

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



سال سوم، شماره ۲، تابستان ۱۳۹۲، شماره پیاپی ۸، ۶۴۱۷-۲۲۵۱:ISSN

این نشریه با مجوز شماره ۹۰/۳/۱۱/۱۰۰۴ مورخ ۱۳۹۰/۰۱/۱۰ از وزارت علوم، تحقیقات و فناوری با درجه علمی - پژوهشی به چاپ رسیده و با گواهینامه شماره ۹۱-۷۹۹- 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 میرقاسم حسینی، استاد دانشکده شیمی دانشگاه تبریز
دکتر ابراهیم حشمت دهکردی، دانشیار پژوهشگاه علوم و فنون هسته ای ایران
دکتر تقی شهرابی فراهانی، استاد دانشکده فنی و مهندسی دانشگاه تربیت مدرس تهران
دکتر منصور فرزام، دانشیار دانشگاه صنعت نفت
دکتر روحا کسرای کرمانشاهی، استاد دانشکده میکروبیولوژی دانشگاه الزهرا(س)
دکتر جابر نشاطی، استادیار پژوهشگاه صنعت نفت

مشاورین (به ترتیب حروف الفبا):

مهندس احمدرضا بحرانی، مهندس جواد خسروی، دکتر هادی عادلخانی، مهندس علی فضلی نژاد،
مهندس محمدرضا قدیمی، مهندس کاظم کوزه کنانی، دکتر ناصر گیوهچی، مهندس داریوش ماسوری،
مهندس محمدرضا نفری

سرپرست اجرایی و ویراستار: عاطفه دانشور

گرافیک و صفحه آراء: حجت عباسیان

همکاران اجرایی:

حبیباله افشاری، احسان حسینخانی، نجمه سخنور، مجید شاه میرزالی، نجمه عظیمزاده، بهاره منصوری

سیاستهای فصلنامه:

فصلنامه علمی - پژوهشی علوم و مهندسی خوردگی همواره از دریافت مقالات اساتید، صاحب نظران و دانشجویان استقبال کرده و به ارتقاء سطح دانش و فناوری مهندسی خوردگی در کشور 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 ماخذ 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.jcse.ica.ir

پست الکترونیک: corrosionengineering@ica.ir

شمارگان: ۵۰۰ نسخه

قیمت: ۵۰/۰۰۰ ریال

مجله علمی- پژوهشی علوم و مهندسی خوردگی



سال سوم، شماره ۲، تابستان ۱۳۹۲، شماره پیاپی ۸، ۶۴۱۷-۲۲۵۱:ISSN

صفحه

عناوین مقاله‌ها و نویسندگان:

- ۷ بررسی تاثیر نوع جریان اعمالی، پارامترهای پالس و افزودن نانو ذرات TiO_2 بر خواص خوردگی پوشش Ni-Fe
رضا مهدی‌زاده، محمد قربانی
- ۱۷ اثر شرایط محیطی بر نفوذ و دوام یون کلر در بتن معمولی و خود متراکم حاوی نانو سیلیس
محمود میری، ساناز چهکندی، علی قدس
- ۲۹ بررسی رفتار الکتروشیمیایی دو فولاد آستنیتی کروم - منگنزدار در محلول اسید سولفوریک ۰/۱ مولار با روش موت - شاتکی و طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی
آرش فتاح‌الحسینی، امیر عابدی، فرنوش شیرسلیمی
- ۳۹ بررسی جذب و تاثیر بازدارندگی تیواوره بر رفتار خوردگی آلیاژ آلومینیم T۶ - ۶۰۶۱ در محیط اسید نیتریک
حسن علی افراسیابی، مریم احتشام‌زاده، سهیل سروشیان
- ۴۹ تاثیر افزودنی منگنز بر خواص ضدخوردگی، مورفولوژیکی و چسبندگی پوشش فسفات‌ه در دمای محیط بر روی زیرآیند فولادی
نقیسه رضائی، محمدرضا محمد زاده عطار، بهرام رمضان‌زاده کراتی
- ۵۹ اثر یون منگنز بر خواص پوشش تبدیلی زیرکونیوم: رفتار مقاومت به خوردگی، ریخت شناسی و ترکیب پوشش
ریحانه محمدحسینی، علی اصغر سرابی، محدثه سرای لو، حسین عیوض محمدلو
- ۷۱ بررسی اثر نانو ذرات آلومینا روی مقاومت به خوردگی پوشش‌های Ni-W، ایجاد شده توسط رسوبدهی الکتروشیمیایی
سعید یاری، چنگیز دهقانیان، نوید حق مرادی، حمیدرضا خاتلرخانی

