندسی مواد، دانشکده مهندسی، دانشگاه تربیت مدرس

^۳ دانشیار، بخش مهندسی مواد، دانشکده مهندسی، دانشگاه تربیت مدرس

* نویسنده مسئول: khazraei@modares.ac.ir, maliofkh@gmail.com

تاریخ دریافت: ۱۳۹۴/۰۷/۱۵ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۴/۱۰/۱۹

چکیده

پوشش نانوکامپوزیتی بر روی تیتانیم خالص تجاری با استفاده از فرآیند اکسیداسیون پلاسمایی الکترولیتی (PEO) در سوسپانسیون حاوی سدیم فسفات و نانوپودر آلومینا به همراه بازدارنده دوستدار محیط زیست پنی سیلین ایجاد شد. این فرآیند توسط جریان مستقیم و در حالت دانسته جریان ثابت انجام شد. اثر غلظت پنی سیلین در الکترولیت بر نحوه رشد پوشش، جذب نانوذرات آلومینا، مورفولوژی و رفتار خوردگی پوشش توسط آنالیز طیف سنجی پراش انرژی پرتو ایکس، میکروسکوپ الکترونی روبشی و آزمون پلاریزاسیون پتانسیودینامیک سیکلی بررسی شد. نتایج نشان داد ولتاژ جرقه زنی در حضور پنی سیلین تا ۸ درصد افزایش می یابد. درصد تخلخل سطح پوشش با افزایش غلظت پنی سیلین ۴۰ درصد افزایش می یابد. همچنین ضخامت پوشش به هنگام استفاده پنی سیلین در الکترولیت تقریباً نصف می شود. غلظت gr/Lit ۱/۵ پنی سیلین به عنوان غلظت بهینه افزودنی منجر به بهبود رفتار خوردگی پوشش در مقایسه با نمونه بدون افزودنی می شود.

کلمات کلیدی: تیتانیم، خوردگی، اکسیداسیون پلاسمایی الکترولیتی، نانوکامپوزیت، پنی سیلین،

Microstructure and corrosion behavior of plasma electrolytic oxidation nanocomposite coatings on Titanium formed in electrolyte containing penicillin

H. Sharifi ¹, M. Aliofkhazraei ^{2*}, E. Erfani ², A. Sabour Rouhaghdam ³

¹ M.Sc. Student, Department of Materials Engineering, Faculty of Engineering, Tarbiat Modares University

² Assistant Professor, Department of Materials Engineering, Faculty of Engineering, Tarbiat Modares University

³ Associate Professor, Department of Materials Engineering, Faculty of Engineering, Tarbiat Modares University

* Corresponding Author: khazraei@modares.ac.ir, maliofkh@gmail.com

Submission: 2015, 10, 07 Acceptance: 2016, 01, 09

Abstract

Nanocomposite coating was applied on commercial pure titanium using plasma electrolytic oxidation (PEO) process in suspension containing sodium phosphate and alumina nanopowder with environmentally friendly penicillin G benzathine inhibitor. This process was conducted by direct current and at constant current density. Effect of penicillin concentration on coating growth, absorption of alumina nanoparticles (suspended in the electrolyte), morphology, corrosion behavior of coating by energy dispersive X-ray spectroscopy, scanning electron microscopy and cyclic potentiodynamic polarization test was investigated. The results revealed that breakdown voltage in the presence of penicillin is increased up to 8%. The percentage of porosity in coating surface increased to 40% with increasing concentrations of penicillin. Thickness of coating in electrolytic containing penicillin has been halved. Concentration of 1.5 gr/Lit penicillin as an optimum concentration leads to improve the corrosion behavior of these samples relative to treated samples with no additives.

Keywords: Titanium, Corrosion, Plasma Electrolytic Oxidation, Nanocomposite, Penicillin;

۱- مقدمه

اکسیداسیون پلاسمایی الکترولیتی (Plasma Electrolytic Oxidation) به عنوان یک فرآیند اصلاح سازی سطح نسبتاً جدید منجر به ایجاد لایه اکسیدی سرامیکی بر روی سطوح فلزات سبک می شود. پوشش سرامیکی TiO_2 ایجاد شده بر روی تیتانیم در اثر فرآیند PEO دارای ساختاری متخلخل و یکنواخت به همراه استحکام چسبندگی خوب با زیرلایه می باشد [۱-۴]. پارامترهای فرآیند پوشش دهی که می توان به کمک آنها خواص پوشش را تنظیم نمود عمده شامل اثر الکترولیت و پارامترهای الکتریکی فرآیند PEO می شوند. از بین این پارامترها اثر الکترولیت و افزودنی های آن در فرآیند PEO به دلیل نقش اجزاء آن در فرآیند جرقه زنی و همچنین وارد کردن برخی عناصر به درون پوشش و متأثر ساختن خواص آن از اهمیت بسیاری برخوردار می باشد [۵-۱۰].

مطالعاتی که اخیراً بر روی محلول الکترولیت فرآیند PEO صورت گرفته بیشتر در زمینه اثر افزودنی الکترولیت (Electrolyte additive) PEO می باشد. به عنوان مثال نتایج تحقیق ژائو (X. Zhao) و همکاران نشان می دهد، افزودن نیترا لانتانیم به الکترولیت PEO بر روی تیتانیم منجر به ایجاد پوشش با زیست سازگاری مناسب خواهد شد [۱۱]. بیاتی (M. R. Bayati) و همکاران اثبات کردند که حضور سدیم وانادات در الکترولیت PEO بر روی تیتانیم می تواند منجر به افزایش آبدوستی پوشش گردد [۱۲]. همچنین طبق تحقیق سو (H. D. Su) و همکاران، افزودن نیترا آهن به الکترولیت PEO بر روی تیتانیم فعالیت فوتوکاتالستی اکسید تیتانیم ایجاد شده را افزایش می دهد [۱۳]. با توجه به استفاده از بازدارنده های خوردگی به عنوان افزودنی الکترولیت در سایر روش های پوشش دهی تبدیلی (Conversion coating) [۱۴ و ۱۵]، به تازه گی استفاده از آنها در پوشش دهی PEO مورد توجه قرار گرفته است. آلبینکا و همکارانش [۱۶ و ۱۷]، اثر بازدارنده های خوردگی را بر فرآیند PEO روی آلایژ آلومینیم مورد بررسی قرار دادند. نتایج تحقیقات آنها نشان می دهد، حضور بازدارنده های خوردگی منجر به افزایش آبگریزی (Hydrophobization) پوشش شده است.

استفاده از بازدارنده داروئی پنی سیلین به دلیل ماهیت غیر سمی، در دسترس و ارزان قیمت بودن آن (که با توجه به کاربرد آن در زمینه پزشکی و داندانپزشکی استفاده از مواد غیرسمی در پوشش دهی آن حائز اهمیت می باشد) می تواند مورد توجه قرار گیرد. پنی سیلین جی بنزاتین جزء خانواده ی داروئی آنتی بیوتیک های بتالاکتام به عنوان درمان عفونت های حاد دارای

ساختار شیمیایی $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_4\text{S}$ و وزن مولکولی ۳۳۴ gr/mol می باشد [۱۹]. به عنوان نمونه در تحقیق ادی (N.O. Eddy) و همکاران، اثر پنی سیلین به عنوان یک بازدارنده خوردگی بر روی چدن بررسی شده است. بر اساس این نتایج پنی سیلین به عنوان یک بازدارنده خوردگی، منجر به کاهش خوردگی چدن در محیط اسیدی می شود [۲۰]. از آنجایی که یکی از مزایای اصلی فرآیند پوشش دهی PEO در مقایسه با سایر روش های پوشش دهی تبدیلی همچون آندایزینگ دوستدار محیط زیست بودن آن می باشد [۱۸]، لذا به نظر می رسد برای بهبود خواص خوردگی و سایش پوشش های PEO بر روی تیتانیم می توان از مواد غیر سمی همچون بازدارنده های داروئی به عنوان افزودنی الکترولیت استفاده نمود.

هدف از این تحقیق بررسی اثر بازدارنده داروئی پنی سیلین به عنوان افزودنی الکترولیت بر نحوه جذب نانوذرات $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ از سوسپانسیون، ساختار شیمیایی، مورفولوژی و مقاومت خوردگی پوشش اکسیدی حاصل از فرآیند اکسیداسیون پلاسمایی الکترولیتی بر تیتانیم خالص تجاری (Commercially Pure Titanium) (CP-Ti) می باشد. نحوه رشد پوشش و اثر پنی سیلین بر آن در الکترولیت بر پایه سدیم فسفات (به دلیل غیر سمی بودن برای بدن انسان [۲۱]) مورد بررسی قرار گرفت. آزمون های خوردگی در محلول شبیه سازی شده بدن (SBF (Simulated Body Fluid) در دمای 37°C بر روی پوشش ها انجام شد.

۲- روش آزمایش

۲-۱- فرآیند پوشش دهی اکسیداسیون پلاسمایی الکترولیتی

ورق تیتانیم خالص تجاری (ASTM-Grade 2) در ابعاد $1\text{mm} \times 50\text{mm} \times 50\text{mm}$ به عنوان زیرلایه انتخاب گردید. پیش از فرآیند پوشش دهی، نمونه ها تا $Ra < 1\text{ }\mu\text{m}$ سباده زنی شده و سپس به کمک حمام التراسونیک در استون تمیزکاری و در نهایت توسط آب دیونیزه، شسته و توسط هوای گرم خشک شد. فرآیند PEO به وسیله منبع تغذیه DC با توان ۲۰ KW در دانسیته جریان ثابت 20 mA/cm^2 و به مدت ۱۲ min در یک سوسپانسیون انجام شد. در این فرآیند زیرلایه در نقش آند در داخل یک سل به همراه کاتد آبگرد از جنس فولاد زنگ نزن قرار گرفت. با توجه به اینکه اثر افزودنی پنی سیلین در این مقاله مدنظر است سعی شده است تا از ساده ترین الکترولیت (تک جزئی) ممکن استفاده شود. سوسپانسیون فرآیند PEO حاوی ۸ gr/Lit سدیم فسفات ۱۲ آبه به همراه ۲۵ gr/Lit نانوپودر $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ و افزودنی پنی سیلین در

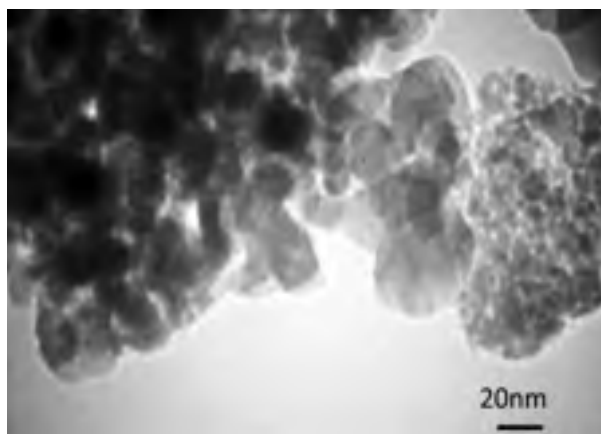
(EDS)(Energy Dispersion X-ray Spectroscopy) ارزیابی شد. با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (Field Emission Scanning Electron Microscope) (FESEM; SIGMA/VP, Zeiss) مورفولوژی سطح و سطح مقطع پوشش اکسیدی مورد بررسی قرار گرفت. مقاومت به خوردگی پوشش بعد از ۳۰۰۰ ثانیه غوطه‌وری در دمای $37 \pm 0.5^\circ\text{C}$ و در محلول رینگر ($\text{g/l NaCl}, 0.3 \text{ g/l KCl}, 0.33 \text{ g/l CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 8.6) (جهت رسیدن به پتانسیل مدار باز (OCP)) با استفاده از آزمون پلاریزاسیون سیکلی (Cyclic polarisation) با نرخ اسکن 1 mV/sec از پتانسیل (mV vs. OCP) -300 تا (mV vs. OCP) 3000 و برگشت به (mV vs. OCP) -300 توسط دستگاه پتانسیواستات/گالوانواستات (Potentiostat/Galvanostat) EG&G مدل 273A اندازه گیری شد [۲۳]. الکتروود مرجع و الکتروود کمکی مورد استفاده به ترتیب الکتروود استاندارد کالومل (SCE) و پلاتین بود.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- نمودار ولتاژ-زمان

شکل (۲) نمودار ولتاژ-زمان فرآیند PEO حین جرقه زنی در دانسیته جریان ثابت برای نمونه پوشش دهی شده در سوسپانسیون آلومینا به همراه غلظت های مختلف پنی سیلین را نشان می دهد. منحنی تغییرات ولتاژ حین جرقه زنی تقریباً به دو ناحیه تقسیم می شود. در ابتدا ولتاژ جرقه زنی برای هر چهار غلظت پنی سیلین تقریباً از 295 V شروع می شود و پس از گذشت زمان جرقه زنی تقریباً به یک ولتاژ نهایی مشابهی می رسند. از طرفی با توجه به این که دانسیته جریان جرقه زنی ثابت می باشد، افزایش ولتاژ جرقه زنی در طی فرآیند نشان دهنده افزایش مقاومت سیستم می باشد. با فرض این که مقاومت الکترولیت حین جرقه زنی ثابت باشد می توان مقاومت سیستم را معادل مقاومت پوشش در نظر گرفت. بنابراین تغییرات می تواند بیانگر این موضوع باشد که حضور نانوپودر آلومینا به همراه افزودنی در ابتدا باعث افزایش مقاوت پوشش با یک شیب

آب دیونیزه می باشد. نانوپودر استفاده شده توسط میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM/jeol-2010) بررسی گردید که ساختار آن در شکل (۱) نشان داده شده است.



شکل ۱- تصویر TEM نانوذرات آلومینا.

میانگین اندازه ذرات آلومینا 22 nm می باشد. آزمون های ابتدایی جهت به دست آوردن محدوده غلظت پنی سیلین انجام شد و مشخص گردید در غلظت های بیشتر از $4/5 \text{ gr/Lit}$ جرقه ها به سرعت به حالت تخریبی خود می رسیدند [۲۲]، و پوشش دهی به درستی انجام نمی شد، لذا بیشینه غلظت $4/5 \text{ gr/Lit}$ انتخاب گردید. به منظور بررسی اثر افزودنی، پنی سیلین در غلظت های صفر، $1/5$ ، $3/5$ و $4/5 \text{ gr/Lit}$ استفاده گردید (جدول ۱). دمای الکترولیت در حین پوشش دهی به کمک همزدن الکترولیت و سیستم کاتد آبگرد $25 \pm 5^\circ\text{C}$ نگه داشته شد. پس از اتمام فرآیند پوشش دهی، نمونه ها با آب دیونیزه شسته و سپس به وسیله هوای گرم خشک شدند.

۲-۲- مشخصه یابی پوشش اکسیدی

به منظور بررسی تغییرات ولتاژ در حین جرقه زنی از دستگاه آوومتر (APPA 505) استفاده شد. تغییر وزن نمونه ها قبل و بعد از پوشش دهی با ترازو (AND, GR-202, precision $\pm 50 \mu\text{g}$) اندازه گیری گردید. نحوه توزیع عناصر موجود در سطح و سطح مقطع پوشش با استفاده از طیف سنجی پراش انرژی پرتو ایکس

جدول ۱- الکترولیت و پارامترهای فرآیند پوشش دهی PEO

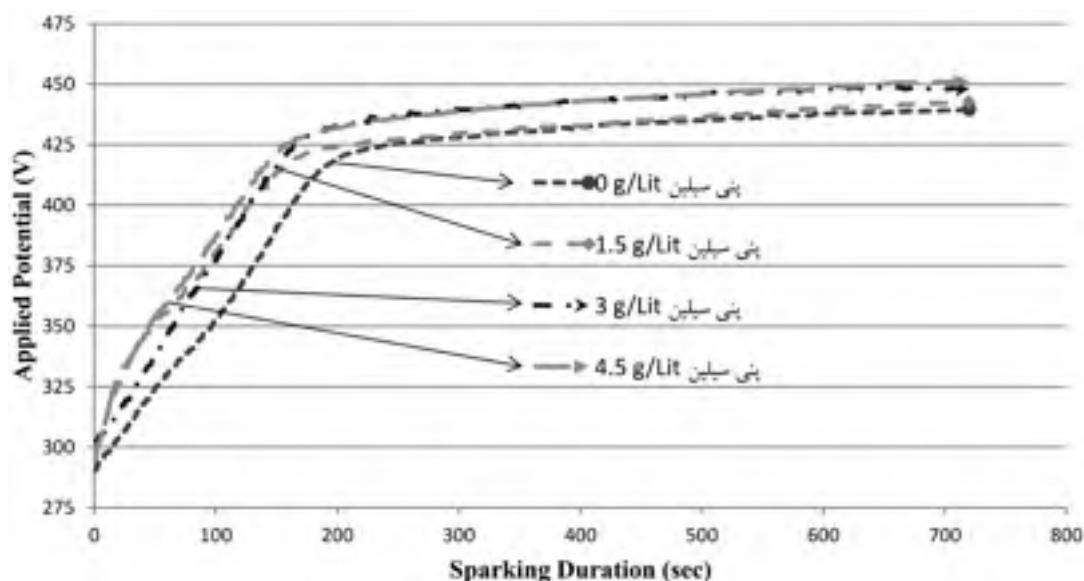
دمای الکترولیت ($^\circ\text{C}$)	مدت زمان جرقه زنی (min)	دانسیته جریان mA/cm^2	الکترولیت PEO		
			پنی سیلین (gr/Lit)	نانوپودر آلومینا (gr/Lit)	سدیم فسفات (gr/Lit)
25 ± 5	۱۲	۲۰	صفر	۲۵	۸
25 ± 5	۱۲	۲۰	۱.۵	۲۵	۸
25 ± 5	۱۲	۲۰	۳	۲۵	۸
25 ± 5	۱۲	۲۰	۴.۵	۲۵	۸

۳-۲- مورفولوژی و ترکیب پوشش

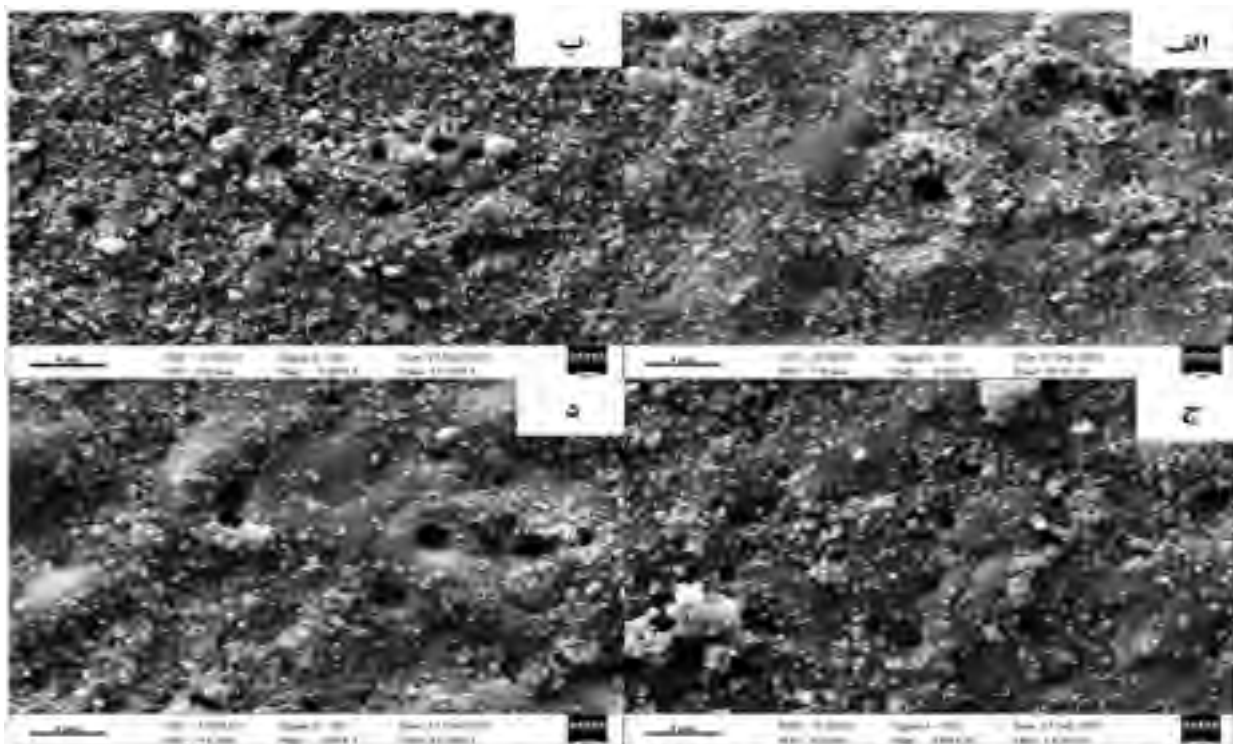
۳-۲-۱- تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی

شکل (۳) تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی سطح نمونه های پوشش دهی شده در سوسپانسیون آلومینا به همراه غلظت های مختلف پنی سیلین را نشان می دهد.

تند خواهد شد و پس از حدود ۲۰۰ ثانیه به یک حالت اشباع خواهد رسید و در ادامه با یک شیب بسیار کمی افزایش می یابد [۲۴ و ۲۵]. این به بدین معناست که حضور نانوپودر آلومینا در الکترولیت بر مقاومت پوشش تأثیر بسزایی دارد. از طرفی حضور افزودنی پنی سیلین ولتاژ جرقه زنی را در ۸ درصد افزایش می دهد که نشان از افزایش مقاومت پوشش دارد.



شکل ۲- نمودار ولتاژ- زمان فرآیند PEO حین جرقه زنی در دانسیته جریان ثابت 20 mA/cm^2 به مدت 12 min روی نمونه های پوشش دهی شده در سوسپانسیون حاوی نانوپودر آلومینا و غلظت های مختلف پنی سیلین.



شکل ۳- تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی سطح نمونه های پوشش دهی شده در سوسپانسیون حاوی نانوذرات آلومینا و غلظت های مختلف پنی سیلین (الف) صفر، (ب) ۰.۵، (ج) ۳ و (د) 5 g/Lit .

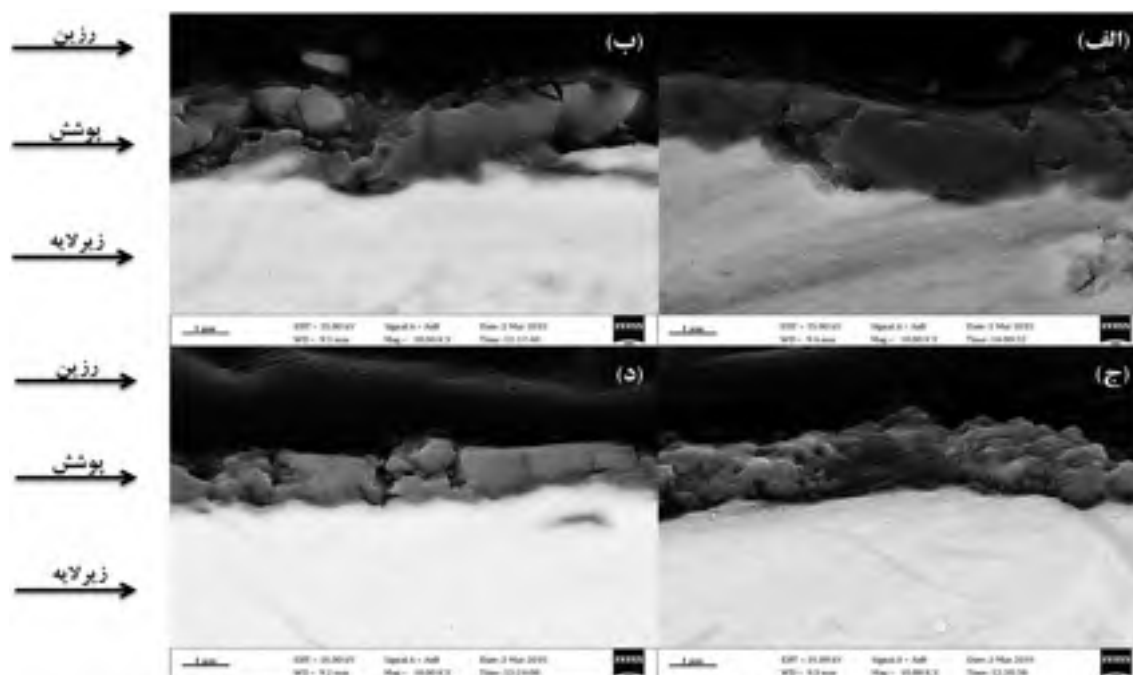
ضخامت پوشش در غلظت ۴/۵ gr/Lit پنی سیلین (نمونه (د)) در مقایسه با نمونه بدون افزونی (نمونه (الف)) کاهش محسوسی می یابد. نتایج حاصل از اندازه گیری درصد تغییرات وزن، تغییرات ضخامت، میانگین قطر حفرات و درصد تخلخل سطحی نمونه های پوشش دهی شده در سوسپانسیون حاوی نانوذرات آلومینا و غلظت های مختلف پنی سیلین در جدول (۲) ذکر شده است.

تغییرات وزن در اثر فرآیند PEO برای تمامی نمونه ها مثبت می باشد. با توجه به این که حین پوشش دهی از یک طرف انحلال زیر لایه رخ می دهد وزن کاهش می یابد و از طرف دیگر پوشش بر روی زیر لایه می نشیند وزن افزایش می یابد. برآیند این دو وزن نهایی را مشخص می کند [۲۲]. بنابراین برای این نمونه ها وزن پوشش تشکیل شده در مقایسه با زیر لایه حل شده بیشتر بوده است. با توجه به مقادیر به محاسبه شده در جدول (۲) افزایش غلظت پنی سیلین در سوسپانسیون آلومینا تأثیر حائز اهمیتی در افزایش وزن پوشش ندارد. ضخامت

با توجه به تصاویر به صورت تخمینی می توان گفت پوشش ها همگی دارای ساختاری میکرو متخلخل می باشد ولی افزایش غلظت پنی سیلین در الکترولیت منجر به افزایش درصد تخلخل سطحی می شود. همچنین قطر حفرات سطحی با افزایش غلظت پنی سیلین از ۱/۵ gr/Lit در نمونه (ب) به غلظت ۴/۵ gr/Lit در نمونه (د) تا حدودی بزرگ تر می شود. به علاوه، جذب نانوذرات از الکترولیت و پخش آنها به صورت یکنواخت بر روی سطح پوشش به صورت تخمینی می تواند بیانگر جذب زیاد نانوذرات بر روی سطح باشد [۲۶ و ۲۷].

تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی سطح مقطع نمونه های پوشش دهی شده در سوسپانسیون آلومینا به همراه غلظت های مختلف پنی سیلین در شکل (۴) نشان داده شده است.