بررسی تاثیر نوع جریان اعمالی، پارامترهای پالس و افزودن نانو ذرات TiO_2 بر خواص خوردگی پوشش Ni-Fe

رضا مهدی زاده^{۱*}، محمد قربانی^۲

^۱ کارشناسی ارشد مهندسی مواد و متالورژی (گرایش خوردگی و حفاظت از مواد)، دانشگاه صنعتی شریف

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

* نویسنده مسئول: Reza.Mehdizadeh1364@gmail.com

تاریخ دریافت: ۱۳۹۱/۰۴/۱۵ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۲/۰۸/۱۳

چکیده:

در این پژوهش آبکاری پالسی پوشش Ni-Fe انجام شد و تاثیر نوع جریان اعمالی، پارامترهای پالس و رسوب نانو ذرات TiO_2 بر روی خواص خوردگی پوشش مورد بررسی قرار گرفت. بررسی مورفولوژی پوشش توسط میکروسکوپ انتشار میدانی صورت گرفت. ترکیب شیمیایی پوشش توسط طیف نگاری جذب اتمی و تفرق سنج طیف الکترونی تعیین شد. خواص خوردگی پوشش توسط آزمون پلاریزاسیون پتانسیودینامیک در محلول ۳/۵٪ NaCl بررسی شد. با تغییر نوع جریان اعمالی از مستقیم به پالس در دانسیته جریان میانگین برابر جریان خوردگی کاهش یافت. در پیک دانسیته جریان ۲۰ میلی آمپر بر سانتی متر مربع و فرکانس ۱۰ هرتز جریان خوردگی ۰/۳ میکرو آمپر بر سانتی متر مربع حاصل شد. با تغییر چرخه کار در فرکانس ۱۰ هرتز و پیک دانسیته جریان ۲۰ میلی آمپر بر سانتی متر مربع در چرخه کار ۲۵٪ جریان خوردگی به ۰/۱۹ میکرو آمپر بر سانتی متر مربع رسید. در اثر رسوب ۲/۵۹٪ TiO_2 تیتانیا مقاومت به خوردگی پوشش Ni-Fe کاهش یافت.

کلمات کلیدی: پوشش Ni-Fe، آبکاری پالسی، نانو ذرات TiO_2 ، پارامترهای پالس، پوشش نانو کامپوزیتی.

Effect of type of current, pulse parameters and addition of titania nano-particles on corrosion properties of Ni-Fe coating

R. Mehdizadeh^{1*}, M. Ghorbani²

¹ MSc of Materials Science and Engineering, Sharif University of Technology

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

* Corresponding Author: Reza.Mehdizadeh1364@gmail.com

Submission: 2012 ,07,06 Acceptance: 2013,11 ,04

Abstract:

In this study, pulse electrodeposition of Ni-Fe coating in sulphate bath was performed and effects of pulse parameters on corrosion properties were investigated. Field Emission Scanning Electron Microscopy (FESEM) was used to study the morphology of coatings. The chemical composition of deposits was examined by Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (EDS) attached with Scanning Electron Microscopy and Atomic Adsorption Spectroscopy (AAS). Corrosion testing of coatings by potentiodynamic polarization in solution 3.5% NaCl was investigated. With pulse current technique, corrosion resistance of Ni-Fe coating increased. In $I_p=20$ (mA/cm²) and $f=10$ (Hz) corrosion current of coating received to 0.3 (μA/cm²). With varying the duty cycle at duty cycle of 25%, corrosion current of 0.19 (μA/cm²) obtained. Incorporation of 2.59 (At%) TiO_2 in Ni-Fe matrix increased the corrosion current of deposit.

Keywords: Pulse electrodeposition, nanocomposite coating, Ni-Fe alloy, Titania nano-particle.

$$\begin{aligned} \gamma &= T_{on} / (T_{on} + T_{off}) & (1) \\ f &= 1 / (T_{on} + T_{off}) & (2) \\ I_A &= I_p \times \gamma & (3) \end{aligned}$$

در سه سال اخیر مقالات متعددی مرتبط با مقاله حاضر به چاپ رسیده است. لاجوردی و همکارانش در مقاله‌ای به تاثیر پارامترهای پالس بر خواص پوشش Ni-TiO₂ پرداخته همچنین حامد عطایی و همکارانش نیز به بررسی تاثیر ذرات SiC بر خواص پوشش آهن-نیکل پرداخته‌اند. اخیراً هو و همکارانش نیز تاثیر پارامترهای پالس بر خواص پوشش Ni-W/Al₂O₃ را مورد بررسی قرار داده‌اند.