همان طور که در تصاویر مشخص است با افزایش غلظت پنی سیلین در الکترولیت ضخامت پوشش ها کاهش می یابد به طوری که



شکل ۴- تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی سطح مقطع نمونه های پوشش دهی شده در سوسپانسیون حاوی نانوذرات آلومینا و غلظت های مختلف پنی سیلین (الف) صفر، (ب) ۱.۵، (ج) ۳ و (د) ۴.۵ gr/Lit.

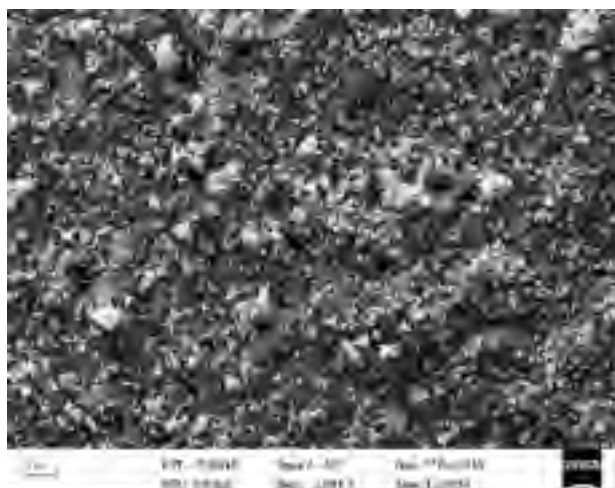
جدول ۲- درصد تغییرات وزن، ضخامت و درصد تخلخل سطحی نمونه های پوشش دهی شده در سوسپانسیون حاوی نانوذرات آلومینا و غلظت های مختلف پنی سیلین

غلظت پنی سیلین g/Lit	تغییرات وزن		ضخامت (μm)	درصد تخلخل سطح	میانگین قطر حفرات (μm)
	m_1 (gr)	m_2 (gr)			
صفر	۷.۱۲۳۱	۷.۱۳۸۹	۲.۳	۳.۰	۱.۴
۱.۵	۷.۰۰۷۳	۷.۰۲۴۶	۲.۲	۳.۶	۱.۲
۳	۷.۰۵۶۳	۷.۰۷۱۰	۱.۶	۴.۸	۱.۵
۴.۵	۶.۹۳۰۰	۶.۹۴۶۰	۱.۳	۴.۳	۱.۵

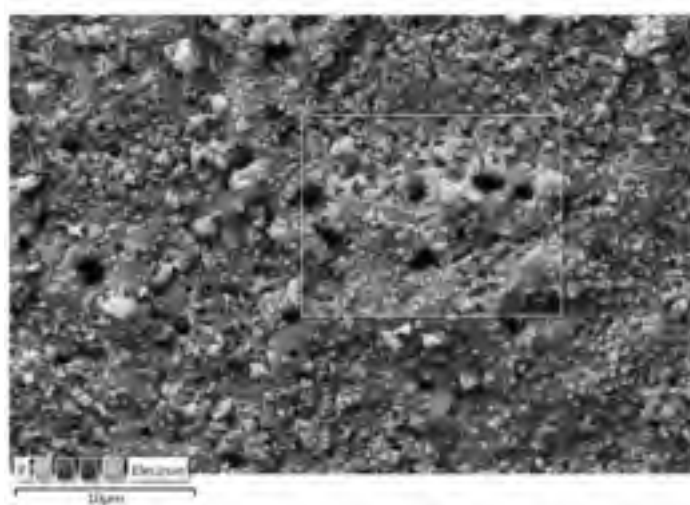
آلومینا و غلظت صفر، ۱/۵ و ۳ gr/Lit و ۴/۵ پنی سیلین در جدول (۳) مشاهده می شود.

جدول ۳- نتایج طیفسنجی پراش انرژی پرتو ایکس سطح پوشش های ایجاد شده در سوسپانسیون حاوی نانوذرات آلومینا و غلظت های مختلف پنی سیلین

غلظت پنی سیلین g/Lit	عنصر (wt.%)			
	P	O	Al	Ti
صفر	۲۹.۵	۲۹.۲۴	۳۱.۳۲	۳۹.۴۹
۱/۵	۶.۷	۲۴.۱	۳۰.۰	۳۹.۲
۳	۵.۶	۲۱.۰	۲۷.۷	۴۵.۹
۴.۵	۳.۲	۲۷.۶	۲۷.۸	۴۱.۴



شکل ۵- تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی پردازش شده سطح پوشش نمونه حاوی ۱/۵ gr/Lit (شکل ۳ ب) توسط نرم افزار آنالیز تصویر JMicroVision



شکل ۶- نقشه توزیع عنصر سطح نمونه پوشش دهی شده در سوسپانسیون حاوی نانوذرات آلومینا و ۱/۵ پنی سیلین.

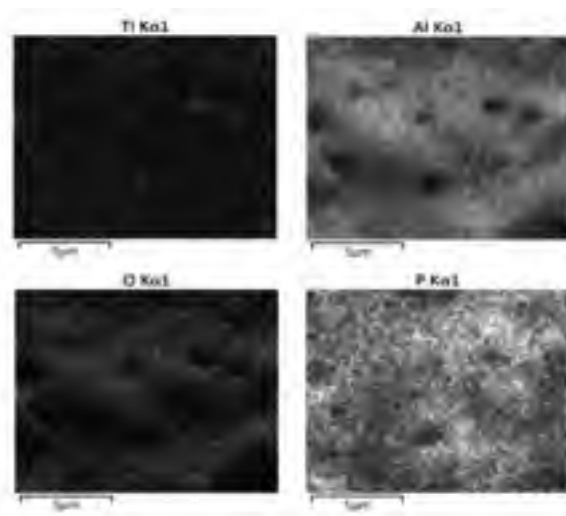
پوشش با افزایش غلظت پنی سیلین تقریباً نصف می شود. این درحالی است که وزن پوشش با افزایش غلظت پنی سیلین تغییر چندانی نداشته، بنابراین می توان گفت که حضور افزودنی و افزایش غلظت آن با توجه به افزایش ضخامت پوشش در عین عدم تغییر محسوس وزن پوشش به صورت تخمینی منجر به متراکم شدن پوشش می گردد. درصد تخلخل سطح پوشش ها و میانگین قطر حفرات به کمک نرم افزار آنالیز تصویر JMicroVision v1.27 محاسبه گردید. در این روش درصد تخلخل سطح پوشش از طریق نسبت نقاط سیاه رنگ (حفرات) موجود در تصاویر میکروسکوپی به نقاط روشن (سطح پوشش) موجود در آن محاسبه می شود. شکل (۵) تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی پردازش شده سطح پوشش مربوط به نمونه حاوی ۱/۵ gr/Lit (شکل ۳ ب) توسط این نرم افزار می باشد.

بر اساس نتایج محاسبه شده به کمک نرم افزار آنالیز تصویر درصد تخلخل سطحی پوشش با افزایش غلظت افزودنی در سوسپانسیون تا حدود ۴۰ درصد افزایش می یابد. همچنین میانگین قطر حفرات با افزایش غلظت پنی سیلین از ۱/۵ به ۴/۵ g/Lit تا ۲۵ درصد افزایش می یابد. نتایج حاصل از محاسبات با موارد مشاهده شده در تصاویر میکروسکوپی تطابق دارد.

۲-۳- آنالیز طیفسنجی پراش انرژی پرتو ایکس

نقشه توزیع عنصر بر روی سطح نمونه های پوشش دهی شده در سوسپانسیون نانوذرات آلومینا و حاوی ۱/۵ gr/Lit پنی سیلین در شکل (۶) نشان داده شده است.

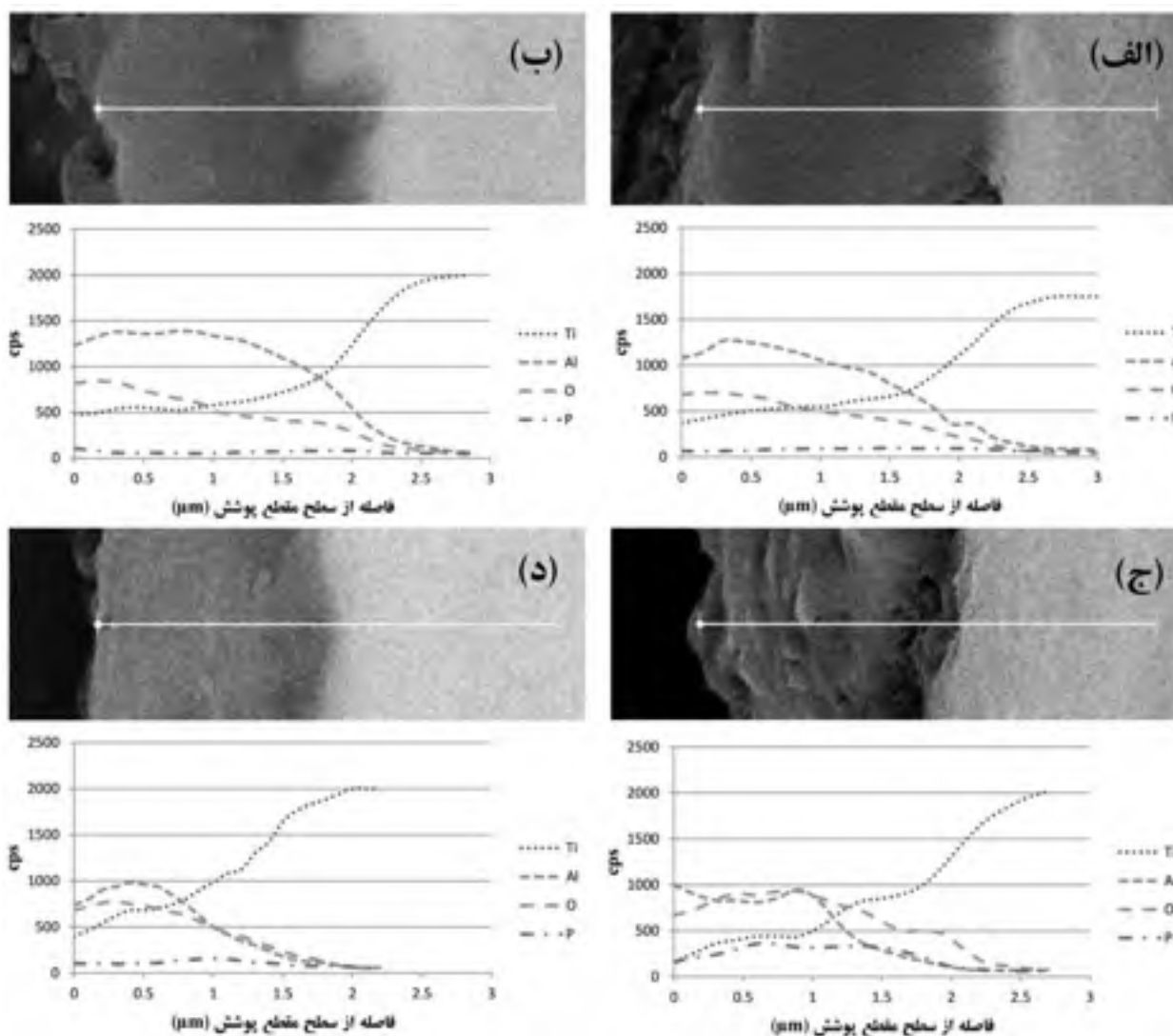
با توجه به این که در این تحقیق بررسی روند جذب نانوذرات در حضور افزودنی پنی سیلین مورد توجه بود توزیع عناصر بر روی سطح پوشش های حاوی نانوپودر بررسی شد [۲۷]. نتایج به دست آمده از آنالیز توزیع عنصری پوشش های ایجاد شده در سوسپانسیون حاوی



پوشش دهی شده در سوسپانسیون نانوذرات آلومینا و حاوی غلظت های مختلف پنی سیلین را نشان می دهد. با توجه به نتایج به دست آمده از آنالیز توزیع عنصر خطی سطح مقطع نمونه های پوشش دهی شده فسفر، تغییرات قابل توجهی در راستای ضخامت پوشش ندارد در حالی که سایر عناصر به خصوص آلومینیم و تیتانیوم تغییراتی زیادی را دارند. عامل اثرگذار اصلی در اینجا وجود نانوذرات آلومینا می باشد که از سطح پوشش به سمت فصل مشترک پوشش و زیرلایه کاهش یافته است. با این حال روند کاهش نانوذرات آلومینا در راستای ضخامت پوشش با توجه به غلظت افزودنی پنی سیلین متفاوت می باشد. در مورد نمونه های (الف) و (ب) مقدار آلومینیم موجود در پوشش تا عمق زیادی از آن ثابت بوده و سپس در نزدیکی فصل مشترک

در محل حفرات تیتانیوم بیشتری مشاهده می شود که دلیل این همان طور که در تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی سطح مقطع پوشش دیده می شود می تواند ضخامت کمتر این پوشش ها باشد، در نتیجه تیتانیوم مشاهده شده مربوط به زیرلایه تیتانیوم می باشد. از طرفی حضور عنصر آلومینیم بر روی سطح نشانگر نانوذرات آلومینا بوده و از توزیع یکنواختی بر روی سطح برخوردار می باشد. همچنین با افزایش غلظت پنی سیلین در الکترولیت جذب نانوذرات تغییر چندانی نمی یابد. با این حال میزان جذب نانوذره در هر سه غلظت بیش از ۲۰ درصد وزنی می باشد که در مقایسه با سایر روش های پوشش دهی قابل توجه می باشد [۲۸-۳۰].

به منظور بررسی روند توزیع عناصر در راستای ضخامت پوشش توزیع عنصری خطی سطح مقطع نمونه ها بدست آمد. شکل (۷) تصاویر آنالیز توزیع عنصری خطی سطح مقطع نمونه های



شکل ۷- توزیع عنصر خطی سطح مقطع نمونه های پوشش دهی شده در سوسپانسیون حاوی نانوذرات آلومینا و غلظت های مختلف پنی سیلین (الف) صفر، (ب) ۱/۵، (ج) ۳ و (د) ۵ g/Lit.

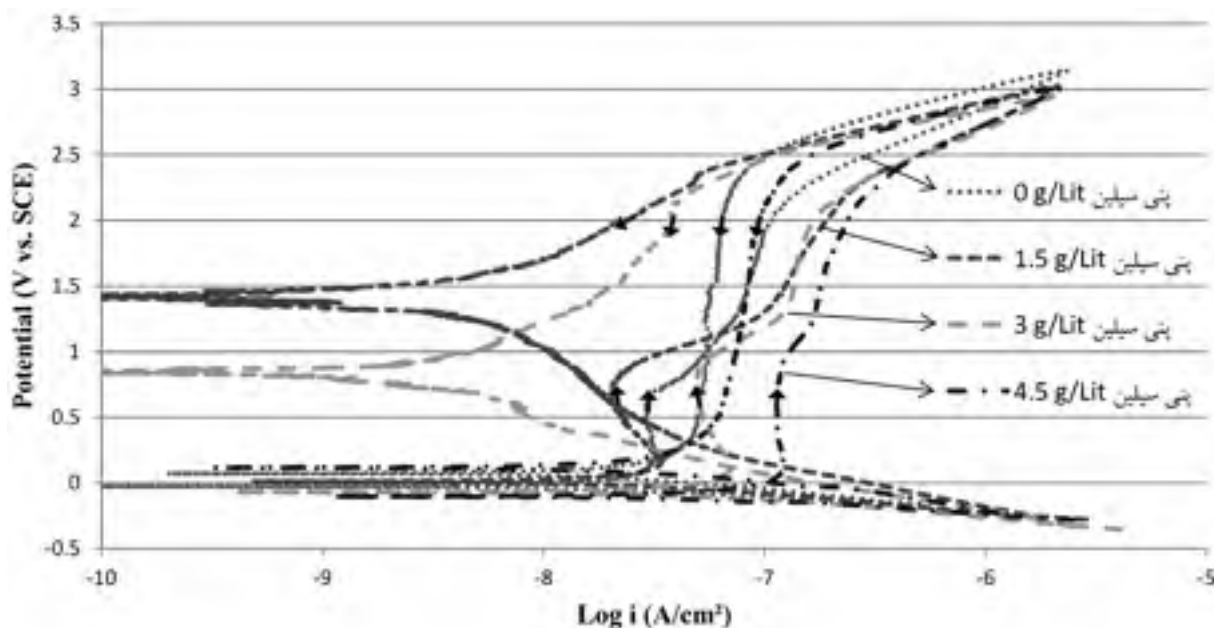
کاهش یافته ولی با افزایش غلظت افزودنی به $4/5 \text{ gr/Lit}$ مقدار آلومینیم در پوشش تا عمق کمی از آن ثابت بوده و سپس کاهش یافته و عاری از آلومینیم شده است که این بیانگر تجمع نانوذرات بر روی سطح خارجی پوشش با افزایش غلظت افزودنی می باشد. بنابراین افزایش غلظت پنی سیلین در سوسپانسیون برخلاف آنچه که بر روی سطح پوشش مشاهده شد منجر به تغییر روند توزیع نانوذرات در راستای ضخامت پوشش می گردد. به عبارت دیگر با افزایش غلظت افزودنی عمده نانوذرات بر روی سطح خارجی پوشش جذب می شوند و عمق پوشش تهی از نانوذرات می گردد. در مورد تیتانیم در هر سه نمونه مقدار آن در داخل پوشش روند ثابتی را داشته و با رسیدن به فصل مشترک مقدار آن افزایش یافته است.

آلومینا با غلظت های مختلف پنی سیلین را نشان می دهد. نتایج به دست آمده از این منحنی ها در جدول (۴) گزارش شده است. نتایج به دست آمده نشان می دهد که پتانسیل خوردگی (E_{corr}) به عنوان معیاری از تمایل ترمودینامیکی به خوردگی پوشش در حضور $1/5 \text{ gr/Lit}$ پنی سیلین در سوسپانسیون در مقایسه با نمونه بدون افزودنی افزایش می یابد که این به معنای پایداری شیمیایی بیشتر و تمایل به خوردگی کمتر می باشد [۳۳]. افزایش غلظت پنی سیلین در سوسپانسیون منجر به کاهش پتانسیل خوردگی می گردد. دانسته جریان خوردگی به کمک برون یابی تافلی و از برخورد خطوط مماس بر ناحیه خطی شاخه کاتد و آند به دست آمد. حضور پنی سیلین تا حدوی باعث افزایش دانسته جریان خوردگی (i_{corr}) می شود. به کمک برون یابی تافلی خطوط کاتد و آند مقادیر شیب کاتدی و آندی محاسبه شد و با قرار دادن آنها در رابطه استرن گری مقاومت پلاریزاسیون (R_p) به دست آمد. افزایش غلظت پنی سیلین در سوسپانسیون سبب کاهش نسبی مقاومت پلاریزاسیون می گردد [۳۴]. دانسته جریان ناحیه پسو به کمک مماس بر شاخه آندی منحنی رفت در ناحیه ای

کاهش یافته ولی با افزایش غلظت افزودنی به $4/5 \text{ gr/Lit}$ مقدار آلومینیم در پوشش تا عمق کمی از آن ثابت بوده و سپس کاهش یافته و عاری از آلومینیم شده است که این بیانگر تجمع نانوذرات بر روی سطح خارجی پوشش با افزایش غلظت افزودنی می باشد. بنابراین افزایش غلظت پنی سیلین در سوسپانسیون برخلاف آنچه که بر روی سطح پوشش مشاهده شد منجر به تغییر روند توزیع نانوذرات در راستای ضخامت پوشش می گردد. به عبارت دیگر با افزایش غلظت افزودنی عمده نانوذرات بر روی سطح خارجی پوشش جذب می شوند و عمق پوشش تهی از نانوذرات می گردد. در مورد تیتانیم در هر سه نمونه مقدار آن در داخل پوشش روند ثابتی را داشته و با رسیدن به فصل مشترک مقدار آن افزایش یافته است.

۳-۳- مقاومت به خوردگی

به منظور بررسی رفتار خوردگی پوشش ها و مقاومت به حفره دار شدن آنها درون محلول رینگر از آزمون پلاریزاسیون سیکی استفاده شد [۳۱ و ۳۲]. شکل (۸) منحنی های پلاریزاسیون پتانسیودینامیک سیکی نمونه های PEO شده در سوسپانسیون حاوی نانوپودر



شکل ۸- منحنی های پلاریزاسیون پتانسیودینامیک سیکی نمونه های PEO شده در سوسپانسیون حاوی نانوپودر آلومینا و غلظت های مختلف پنی سیلین.

جدول ۴- نتایج پلاریزاسیون پتانسیودینامیک سیکی نمونه های PEO شده در سوسپانسیون حاوی نانوذرات آلومینا و غلظت های مختلف پنی سیلین

R_p (MΩ cm ²)	E_p (mV vs. SCE)	E_{rp} (mV vs. SCE)	$i_{\text{passivation zone}}$ (nA/cm ²)	i_{corr} (nA/cm ²)	E_{corr} (mV vs. SCE)	غلظت پنی سیلین gr/Lit
۲.۴۳	۶۹۵	۷۱	۲۹.۷	۹.۰	-۳۰	صفر
۲.۳۰	۸۰۰	۱۴۲۵	۲۰.۳	۱۲.۱	۱۷	۱.۵
۱.۲۱	۸۷۵	۸۳۶	۴۸.۴	۲۰.۳	-۷۰	۳
۰.۷۰	۷۶۰	۱۲۴	۱۱۴	۲۶.۷	-۱۰۴	۴.۵

چپ ایجاد می گردد. این نوع از منحنی های پلاریزاسیون نشان دهنده مقاومت به حفره دار شدن پوشش سطحی می باشد. این از ویژگی اکثر آلیاژهای تیتانیم درون این محلول ها می باشد [۴۱ و ۴۲].

نتیجه گیری

پوشش نانوکامپوزیتی به وسیله اکسیداسیون پلاسمایی الکترولیتی بر روی تیتانیم خالص تجاری با موفقیت اعمال شد و تأثیر اضافه کردن پنی سیلین به الکترولیت پایه فسفات بر نحوه رشد، مورفولوژی و مقاومت به خوردگی مورد بررسی قرار گرفت. حضور افزودنی پنی سیلین ولتاژ جرقه زنی را در ۸ درصد افزایش می دهد که نشان از افزایش مقاومت پوشش دارد. افزایش غلظت پنی سیلین در سوسپانسیون آلومینا تأثیر حائز اهمیتی در افزایش وزن پوشش ندارد در حالی که ضخامت پوشش با افزایش غلظت پنی سیلین تقریباً نصف می شود و درصد تخلخل سطحی پوشش تا حدود ۴۰ درصد افزایش می یابد. نتایج آزمون پلاریزاسیون سیکلی نیز نشان داد که حضور ۱/۵ gr/Lit پنی سیلین سبب کاهش دانسیته جریان خوردگی ناحیه پسیو به میزان ۳۰ درصد و افزایش پتانسیل پسیو شدن مجدد بیش از ۱/۳ ولت در مقایسه با نمونه بدون افزودنی می شود، در حالی که با افزایش غلظت افزودنی دانسیته جریان خوردگی ناحیه پسیو افزایش و پتانسیل پسیو شدن مجدد کاهش می یابد.

که با افزایش پتانسیل جریان خوردگی تغییر محسوسی ندارد اندازه گیری شد. به این محدود از شاخه آندی در منحنی رفت ناحیه پسیو گفته می شود. حضور ۱/۵ gr/Lit پنی سیلین در سوسپانسیون سبب کاهش دانسیته جریان ناحیه پسیو ($i_{\text{passivation zone}}$) می شود، در حالی که با افزایش غلظت افزودنی دانسیته جریان ناحیه پسیو افزایش می یابد. دلیل این می تواند افزایش درصد تخلخل سطحی پوشش و کاهش ضخامت آن به دنبال با افزایش غلظت افزودنی باشد [۳۵-۳۷]. با افزایش پتانسیل اعمالی در ناحیه پسیو دانسته نهایتاً در یک پتانسیل مشخص جریان به طور ناگهانی افزایش می یابد. شکست لایه پسیو دلیل این افزایش ناگهانی می باشد. E_p بیانگر مقادیر مربوط به پتانسیل پسیو شدن مجدد در حلقه برگشت منحنی پلاریزاسیون می باشد. با توجه به مقادیر ذکر شده در جدول حضور ۱/۵ gr/Lit پنی سیلین در سوسپانسیون رسیدن به این پتانسیل را در مقایسه با نمونه با غلظت صفر gr/Lit به شدت افزایش می دهد. در عین حال افزایش غلظت پنی سیلین در سوسپانسیون سبب کاهش مقادیر E_p می شود. E_p برابر با پتانسیلی است که در آن شاخه آندی منحنی پلاریزاسیون به یکباره دچار شکست می شود [۳۸]. استفاده از پنی سیلین در سوسپانسیون سبب افزایش نسبی مقادیر E_p در مقایسه با نمونه بدون افزودنی می گردد و این می تواند بیانگر افزایش مقاومت به حفره دار شدن پوشش PEO در حضور افزودنی پنی سیلین باشد [۳۹ و ۴۰]. همچنین تمامی نمونه ها دارای منحنی پلاریزاسیون با هیستریزس منفی می باشند به این معنا که در منحنی برگشت با کاهش پتانسیل دانسیته جریان در شاخه آندی به سمت مقادیر کمتر می رود و شاخه آندی برگشت در سمت

مراجع

- [1] A. L. Yerokhin, et al., Characterisation of oxide films produced by plasma electrolytic oxidation of a Ti-6Al-4V alloy, Surface and Coatings Technology, Vol. 130, 2000, Pp. 195-206.
- [2] A. L. Yerokhin, et al., Kinetic aspects of aluminium titanate layer formation on titanium alloys by plasma electrolytic oxidation, Applied Surface Science, Vol. 200, 2002, Pp. 172-184.
- [3] T. H. Teh, et al., Initial stages of plasma electrolytic oxidation of titanium, Corrosion Science, Vol. 45, 2003, Pp. 2757-2758.
- [4] Y. Zhongping, et al., Growth characteristics of plasma electrolytic oxidation ceramic coatings on Ti-6Al-4V alloy, Applied Surface Science, Vol. 254, 2008, Pp. 4084-4091.
- [5] W. Sui-Dan, et al., Physicochemical properties and in vitro cytocompatibility of modified titanium surfaces prepared via micro-arc oxidation with different calcium concentrations, Applied Surface Science, Vol. 329, 2015, Pp. 347-355.
- [6] X. L. Zhang, et al., Electrochemical study of growth behaviour of plasma electrolytic oxidation coating on Ti6Al4V: Effects of the additive, Corrosion Science, Vol. 52, 2010, Pp. 3465-3473.
- [7] Sh. Lingling, et al., Effect of additives on structure and corrosion resistance of ceramic coatings on Mg-

- Li alloy by micro-arc oxidation, *Current Applied Physics*, , Vol. 10, 2010, Pp. 719-723.
- [8] B. Allen, et al., Effect of electrolyte additives on anti-corrosion ability of micro-arc oxide coatings formed on magnesium alloy AZ91D, *Surface and Coatings Technology*, Vol. 203, 2009, Pp. 1956-1963.
- [9] Y. Wang, et al., Effects of additives on properties of ceramic coatings formed by micro-arc oxidation on AZ91D Mg alloy, *Journal of Materials Science & Technology*, Vol. 30, 2014, Pp. 984-990.
- [10] K. Venkateswarlu, et al., Role of electrolyte additives on in-vitro electrochemical behavior of micro arc oxidized titania films on Cp Ti, *Applied Surface Science*, Vol. 258, 2012, Pp. 6853-6863.
- [11] X. Zhao, et al., Effects of La on microstructures and biocompatibility of pure Ti micro-arc oxidation coatings, *Zhongguo Youse Jinshu Xuebao/Chinese Journal of Nonferrous Metals*, Vol. 20, 2010, Pp. 2394-2400.
- [12] M. R. Bayati, et al., Enhancing photoinduced hydrophilicity of micro arc oxidized TiO₂ nanostructured porous layers by V-doping, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, Vol. 373, 2011, Pp. 51-60.
- [13] H. D. Su, et al., Effects of photocatalytic activity of iron doped on TiO₂ films using microarc oxidation, *Advanced Materials Research*, Vol. 826, 2013, Pp. 183-186.
- [14] I. K. Yu, et al., Corrosion inhibitors in conversion coatings. II, *Protection of Metals*, Vol. 36, 2000, Pp. 128-134.
- [15] I. K. Yu, et al., Chromate-free conversion coatings on 1370 aluminum alloy, *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*, Vol. 48, 2012, Pp. 784-789.
- [16] S. V. Oleinik, et al., Modification of Plasma Electrolytic Coatings on Aluminum Alloys with Corrosion Inhibitors, *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*, Vol. 49, 2013, Pp. 885-890.
- [17] S. V. Oleinik, et al., Corrosion Inhibitors in PEO-Coatings on Aluminum Alloys, *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*, Vol. 50, 2014, Pp. 893-897.
- [18] D. O. Northwood, et al., Environmentally friendly surface treatment of light alloy materials for automotive applications, *18th International Corrosion Congress*, Vol. 2, 2011.
- [19] J. Kirschbaum, Penicillin G, potassium (potassium benzylpenicillin), *Profiles of drug substances, excipients, and related methodology*, Vol. 15, 1986, Pp. 427-507.
- [20] N.O. Eddy, et al., Inhibition of the corrosion of mild steel in H₂SO₄ by penicillin G, *Scientific Research and Essays*, Vol. 4, 2009, Pp. 33-38.
- [21] K. R. Shin, et al., Effect of electrolyte on surface properties of pure titanium coated by plasma electrolytic oxidation, *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 509, 2011, Pp. 478-481.
- [22] A. L. Yerokhin, et al., Plasma electrolysis for surface engineering, *Surface and Coatings Technology*, Vol. 122, 1999, Pp. 73-93.
- [23] M. Shokouhfar, et al., Preparation of ceramic coating on Ti substrate by Plasma electrolytic oxidation in different electrolytes and evaluation of its corrosion resistance, *Applied Surface Science*, Vol. 257, 2011, Pp. 2617-2624.
- [24] R. O. Hussein, et al., An investigation of ceramic coating growth mechanisms in plasma electrolytic oxidation (PEO) processing, *Electrochimica Acta*, Vol. 112, 2013, Pp. 111-119.
- [25] E. Matykina, et al., Real-time imaging of coating growth during plasma electrolytic oxidation of titanium, *Electrochimica Acta*, Vol. 53, 2007, Pp. 1987-1994.
- [26] M. Aliofkhazraei, et al., Wear and coating removal mechanism of alumina/titania nanocomposite layer

- fabricated by plasma electrolysis, *Surface and Coatings Technology*, Vol. 205, 2011, Pp. 57-62.
- [27] S. Sarbishei, et al., Study plasma electrolytic oxidation process and characterization of coatings formed in an alumina nanoparticle suspension, *Vacuum*, Vol. 108, 2014, Pp. 12-19.
- [28] C. T. J. Low, et al., Electrodeposition of composite coatings containing nanoparticles in a metal deposit, *Surface and Coatings Technology*, Vol. 201, 2006, Pp. 371-383.
- [29] K. H. Hou, et al., Preparation and wear resistance of pulse electrodeposited Ni-W/Al₂O₃ composite coatings, *Applied Surface Science*, Vol. 257, 2011, Pp. 6340-6346.
- [30] S. Yari, et al., Deposition and characterization of nanocrystalline and amorphous Ni-W coatings with embedded alumina nanoparticles, *Ceramics International*, Vol. 39, 2013, Pp. 7759-7766.
- [31] I. Gurrappa, Characterization of titanium alloy Ti-6Al-4V for chemical, marine and industrial applications, *Materials Characterization*, Vol. 51, 2003, Pp. 131-139.
- [32] M. Aziz-Kerrzo, et al., Electrochemical studies on the stability and corrosion resistance of titanium-based implant materials, *Biomaterials*, Vol. 22, 2001, Pp. 1531-1539.
- [33] M. R. Garsivaz jazi, et al., Evaluation of corrosion and tribocorrosion of plasma electrolytic oxidation treated Ti-6Al-4V alloy, *Surface and Coatings Technology*, Vol. 244, 2014, Pp. 29-36.
- [34] M. Fazel, et al., A comparison of corrosion, tribocorrosion and electrochemical impedance properties of pure Ti and Ti6Al4V alloy treated by micro-arc oxidation process, *Applied Surface Science*, Vol. 324, 2015, Pp. 751-756.
- [35] S. Cheng, et al., Mechanical and corrosion resistance of hydrophilic sphene/titania composite coatings on titanium and deposition and release of cefazolin sodium/chitosan films, *Applied Surface Science*, Vol. 257, 2011, Pp. 2657-2664.
- [36] F. Y. Teng, et al., The structures, electrochemical and cell performance of titania films formed on titanium by micro-arc oxidation, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, Vol. 45, 2014, Pp. 1331-1337.
- [37] A. Ghasemi, et al., The role of anions in the formation and corrosion resistance of the plasma electrolytic oxidation coatings, *Surface and Coatings Technology*, Vol. 204, 2010, Pp. 1469-1478.
- [38] D. Dzhurinskiy, et al., Characterization and corrosion evaluation of TiO₂:n-HA coatings on titanium alloy formed by plasma electrolytic oxidation, *Surface and Coatings Technology*, Vol. 269, 2015, Pp. 258-265.
- [39] L. Zhao, et al., Growth characteristics and corrosion resistance of micro-arc oxidation coating on pure magnesium for biomedical applications, *Corrosion Science*, Vol. 52, 2010, Pp. 2228-2234.
- [40] Y.J. Zhang, et al., Electrochemical behavior of anodized Mg alloy AZ91D in chloride containing aqueous solution, *Corrosion Science*, Vol. 47, 2005, Pp. 2816-2831.
- [41] E. Matykina, et al., Stability of plasma electrolytic oxidation coating on titanium in artificial saliva, *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, Vol. 24, 2013, Pp. 37-51.
- [42] D.C. Silverman, *Proceedings of the corrosion/98*, NACE International, San Diego, USA, 1998, p. 299-445.

بررسی رفتار خوردگی پوشش نانو ساختار خود ترمیم شونده تیتانیا-بنزوتريازول اعمال شده بر روی سطح آلومینیوم ۷۰۷۵

مریم کدخدایی^۱، علی شانقی^{۱*}، هادی مرادی^۱

^۱ ملایر، دانشگاه ملایر، دانشکده فنی و مهندسی، گروه مهندسی مواد

* نویسنده مسئول: alishanaghi@gmail.com, a.shanaghi@malayeru.ac.ir

تاریخ دریافت: ۱۳۹۴/۰۷/۱۸ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۴/۱۰/۱۹

چکیده

امروزه پوشش‌های خود ترمیم شونده فلزی به دلیل دارا بودن چسبندگی و قابلیت ترمیم شوندگی خوب یکی از متداولترین شیوه‌ها جهت ترمیم و حفاظت در برابر خوردگی سازه‌ها هستند. در واقع نقش اصلی پوشش هیبریدی خود ترمیم شونده در حفاظت از خوردگی، تامین موادی برای مقابله با انواع خوردگی است. در این مقاله، پوشش نانو ساختار تیتانیا-بنزوتريازول با استفاده از فرایند سل-ژل و روش غوطه‌وری بر روی سطح زیرلایه آلومینیوم ۷۰۷۵ اعمال شده، سپس ساختار و مورفولوژی و همچنین رفتار خوردگی پوشش به ترتیب با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی (FE-SEM) و آزمون الکتروشیمیایی امپدانس مورد بررسی قرار گرفته است. نتایج بدست آمده بیانگر ایجاد یک پوشش همگن، یکنواخت، عاری از ترک همراه با بهبود مقاومت به خوردگی عالی در محیط ۳/۵ درصد NaCl است.

کلمات کلیدی: پوشش هیبریدی تیتانیا-بنزوتريازول، سل-ژل، آلومینیوم ۷۰۷۵، خواص خوردگی؛

Corrosion study of self-healing Titana- Benzotriazole nano structured coating applied on the 7075 aluminum alloy by sol-gel method

M. kadhodaie ¹, A. Shanaghi ^{1*}, H. Moradi ¹

¹ Department of materials Engineering, Faculty of Engineering, Malayer University, Malayer, Iran.

* Corresponding Author: alishanaghi@gmail.com, a.shanaghi@malayeru.ac.ir

Submission: 2015, 10, 10 Acceptance: 2016, 01, 09

Abstract

Nowadays, good adhesion and healing abilities of self healing coatings cause to these coatings are one of the most conventional methods to repair and corrosion protection of materials. The hybrid self healing coating plays an important role in corrosion protection of materials against kinds of all corrosion. In this paper, Titania-Benzotriazole nanostructured coating applied by sol-gel process with using immersion methods on Aluminum alloys 7075. Then structure and morphology and also corrosion behavior of coatings are investigated by using field emission scanning electron microscopy (FE-SEM) and electrochemical impedance analyses, respectively. The results represent the creation of a homogeneous, uniform and crack free coating on Al 7075, cause to improved corrosion resistance in 3.5% NaCl solution.

Keywords: TiO₂- Benzotriazole Hybrid coating, Sol-gel, Aluminum7075, Corrosion properties;

۱- مقدمه

خوردگی تخریب ناخواسته یک ماده بر اثر واکنش آن با محیط اطرافش می باشد و تمام مواد از جمله فلزات، سرامیک ها و پلاستیک ها در معرض تخریب تدریجی متناسب با شدت حضور یونها در محیط کاری قرار دارند. در میان مواد موجود در طبیعت فلزات قابلیت هدایت الکتریکی زیادی دارند و فرآیند خوردگی در آنها از نوع الکتروشیمیایی می باشد در حالی که برای مواد غیرهادی از نوع شیمیایی است. به همین جهت تأثیر اقتصادی چشمگیر خوردگی سازه های فلزی، یک موضوع بسیار مهم در سراسر جهان قلمداد می شود تا جاییکه کشورهای توسعه یافته همواره هزینه های قابل توجهی از درآمدهای خود را به دلیل تخریب ناشی از خوردگی از دست می دهند [۱-۲]. ساده ترین راه مبارزه با خوردگی، اعمال یک لایه پوشش، مخصوصا پوشش سرامیکی همانند پوششهای تیتانیا، آلومینا، زیرکونیا و ... است، که ارتباط فلزات را با محیط تا اندازه ای کاهش داده و منجر به محافظت فلز زمینه می گردد [۳-۸]. در این میان پوشش تیتانیا دارای کاربرد بسیار زیادی است، برخی از کاربردهای پوشش نانوساختار اکسید تیتانیوم عبارتند از: فیلترهای ماورابنفش برای صنایع اپتیک و مواد بسته بندی و پوشش ضد انعکاس در سل های خورشیدی، پوشش های مقاوم در برابر خوردگی و غیره [۹-۱۰]. البته با ایجاد پوشش نانو ساختار اکسید تیتانیوم تمام خواص مذکور به میزان قابل توجهی بهبود پیدا می کند.

روش های مختلفی برای تولید پوشش نانوساختار پایه تیتانیومی وجود دارد، همانند اسپاترینگ، لیزرپالسی و روش سل-ژل، که در میان آنها روش سل ژل یکی از روش های پوشش دهی بسیار مناسب است که در سال های اخیر مورد توجه قرار گرفته است [۱۱-۱۳]. پوشش های تهیه شده با این روش محدودیت هایی نظیر تردی و مستعد بودن به ترک را دارا هستند، از این رو پوشش های هیبریدی آلی- معدنی تهیه شده به روش سل ژل در دهه اخیر به زمینه تحقیقاتی بسیار مهمی تبدیل شده اند [۱۴-۱۶]. در این پوششهای نانو کامپوزیتی، یونهای بازدارنده خوردگی قرار داده می شود تا بتواند با نفوذ به سطح فلز پایه آنها را در برابر خوردگی محافظت نمایند. این پوششها نیز حفاظت خوردگی خوبی در مقایسه با پوششهای کروم نشان داده و میتواند جایگزین مناسبی برای آنها باشد. بطور کلی پوشش های حاوی مواد بازدارنده به دلیل برخورداری از ویژگی های مختلف از قبیل فرایند پذیری خوب و پایداری شیمیایی در شرایط اتمسفری مختلف، به طور گسترده در بسیاری از زمینه های مهندسی و صنایع مختلف از

قبیل نظامی، فضایی، ساختمانی و غیره کاربرد دارند. گونه های بازدارنده فقط در صورتی موثر واقع می شوند که قابلیت انحلال در محیط خوردنده را در یک محدوده مناسب داشته باشند. قابلیت انحلال بسیار کم منجر به عدم فعالیت عامل در منطقه عیب و در نتیجه منجر به قابلیت خود ترمیم شوندگی ضعیف می گردد. در میان بازدارنده های مختلف بنزوتریازول دارای کاربرد بسیار زیادی است، بنزوتریازول (BTA) یک ترکیب هتروسیکلیک حاوی سه اتم نیتروژن، با فرمول شیمیایی $C_6H_3N_3$ است. این ترکیب معطر، بی رنگ و قطبی است و می تواند در زمینه های مختلف استفاده شود [۱۷-۱۸].

بنابراین در این پژوهش پوشش های هیبریدی تیتانیا-بنزوتریازول به روش سل ژل و با استفاده از درصد های مختلف ماده آلی آلومینیوم ۷۰۷۵ بوسیله فرایند سل-ژل و روش غوطه وری اعمال شده، سپس ساختار و مورفولوژی پوشش های مذکور با استفاده از آنالیز FE-SEM مورد بررسی قرار گرفته، همچنین منحنی های پلاریزاسیون Tafel و امپدانس جهت ارزیابی رفتار خوردگی در محیط ۳/۵ درصد NaCl مورد استفاده قرار گرفته است.

۲- مواد و روش ها

۲-۱- سنتز محلول پوشش دهی

در این مقاله آلکوکسید تترا-n بوتیل ارتو تیتانات (TBT)، اتانول، تری متوکسی سیلان، اتیل استو استات به همراه آب دی یونیزه در سنتز محلول پوشش دهی مورد استفاده قرار گرفته است. استفاده از درصد های بهینه مواد اولیه، نحوه اضافه کردن آنها به یکدیگر و کنترل واکنشهای هیدرولیز و کندانسیون در سنتز محلول شیمیایی کاملاً پایدار و شفاف از اهمیت بسزایی برخوردار است [۱۹-۲۰]. فلوجارت تهیه محلول به طور مختصر در شکل شماره ۱ نشان داده شده، که در نهایت محلول تهیه شده در این تحقیق مقاله دارای رنگ زرد شفاف و عاری از هر گونه رسوب می باشد.

۲-۲- اعمال پوشش هیبریدی پایه تیتانیومی

زیر لایه های آلومینیوم ۷۰۷۵ با ابعاد $۲ \times ۳ \times ۵$ میلی متر بوسیله فرایندهای سنباده زنی و پولیش کاری و سپس تمیزکاری آلتراسونیک در استن، الکل و آب مقطر جهت اعمال پوشش آماده شدند. بعد از آماده سازی سطحی نمونه ها، پوشش نانوساختار هیبریدی پایه تیانیومی بوسیله روش غوطه وری و با



شکل ۱- فلوجارت تهیه محلول پوشش دهی تیتانیا- بنزوتریازول.

۳- نتایج و بحث

پوشش هیبریدی نانوساختار پایه تیتانیا اعمال شده بر روی سطح آلومینیوم ۷۰۷۵ کاملاً همگن و یکنواخت است، که در ادامه تاثیر میزان غلظتهای مختلف بنزوتریازول بر روی ساختاری و مورفولوژی و همچنین خوردگی پوشش مورد بررسی قرار گرفته است.

در شکل ۲ ساختار و مورفولوژی پوشش خود ترمیم کننده پایه تیتانیا حاوی درصد های مختلف بنزوتریازول همانند ۱/۴، ۲/۸ و ۴/۲ درصد را در بزرگنمایی ۳۰۰۰۰ نشان داده شده، که بیانگر سطح پوشش همگن، یکنواخت و مشاهده میکرو ترک هایی است که با افزایش درصد بنزوتریازول به ۲/۸ درصد میزان میکرو ترک ها و همچنین توزیع آنها کمتر و یکنواخت تر گردیده است.

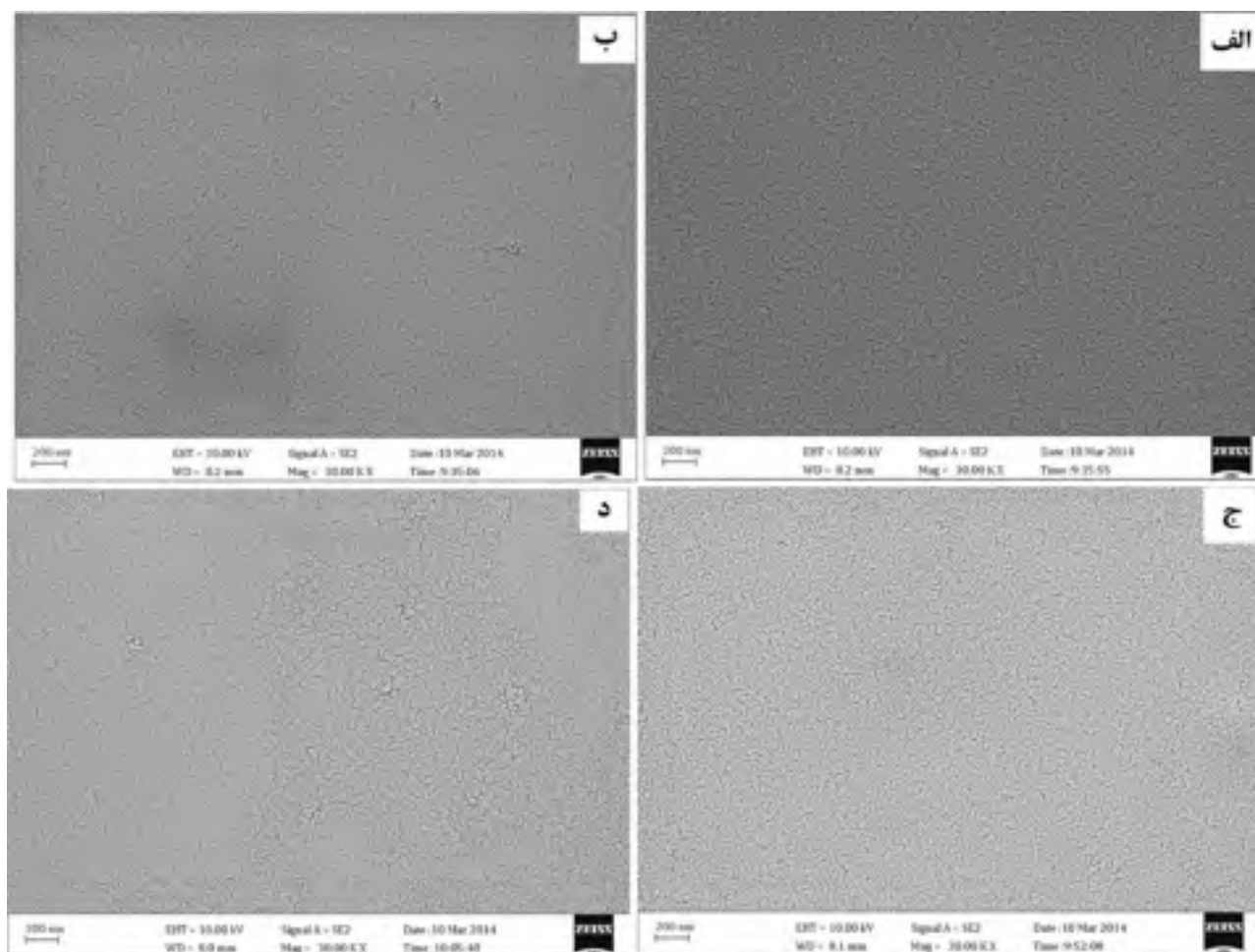
تشکیل میکرو ترک های بسیار ریز ناشی از دو پدیده است: الف- خروج ترکیبات آلی از پوشش در حین عملیات حرارتی، اگر چه در این تحقیق با استفاده از روشهای خشک کردن بعد از اعمال پوشش و سپس عملیات حرارتی با سرعت بسیار پایین و کنترل شده، خروج ترکیبات آلی با پایین ترین نرخ صورت گرفته است.

ب- تفاوت ضریب انبساط حرارتی زیر لایه آلومینیوم ۷۰۷۵ و پوشش تیتانیا [۲۱].

سرعت ورود و خروج ۲۵ میلی متر بر دقیقه بر روی سطح زیر لایه اعمال شده، سپس با بکار بردن روشهای مناسب خشک کردن، اعمال پوشش چندین بار صورت گرفته تا پوشش با ضخامت مناسب اعمال شود، در نهایت نمونه ها به مدت ۱ ساعت در دمای ۱۵۰ درجه سانتی گراد با سرعت ۱ درجه بر دقیقه تحت عملیات حرارتی قرار گرفته اند.

۳-۲- روش های ارزیابی پوشش ها

ساختار و مورفولوژی پوشش با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی (FE-SEM) مورد بررسی قرار گرفته، همچنین رفتار خوردگی و ترمیم شونده گی پوشش بوسیله آزمون الکتروشیمیایی امپدانس در سل شامل سه الکترود کاری، مرجع و کمکی و حاوی ۲۵۰ میلی لیتر محلول ۳/۵ درصد NaCl با استفاده از پتاسیواستات-گالوانواستات IVIUMSTAT و نرم افزار آنالیزگر ZView در مدت زمان های ۲۴، ۴۸ و ۷۲ ساعت غوطه وری برای نمونه های بدون پوشش و پوشش نانوساختار اکسید تیتانیوم حاوی درصدهای مختلف بنزوتریازول ۱/۴، ۲/۸ و ۴/۲ درصد در محدوده فرکانس ۱۰ mHz تا ۱۰۰ kHz مورد بررسی قرار گرفته است.



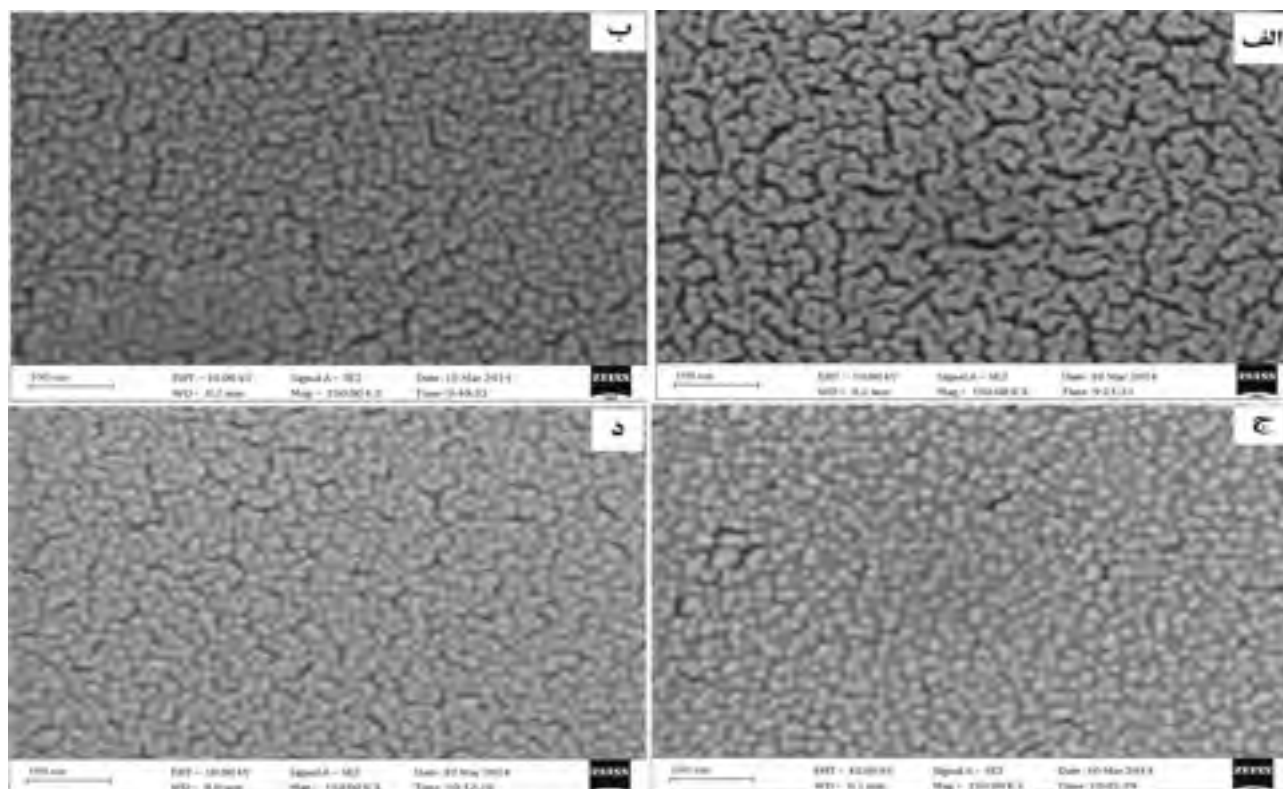
شکل ۲- تصاویر FESEM در بزرگنمایی ۳۰۰۰۰ برابر (الف) پوشش خودترمیم کننده تیتان-فاقد بنزوتريازول، (ب) پوشش خودترمیم کننده تیتان-۱/۴ بنزوتريازول، (ج) پوشش خودترمیم کننده تیتان-۲/۸ بنزوتريازول و (د) پوشش خودترمیم کننده تیتان-۴/۲ بنزوتريازول.