۲- مواد و روش تحقیق

ترکیب شیمیایی در جدول ۱ و شرایط حمام برای رسوب دهی در جدول ۲ آمده است. مقادیر جدول ۱ با روش سعی و خطا بدست آمد به عبارتی حمام با ترکیبات مختلف مورد استفاده قرار گرفت اما در حمام مورد بحث پوشش حاصل شد. اطلاعات موجود در جدول ۲ نیز با استناد به مقالات علمی معتبر مختلف که در زمینه پالس کار شده‌اند مورد استفاده قرار گرفته‌اند البته روش سعی و خطا هم در انتخاب آن‌ها بی تاثیر نبوده است. ضخامت تمامی پوشش‌ها با استفاده از روش مقطع اندازه‌گیری شد که همگی در محدوده ۲۸-۲۵ میکرومتر بودند. برای آماده‌سازی حمام از مواد با خلوص آزمایشگاهی و آب دو بار تقطیر استفاده شد. سدیم دو دسیل سولفات به عنوان پخش‌کننده ذرات به حمام اضافه گردید. از پودر تیتانیا ساخت شرکت U.S nano با اندازه کمتر از ۱۰ nm و فاز آناتاس استفاده شد. در حین رسوب‌دهی با استفاده از هم‌زن مغناطیسی عمل هم‌زدن صورت گرفت تا ذرات، معلق باقی بمانند. از فولاد ساده کربنی (St1۲) به عنوان کاتد و از فولاد زنگ‌نزن به عنوان آند استفاده شد. عمل سنباده‌زنی زیرلایه تا سنباده ۳۰۰۰ انجام شد و در ادامه در محلول حاوی ذرات ۰/۳ و ۰/۰۵ میکرون آلومینا پولیش صورت گرفت. ترکیب شیمیایی رسوبات آلیاژی نیکل-آهن توسط دستگاه طیف‌نگاری جذب اتمی (AAS) ساخت شرکت GBC مدل Avanta PM بررسی گردید. رسوبات آلیاژی از روی سطح زیرلایه تراشیده شد، سپس در محلول تیزاب (به نسبت حجمی سه به یک کلریدریک اسید و نیتریک اسید) حل و توسط دستگاه طیف‌نگاری جذب اتمی آنالیز شیمیایی صورت گرفت. همچنین ترکیب شیمیایی پوشش حاوی ذره توسط دستگاه میکروسکوپ الکترونی

۱- مقدمه

کاربرد گسترده لایه‌های آلیاژی نیکل-آهن در صنعت نشان می‌دهد که آن‌ها خواص مغناطیسی پایدار و سودمندی دارند. لایه‌های آلیاژی نیکل-آهن در صنعت الکترونیک برای ذخیره‌سازی، ثبت و ضبط و به عنوان حافظه در رایانه استفاده می‌شوند [۱]. در دهه اخیر توجه زیادی به مطالعه پرمالوی (Permalloy)، (Fe ۸۰%-Ni ۲۰%) شده است که علت آن گسترش استفاده از این مواد در کاربردهایی از قبیل سیستم‌های مکانیکی میکرو الکترونیک (MEMS) می‌باشد [۲]. به خاطر خواص مغناطیسی و پایداری ابعادی، پوشش‌های نیکل-آهن با روش‌های مختلف از جمله رسوب الکترونیکی تولید می‌شوند [۳]. لایه رسوب داده شده تنش باقیمانده پایین، انرژی مصرفی کم، سرعت رسوب بالا دارد. کنترل ضخامت لایه، قابلیت اعمال روی اشکال هندسی پیچیده، تجهیزات ساده و نگهداری آسان از دیگر ویژگی‌های این رسوب می‌باشد. پرمالوی به عنوان ماده ساختاری برای روش لیگا (LIGA) می‌باشد که برای ساخت قطعات فلزی مجزا و ریزساختارهایی با نسبت طول به عرض (Aspect Ratio) بالا به کار می‌رود [۲]. هم‌رسوبی ذرات خنثی در پوشش‌های فلزی خواص فیزیکی و مکانیکی این پوشش‌ها را بهبود می‌بخشد و از آنجایی که پوشش‌های کامپوزیتی هم مزیت‌های پوشش زمینه را دارند و هم مزیت‌های ذرات سخت را، پوشش‌های نانو کامپوزیت نیکل-آهن خواص فوق‌العاده‌ای نسبت به پوشش‌های آلیاژی نیکل-آهن نشان می‌دهند [۲]. پوشش‌دهی با جریان پالسی فواید چشمگیری را در مقایسه با جریان مستقیم فراهم می‌کند [۴]. جریان پالسی قادر به رسوب غلظت بالایی از نانو ذرات می‌باشد به گونه‌ای که رنج وسیعی از ترکیب رسوب و خواص تولید می‌گردد [۵]. همچنین در این تکنیک پارامترهای پالس می‌تواند فصل مشترک بین کاتد و محلول را تغییر دهد [۴].