درصد های مختلف بنزوتريازول همانند ۱/۴، ۲/۸ و ۴/۲ درصد را نشان می دهد، که با توجه به عناصر موجود در ترکیب بنزوتريازول، بخشی از عناصر C، N و O بیانگر حضور بنزوتريازول در پوشش هستند، که با افزایش درصد بنزوتريازول، درصد کربن و نیتروژن افزایش یافته است.

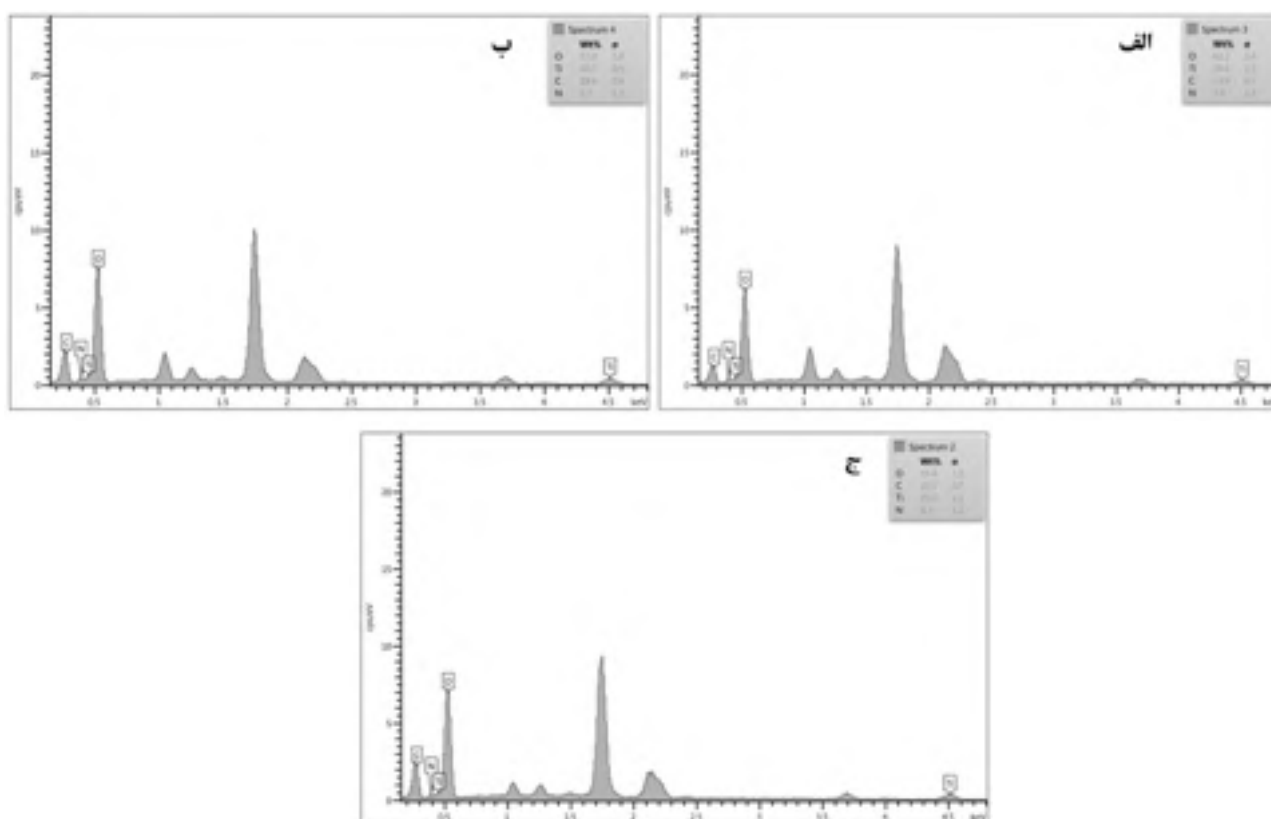
در شکل ۵ نمودارهای ناپیوستگی و بُد-فاز نمونه ی آلایژ آلومینیوم ۷۰۷۵ بعد از ۲۴ ساعت غوطه وری در محلول ۳/۵ درصد کلرید سدیم نشان داده، که پوشش نانو ساختار تیتانیا حاوی ۴/۲ درصد بنزوتريازول دارای بیشترین مقاومت به خوردگی بعد از ۲۴ ساعت غوطه وری در محلول ۳/۵ درصد کلرید سدیم است، همانطور که مشاهده می گردد بطور کلی پوششهای حاوی ممانعت کننده بنزوتريازول دارای مقاومت به خوردگی بیشتری در مقایسه با نمونه های بدون پوشش و همچنین نمونه پوشش تیتانیا هستند، در واقع تشکیل چند نیم دایره متوالی در نمونه های حاوی درصد های مختلف بنزوتريازول، ناشی از انجام فعالیتهای سطحی و تشکیل

در شکل ۳ ساختار و مورفولوژی پوشش خود ترمیم شونده پایه تیتانیا حاوی درصد های مختلف بنزوتريازول همانند ۱/۴، ۲/۸ و ۴/۲ درصد را در بزرگنمایی ۱۵۰۰۰۰ نشان داده شده، که بیانگر سطح پوشش همگن، یکنواخت و مشاهده میکرو ترک های میکر و ترک ها و همچنین توزیع آنها کمتر و یکنواخت تر گردیده است. تشکیل میکرو ترکها بسیار ریز ناشی از دو پدیده است: همگنی و یکنواختی بهتر پوشش تیتانیا حاوی ۲/۸ بنزوتريازول در مقایسه با دیگر درصدها است، که می تواند ناشی از واکنش بهتر ترکیب آلی بنزوتريازول با ترکیبات آلی در حین فرایند تهیه محلول و اعمال پوشش باشد. اما قابل ذکر است با افزایش درصد بنزوتريازول از ۲/۸ به ۴/۲ درصد، سرعت خروج مواد آلی دوباره افزایش یافته و همین امر منجر به پیدایش میکرو ترک های بیشتر گردیده است.

شکل ۴ نمودار مربوط به آنالیز EDS پوشش های تیتانیا حاوی



شکل ۳- تصاویر FESEM در بزرگنمایی ۱۵۰۰۰ برابر الف) پوشش خودترمیم شونده تیتانیا-فاقد بنزوتریازول، ب) پوشش خودترمیم شونده تیتانیا - $1/8$ بنزوتریازول، ج) پوشش خودترمیم شونده تیتانیا- $2/8$ بنزوتریازول و د) پوشش خودترمیم شونده تیتانیا- $4/2$ بنزوتریازول.

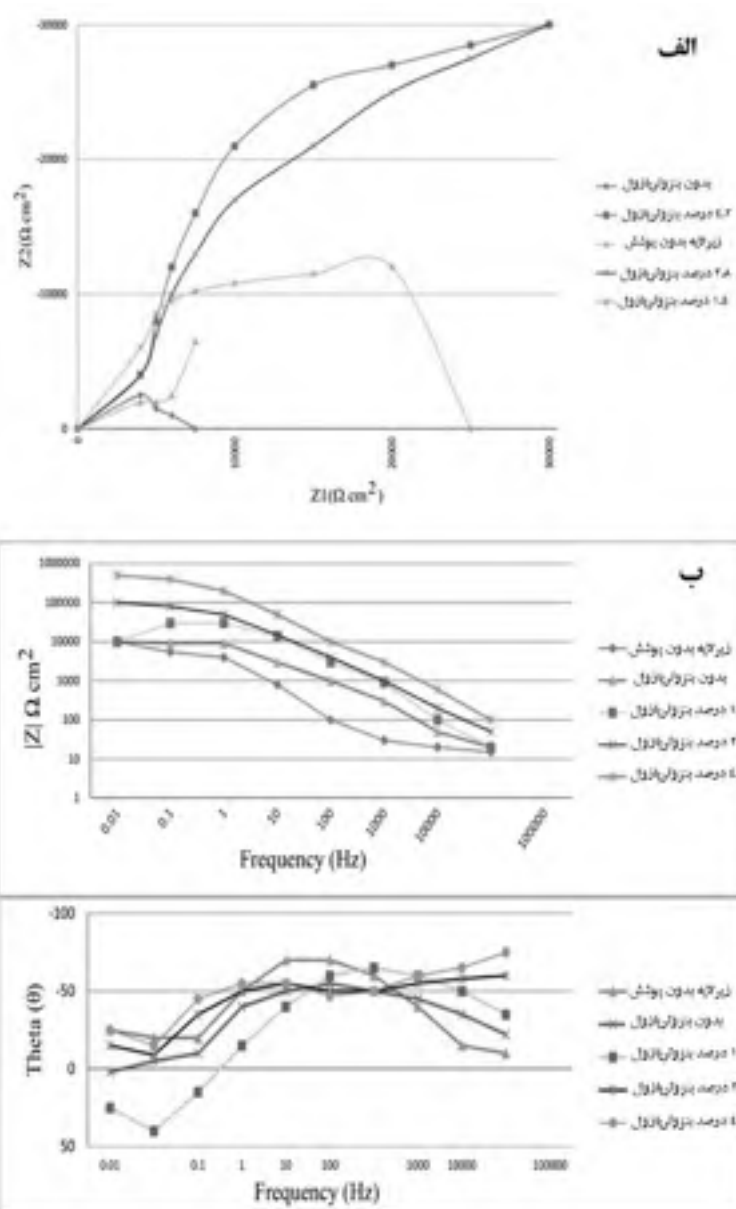


شکل ۴- نمودار EDS، الف) پوشش خودترمیم شونده تیتانیا - $1/8$ بنزوتریازول، ب) پوشش خودترمیم شونده تیتانیا- $2/8$ بنزوتریازول و ج) پوشش خودترمیم شونده تیتانیا- $4/2$ بنزوتریازول.

داده شده و تقریباً درصد کاهش مقاومت به خوردگی برای تمام آنها مشابه است، نکته قابل توجه ثابت ماندن منحنی نایکوئیست پوشش نانو ساختار تیتانیا حاوی ۲/۸ و ۴/۲ درصد بنزوتریازول بعد از ۷۲ ساعت نسبت به ۴۸ ساعت غوطه‌وری است، همچنین منحنی پوشش حاوی ۲/۸ درصد بنزوتریازول در برخی از قسمت‌ها دارای افزایش مقاومت به خوردگی است، دلیل این امر می‌تواند ناشی از خروج به موقع و کنترل شده ممانعت کننده در هنگام ایجاد نواقص و تخلخل در سطح پوشش بوده که با انجام واکنش و ایجاد محصولات خوردگی از نرخ نقل و انتقال اکترنهای واکنشهای الکتروشیمیایی کاسته و در نهایت با ایجاد سدی مناسب منجر به افزایش مقاومت به خوردگی

لایه‌هایی در محلهای در تماس با محلول کلرید سدیم است که منجر به کاهش سرعت واکنشهای الکتروشیمیایی و در نهایت افزایش مقاومت به خوردگی گردیده‌اند. منحنی‌های بُد-فاز در شکل ۵-ب نیز تایید کننده نتایج منحنی نایکوئیست هستند، بخصوص منحنی مربوط به ۴/۲ درصد بنزوتریازول بیانگر تشکیل لایه‌های مختلف بر روی سطح هستند.

در شکل‌های ۶ و ۷ نمودارهای نایکوئیست و بُد-فاز نمونه ی آلایژ آلومینیوم ۷۰۷۵ بعد از ۴۸ و ۷۲ ساعت غوطه‌وری در محلول ۳/۵ درصد کلرید سدیم نشان داده، که افت بسایر زیادی در منحنی پوشش‌های نانو ساختار حاوی درصد‌های مختلف بنزوتریازول نشان



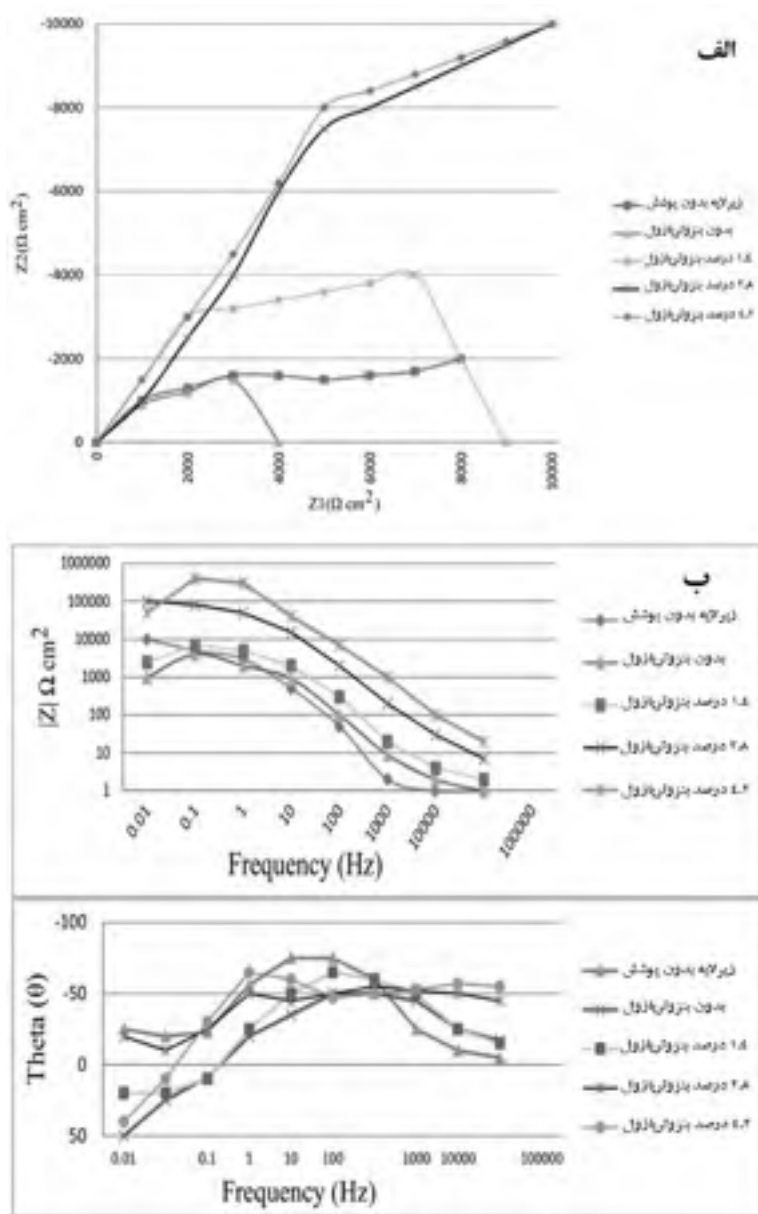
شکل ۵- نمودارهای امپدانس الکتروشیمیایی نمونه‌های آلومینیوم ۷۰۷۵ بدون پوشش و پوشش تیتانیا حاوی درصد‌های مختلف بنزوتریازول (الف) نمودار نایکوئیست و (ب) نمودارهای بُد-فاز بعد از ۲۴ ساعت غوطه‌وری در محلول ۵/۳ درصد کلرید سدیم.

پوشش گردیده است.

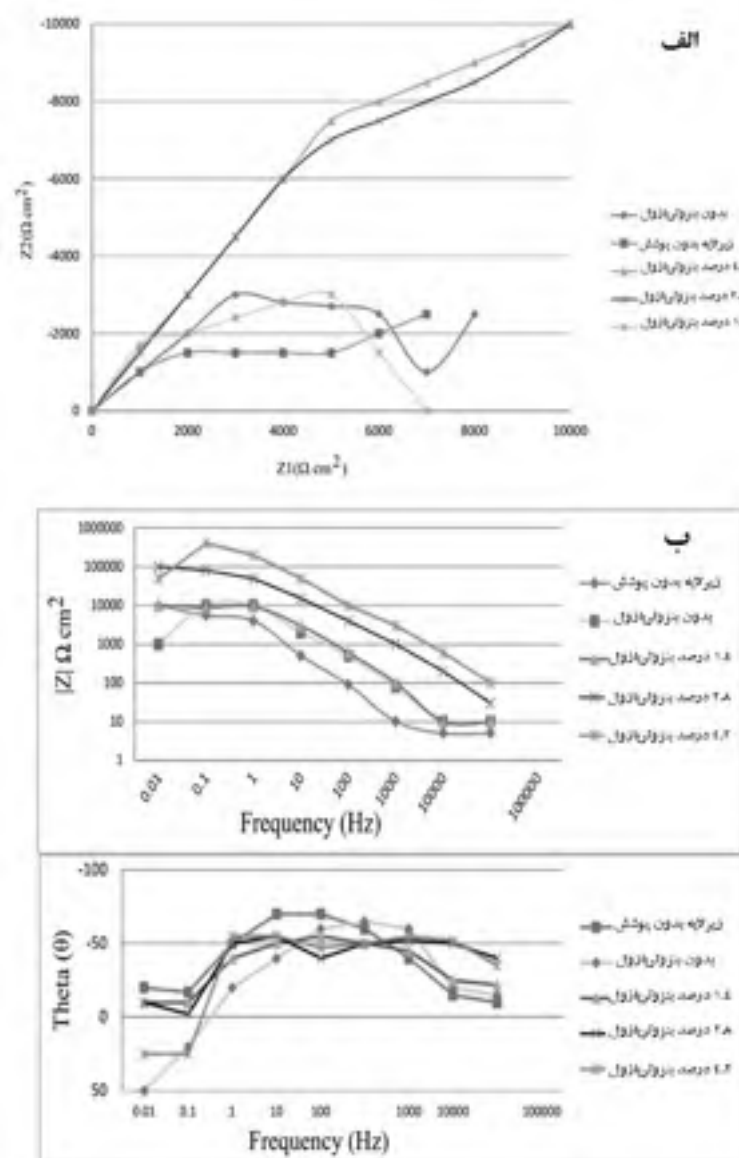
همچنین مشاهده روند تغییرات منحنی‌های نایکوئیست و بُد-فاز پوشش‌های حاوی درصد‌های مختلف بنزوتریازول بیانگر تشکیل لایه پسیو اکسیدی بخصوص در ۲/۸ و ۴/۲ درصد بنزوتریازول است، که بصورت تشکیل نیم دایره‌های متوالی در نمودارهای نایکوئیست و یا خطوط افقی در منحنی‌های بُد-فاز در اثر انجام واکنشهای سطحی مشاهده شده است.

جهت بررسی دقیق تر اجزای مقاومتی و خازنی پوشش‌های ایجاد شده، طیف امپدانس با استفاده از مدار نشان داده شده در شکل ۸

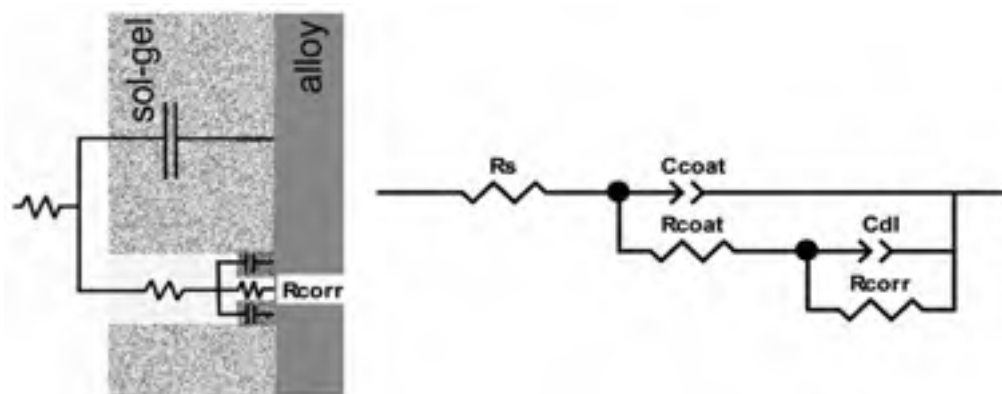
توسط نرم افزار ZView مدل سازی شده و مقادیر اندازه گیری شده در جدول ۱ خلاصه شده اند. R_s بیانگر مقاومت محلول، R_{coat} و C_{coat} به ترتیب مقاومت و ظرفیت پوشش نانو ساختار پایه تیتانیایی اعمال شده بر روی سطح آلومینیوم ۷۰۷۵ می‌باشد، همچنین مقاومت و ظرفیت دی الکتریک در لایه اکسیدی حاصل از خروج ممانعت کننده-ها و واکنش آنها با عوامل محیطی به ترتیب R_{corr} و C_{dl} می باشند که وابسته به ترک ها و تخلخلهای فیلم و همچنین میزان آب جذب شده دارند. در واقع R_{corr} همان R_{ct} و R_{coat} همان مقاومت پلاریزاسیون یا R_p می باشد.



شکل ۶- نمودارهای امپدانس الکتروشیمیایی نمونه‌های آلومینیوم ۷۰۷۵ بدون پوشش و پوشش تیتانیا حاوی درصد‌های مختلف بنزوتریازول (الف) نمودار نایکوئیست و (ب) نمودارهای بُد-فاز بعد از ۴۸ ساعت غوطه‌وری در محلول ۵/۳ درصد کلرید سدیم.



شکل ۷- نمودارهای امپدانس الکتروشیمیایی نمونه‌های آلومینیوم ۷۰۷۵ بدون پوشش و پوشش تیتانیا حاوی درصد‌های مختلف بنزوتریازول (الف) نمودار نایکوئیست و (ب) نمودارهای بُد-فاز بعد از ۷۲ ساعت غوطه‌وری در محلول ۵/۳ درصد کلرید سدیم.



شکل ۸- مدار الکتریکی مدلسازی شده طیف امپدانس برای نمونه‌های پوشش داده شده.

جدول ۱- مقادیر اندازه گیری شده مقاومت و ظرفیت خازن های مدار شبیه سازی شده طیف امپدانس برای همه پوشش ها.

نمونه	ساعت غوطه وری (h)	$R_s(\Omega.Cm^{-2})$	$R_p(\Omega.Cm^{-2})$	$R_{ct}(\Omega.Cm^{-2})$	$C_{dl}(\mu F.Cm^{-2})$	n_{dl}
آلومینیوم ۷۰۷۵	۲۴	۴/۹۳	۷۲۳۴	۶۹۴۵	۵/۸	۰/۳۸
	۴۸	۲/۹۵	۶۸۵۷	۶۱۷۱	۷/۷	۰/۳۶
	۷۲	۲/۵۸	۵۵۰۴	۵۳۶۰	۷/۹	۰/۲۹
پوشش تیتانیا	۲۴	۱۱/۷۵	۸۷۳۲	۸۰۰۳	۴/۹	۰/۴۵
	۴۸	۱۱/۳	۸۱۴۶	۷۴۶۴	۵/۲	۰/۴۲
	۷۲	۹/۹۲	۶۴۲۵	۶۰۸۳	۵/۶	۰/۳۹
پوشش تیتانیا- ۱/۴ بنزوتريازول	۲۴	۱۴/۶۵	۲۴۶۲۸	۲۳۸۹۰	۳/۱	۰/۵۹
	۴۸	۱۲/۷۸	۹۷۶۱	۸۸۰۰	۳/۸	۰/۵۶
	۷۲	۱۱/۸۴	۸۹۵۷	۸۱۹۰	۴/۱	۰/۵۱
پوشش تیتانیا- ۲/۸ بنزوتريازول	۲۴	۱۵/۱۱	۷۶۲۷۸	۷۵۳۷۹	۲/۵	۰/۷۶
	۴۸	۱۴/۸۸	۵۱۳۰۰	۵۰۰۷۰	۲/۹	۰/۷۲
	۷۲	۱۴/۳۲	۴۹۱۵۴	۴۸۳۴۱	۳	۰/۶۸
پوشش تیتانیا- ۴/۲ بنزوتريازول	۲۴	۲۳/۸۳	۳۶۳۵۷۰	۳۶۰۷۰۲	۱/۱	۰/۹۵
	۴۸	۲۰/۳۸	۱۹۲۴۱۰	۱۹۱۳۶۸	۱/۶	۰/۹۲
	۷۲	۱۹/۶۹	۱۱۰۰۸۹	۹۹۵۴۰	۲/۱	۰/۸۷

حاوی ۲/۸ درصد بنزوتريازول نسبت به پوشش نانو ساختار تیتانیا حاوی ۴/۲ درصد بنزوتريازول است. بنابراین بطور کلی پوشش نانو ساختار تیتانیا حاوی ۲/۸ درصد بنزوتريازول با داشتن سطحی کاملاً همگن، یکنواخت و فشرده در مقایسه با دیگر پوشش ها دارای مقاومت به خوردگی بهتری است. با این حال دو نوع مکانیزم ترمیم شوندگی برای پوشش نانو ساختار پایه تیتانیا در نظر گرفته شده، که عبارتند از:

الف- واکنش تیتانیوم با اکسیژن (استفاده از ماهیت ذاتی تیتانیوم) فعال شده بعد از گذشت ۴۸ ساعت در محلول ۳/۵ درصد NaCl.
ب- رها سازی عامل ترمیم کننده پلیمری بنزوتريازول، فعال شده بعد از گذشت ۲۴ ساعت غوطه وری در محلول ۳/۵ درصد NaCl.

بطور کلی بعد از ۲۴ ساعت غوطه وری در محلول ۳/۵ درصد NaCl واکنشهای خوردگی در محل نواقص موجود در پوشش با ابعادی در حدود میکرو همانند ترکهای سطحی و حفره ها شروع شده و سرعت انجام واکنشهای خوردگی ناشی از حضور یونهای کلر موجود در محلول نیز افزایش یافته، اما با گذشت زمان تا ۴۸ ساعت سرعت انجام واکنشهای خود ترمیم کنندگی در محل نواقص نسبت به واکنشهای خوردگی افزایش یافته و نواقص ترمیم گشته، این رقابت تا مدت زمان ۷۲ ساعت غوطه وری بین عامل ترمیم کننده و یونهای خورنده برقرار است، در واقع محلهایی که عامل ترمیم کننده از آنجا خارج شده با افزایش زمان غوطه وری بعنوان نقص عمل خواهند نمود، به همین دلیل پوشش نانو ساختار تیتانیا

نتیجه گیری

پوشش های خود ترمیم شونده متداول ترین و مقرون به صرفه ترین روش برای ترمیم و حفاظت در برابر خوردگی محسوب می شود. در این مقاله، نتایج بیانگر ایجاد یک پوشش همگن، یکنواخت، عاری از ترک همراه با بهبود مقاومت به خوردگی عالی است. پوشش نانو ساختار تیتانیا حاوی درصد های مختلف بنزوتريازول همانند ۱/۴، ۲/۸ و ۴/۲ درصد به خاطر واکنش بسیار عالی و پایدار ما بین ترکیبات آلکوکسیدی و متوکسی سیلان و عامل ترمیم کننده آلی، بخصوص در ۲/۸ درصد بنزوتريازول، باعث ایجاد یک مانع

بسیار قوی جهت جلوگیری از نفوذ محلول شیمیایی به سطح فلز می شوند، که می تواند ناشی از دانسته و ساختار اتصال عرضی لایه سیلیکات هیبریدی، تیتانیا و بنزوتريازول باشد. دو نوع مکانیزم ترمیم شوندگی برای پوشش نانو ساختار پایه تیتانیا در محلول ۳،۵ درصد NaCl در نظر گرفته شده، که عبارتند از: الف- واکنش تیتانیوم با اکسیژن بعد از گذشت ۴۸ ساعت غوطه وری و ب- رها سازی عامل ترمیم کننده پلیمری بنزوتريازول بعد از گذشت ۲۴ ساعت غوطه وری.

مراجع

- [1] T. Nesterova, K. Johansen, L. Pedersen, et al, Microcapsule-based self-healing anticorrosive coatings: Capsule size, coating formulation and exposure testing, Progress in Organic Coatings, Vol.75 , 2012, Pp. 309– 318.
- [2] K. Kikuchi, M. Isobe, C. Kato, M.Uchida , Corrosion of the vehicles used in North America: Anti-corrosion performance of galvanized steel sheet in several parts of a vehicle, JSAE Review, Vol. 75 , 2001, Pp. 205-210.
- [3] M. Abdollah Zadeh, S. van der Zwaag, S.J. Garcia, Routes to extrinsic and intrinsic self-healing corrosion protective sol-gel coatings: a review Self-Healing Materials, Smart & Stimuli Responsive Materials, Vol. 1, 2013, Pp. 1–18.
- [4] A.Amirudin, D.Thierry, Corrosion mechanisms of phosphated zinc layers on steel as substrates for automotive coatings, Progress in Organic Coatings, vol. 28, 1996, Pp. 59-75.
- [5] Mars G.Fontana ,Corrosion Engineering, 3rd Ed, McGraw- Hill Book Company, 1986.
- [6] A.Tuan, M.Yoon, V. Medvedev,et al, Effects of preparative parameters on the structure and performance of Ca-La metal oxide catalysts for oil transesterification ,Thin Solid Films,Vol. 377/378, 2000, Pp. 766-771.
- [7] B.C.Kang, S.B.Lee ,J.H.Boo, Growth of TiO₂ thin films on Si(100) substrates using single molecular precursors by metal organic chemical vapor deposition, Surface and Coating Technology, Vol. 131, 2000, Pp. 88-92.
- [8] X.Liu, J.Yin, Z.G.Liu, X.B.Yin, Structural characterization of TiO₂ thin films prepared by pulsed laser deposition on GaAs(1 0 0) substrate, Applied Surface Science, Vol. 174, 2001, Pp. 35-39.
- [9] A. Shanaghi, A. Sabour Rouhaghdam, T. Shahrabi, M. Aliofkhaezrai, Corrosion protection of mild steel by applying TiO₂ nanoparticle coating via sol-gel method, Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces, Vol. 45, 2009, Pp. 305-311.
- [10] N. Lari, Sh. Ahangarani, A. Shanaghi, Effect of different TiO₂-SiO₂ multilayer coatings applied by Sol-Gel method on antireflective property, Journal of Materials Engineering and Performance, Vol. 24, 2015, Pp. 2645-2652.
- [11] C.Brinker, G. Schere, Sol-Gel Science, Academic Press, New York, 1990.
- [12] E. Duyuet, Introduction to Hybrid Organic-Inorganic Materials, Materials Letter, vol. 42 ,2000, Pp. 305-310.
- [13] C. Park, Imaging carbon nanotubes in High performance polymer composites via magnetic Force Microscopy ,Langley Research Center, Vol. 48, 2002, Pp. 656-658.

- [14] S. M. Madani, M. Ehteshamzadeh, H. H. Rafsanjani, S. S. Mansoori, The effect of calcination on the corrosion performance of TiO₂sol-gel coatings doped with benzotriazole on steel CK45, *Materials and Corrosion*, Vol. 61, 2010, Pp. 318-323.
- [15] A. Stankiewicz, I. Szczygieł, B. Szczygieł, Self-healing coatings in anti-corrosion applications, *Journal of Material Science*, Vol. 48, 2013, Pp. 8041-8051.
- [16] X. He, C. Chiu, M. Esmacher, H. Liang, Nanostructured photocatalytic coatings for corrosion protection and surface repair, *Surface and Coatings Technology*, Vol. 237, 2013, Pp. 320-327.
- [17] A.N. Khramov, N.N. Voevodin, Hybrid organo-ceramic corrosion protection coatings with encapsulated organic corrosion inhibitors, *Thin Solid Films*, Vol. 447, 2004, Pp. 549-557.
- [18] Y. S. Kim, S. H. Kim, J. G. Kim, Effect of 1, 2, 3-benzotriazole on the corrosion properties of 316L stainless steel in synthetic tap water, *Metals and Materials International*, Vol. 21, 2015, Pp. 1013-1022.
- [19] A. Shanaghi, Sh. Ahangarani, A. R. Sabour Rouhaghdam, P. K. Chu, Improved tribological properties of TiC with porous nanostructured TiO₂ intermediate layer, *Materials Chemistry and Physics*, Vol. 131, 2011, Pp. 420-424.
- [20] N. Iari, Sh. Ahangarani, A. Shanaghi, Effect of Different TiO₂-SiO₂ Multilayer Coatings Applied by Sol-Gel Method on Antireflective Property, *Journal of Materials Engineering and Performance*, Vol. 24, 2015, Pp. 2645-2652.
- [21] E.D. Mekeridis, I.A. Kartsonakis, G.C. Kordas, Multilayer organic-inorganic coating incorporating TiO₂ nanocontainers loaded with inhibitors for corrosion protection of AA2024-T3, *Progress in Organic Coatings*, Vol. 73, 2012, Pp. 142-148.

مقایسه رفتار خوردگی پوشش اپوکسی با استایرن بوتادین رابر به همراه نانوذرات اکسید مس در محیط غوطه‌وری آب دریا

میثم کریمی^{۱*}، سید مهدی حجازی^۲، احسان صائب نوری^۱

^۱ دانشگاه آزاد اسلامی واحد نجف آباد، گروه مواد، نجف آباد، ایران

^۲ دانشگاه صنعتی اصفهان، گروه نساجی، ایران

* نویسنده مسئول: m.karimi300064@yahoo.com

تاریخ دریافت: ۱۳۹۴/۶/۲۸ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۴/۱۰/۲۸

چکیده

سازه‌های دریایی که امروزه در صنعت استفاده می‌شود اغلب از جنس فولاد می‌باشند. استفاده از پوشش‌های آلی معمولی‌ترین راه برای مقابله با خوردگی این سازه‌هاست. در پژوهش حاضر پوشش‌های استایرن بوتادین رابر و اپوکسی که محتوی مقادیر ۰، ۲، ۴ و ۶٪ وزنی نانو ذرات پودر اکسید مس بودند بر روی سطح فولاد پوشش داده شدند. برای بررسی خواص مورفولوژی سطح از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) استفاده شد. اثر حضور نانو ذرات در برابر خوردگی پوشش اپوکسی و SBR توسط آزمون امپدانس الکتروشیمیایی و پتانسیودینامیک مورد ارزیابی قرار گرفت. جهت بررسی استحکام پوشش‌ها از آزمون‌های خراش و چسبندگی استفاده شد. بررسی الکتروشیمیایی پوشش‌ها بعد از ۳۵ روز غوطه‌وری در محلول ۳/۵٪ نمک طعام (NaCl) نشان داد حضور نانو ذرات با درصدهای مختلف در بهبود پوشش تأثیر داشته و نمونه حاوی ۴٪ نانو ذرات اکسید مس، مقاومت به خوردگی بهتری نسبت به سایر نمونه‌ها از خود نشان داد. پوشش‌های حاوی ۶٪ وزنی نانو ذرات اکسید مس بدترین عملکرد را نسبت به سایر نمونه‌ها از خود نشان دادند.

کلمات کلیدی: خوردگی، رزین اپوکسی، رزین استایرن بوتادین رابر (SBR)، نانو ذرات اکسید مس؛

Comparison of corrosion behavior of epoxy and styrene butadiene rubber coatings with the copper oxide nanoparticles in immersed seawater

M. Karimi^{1*}, M. Hejazi², E. Saebnoori¹

¹ Department of Metallurgy, Najafabad Branch, Islamic Azad University Najafabad, Iran.

² Department of Textile, Isfahan University of Technology, Iran.

* Corresponding Author: m.karimi300064@yahoo.com

Submission: 2015, 09, 19 Acceptance: 2016, 01, 187

Abstract

These days, most of the marine structures which are used in industry, are made of steel. The most typical way to prevention of corrosion is use of organic coatings. In this research a epoxy coatings and styrene butadiene rubber(SBR) which contains 0, 2, 4 and 6 % of nanoparticles of Copper oxide (CuO) coated on surface steel plates. The surface morphology properties of these coatings were characterized by scanning electron microscopy. The effect of incorporating percent nanoparticles on the corrosion resistance of SBR and epoxy-coated steel was investigated by potentiodynamic polarization and electrochemical impedance spectroscopy. Abrasion and adhesion test was used to evaluate strength coatings. The electrochemical monitoring of the coated steel over 35 days of immersion in both 3.5 wt.% NaCl solutions suggested showed that the coating with 4% nanoparticles of Copper oxide have better corrosion resistance. It was obviously indicated that the existence of nanoparticles of Copper oxide can improve the resistance properties of the coatings at an optimize content of zinc which was 4% in this system. The coatings contains 6% of nanoparticles of Copper oxide had the worse result was worse than the other samples.

Keywords: Corrosion, epoxy resin, styrene butadiene rubber(SBR), nanoparticles of Copper oxide;

۱- مقدمه

پدیده خوردگی طبق تعریف، واکنش شیمیایی یا الکتروشیمیایی بین یک ماده، معمولاً یک فلز، و محیط اطراف آن می‌باشد که به تغییر خواص ماده منجر خواهد شد. پدیده خوردگی در تمامی دسته‌های اصلی مواد، شامل فلزات، سرامیک‌ها، پلیمرها و کامپوزیت‌ها اتفاق می‌افتد، اما وقوع آن در فلزات آنقدر شایع و فراگیر بوده و اثرات مخربی به جای می‌گذارد که هرگاه صحبت از خوردگی به میان می‌آید، ناخودآگاه خوردگی یک فلز به ذهن متبادر می‌شود [۱]. اما برای حفظ و بهره‌گیری بیشتر راه کارهایی وجود دارد تا از اکسید شدن فلز تا حد ممکن جلوگیری کنیم. برای به حداقل رساندن اکسیداسیون راه کارهایی وجود دارد از جمله استفاده از انتخاب مواد، طراحی مناسب، حفاظت کاتدی و آندی و استفاده از پوشش‌ها که دقت و کنترل در هر یک از این موارد می‌تواند ما را یک قدم به داشتن سیستمی با مقاومت بیشتر در برابر خوردگی نزدیک کند که در این میان استفاده از پوشش‌ها بیشترین و ساده‌ترین کاربرد را دارد [۲].

پوشش عبارت است از یک لایه یا روکش که بر روی بستر سطح یک شی و به منظور ایجاد یا تقویت یک سری خواص ویژه و منحصر به فرد از جمله مقاومت به خوردگی، مقاومت به سایش و خراش، ایجاد قابلیت ترشوندگی و چسبندگی قرار می‌گیرد [۳]. پوشش‌های فلزی، معدنی، آلی و هیبریدی از انواع پوشش‌ها می‌باشد که از این میان پوشش‌های آلی به دلیل قابلیت کاربرد ساده آن بر روی سطوح و هزینه‌های نسبتاً پایین آن کار برد بیشتری را به خود اختصاص داده است [۳، ۴]. پوشش‌های آلی از یک فاز پیوسته تشکیل شده که سطح فلز را از محیط جدا می‌کند، این فاز از رزین تشکیل، که پس از پلیمریزاسیون آن تبدیل به پلیمر می‌شود از این رو می‌توان پوشش‌های آلی را پوشش‌های پلیمری نیز نامید [۲]. این پوشش‌ها به شکل لایه نازکی روی سطح فلز قرار می‌گیرند و از تماس عوامل خوردنده محیطی با فلز جلوگیری می‌کنند. این پوشش‌ها هیچ نقشی در افزایش استحکام سازه نداشته و تنها باعث حفظ استحکام آن طی مدت بهره‌برداری می‌شوند. چسبندگی، سختی، مقاومت در برابر مواد شیمیایی، آب، رطوبت، نفوذ یون‌ها و گازها از جمله خواصی هستند که باید این پوشش‌ها داشته باشند [۵-۸]. شناخت ساختار شیمیایی مواد به کار رفته در پوشش‌های محافظ خوردگی در انتخاب پوشش می‌تواند تأثیر به سزائی داشته باشد. هر ساختار شیمیایی می‌تواند با یک عامل متفاوت از ساختار دیگر سخت شود. یک ساختار شیمیایی مانند رزین اپوکسی مثال خوبی از این مورد است. دانشمندان با انجام تحقیقات گسترده بر روی این ساختار توانسته‌اند روز به روز قدرت مقاومت شیمیایی و خوردگی این رزین را افزایش دهند و دامنه کاربرد آن را

گسترده نمایند [۸]. رزین اپوکسی با ساختار آلیفاتیک یکی از پوشش‌هایی است که بر روی اکثر سازه‌های که در معرض محیط خوردنده دریایی قرار دارند رایج است. امروزه انواع رزین‌های پایه آبی متفاوت ساخته و طراحی شده‌اند. رزین‌های اپوکسی پایه آب، سلیکات پایه آب، اکریلیک‌استرها، اکریلیک وینیل‌ها و اکریلیک استات‌ها پلی سیلوکسان‌ها و غیره از این گروه هستند که در برخی از آن‌ها جهت انحلال در محیط آبی از یک امولسیفایر مناسب استفاده می‌کنند [۹]. این رزین‌ها مقاومت به شرایط محیطی بالایی دارند. کوپلیمر (هم بسپار) استایرن و بوتادینی که بیش از ۵۰٪ بوتادین داشته باشد SBR نامیده می‌شود. نسبت معمولی مونومرها (تکپارها) ۷۰٪ تا ۷۵٪ بوتادین به ۲۵٪ تا ۳۰٪ استایرن است، و در صورتی که استایرن بالای ۵۰٪ باشد، محصول به شدت پلاستیک می‌شود و در تهیه رنگ‌های شیرابه‌ای (لاتکس) استفاده می‌شود [۱۰]. این پلیمر به عنوان یک پلیمر متداول با کارایی‌های زیاد و بالا تعریف می‌شود و در دنیا پر مصرف‌ترین لاستیک به حساب می‌آید که به علت دارا بودن مواد اولیه تولید ارزان و فراوان دارای قیمت مناسبی است و به همین دلیل، بالاترین حجم تولید را نیز در صنعت لاستیک به خود اختصاص داده است [۱۱]. از جمله مزایای SBR می‌توان به ارزان بودن، مقاومت در برابر آب، مقاومت در برابر اسید و الکترولیت اشاره نمود. SBRها دارای خواصی همچون مقاومت فرسایشی عالی (با افزایش درصد وینیل بوتادین در آن مقاومت افزایشی نیز بیشتر افزایش می‌یابد)، مقاومت در برابر سایش، انعطاف‌پذیری در دماهای پایین، مقاومت در برابر ترک خوردگی، مقاومت در برابر حرارت و مقاومت به ضربه می‌باشند [۱۲]. با این حال این پوشش‌ها نسبت به سایش شروع و انتشار ترک مقاومت پایینی از خود نشان می‌دهند. استفاده از ذرات معدنی به عنوان تقویت کننده فاز دوم باعث بهبود چسبندگی سطح می‌گردد [۱۳]. پیوند سطحی قوی تر باعث بهبود خواص بهتر مانند مدول بالا، مقاومت در برابر ترک خوردگی و خوردگی می‌گردد [۱۳]. شی و همکاران [۱۴]، وانگ و همکاران [۱۵] و باکرونی و همکاران [۱۶] به بررسی اثر ذرات و نانو ذرات بر خواص پوشش‌های پلیمری پرداختند و ثابت شد استفاده از ذرات معدنی پرکننده باعث افزایش خواص مکانیکی و کاهش نرخ خوردگی پوشش می‌گردد. در این پژوهش سعی شد پوشش پلیمری تهیه شود، که سازگار با محیط زیست و دارای حداکثر مقاومت در برابر محیط خوردگی دریا باشد و همچنین بطور همزمان هزینه‌های پوشش‌دهی، تعمیر و نگهداری را کاهش دهد. برای این هدف رزین پایه را تغییر و از رزین‌های حلال پایه آب استفاده شد. همچنین از ذرات نانو اکسید مس به عنوان تقویت کننده استفاده گردید.

۲- مواد و روش تحقیق

۲-۱- مواد

۲-۱-۱- رزین اپوکسی

رزین اپوکسی (Epoxy resin) دو جزئی آراکس اف کا ۲۰ (FK20) بر پایه رزین اپوکسی بیسفنول A (Epoxy Bisphenol) A و سخت کننده (هاردنر) پلی آمین (Polyamin hardner) بوده است. در ساختار این پوشش از هیچ گونه حلال رقیق کننده استفاده نگردیده است. این رزین از شرکت اصفهان سوپلای تهیه و بصورت واردت از کشور آلمان می‌باشد. ساختار شیمیایی این رزین حلقوی (آروماتیک) می‌باشد. خصوصیات شیمیایی این رزین ثابت و دراز مدت ساختار پلیمری آن دچار تغییر نمی‌گردد. از جمله خصوصیات که منجر به انتخاب این رزین جهت انجام آزمایشات شد چسبندگی عالی، مقاومت مکانیکی خوب، مقاومت در برابر فشار زیاد، دارا بودن خاصیت انعطاف پذیری، مقاومت در برابر دماهای بالای محیط و فرسایش بود. از این پوشش در کلیه سطوحی که در مجاورت آب، یون کلر و آب شور قرار داشته باشد استفاده می‌شود.

۲-۱-۲- استایرن بوتادین رابر (SBR)

رزین SBR بر پایه حلال آب و دی متیل فرامید است. این رزین از شرکت پایا رزین اصفهان به صورت آماده تهیه شد. ساختار شیمیایی این رزین حلقوی-خطی (آلیفاتیک-آروماتیک) است. از جمله مشخصه‌های فنی این رزین می‌توان به دمای $T_g = 25$ آن اشاره کرد که بدلیل دمای T_g پایین حالت الاستیسیته این پوشش افزایش پیدا می‌کند. از جمله مشخصه‌های دیگر می‌توان به مقاومت سایشی و خستگی بالا اشاره نمود.

۲-۱-۳- نانو پودر اکسید مس (CuO) (Styrene butadiene rubber) نانو پودر اکسید مس مورد استفاده در این آزمون با مورفولوژی شبه کرووی مانند با اندازه ذرات ۴۰ نانو متر است. پودر نانو اکسید مس مورد استفاده با درصد خلوص ۹۹٪، میزان حجم چگالی 0.79 g/cm^3 و چگال واقعی 6.4 g/cm^3 از شرکت پیشگامان نانو مواد ایران تهیه شد.

۲-۲- روش تحقیق

۲-۲-۲- دستگاه‌ها

در این پژوهش از دستگاه تست چسبندگی و دستگاه تست خراش استفاده شد است که مشخصات این دستگاه‌ها در استاندارد آزمون‌های مربوطه آمده است [۱۷، ۱۸].

۲-۲-۳- روش تحقیق

در این پژوهش برای پوشش مدنظر ابتدا ورق‌های فولاد ساده کربنی (ST37) با ضخامت ۳ میلیمتر به ابعاد 20×20 ، 50×50 میلیمتر به روش برش سیمی برش داده شد و سپس با استفاده از سمباده‌های

۴۰۰، ۶۰۰، ۸۰۰، ۲۵۰ و ۱۰۰۰ سطح تمام نمونه‌ها را به طور کاملاً یکنواخت سمباده زده و با آب شستشو داده شد. همچنین جهت چربی زدایی قبل از پوشش دهی، سطح نمونه‌ها با استون چربی زدایی و تمیز شد [۱۴]. قابل ذکر است هیچ استاندارد مشخصی برای انتخاب ابعاد نمونه‌ها وجود ندارد و به همین دلیل ابعاد طوری انتخاب شدند که نمونه‌ها سطح کافی برای انجام آزمون داشته باشند.

به منظور تهیه رزین اپوکسی دو جزئی، جزء A (اپوکسی بیسفنول A) و جزء B (پلی آمین هاردنر) با نسبت ۲:۱ با یکدیگر ترکیب و به مدت ۳ دقیقه در دمای محیط و PH اسیدی ضعیف به صورت یکنواخت هم زده شد تا مواد یکنواخت گردد. جهت افزودن نانو ذرات به داخل رزین از دستگاه هم‌زن مکانیکی استفاده شد. به همین منظور یک بشر ۲۵۰ cc که قطر کف آن ۶۰ میلیمتر است را در نظر گرفته و هم‌زن را طوری تنظیم کرده که فاصله پروانه از کف ۵ میلیمتر باشد. جهت تهیه پوشش، رزین‌ها را به داخل ظرف ریخته و هم‌زن را روی دور ۲۵۰ rpm قرار داده و نانو ذرات را به داخل محلول اضافه کرده و به آرامی سرعت هم‌زن را تا دور ۶۰۰ rpm افزایش داده و به مدت ۱۵ دقیقه عمل هم‌زدن ادامه داده و پس از آن محلول امولسیون به مدت ۵ دقیقه درون دستگاه اولتراسونیک قرار داده می‌شود. پس از آماده شدن محلول و اعمال پوشش بر روی سطح جهت سرعت بخشیدن به عمل شبکه‌ای شدن (Cross-link) و ایجاد پیوندهای قوی‌تر میان زنجیره‌های پلیمری و سخت شدن آن روی سطح فلز، عملیات پخت را در دمای 75°C به مدت ۷۵ داخل آون خشک به مدت یک ساعت قرار داده شد. سپس جهت انجام تست‌های مدنظر نمونه‌ها به مدت ۷ روز در هوای آزاد قرار داده شد تا به پخت کامل و شکل‌گیری یک پوشش یکنواخت برسد.

۲-۲-۲- روش آزمون

به منظور بررسی خواص مکانیکی و مقاومت به خوردگی پوشش‌های تهیه شده، نمونه‌ها مورد آزمون‌های مکانیکی و شیمیایی قرار گرفتند.

الف) آزمون چسبندگی (Adhesion Testers) (pull-off)

بررسی خواص مکانیکی پوشش ایجاد شده روی سطح از جمله میزان چسبندگی پوشش به سطح، مقاومت پوشش در برابر ضربه و تنش‌های مکانیکی، انعطاف‌پذیری پوشش همواره از پارامترهایی بوده که کیفیت پوشش را تعیین می‌کند. ابزار تست چسبندگی رنگ یکی از تجهیزات مهم در اندازه‌گیری کیفیت رنگ و اتصال آن به فلز پایه‌ای است که بر روی آن رنگ کاری صورت گرفته است [۱۷]. این آزمون بر اساس استاندارد ASTM D4541 توسط دستگاه دستگاه تست چسبندگی دانشگاه مالک اشتر اصفهان مدل positest AT-A انجام شد.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- چسبندگی (Pull-Off)

چسبندگی پوشش نقش بسیار مهمی را در جهت افزایش خاصیت محافظت از خوردگی ایفا می‌کند. یکی از انتظارات از پوشش‌های آلی افزایش چسبندگی پوشش بر روی سطح به عنوان یک لایه واسطه می‌باشد. جدول ۱ و ۲ نتایج آزمون چسبندگی Pull-Off با استاندارد ASTM D4541 و چسب Loctite Hysol 907 را برای پوشش‌های مورد آزمون نشان می‌دهد.

وجود پیوندهای شیمیایی و فیزیکی تاثیر بسزایی بر چسبندگی پوشش بر روی سطح زیرین دارد که بدون آماده سازی سطح در صورت وجود اکسید آهن از ایجاد پیوندهای لازم (واندروالسی، هیدروژنی و ...) جلوگیری خواهد کرد. از سوی دیگر در سطح پر خلل و فرج امکان نفوذ پوشش به داخل این نواحی بیشتر خواهد بود و در نهایت با ایجاد پیوند و قفل شدن پوشش در حفره‌ها سبب بهبود چسبندگی می‌شود. همچنین چسبندگی بیشتر به افزایش انسجام رنگ مرتبط است. لذا افزایش نانوذرات تا ۴٪ منجر به افزایش مدول الاستیک و در نتیجه افزایش چسبندگی می‌شود. همچنین ابعاد کوچک نانوذرات همراه با رزین باعث نفوذ این رزین‌ها به داخل سوراخ‌های کوچک شده و در نتیجه چسبندگی پوشش به سطح فلز افزایش می‌یابد. همچنین همانطور که در تصاویر شکل‌های ۳ و ۴ نشان داده شده است کاهش چسبندگی تحت تنش‌های مکانیکی بوسیله تغییر شکل و شکست در نزدیک فصل مشترک اتفاق افتاده است. روش شکست وابسته به خواص مواد و حضور موج‌هایی که مسیرهای شکست آسان را ایجاد کرده و همچنین به عنوان

(ب) آزمون سختی سنجی خراش (Wolff-Wilbron)

روش ساده برای تست سختی سنجی، روش خراشیدگی پوشش‌ها است. این آزمایش جهت بررسی سختی سطح رنگ و روکش از ارزش ویژه‌ای برخوردار می‌باشد و همچنین کمک مفیدی در تولید رزین‌ها مصنوعی (ترکیبی) یا دیگر مواد تشکیل دهنده پوشش می‌باشد. در این آزمون از استاندارد ASTM D3363 استفاده شده است [۱۸].

(ج) میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)

بمنظور بررسی کیفیت و مورفولوژی سطح پوشش و همچنین چگونگی توزیع ذرات نانو اکسید مس در ماتریس رنگ پلیمری از دستگاه SEM استفاده شد. تصاویر توسط دستگاه مدل Tescan Vega//Xmu آزمایشگاه میکروسکوپ الکترونی رضایی تهیه شد.

(د) تست‌های الکتروشیمیایی

آزمون‌های الکتروشیمیایی شامل پلاریزاسیون تافل و امپدانس الکتروشیمیایی (EIS) یک روش سریع و دقیق برای اندازه‌گیر نرخ خوردگی در شرایط خاص و همچنین نرخ خوردگی موضعی می‌باشد. یکی از فواید مهم این روش امکان استفاده از سیگنال‌های با دامنه کم می‌باشد. این روش به‌طور موفقیت‌آمیزی در مطالعه خوردگی فولاد کربنی در آب خنثی به کار برده شده است. برای بررسی مقاومت محیطی پوشش‌ها از محلول ۳/۵٪ وزنی NaCl استفاده شد. جهت انجام تست‌ها از دستگاه PARSTAT 2273A دانشگاه آزاد نجف‌آباد استفاده گردید.