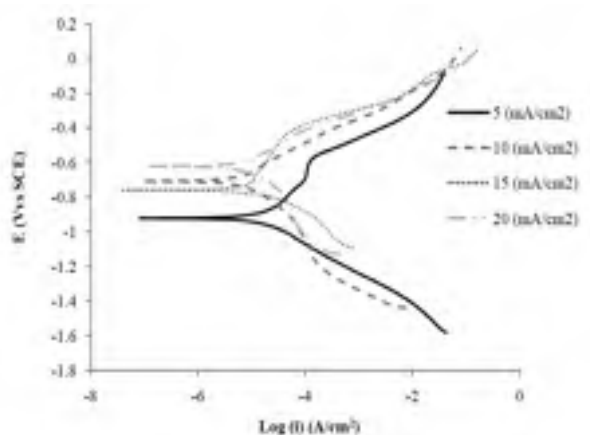
در رسوب‌دهی پالسی پوشش‌ها از نظر دانه‌بندی نسبت به حالت مستقیم، ریزتر شده و بدون رشد دندردینی می‌باشد. تعداد حفره کمتر و افزایش انعطاف‌پذیری پوشش از دیگر مزایای رسوب‌دهی پالسی می‌باشد [۶]. جریان پالس شامل سه پارامتر مستقل (بر خلاف جریان مستقیم که دانسیته جریان تنها پارامتر مستقل است): زمان روشنی (Ton)، زمان خاموشی (Toff) و پیک دانسیته جریان (Ip) و دو پارامتر غیر مستقل: چرخه کار (γ)، فرکانس (f) و دانسیته جریان متوسط (I_A) می‌باشد.

جریان‌های مختلف و در جدول ۳ نتایج حاصل از این منحنی‌ها آورده شده است. با افزایش پیک دانسیته جریان ابتدا جریان خوردگی (i_{corr}) افزایش و سپس کاهش می‌یابد. علت کاهش جریان خوردگی را می‌توان به ریزتر شدن دانه‌ها در اثر افزایش پیک دانسیته جریان طبق رابطه ۴ ربط داد. مرز دانه‌ها به علت داشتن عیوب و ساختار نامنظم مکان‌های ترجیحی برای خوردگی هستند. با افزایش دانسیته مرز دانه، مکان‌های ترجیحی خوردگی بیشتری برای زمینه فراهم می‌شود بنابراین جریان خوردگی کاهش می‌یابد [۷].

$$v = K_1 \exp(-K_2/|\eta|) \quad ۴$$

که K_1 یک ثابت نسبی است، K_2 که شامل IP نیز می‌شود، مقدار انرژی مورد نیاز برای جوانه‌زنی است، η ، پتانسیل اضافی تبلور و v سرعت جوانه‌زنی است. از معادله بالا استنباط می‌شود به محض اینکه جریان افزایش یابد η افزایش یافته در نتیجه سرعت جوانه‌زنی زیاد می‌شود که این امر باعث ریز شدن کریستال‌ها می‌گردد. برای افزایش پتانسیل اضافی تبلور، دانسیته جریان متوسط بایستی افزایش یابد که این امر طبق رابطه ۳ با افزایش پیک دانسیته جریان و چرخه کار رخ می‌دهد. در روش جریان مستقیم ما چرخه کار نداریم و تنها با افزایش دانسیته جریان متوسط که همان دانسیته جریان پیک هم است این اتفاق رخ می‌دهد.