جدول ۱- نتایج تست چسبندگی پوشش SBR

نوع پوشش	میزان درصد حضور نانو ذرات	استحکام باند پوشش و زمینه بر حسب MPa با نرخ γ m/s
رزین SBR	۰	۳/۹۲
	۲	۴/۱۳
	۴	۷/۳۸
	۶	۶/۴۱

جدول ۲- نتایج تست چسبندگی پوشش اپوکسی

نوع پوشش	میزان درصد حضور نانو ذرات	استحکام باند پوشش و زمینه بر حسب MPa با نرخ γ m/s
رزین اپوکسی	۰	۸/۸۷
	۲	۹/۸۴
	۴	۱۱/۷۲
	۶	۱۱/۱۲

عنصر مس سبب ایجاد مکانیسم‌های خود قفل شوندگی سطوح شده و با افزایش بالای میزان چسبندگی از جدایش پوشش آلی از زیر لایه فلزی جلوگیری به عمل می‌آورد [۱۹]. شکل ۳ و ۴ تصاویر از ناحیه تحت آزمون Pull-Off از سطح نمونه‌ها را نشان می‌دهد.

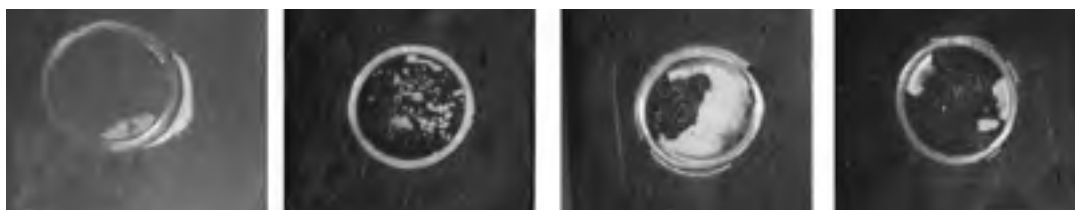
۳-۲ - سختی سنجی سطحی (Wolff-Wilbron)

برای تعیین میزان مقاومت به سایش پوشش‌های پلیمری مورد استفاده با توجه به تحقیقات انجام گرفته بر اساس استاندارد ASTM D3363 از مداد 4B تا 4H استفاده شد که نتایج آن در جدول ۳ و ۴ نشان داده شده است.

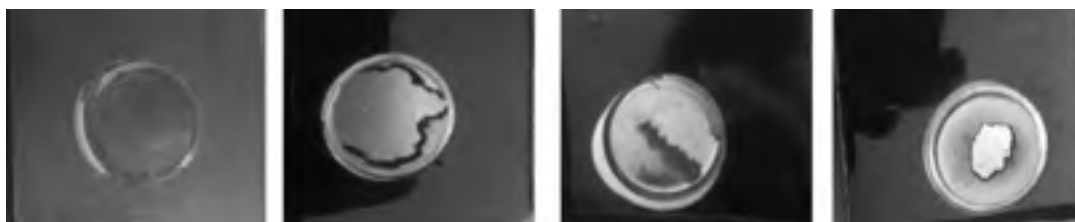
افزودن جزء دوم به زمینه رزین زمانی که اندازه ذرات پرکننده در

متمرکز کننده‌های تنش برای شروع و ترویج شکست بوجود آمده است (شکل ۳ و ۴). عامل مهم دیگر در ترویج شکست حضور تنش در مواد مورد آزمایش است. این تنش‌ها باعث افزایش ترویج یا به تاخیر افتادن ترویج شکست در بعضی از نمونه‌ها شده است.

اما همانطور که نتایج نشان می‌دهد (جدول ۱ و ۲) افزایش ذرات بیش از ۴٪ منجر به کاهش چسبندگی شده است. دلیل این اتفاق نیز می‌تواند مربوط به تجمع ذرات و مشکل عدم پراکندگی در سطح پوشش باشد. عامل دیگری که می‌توان به آن اشاره کرد حضور عنصر مس می‌باشد که احتمالاً در زمان اتصال شیمیایی سبب ایجاد پیوندهای شیمیایی بیشتر و در نهایت چسبندگی بالاتری شده است. در واقع حضور



شکل ۳- تصاویر گرفته شده از ناحیه تحت آزمون pull-off برای نمونه SBR به ترتیب از سمت چپ، عدم حضور نانو ذرات ۴/۲ و ۶/۴٪.



شکل ۴- تصاویر گرفته شده از ناحیه تحت آزمون pull-off برای نمونه اپوکسی به ترتیب از سمت چپ، عدم حضور نانو ذرات ۴/۲ و ۶/۴٪.

جدول ۳- نتایج تست سختی سنجی برای پوشش SBR

نوع پوشش	میزان درصد حضور نانو ذرات اکسید مس در پوشش	سختی 2B تا 6H	معادل سختی به بریتل
رزین SBR	۰	H	۲۲
	۲	3H	۲۹
	۴	5H	۳۳
	۶	2H	۲۶

جدول ۴- نتایج تست سختی سنجی برای پوشش اپوکسی

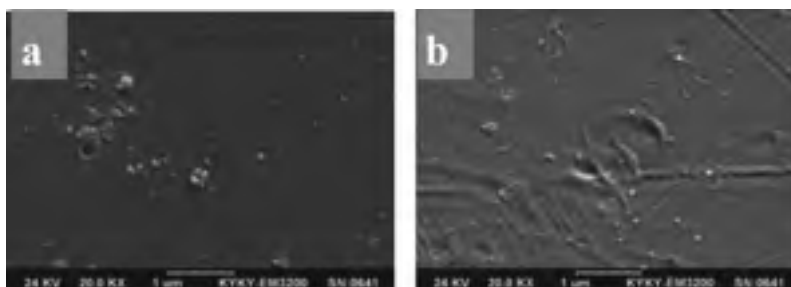
نوع پوشش	میزان درصد حضور نانو ذرات اکسید مس در پوشش	سختی 2B تا 6H	معادل سختی به بریتل
رزین اپوکسی	۰	4H	۳۲
	۲	5H	۳۳
	۴	6H	۳۶
	۶	5H	۳۳

پوششی یکنواخت و عاری از هرگونه میکروترک یا میکروحفرة که باعث کاهش مقاومت به پلاریزاسیون و خوردگی می‌باشد، است. بنابراین جهت مشاهده نتایج موفولوژی از روش SEM استفاده شد. با توجه به تصویر SEM نشان داده شده در شکل ۵ ساختار پوشش‌های ساخته شده با حضور ۲٪ نانو ذرات اکسید مس مشاهده می‌شود. پوشش‌های a و b به دلیل یکنواختی، عدم وجود ترک و چسبندگی بالا به سطح فلزی، می‌توانند حفاظت موثر از سطح در مقابل محیط خورنده ایجاد کنند. این فرض با استفاده از آزمون‌های خوردگی انجام شده بر روی نمونه‌ها اثبات شده است. رزین‌های اپوکسی و SBR به دلیل وجود حلقه‌های آروماتیک در زنجیره پلیمری خود از پیوندهای بسیار قوی برخوردار است. این رزین‌های گرماسخت در اثر اعمال حرارت در آنها پیوندهای عرضی با واکنش‌های شیمیایی ایجاد می‌شود و در نتیجه وزن مولکولی متوسط آنها بالا رفته و به حالت یکپارچه و صلب درمی‌آیند، در این صورت امکان نفوذ هرگونه مواد خارجی از قبیل رطوبت، هوا و گرد و غبار به داخل پوشش را نخواهد داد. بنابراین همانطور که در تصاویر SEM نشان داده شده است یک مورفولوژی یک دست را خواهیم داشت (شکل ۶).

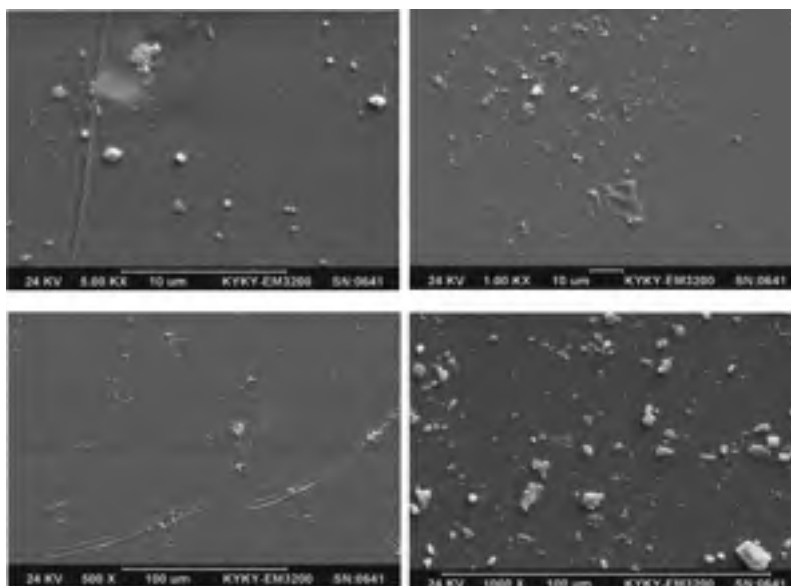
پوشش از اندازه ذرات ساینده بزرگ‌تر باشد، ذرات پرکننده با ایجاد اعوجاج در ساختار پوشش، پایدار باقی می‌ماند و باعث افزایش مقاومت به سایش و بهبود استحکام رزین می‌شود. با کاهش اندازه این ذرات مقاومت سایشی تسلیم شده و کاهش می‌یابد، با کاهش اندازه ذرات در ابعاد نانو و استفاده از آنها در ترکیبات علاوه بر جلوگیری از تمرکز تنش موجب کاهش ضریب اصطکاک و افزایش مقاومت سایشی پوشش می‌گردد. در جدول ۳ و ۴ تاثیر نانو ذرات اکسید مس در پوشش بررسی شد که نتایج مطابق پیش بینی انجام شده حاصل شد. نتایج نشان می‌دهد افزودن نانو ذرات تا میزان ۴٪ باعث افزایش مقاومت به سایش پوشش گردیده است اما درصدهای بیشتر از آن مقاومت به سایش را کاهش داده است. این امر می‌تواند به دلیل تجمع بالای نانو ذرات در پوشش و ایجاد اعوجاج در سطح گردیده که خود عامل کاهش مقاومت به سایش سطح در حال تماس است این مطلب را می‌توان در تصاویر SEM گرفته شده از سطح به وضوح مشاهده نمود.

۳-۳- SEM از مورفولوژی سطح پوشش‌ها

پس از آماده سازی پوشش‌ها و اعمال بر روی سطح زمینه، کنترل مورفولوژی آنها ضروری می‌باشد، چرا که هدف، دستیابی به



شکل ۵- تصاویر SEM با حضور ۲٪ نانوذرات اکسید مس (a) اپوکسی (b) SBR.

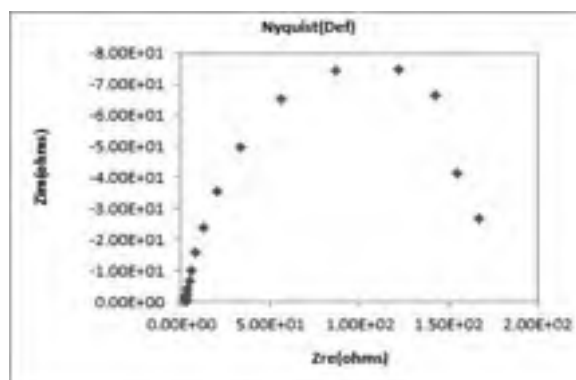


شکل ۶- تصاویر SEM پوشش اپوکسی و SBR با حضور نانوذرات اکسید مس.

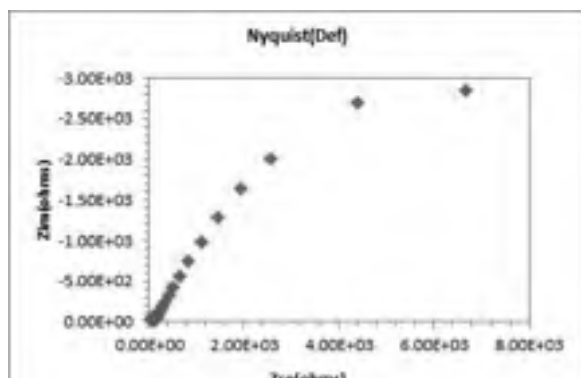
۳-۴- اسپکتروسکوپی میدان‌الکتروشیمیایی (EIS)

محیط انجام شد. منحنی‌های نایکوئیست از نمونه‌های پوشش داده شده به وسیله اپوکسی و SBR در محلول کلرید سدیم ۳/۵٪ به مدت ۳۵ روز، در شکل ۷ تا ۱۵ و نتایج استخراج شده از این منحنی‌ها با استفاده از نرم افزار Zview در جدول ۶ نشان داده شده است.

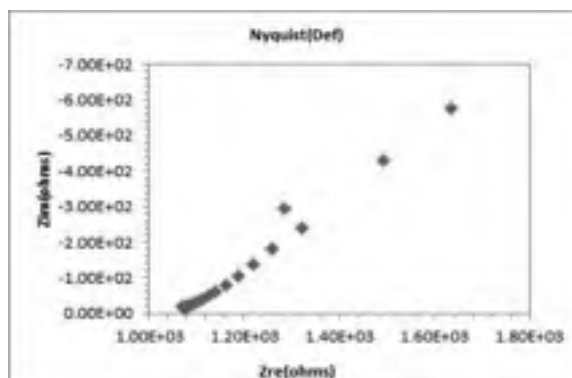
از نمونه‌ها تست‌های EIS گرفته شد. محدوده فرکانس اسکن شده از ۱۰ تا ۱۰۰ kHz و دامنه ولتاژ سینوسی اعمالی به نمونه ۵ mV می‌باشد. لازم به ذکر است که اندازه‌گیری‌ها در پتانسیل مدار باز نمونه‌ها انجام گرفت. تمامی تست‌های مذکور در دمای



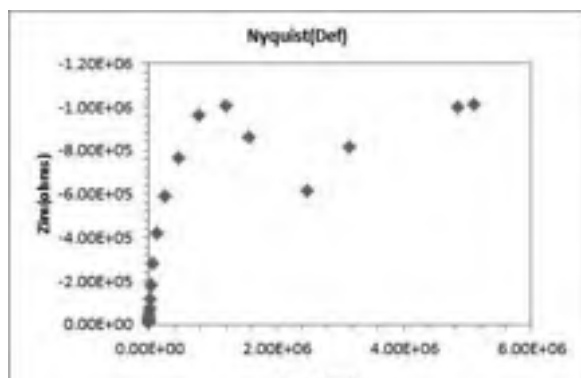
شکل ۷- منحنی نایکوئیست پس از ۳۵ روز قرار گیری نمونه بدون پوشش در معرض محلول ۳/۵٪ کلرید سدیم.



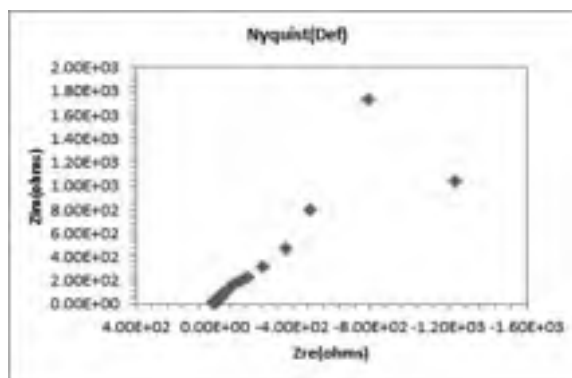
شکل ۹- منحنی نایکوئیست پس از ۳۵ روز قرار گیری نمونه پوشش SBR در حضور ۲٪ نانو ذرات اکسید مس در معرض محلول ۳/۵٪ کلرید سدیم.



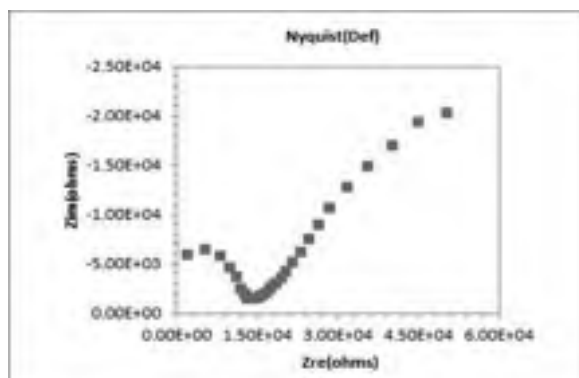
شکل ۸- منحنی نایکوئیست پس از ۳۵ روز قرار گیری نمونه پوشش SBR در عدم حضور نانو ذرات اکسید مس در معرض محلول ۳/۵٪ کلرید سدیم.



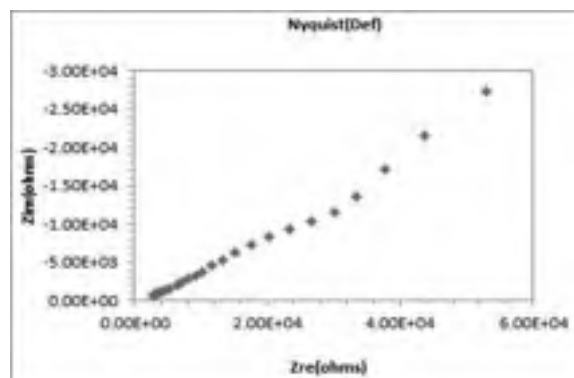
شکل ۱۱- منحنی نایکوئیست پس از ۳۵ روز قرار گیری نمونه پوشش SBR در حضور ۴٪ نانو ذرات اکسید مس در معرض محلول ۳/۵٪ کلرید سدیم.



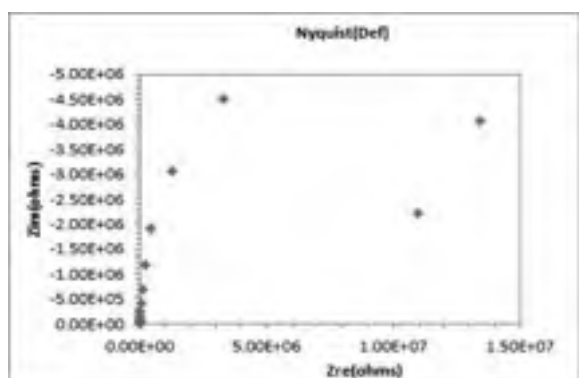
شکل ۱۰- منحنی نایکوئیست پس از ۳۵ روز قرار گیری نمونه پوشش SBR در حضور ۸٪ نانو ذرات اکسید مس در معرض محلول ۳/۵٪ کلرید سدیم.



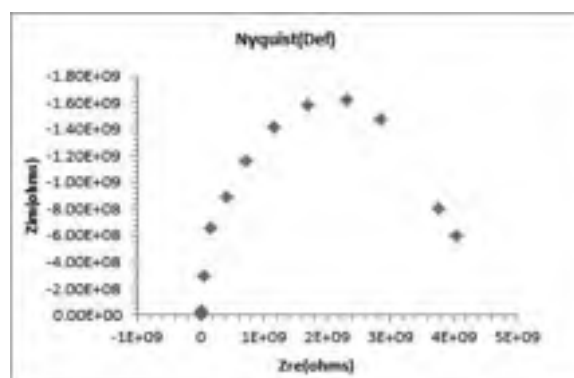
شکل ۱۳- منحنی نایکوئیست پس از ۳۵ روز قرار گیری نمونه اپوکسی با حضور ۲٪ نانوذرات در معرض محلول ۳/۵٪ کلرید سدیم.



شکل ۱۴- منحنی نایکوئیست پس از ۳۵ روز قرار گیری نمونه اپوکسی در عدم حضور نانوذرات در معرض محلول ۳/۵٪ کلرید سدیم.



شکل ۱۵- منحنی نایکوئیست پس از ۳۵ روز قرار گیری نمونه اپوکسی با حضور ۴٪ نانوذرات در معرض محلول ۳/۵٪ کلرید سدیم.



شکل ۱۶- منحنی نایکوئیست پس از ۳۵ روز قرار گیری نمونه اپوکسی در حضور ۴٪ نانوذرات در معرض محلول ۳/۵٪ کلرید سدیم.

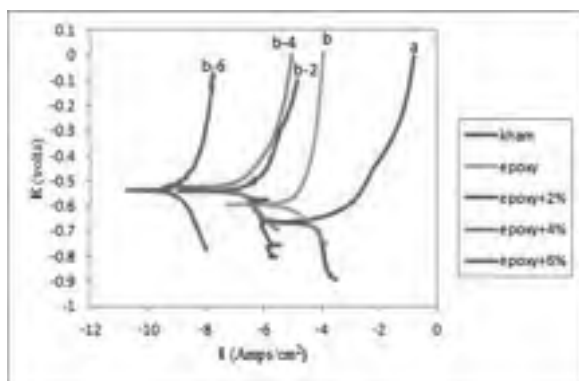
جدول ۶- نتایج حاصل شده از نمودارهای نایکوئیست شکل های ۷ تا ۱۵

Sample (بعد از ۳۵ روز قرار گیری در محلول 3.5% NaCl)	Electrochemical parameters	
	Rp کمان اول	Z'
نمونه	۱۲۲۹	۱۰۷۴/۵
اپوکسی	۱/۰۵۲ ^۸	۳/۶۳ ^۹
اپوکسی با ۲٪ نانوذره	۱۱۴۳۹۰	۹/۱۳ ^{۱۰}
اپوکسی با ۴٪ نانوذره	۲/۵۷ ^{۱۱}	۲/۷۳ ^{۱۲}
اپوکسی با ۶٪ نانوذره	۱/۰۳ ^{۱۳}	۲/۸۱ ^{۱۴}
SBR	۷۹۶۴	۷/۲۳ ^{۱۵}
SBR با ۲٪ نانوذره	۱/۱۴ ^{۱۶}	۲/۱۸ ^{۱۷}
SBR با ۴٪ نانوذره	۲/۰۷ ^{۱۸}	۶/۲۵ ^{۱۹}
SBR با ۶٪ نانوذره	۱/۷۰ ^{۲۰}	۵/۶۴ ^{۲۱}

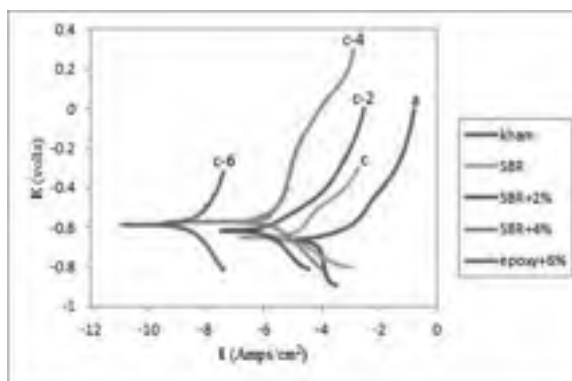
و SBR هیچ تاوولی مشاهده نشده که دلالت بر مقاومت خوب نسبت به تاوول این نمونه‌ها و حفاظت سدکنندگی بهتر این پوشش‌ها را دارد.

۳-۵- پلایزاسیون تافلی

پس از انجام تست EIS همان نمونه‌ها تحت آزمون پلایزاسیون تافلی قرار داده شد. منحنی‌های قطبش پتانسیودینامیک از نمونه‌های پوشش داده شده در محلول کلرید سدیم ۳/۵٪ بدست آمده، که در شکل ۱۶ و ۱۷ نمودار تافل نمونه‌ها نشان داده شده است. این داده‌ها پس از انجام تست بر روی نمونه‌ها در پتانسیل مدار باز در بازه‌ی ۲۵۰- تا ۱۰۰۰ Volts و به مدت ۲۰ دقیقه به دست آمده است. نتایج استخراج شده توسط نرم افزار CorrView از این منحنی‌ها در جدول ۷ آورده شده است.



شکل ۱۷- نمودار پلایزاسیون تافلی مربوط به نمونه‌های اپوکسی بعد از ۳۵ روز غوطه‌وری در محلول کلرید سدیم ۳/۵٪.



شکل ۱۶- نمودار پلایزاسیون تافلی مربوط به نمونه‌های SBR بعد از ۳۵ روز غوطه‌وری در محلول کلرید سدیم ۳/۵٪.

جدول ۷- نتایج حاصل شده از نمودارهای پلایزاسیون تافلی شکل ۱۶ و ۱۷

Sample (بعد از ۳۵ روز قرار گیری در محلول ۳.۵% NaCl)	Electrochemical parameters			
	I_{corr} (A/cm ²)	$-E_{corr}$ (V/Calomel)	β_a (mV/dec)	$-\beta_c$ (mV/dec)
نمونه	$1/55^{-9}$	۰/۶۸۳	۱۵۵	۶۷۲
اپوکسی	$1/95^{-9}$	۰/۵۹۳	۱۸۱	۳۲۷
اپوکسی با ۲٪ نانوذره	$2/66^{-8}$	۰/۵۶۹	۲۴۹	۱۲۸
اپوکسی با ۴٪ نانوذره	$2/12^{-8}$	۰/۵۵۲	۱۵۵	۱۳۷
اپوکسی با ۶٪ نانوذره	$2/37^{-7}$	۰/۵۷۶	۲۹۲	۲۵۶
SBR	$2/44^{-9}$	۰/۶۳۸	۴۸۱	۱۴۰
SBR با ۲٪ نانوذره	$2/۰۰^{-7}$	۰/۶۱۲	۹۱	۱۶۵
SBR با ۴٪ نانوذره	$1/68^{-9}$	۰/۵۷۶	۲۸۴	۱۴۰
SBR با ۶٪ نانوذره	$2/73^{-9}$	۰/۵۸۶	۲۱۷	۱۷۸

۲- نتایج حاصل از آزمون سختی سنجی سطح ثابت می‌کند، استفاده از رزین‌هایی با ساختار حلقه‌های آروماتیک بیشتر مانند اپوکسی مقاومت به سایش بیشتری نسبت به رزین‌هایی با ساختار آلیفاتیک - آروماتیک مانند SBR دارد.

۳- نتایج حاصل از آزمون چسبندگی سطح ثابت می‌کند، پیوندهای شیمیایی و فیزیکی تاثیر بسزایی بر چسبندگی پوشش بر روی سطح زیرین دارد. رزین‌های اپوکسی و SBR به دلیل داشتن گروه‌های حلقوی در ساختار خود دارای چسبندگی بیشتر به سطح فلز دارند.

۴- نتایج حاصل از تست‌های الکتروشیمیایی ثابت می‌کند، رزین‌های با ساختار شیمیایی حلقوی (آروماتیک) بیشتر مانند رزین اپوکسی از مقاومت به خوردگی بالاتری نسبت به رزین‌های با ساختار شیمیایی خطی - حلقوی (آلیفاتیک-آروماتیک) مانند SBR برخوردار می‌باشند.

۵- نتایج نشان می‌دهد استفاده از پوشش‌های پلیمری باعث بهبود راندمان خوردگی تا حدود ۳۰٪ می‌شود.

۶- بهترین راندمان استفاده نانو ذرات اکسید مس در داخل پوشش تا ۴٪ بوده که باعث بهبود چسبندگی پوشش به سطح و همچنین افزایش مقاومت به سایش سطح شده است.

۷- استفاده از درصد‌های بالای نانو ذرات درون پوشش به دلیل عدم توزیع مناسب در سطح منجر به تمرکز تنش در پوشش و کاهش مقاومت در برابر پلاریزاسیون شده است.

۸- استفاده از درصد‌های بالاتر نانو ذرات در پوشش باعث عدم توزیع مناسب و تجمع آن‌ها در یک نقطه می‌گردد. این امر با افزایش تنش در یک نقطه همراه بوده و خواص مکانیکی پوشش را کاهش داده است.

با مقایسه اطلاعات بدست آمده از جدول ۴ مشاهده می‌گردد که با پوشش‌دهی سطح، دانسیته جریان کاهش یافته و پتانسیل خوردگی به آرامی به سمت مقادیر مثبت میل کرده راندمان پوشاندگی سطح نیز تا حدود ۳۰٪ افزایش یافته است. راندمان پوشاندگی طبق معادله ۱ محاسبه شد.

معادله ۱

$$\text{Protection efficiency (\%)} = \frac{I_{\text{corr}} - I_{\text{corr}}(c)}{I_{\text{corr}}} \times 100$$

I_{corr} : جریان خوردگی بدون پوشش

$I_{\text{corr}}(c)$: جریان خوردگی با پوشش [۲۰].

رزین‌های اپوکسی و SBR با ساختار حلقوی در اثر اعمال حرارت در آن‌ها پیوندهای عرضی با واکنش‌های شیمیایی ایجاد شده و در نتیجه وزن مولکولی آن‌ها بالا رفته و به حالت یکپارچه صلب در آمده است. در نتیجه این ساختار یکپارچه مقاومت بالاتری نسبت به نفوذ الکترولیت به داخل پوشش داشته در نتیجه مقاومت به پلاریزاسیون پوشش نیز افزایش یافته است. رزین اپوکسی به دلیل داشتن گروه‌های حلقوی بیشتر در ساختار شیمیایی خود و تشکیل پیوندهای عرضی قوی‌تر نسبت به رزین SBR، مقاومت بیشتری نسبت به نفوذ محلول الکترولیت نشان داده است.

نتیجه گیری

۱- نتایج تست‌های الکتروشیمیایی، آزمون سختی سنجی و خراش ثابت می‌کنند، استفاده از رزین‌هایی با ساختار شیمیایی و چگالی پیوندهای عرضی یکسان نیز دارای خواص نهایی متفاوت بوده و در مقابل محیط‌های خورنده مقاومت متفاوتی از خود نشان می‌دهند.

مراجع

- [1] F. L. LaQue, "Marine corrosion: causes and prevention," 1975.
- [2] M. Schumacher, "Seawater corrosion handbook," 1979.
- [3] P. A. Schweitzer, Corrosion Engineering Handbook, -3 Volume Set: CRC Press, 1996.
- [4] S. K. Ghosh, Self-healing materials: fundamentals, design strategies, and applications: John Wiley & Sons, 2009.
- [5] E. Escalante, W. Iverson, W. Gerhold, B. Sanderson, and R. Alumbaugh, "Corrosion and protection of steel piles in a natural seawater environment," National Bureau of Standards, Washington, DC (USA). Inst. for Materials Research 1977.
- [6] W. J. Graff, Introduction to offshore structures: design, fabrication, installation: Gulf Pub Co, 1981.
- [7] K. A. Chandler, Marine and Offshore Corrosion: Marine Engineering Series: Elsevier, 2014.
- [8] C. G. Munger and L. D. Vincent, "Corrosion prevention by protective coatings," 1999.

- [9] J. G. Tsavalas, J. W. Gooch, and F. J. Schork, "Water-based crosslinkable coatings via miniemulsion polymerization of acrylic monomers in the presence of unsaturated polyester resin," *Journal of applied polymer science*, Vol. 75, 2000, Pp. 916-927.
- [10] P. A. Schweitzer, *Corrosion of polymers and elastomers*: CRC Press, 2006.
- [11] R. Wang, R. Lackner, and P. M. Wang, "Effect of styrene-butadiene rubber latex on mechanical properties of cementitious materials highlighted by means of nanoindentation," *Strain*, Vol. 47, 2011, Pp. 117-126.
- [12] S. C. George, K. Ninan, G. Groeninckx, and S. Thomas, "Styrene-butadiene rubber/natural rubber blends: morphology, transport behavior, and dynamic mechanical and mechanical properties," *Journal of applied polymer science*, Vol. 78, 2000, Pp. 1280-1303.
- [13] A. Mirmohseni and S. Zavareh, "Preparation and characterization of an epoxy nanocomposite toughened by a combination of thermoplastic, layered and particulate nano-fillers," *Materials & Design*, Vol. 31, 2010, Pp. 2699-2706.
- [14] X. Shi, T. A. Nguyen, Z. Suo, Y. Liu, and R. Avci, "Effect of nanoparticles on the anticorrosion and mechanical properties of epoxy coating," *Surface and Coatings Technology*, Vol. 204, 2009, Pp. 237-245.
- [15] Y. Wang, S. Lim, J. Luo, and Z. Xu, "Tribological and corrosion behaviors of Al₂O₃/polymer nanocomposite coatings," *Wear*, Vol. 260, 2006, Pp. 976-983.
- [16] A. Baczoni and F. Molnár, "Advanced Examination of Zinc Rich Primers with Thermodielectric Spectroscopy," *Acta Polytechnica Hungarica*, Vol. 8, 2011.
- [17] A. D, "Standard Test Methods for Measuring Adhesion by Tape Test," 2005.
- [18] H. Kuhn and D. Medlin, *ASM Handbook, Volume 08-Mechanical Testing and Evaluation*: ASM international Materials Park, OH, 2000.
- [19] J. Yuan, S. Zhou, G. Gu, and L. Wu, "Effect of the particle size of nanosilica on the performance of epoxy/silica composite coatings," *Journal of materials science*, Vol. 40, 2005, Pp. 3927-3932.
- [20] A. M. Mathew and P. Predeep, "Styrene butadiene co-polymer based conducting polymer composite as an effective corrosion protective coating," *Progress in Organic Coatings*, Vol. 74, 2012, Pp. 14-18.

رابطه ساختار و رفتار خوردگی پوشش آمورف/ نانوکریستالی Fe-Ni-Cr، قبل و بعد از عملیات حرارتی

محسن نوری^{۱*}، امیر براهیمی^۲، احسان کریمی^۳، مجید کریمیان^۴، مجید طاووسی^۵

^۱ دانشجوی کارشناسی ارشد، گروه سرامیک، بخش مهندسی مواد، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه تربیت مدرس

^۲ دانشجوی کارشناسی ارشد، دانشکده مکانیک، دانشگاه آزاد اسلامی واحد خمینی شهر

^۳ دانشجوی کارشناسی، دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی مالک اشتر

^۴ استادیار مهندسی مکانیک، دانشکده مکانیک، دانشگاه آزاد اسلامی واحد خمینی شهر

^۵ استادیار شناسایی و انتخاب مواد مهندسی، دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی مالک اشتر

* نویسنده مسئول: mohsen.nouri@modares.ac.ir

تاریخ دریافت: ۱۳۹۴/۶/۲۸ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۴/۱۰/۲۸

چکیده

هدف از این پژوهش بررسی رفتار خوردگی پوشش آمورف/نانوکریستالی Fe-Ni-Cr می‌باشد. در همین راستا فرایند رسوب نشانی الکتریکی در چگالی جریان‌های مختلف و همچنین فرایند عملیات حرارتی در دمای 250°C در مدت زمان‌های مختلف انجام شد. نمونه‌های تولیدی به وسیله روش پراش پرتو ایکس و میکروسکوپ الکترونی گسیل میدان مشخصه‌یابی شدند. رفتار خوردگی پوشش‌ها به روش آنالیز پتانسیو استات در الکترولیت ۳٪ NaCl مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که پوشش کاملاً آمورف Fe-Ni-Cr را می‌توان از حمام کلرایدی آن در چگالی جریان‌های بالاتر از 30 A/dm^2 ایجاد نمود. پوشش‌های تولیدی آمورف رفتار خوردگی خوبی با پتانسیل خوردگی و چگالی جریان به ترتیب در بازه $350-400\text{ mV}$ و $0.2-0.5\text{ }\mu\text{A/cm}^2$ به ترتیب از خود نشان می‌دهند. حین عملیات حرارتی فاز آمورف به صورت نانو بلورهای Fe و Fe-Ni متبلور می‌شود. مقاومت پوشش‌ها با بلوری کردن فاز آمورف کاهش می‌یابد.

کلمات کلیدی: خوردگی، پوشش، رسوب‌دهی الکتریکی، آمورف/نانوکریستال، خوردگی؛

The Corrosion Behavior of Amorphous-Nanocrystalline Fe-Cr-Ni Coatings during Electrodeposition and Subsequent Annealing

M. Nouri ^{1*}, A. Barahimi ², M. Karimian ³, Eh. Karimi ⁴, M. Tavoosi ⁵

¹ graduate student, Department of Ceramics , Materials Engineering Department , Faculty of Engineering , Tarbiat Modarres University

² Graduate Student , School of Mechanical Engineering , Islamic Azad University of Khomeini Shahr

³ Student , Faculty of Materials Engineering, University of Malek Ashtar

⁴ Assistant Professor of Mechanical Engineering, Faculty of Mechanical Engineering , Islamic Azad University of Khomeini Shahr

⁵ Identification and selection of materials engineering professor , School of Materials Engineering, University of Malek Ashtar

* Corresponding Author: mohsen.nouri@modares.ac.ir

Submission: 2015, 09, 19 Acceptance: 2016, 01, 18

Abstract

The corrosion behaviors of electrodeposited Fe-Ni-Cr amorphous- nanocrystalline coatings were the aim of this study. For this regards, the electrodeposition process was done at different current density and the annealing process was also done at 250°C for different periods of time. The produced samples were characterized using X-ray diffraction (XRD) and field emission scanning electron microscopy (FE-SEM). The corrosion behaviors of coatings were also examined in NaCl 3.5% electrolyte by potansiostate analysis. The results showed that, the full amorphous Fe-Ni-Cr coating can successfully produced by electrodeposition processing from chloride bath at current density higher than 30 A/dm². The produced as-deposited amorphous coatings exhibit good corrosion resistance with the corrosion potential and current density in the range of 350-400 mV and 0.2-0.5μA/cm², respectively. By annealing the produced coating, the amorphous phase crystallized to nanocrystalline Fe and FeNi phases. The corrosion resistance of coatings decreases by crystallization of amorphous phase.

Keywords: Coating; Electrodeposition; Amorphous/Nanocrystalline; Corrosion;

۱- مقدمه

مواد آمورف/نانو کریستال به روش‌های مختلفی مانند تغییر شکل پلاستیک شدید، آسیا کاری مکانیکی، چگالش گاز خنثی و رسوب نشانی الکتریکی، سنتز می‌شوند. توجه ویژه به این مواد به دلیل سختی، چکش خواری، مقاومت به سایش و استحکام خستگی بالای آن‌ها می‌باشد [۱-۴]. از آنجایی که این مواد در ساختار خود فاقد نظم بلند دامنه بوده، بنابراین رفتار خوردگی آن‌ها با رفتار خوردگی مواد بلورین متفاوت خواهد بود. بنابراین، درک ارتباط بین ریزساختار و خواص خوردگی این مواد از هر دو نظر مهندسی و الکتروشیمیایی حائز اهمیت است.

گزارش‌های بسیاری مبنی بر تولید و مشخصه یابی آلیاژهای آمورف/نانوکریستال که به روش ذوب ریسی و آلیاژ سازی مکانیکی موجود است. اما این روش‌ها محصولاتی به شکل نوار یا پودر تولید می‌کنند که کاربرد آن‌ها را محدود می‌کند. روش دیگری که به صورت مرسوم برای تولید این آلیاژها استفاده می‌شود، رسوب نشانی الکتریکی می‌باشد. این روش قابلیت رقابت با دو روش دیگر را داراست.

دو مزیت عمده آن تهیه آسان نمونه‌ها در اشکال و هندسه مختلف و همچنین تغییر ترکیب در دامنه‌ای وسیع، با تغییر ترکیب در دامنه‌ای وسیع، با تغییر پارامترهای رسوب دهی می‌باشد. علاوه بر این رسوب دهی یک روش ارزان برای تولید قطعات می‌باشد [۷، ۸].

مشاهده شده که آلیاژهای آمورف رسوب نشانی شده که حاوی عناصر پسو کننده مانند کروم هستند رفتار خوردگی بهتری از خود نسبت به مشابه بلوری شان نشان می‌دهند [۷]. آلیاژهای آهن- نیکل- کروم (Fe-Ni-Cr) مشهورترین پوشش‌های پایه آهن بوده و به دلیل خواص خوردگی، مکانیکی و فیزیکی ویژه‌ای که دارند بصورت گسترده‌ای در صنایع هوافضا، دفاعی و نفت و گاز مورد استفاده قرار می‌گیرند [۹-۱۲].

با وجود مطالعاتی درباره رسوب دهی الکتریکی و خواص فیزیکی آلیاژهای Fe-Ni-Cr، ارتباط بین ریزساختار و خواص خوردگی این آلیاژها تا کنون به خوبی مطالعه نشده است. علاوه بر این درک تأثیر عملیات حرارتی بر ساختار و خواص خوردگی و ساختار هنوز یک چالش بزرگ محسوب می‌شود. بنابراین، این مطالعه بر مشخصه‌یابی ساختاری و خوردگی پوشش آمورف/نانو کریستال Fe-Ni-Cr قبل و بعد از عملیات حرارتی متمرکز خواهد شد.

۲- مواد و روش تحقیق

فرایند رسوب دهی در یک حمام کلرایدی که حاوی منابع آهن، نیکل و کروم و افزودنی‌ها بود صورت گرفت. ترکیب حمام در جدول ۱ آمده است. این حمام قبلاً برای رسوب نشانی الکتریکی این آلیاژ آزموده شده بود [۱۱-۱۴]. تمامی آزمایش‌ها در 30°C و $\text{pH}=1$ و ضخامت ثابت $5\mu\text{m}$ انجام شد. آلیاژها بر روی زیر لایه مسی نشاند و از گرافیت فشرده به عنوان آند استفاده شد. عملیات حرارتی نیز در بازه $250-350^{\circ}\text{C}$ در زمدت زمان‌های مختلف انجام شد. قبل از عملیات حرارتی نمونه در یک لوله کوارتزی آب بندی شده و به خلأ $3-10\text{ Pa}$ رسانده شدند.

از یک دستگاه پراش پرتو ایکس (Cu K α radiation ($\lambda=0.15406\text{ nm}$; 40 kV; Philips PW3710)) برای بررسی ریزساختار استفاده شد. همچنین برای تخمین اندازه کریستالیت ها روش شرر مورد استفاده قرار گرفت [۱۵]. ساختار و مورفولوژی نمونه‌ها با میکروسکوپ الکترونی گسیل میدان (VEGA-TESCAN-XMU) بررسی و آنالیز شیمیایی به وسیله روش EDS تهیه شد. برای اندازه گیری مقاومت به خوردگی پوشش‌های مختلف، آزمایش خوردگی الکتروشیمیایی به وسیله دستگاه پتانسیو استات (EG&G Model 273A) با نرخ روبش 1 mV/s ، پتانسیل اولیه -250 و پتانسیل نهایی 250 مورد استفاده قرار گرفت. محلول و الکترود مرجع به ترتیب $3/5\% \text{ NaCl}$ و Ag/AgCl انتخاب شد [۱۶].

جدول ۱- ترکیب حمام رسوب نشانی الکتریکی پوشش Fe-Ni-Cr

ماده	غلظت (mol/l)
$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0.04-0.16
$\text{CrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0.37-0.5
$\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	0.025-0.05
NH_4Cl	0.90
H_3BO_3	0.48
KBr	0.14
$\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0.25
HCOOH	0.75
$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_3$	0.65

۳- نتایج و بحث

۳-۱- فرایند پوشش دهی

عوامل گوناگونی مانند چگالی جریان، اختلاف پتانسیل، دما، ترکیب حمام، گردش محلول، فاصله بین آند و کاتد روی ساختار و مورفولوژی ساختار حاصله موثرند [۸]. تغییر اندکی در یکی از پارامترهای مذکور موجب تغییر ریز ساختار پوشش خواهد شد. در این تحقیق تمامی عوامل به استثناء چگالی جریان ثابت نگاه داشته شد و تأثیر آن بر روی ریز ساختار و خواص خوردگی مورد بررسی قرار گرفت.

۳-۱-۱- مشخصه یابی ساختاری

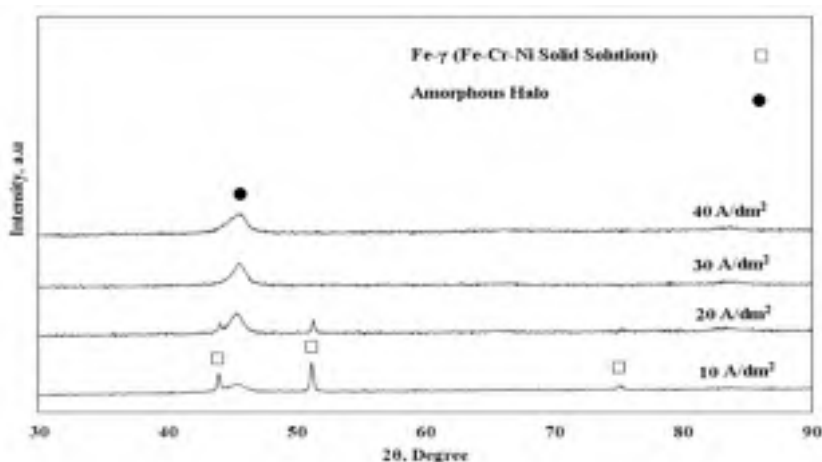
به منظور درک تأثیر سرعت رسوب نشانی بر ریزساختار و ترکیب پوشش های Fe-Ni-Cr، رسوب نشانی الکتریکی در چگالی جریان های مختلف در بازه $10-40 \text{ A/dm}^2$ انجام شد و پوشش های حاصل بوسیله XRD و EDS مورد بررسی قرار گرفت. الگوهای پراش پرتو ایکس پوشش های Fe-Ni-Cr در شکل ۱ نشان داده شده اند. همانگونه که مشاهده می شود ساختار در چگالی جریان های کم شامل نانوبلورهای Fe- γ و ساختار آمورف می باشد. با افزایش چگالی جریان، شدت پیک Fe- γ کاهش یافته و بر پهنای آن افزوده می شود که حاکی از کاهش اندازه بلورها

می باشد (جدول ۲).

با توجه به شکل ۱، با افزایش چگالی جریان پیک Fe- γ کاملاً ناپدید شده و تنها هاله آمورف (در 2θ بین $40-50^\circ$ باقی می ماند). با توجه به این نکات با افزایش چگالی جریان ساختار از حالت کریستالی به حالت آمورف تبدیل می شود.

در واقع دو دلیل عمده برای تشکیل فاز آمورف در چگالی جریان بالا وجود دارد:

۱- افزایش سرعت رسوب گذاری با افزایش چگالی جریان: در طول رسوب گذاری الکتریکی کاتیون ها در فصل مشترک محلول- کاتد به اتم های فلزی احیاء می شوند. سپس، تعدادی اتم در سطح زیر لایه با مکانیزم نفوذ، مهاجرت کرده و تشکیل فیلم جامد را می دهند. اگر سرعت رسوب نشانی کم باشد (در چگالی جریان های پایین) اتم آزادانه در سطح زیر لایه مهاجرت نموده و جایگاهی را با کمترین انرژی آزاد برای خود خواهد یافت. در این شرایط فیلمی بلورین (فاز پایدار)، تشکیل می شود. با افزایش نرخ رسوب گذاری (افزایش چگالی جریان) تعداد کاتیون های احیاء شده به صورت تصاعدی افزایش می یابد. در این شرایط حرکت اتمی کاهش یافته و تشکیل ساختارهای غیر تعادلی محتمل خواهد شد [۱۰-۱۲].



شکل ۱- الگوهای پراش پرتو ایکس پوشش های Fe-Ni-Cr

جدول ۲- مشخصه یابی ساختاری پوشش های Fe-Ni-Cr در چگالی جریان های مختلف

چگالی جریان (A/dm^2)	فاز	اندازه کریستالیت (nm)
۱۰	آمورف + نانوکریستال	۵۰+۵
۲۰	آمورف + نانوکریستال	۱۵+۵
۳۰	آمورف	-
۴۰	آمورف	-

Fe-Ni به دلیل نزدیک بودن پتانسیل احیاء این دو عنصر مسطح و نرم خواهد بود. با افزایش چگالی جریان واحیاء بیشتر Cr، مورفولوژی پوشش تحت تأثیر قرار می گیرد. زیرا که پتانسیل احیاء Cr بسیار متفاوت از Fe و Ni است. در این شرایط محلول جامد Fe-Ni باعث می شود چگالی جریان به صورت غیر متقارن در سطح توزیع و موجب پدیده پلاریزاسیون شود. بنابراین چگالی جریان در نقاط مختلف کاتد، متفاوت خواهد بود. احیاء کروم روی نقاط Fe-Ni انجام می شود. به این مفهوم که واکنش الکتروشیمیایی در گوشه های تیزتر بیشتر اتفاق می افتد و منتهی به ساختار گل کلمی می شود [۱۸].

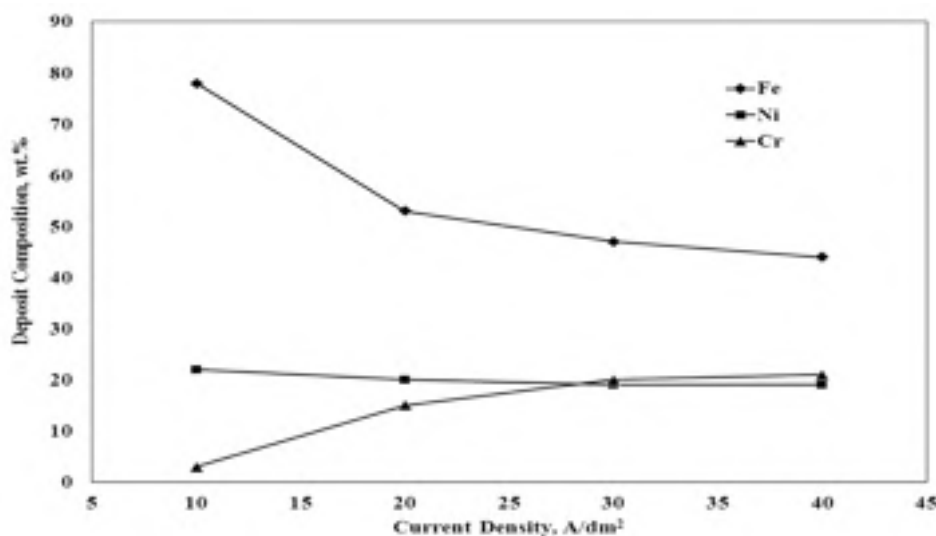
منحنی های پلاریزاسیون Fe-Ni-Cr آمورف/نانوکریستال رسوب نشانی شده در چگالی جریان های مختلف در شکل ۴ نشان داده شده اند. تغییرات پتانسیل خوردگی و چگالی جریان خوردگی می شود. پتانسیل خوردگی و چگالی جریان نیز در شکل ۵ نشان داده شده اند. بر اساس این نمودار افزایش چگالی جریان منجر به تغییر در رفتار خوردگی می شود. پتانسیل و چگالی جریان خوردگی پوشش های ایجاد شده در چگالی جریان 10 A/dm^2 ، به ترتیب -635 mV و $5/2 \mu\text{A/cm}^2$ می باشد. می توان مشاهده کرد که با افزایش چگالی جریان (افزایش درصد کروم و تشکیل فاز آمورف) پتانسیل خوردگی از -635 mV به حدود -375 mV انتقال می یابد. در این شرایط، چگالی جریان خوردگی به وضوح از $5/2 \mu\text{A/cm}^2$ به $0/15 \mu\text{A/cm}^2$ کاهش می یابد. با توجه به مطالب بالا، پوشش های تولید شده در چگالی جریان های بالاتر مقاومت به خوردگی بهتری در محلول $3/5\% \text{ NaCl}$ از خود نشان می دهند.

۲- افزایش درصد Cr با افزایش چگالی جریان: درصد عناصر آهن، نیکل و کروم به صورت تابعی از چگالی جریان در شکل ۲ آمده است. همانطور که مشاهده می شود، با افزایش چگالی جریان درصد Cr در پوشش افزایش می یابد. چرا که کروم در پتانسیل منفی تری نسبت به آهن و نیکل احیاء می شود. در واقع افزایش درصد کروم دلیل اصلی تشکیل فاز آمورف در چگالی جریان های بالا است. در همین زمینه مک بی و همکارانش گزارش نموده اند که ساختار پوشش Fe-Ni-Cr هنگامی که مقدار کروم بیش از $12/5\%$ است، از حالت کریستالی به حالت آمورف در می آید [۱۷].

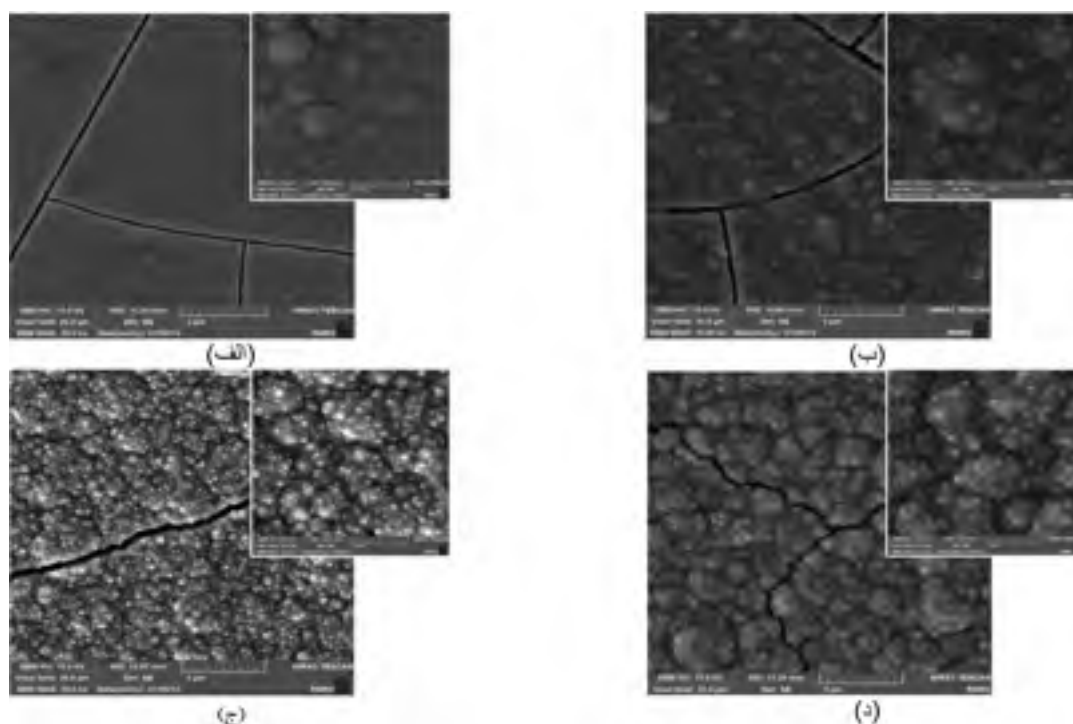
تصاویر SEM پوشش های رسوب نشانی شده در چگالی جریان های مختلف در شکل ۳ نشان داده شده اند. همان گونه که ماهده می شود، بدون توجه به پارامترهای آبرکاری در تمامی پوشش ها تعدادی میکروتترک شبیه به میکروتترک های که در پوشش کروم سخت وجود دارد، دیده می شود [۱۸]. وجود میکروتترک ها این احتمال را به وجود می آورد که پوشش ها خواص مکانیکی و خوردگی خوبی نداشته باشند.

با توجه به تصاویر SEM در بزرگنمایی های بالاتر، پوشش هایی که در چگالی جریان بالاتری ایجاد شده اند، ساختار گل کلمی از خود نشان می دهند. در مقابل پوشش های تهیه شده در چگالی جریان های پایین تر دارای ساختار خاصی نیستند. به وضوح مشاهده می شود که سطح گل کلمی متشکل از مرتبه های مختلف میکرو/نانوساختارهاست که خود شبیه ساختار گل کلمی اند.

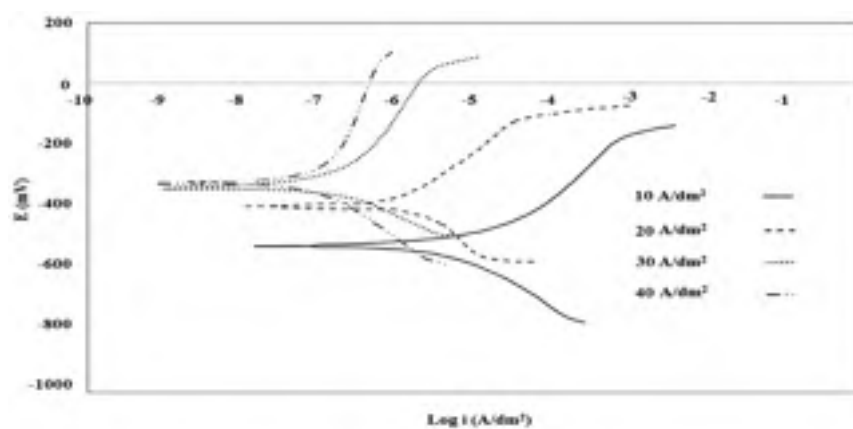
در واقع افزایش درصد Cr دلیل اصلی تشکیل مورفولوژی گل کلمی است. درصد Cr در پوشش های تولیدی در چگالی جریان های پایین تر کم بوده و احیاء این عنصر فرایند احیاء Fe-Ni را تحت تأثیر قرار خواهد داد [۱۶]. در این شرایط مورفولوژی سطح پوشش



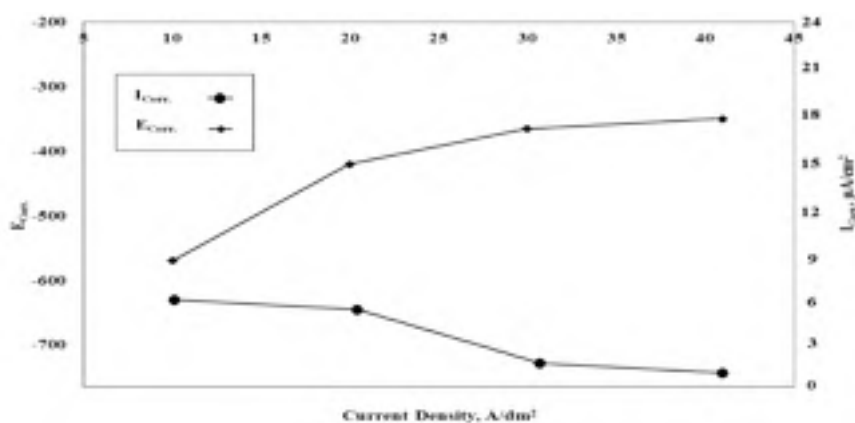
شکل ۲- درصد Fe, Ni و Cr بر حسب چگالی جریان در پوشش های رسوب نشانی شده.



شکل ۳- تصاویر SEM پوشش‌های رسوب نشانی شده در چگالی جریان‌های مختلف الف) ۱۰، ب) ۲۰، ج) ۳۰ و د) ۴۰ A/dm².



شکل ۴- منحنی‌های پلاریزاسون تافل پوشش‌های رسوب نشانی الکتریکی در الف) ۱۰، ب) ۲۰، ج) ۳۰ و د) ۴۰ A/dm².



شکل ۵- پتانسیل خوردگی و چگالی جریان خوردگی بر حسب چگالی جریان پوشش‌دهی.

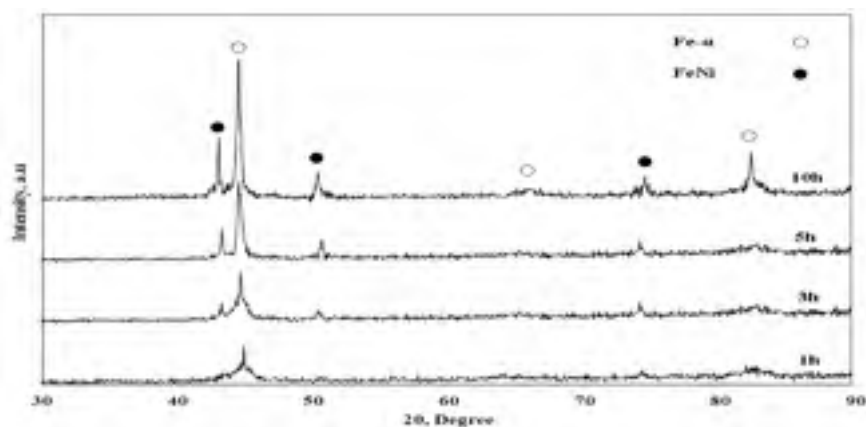
خوردگی پوشش‌های تولیدی، پوشش آمورفی که در 40 A/dm^2 ایجاد شده بود مورد، عملیات حرارتی در مدت زمان‌ها و دماهای مختلف قرار گرفت.

۳-۲-۱- مشخصه یابی ساختاری

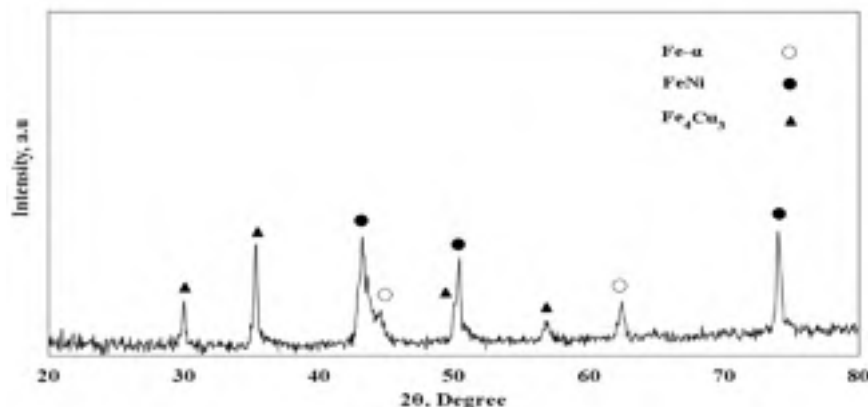
الگوهای پراش پرتو ایکس پوشش‌ها بعد از آنیل در 250°C در مدت زمان‌های متفاوت در شکل ۶ نشان داده شده‌اند. بر اساس الگوهای XRD در مرحله آغازین عملیات حرارتی، تنها پیک $\text{Fe-}\alpha$ در پوشش ظاهر می‌شود. با افزایش زمان عملیات حرارتی در این دما، هاله آمورف ناپدید شده و چندین پیک که مربوط به فاز بین فلزی Fe-Ni ظاهر می‌شوند. بنابراین تغییر فاز پوشش Fe-Ni-Cr را حین عملیات حرارتی را می‌توان به صورت زیر نشان داد:



با افزایش بیشتر زمان آنیل، تنها پیک‌های $\text{Fe-}\alpha$ و FeNi باریک‌تر شده و به شدت آن‌ها افزوده می‌شود که حاکی از بزرگ‌تر شدن اندازه کریستالیت‌ها و کاهش کرنش شبکه می‌باشد. از این رو سائز کریستالیت‌ها Fe-Ni و Fe بعد از آنیل در 250°C به مدت ۱۰h به ترتیب ۷۰ و ۵۵nm می‌رسد.



شکل ۶- الگوهای پراش پرتو ایکس پوشش‌ها بعد از آنیل در 250°C در مدت زمان‌های متفاوت.



شکل ۷- الگوی XRD پوشش آمورف بعد از عملیات حرارتی در 350°C .

به هر حال این اثرات مربوط به عنصر پسیو کننده Cr و نسبت حجمی بالاتر فاز آمورف می‌باشد (شکل ۱ و ۳). در واقع، آلیاژهای آمورف بدون عناصر پسیو کننده، مانند Fe-B و Co-B، مقاومت به خوردگی پایین‌تری نسبت به همتای بلوری خود دارند [۱۱]. این مقاومت به خوردگی بالاتر به خوردگی که در آلیاژ آمورف تحقیق حاضر دیده می‌شود می‌تواند دو دلیل عمده داشته باشد؛ ایجاد غیر یکنواختی شیمیایی در آلیاژهای بلوری که از تشکیل فیلم یکنواخت جلوگیری می‌کند، و انحلال فعال مواد آمورف که تجمع ذرات پسیو را در فصل مشترک آلیاژ-محلول قبل از تشکیل فیلم پسیو تضمین می‌کند که این امر باعث ایجاد سریع فیلم پسیو بسیار محافظ می‌شود [۱۱ و ۱۴].

۳-۲-۲- فرایند آنیل

آلیاژهای آمورف در حالت ناپایداری قرار دارند و هنگامی که تحت فشار یا دما قرار گیرند، متبلور خواهند شد. اگرچه توزیع مناسب فاز بلوری در ماتریس آمورف می‌تواند باعث بهبود خواصی مانند سختی و مقاومت به سایش شود، اما برخی از خواص ذاتی مانند مقاومت به خوردگی ممکن است حین فرایند آنیل از بین بروند [۲]. به منظور بررسی تأثیر فرایند آنیل بر ساختار و رفتار

زمان آنیل (تبلور فاز آمورف به Fe و Fe-Ni)، پتانسیل خوردگی به صورت نامطلوبی از -375mV به -572mV انتقال می یابد. در این شرایط چگالی جریان خوردگی از $0.15\mu\text{A}/\text{cm}^2$ به $4.82\mu\text{A}/\text{cm}^2$ می رسد. با در نظر گرفتن مطالب مذکور، می توان نتیجه گرفت که پوشش آمورف Fe-Ni-Cr در محلول 3.5% NaCl مقاومت به خوردگی بهتری از همتای بلوری خود نشان می دهد و متبلور نمودن آن اثرات مخربی بر رفتار خوردگی پوشش ها دارد. افت مقاومت به خوردگی پوشش های آمورف را بعد از تبلور می تواند به دلیل افزایش کسر حجمی مرز دانه و نقاط برخورد سه تایی (به عنوان مکان های مستعد برای خوردگی) باشد [۲۰-۲۲].

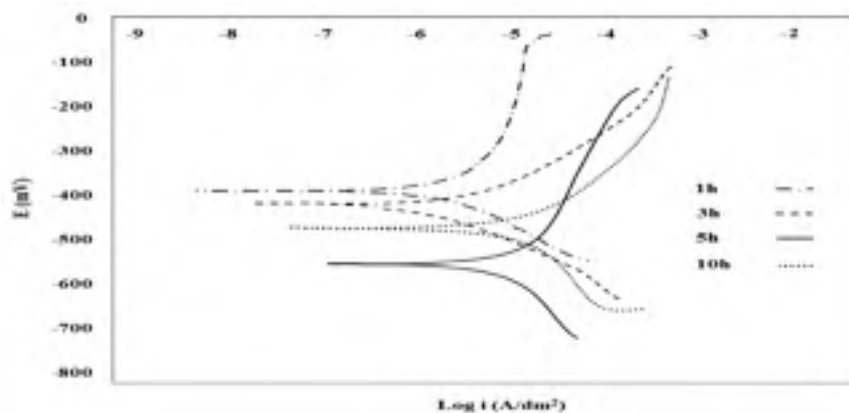
نتیجه گیری

پوشش آمورف/نانوکریستالی Fe-Ni-Cr را می توان به صورت موفقیت آمیزی از حمام کلرایدی رسوب نشانی کرد. پوشش های آمورف سه تایی متراکم و یکنواخت می باشند. ساختار پوشش های رسوب نشانی شده در کمتر از $20\text{A}/\text{dm}^2$ ترکیبی از محلول جامد بین فلزی و فاز آمورف می باشند. پوشش های آمورف ایجاد شده، مقاومت به خوردگی خوبی از خود نشان داده و پتانسیل

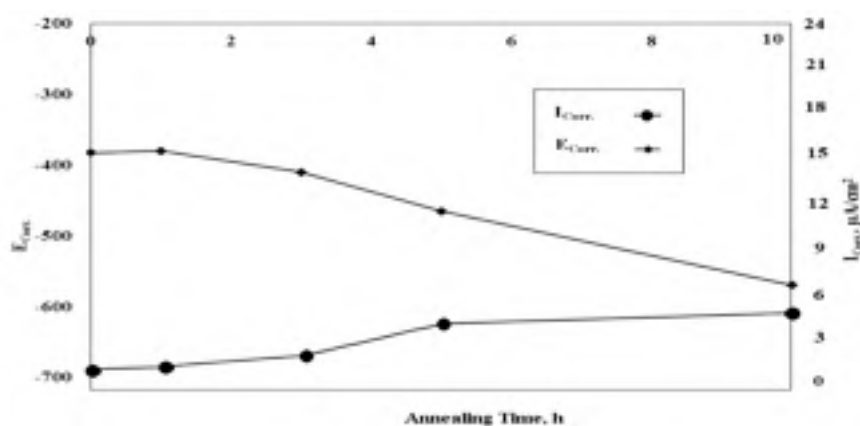
الگوی XRD پوشش آمورف بعد از عملیات حرارتی در 350°C چندین پیک Fe_4Cu_3 به مدت ۱ ساعت در شکل ۷ نشان داده شده است. همانگونه که مشاهده می شود با افزایش دما به 350°C چندین پیک Fe_4Cu_3 هم زمان با پیک های Fe و Fe-Ni ظاهر می شوند. این بدین معنی است که، هنگام آنیل در دمای بالا، اتم های Cu می توانند از زیر لایه به پوشش نفوذ نموده اند. مشخص است که نفوذ اتم های مس به داخل پوشش اثرات مخربی خواهد داشت. با توجه به این نکته بهینه ترین دما برای عملیات حرارتی این پوشش 250°C پیشنهاد می شود.

۳-۲-۲- رفتار خوردگی

منحنی پلاریزاسون پوشش آمورف Fe-Ni-Cr بعد از عملیات حرارتی در 250°C در مدت زمان های مختلف در شکل ۸ نشان داده شده است. همچنین تغییر پتانسیل خوردگی و چگالی جریان خوردگی این نمونه ها بر حسب زمان آنیل در شکل ۹ به نمایش درآمده است. براساس این شکل ها آنیل نمونه های تولیدی منجر به تغییر رفتار خوردگی می شود. همانطور که قبلاً اشاره شد، پتانسیل خوردگی و چگالی جریان پوشش های آمورف رسوب نشانی شده به ترتیب حدود -375mV و $0.15\mu\text{A}/\text{cm}^2$ می باشد. می توان مشاهده کرد با افزایش



شکل ۸- منحنی پلاریزاسون پوشش آمورف Fe-Ni-Cr بعد از عملیات حرارتی در 250°C در مدت زمان های مختلف.



شکل ۹- همچنین تغییر پتانسیل خوردگی و چگالی جریان خوردگی بر حسب زمان آنیل.

حرارتی به دلیل تبلور فاز آمورف و افزایش درصد حجمی مرزخانه‌ها و نقاط سه تایی که مکان‌های مستعد جهت ایجاد خوردگی می‌باشند، مقاومت به خوردگی پوشش کاهش می‌یابد.

خوردگی و چگالی جریان خوردگی به ترتیب $350-400 \text{ mV}$ و $0.2-0.5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ را دارا می‌باشند. با عملیات حرارتی پوشش‌ها، فاز آمورف به نانوکریستال‌های Fe- α (۲۰ نانومتری) و Fe-Ni (۱۵ نانومتری) بین فلزی تبدیل می‌شوند. با افزایش زمان عملیات

مراجع

- [1] S.H. Whang, Nanostructured Metals and Alloys: Processing, Microstructure, Mechanical Properties and Applications, Woodhead Publishing Limited, New York, 2011.
- [2] C. Suryanarayana, A. Inoue, Bulk Metallic Glasses, Taylor and Francis Group, New York, 2011.
- [3] C. Suryanarayana, Mechanical Alloying and Milling, Taylor and Francis Group, New York, 2004.
- [4] C. Suryanarayana, Nonequilibrium Processing of Materials, Pergamon, Oxford, UK, 1999.
- [5] H.S. Kim, M.B. Bush, The effects of grain size and porosity on the elastic modulus of nanocrystalline materials, Nanostructured Materials, Vol. 11, 1999, Pp. 361-367.
- [6] K.D. Ralston, D. Fabijanic, N. Birbilis, Effect of grain size on corrosion of high purity aluminium, Electrochimica Acta, Vol. 56, 2011, Pp. 1729-1736.
- [7] T. Watanabe, Nano plating: Microstructure Control Theory of Plated Film and Data Base of Plated Film Microstructure, Elsevier, Tokyo, 2004.
- [8] L.P. Bicell, B. Bozzini, C. Mele, L.D. Urzo, A Review of Nanostructural Aspects of Metal Electrodeposition, Int. J. Electrochem. Sci., vOL. 3, 2008, Pp. 356-408.
- [9] 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.
- [10] C.A.C. Souza, J.E. May, A.T. Machado, A.L.R. Tachard, E.D. Bidoia, Preparation of Fe-Cr-P-Co amorphous alloys by electrodeposition, Surface and Coatings Technology, Vol. 190, 2005, Pp. 75-82.
- [11] J.C. Kang, S.B. Lalvani, Electrodeposition and characterization of amorphous Fe-Ni-Cr-based alloys, Journal of Applied Electrochemistry, Vol. 25, 1995, Pp. 376-383.
- [12] A.G. Dolati, M. Ghorbani, A. Afshar, The electrodeposition of quaternary Fe-Cr Ni-Mo alloys from the chloride-complexing agents electrolyte, Surface and Coatings Technology, Vol. 166, 2003, Pp. 105-110.
- [13] F. Wang, K. Itoh, T. Watanabe, Relationship between the crystallographic structure of electrodeposited Fe-P alloy film and its thermal equilibrium phase diagram, Materials Transactions, Vol. 44, 2003, Pp. 127-132.
- [14] J.C. Kang, S.B. Lalvani, C.A. Melendres, Electrodeposition and characterization of amorphous Fe-Ni-Cr- based alloys, Applied Electrochemistry, Vol. 6, 1994, Pp. 376-383.
- [15] B.D. Cullity, Elements of X-ray Diffraction, Addison-Wesley Publishing Company, London 1956.
- [16] T. Yanai, K. Shiraishi, Y. Watanabe, M. Nakano, T. Ohgai, K. Suzuki, H. Fukunaga, Electroplated Fe-Ni films prepared from deep eutectic solvents, Magnetism, IEEE Transactions, Vol. 50, 2014, Pp. 1-4.
- [17] C. L. McBee, J. Kruger, Nature of passive films on iron-chromium alloys, Electrochimical Acta, Vol. 17, 1972, Pp. 1337-1341.
- [18] 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.
- [19] Q. Yu, Z. Zeng, W. Zhao, M. Li, X. Wu, Q. Xue, Fabrication of adhesive superhydrophobic Ni-Cu-P alloy coatings with high mechanical strength by one step electrodeposition, Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects Vol. 427, 2013, Pp. 1-6.
- [20] L. Wang, Y. Lin, Z. Zeng, W. Liu, Q. Xue, L. Hu, J. Zhang, Electrochemical Corrosion Behavior of Nanocrystalline Co Coatings Explained by Higher Grain Boundary Density, Electrochimica Acta, Vol. 52, 2007, Pp. 4342-4350.
- [21] A. Vinogradov, T. Mimaki, D.S. Hashimoto, On the corrosion behaviour of ultra-Fine grain copper, Scripta Materialia, Vol. 41, 1999, Pp. 319-326.
- [22] L. Fu, J. Yang, Q. Bi, W. Liu, Electrochemical behavior of nanocrystalline Fe₈₈Si₁₂ Alloy in 3.5 wt% NaCl Solution, Material Science and Applications, Vol 2, 2011, Pp. 435-438.

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 می‌شود. علاقمندان به اشتراک فصلنامه می‌توانند مبلغ ۴۰۰/۰۰۰ ریال را برای اشتراک ۴ شماره (با پست سفارشی) به حساب جام بانک ملت به شماره ۶۶۶۸۸۷۳۴/۵۴ به نام 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 دفتر فصلنامه تکمیل شود.	این قسمت توسط متقاضی 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

- مقاله‌ارسالی 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 نویسندگان 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.
- صدور تاییدیه 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، یک 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 (B Yagut, Bold, 25)، برای عناوین نویسندگان و مشخصات آنها به فارسی از قلم (B Yagut, Bold, 12)، برای چکیده فارسی از قلم (B Zar, Bold, 12)، برای متن مقاله از قلم (B Zar, Regular, 12)، برای تیتراها از قلم (B Zar, Bold, 12)، برای مراجع انگلیسی، چکیده انگلیسی و هر لغت انگلیسی که در متن مقاله ظاهر می‌شود از قلم (Times New Roman, Regular, 10)، برای عنوان انگلیسی از قلم (Times New Roman, Bold, 26) و برای عناوین نویسندگان و مشخصات آنها به انگلیسی از قلم (Times New Roman, Bold, 12) استفاده شده و فاصله متن از لبه صفحه بر روی ۲٫۵ 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. قراردادن 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 ۱۵۰-۲۵۰ 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- فایل های مورد نیاز برای ارسال

الف) فایل Word مقاله بطور کامل و بصورتی که عکس های مقاله دارای وضوح مناسب باشد ب) فایل PDF مقاله بدون نام و مشخصات نویسندگان

۵- ارسال مقالات

- جهت ارسال مقاله به فصلنامه علمی پژوهشی علوم و مهندسی خوردگی باید پس از ورود به حساب خود در سایت انجمن خوردگی، به بخش «مقالات» مراجعه کنید. در صورتی که هنوز در سایت حسابی ندارید می توانید با مراجعه به صفحه ثبت نام و پیروی از دستورالعمل موجود در آن صفحه یک حساب ایجاد کنید.
- برای ارسال مقاله بر روی لینک مقالات کلیک نموده و مقاله جدید خود را طبق فرمت مشخص شده ارسال نمایید.

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



Quarterly Journal of Corrosion Sciences and Engineering

Vol. 5, No. 2 (Serial No. 17), Dec. 2015, 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, Prof.

<i>Titles & Authors</i>	<i>Page</i>
Study the Effect of 1H-Benzotriazole on Corrosion Behavior of Mild Steel and Aluminum 1050 in Artificial Sea Water in Single and Couple Modes <i>K. Sabet Bokati , Ch. Dehghanian</i>	7
Early detection of epoxy coated St-underlying corrosion by fluorescent indicator <i>Sh. Roshan , A. A. Sarabi Daryani , J. Mokhtari</i>	19
Preparation of Al-Mg-Sn-Ga alloy as aluminium batteries anode anode and investigation of corrosion behavior in NaCl solution <i>M. R. Sovizi , M. Afshari , K. Jafarzadeh , J. Neshati</i>	31
Microstructure and corrosion behavior of plasma electrolytic oxidation nanocomposite coatings on Titanium formed in electrolyte containing penicillin <i>H. Sharifi , M. Aliofkhazraei , E. Erfani , A. Sabour Rouhaghdam</i>	45
Corrosion study of self-healing Titana- Benzotriazole nano structured coating applied on the 7075 aluminum alloy by sol-gel method <i>M. kakhodaie , A. Shanaghi , H. Moradi</i>	57
Comparison of corrosion behavior of epoxy and styrene butadiene rubber coatings with the copper oxide nanoparticles in immersed seawater <i>M. Karimi , M. Hejazi , E. Saebnoori</i>	69
The Corrosion Behavior of Amorphous- Nanocrystalline Fe-Cr-Ni Coatings during Electrodeposition and Subsequent Annealing <i>M. Nouri , A. Barahimi , M. Karimian , Eh. Karimi , M. Tavoosi</i>	81



Quarterly Journal of Corrosion Sciences and Engineering

Vol. 5, No. 2 (Serial No. 17), Dec. 2015, 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, Prof.

Editorial Board (In Persian alphabetical order):

Saeed Reza Allahkaram, Prof.,

Faculty of Metallurgy & Materials, University of Tehran

Kourosh Jafarzadeh, PhD.,

Associate Prof, Malek-Ashtar University of Technology

Mir Ghasem Hosseini, Prof.,

Faculty of Chemistry, University of Tabriz

Ebrahim Heshmat Dehkordi, PhD,

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

Taghi Shahrabi Farahani, Prof.,

Faculty of engineering & Technology, Tarbiat Modares University

H. Adolkhani, PhD

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

Mansour Farzam, PhD,

Associate Prof., Petroleum university of Technology

Rouha Kasra Kermanshahi, Prof.,

Faculty of Microbiology, Al-zahra University

Jaber Neshati, PhD,

Associate Prof., Research Institute of Petroleum Industry

Consultants:

**SH. Ahangarani (Ph.D), A. R. Bahrani, (M.Sc) S. M. Kasiriha (M.Sc), M.R. Ghadimi (M.Sc),
M. Peykari (Ph.D), K. Kouzeh Kannani (M.Sc), H. Omidvar (Ph.D), F. Rezaei (Ph.D)**

Graphic & Design: Hojjat Abbasian

Executive Staff: Ehsan Hosseinkhani, Najmeh Sokhanvar, Majid Shah Mirzalou, Najmeh Azimzadeh

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.ica.ir, www.jcse.ica.ir
Email: Corrosionengineering@ica.ir
Price: 50000 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.