از طرف دیگر در پوشش‌های نیکل-آهن با افزایش میزان آهن در پوشش مقاومت در برابر خوردگی کاهش می‌یابد [۸]. با افزایش پیک دانسیته جریان با توجه به جدول ۴ میزان آهن در پوشش کاهش می‌یابد پس جریان خوردگی پوشش کمتر می‌شود.



شکل ۱- تاثیر پیک دانسیته جریان بر منحنی پلاریزاسیون پوشش نیکل-آهن در $\gamma = 50\%$ و $f = 10$ (Hz)

روشنی (SEM) مجهز به EDS ساخت شرکت TESCAN مدل VEGA و مورفولوژی آن توسط دستگاه میکروسکوپ الکترونی انتشار میدانی (FESEM) ساخت شرکت HITACHI مدل S4۱۶۰ بررسی شد. جهت بررسی مقاومت به خوردگی پوشش‌های آلایزی، آزمایش پلاریزاسیون خطی به وسیله دستگاه Autolab PGSTAT ۳۰۲N در محلول ۳/۵٪ NaCl انجام شد. بدین منظور ابتدا هر نمونه به مدت ۱۰ دقیقه در محلول قرار گرفت و پس از آن در محدوده ۱- تا ۰/۵ ولت از پتانسیل ممدار باز (Open Circuit Potential) آزمایش انجام شد. الکتروده شمارنده از جنس گرافیت بوده و از الکتروده مرجع کالومل اشباع (Saturated Calomel Electrode (SCE) استفاده شد. هر آزمایش با نرخ روبش پتانسیل ۱ (mV/s) انجام شد. جریان و پتانسیل خوردگی با روش پلاریزاسیون تافل تعیین گردیدند.

جدول ۱- ترکیب شیمیایی حمام آبکاری.

غلظت (g/l)	اجزاء
۱۳۹/۳	$\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
۲/۸	$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
۲۴/۷	H_3BO_3 (Boric Acid)
۳/۵۲	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ (Ascorbic Acid)
۰/۵	$\text{C}_7\text{H}_3\text{NO}_3\text{S}$ (sachharin)
۵	TiO_2
۰/۳	$\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{NaO}_4\text{S}$ (sodium dodecyl sulfate)

جدول ۲- شرایط آبکاری.

دمای محیط	دمای آبکاری
۲۰-۲۲	pH
۲۰۰ rpm	سرعت چرخش هم‌زن
۱۲۰ min	زمان آبکاری
۱۰-۱۵-۲۰ mA/cm²	پیک دانسیته جریان
۱۰-۲۵-۵۰-۷۵٪	چرخه کار
۰/۱-۱-۱۰-۱۰۰ Hz	فرکانس

۳- نتایج و بحث

۳-۱ اثر پیک دانسیته جریان بر مقاومت به خوردگی

در شکل ۱ منحنی پلاریزاسیون پوشش نیکل-آهن در پیک دانسیته

جدول ۴- ترکیب شیمیایی پوشش نیکل-آهن با استفاده از روش AAS در شرایط پالسی مختلف.

میزان نیکل (At%)	میزان آهن (At%)	γ (%)	f (Hz)	I_p ($\frac{\text{mA}}{\text{cm}^2}$)
۷۱/۷	۲۸/۳	۵۰	۱۰	۱۰
۹۴/۷	۵/۳	۵۰	۱۰	۲۰
۹۲/۵	۷/۵	۵۰	۱	۲۰
۸۴/۲	۱۵/۸	۲۵	۱۰	۲۰
۸۳/۸	۱۶/۲	۷۵	۱۰	۲۰

۲-۳- اثر فرکانس بر مقاومت به خوردگی

منحنی پلاریزاسیون پوشش نیکل - آهن در بسامدهای مختلف در شکل ۲ و نتایج حاصل از آن در جدول ۵ آمده است. با توجه به جدول ۴ با افزایش بسامد میزان آهن در پوشش نیکل-آهن کاهش می یابد (هر چند به صورت جزئی). با کاهش میزان آهن در پوشش مقاومت در برابر خوردگی افزایش و جریان خوردگی آن کاهش می یابد. با توجه به نتایج با افزایش فرکانس از ۰/۱ تا ۱۰ (Hz) جریان خوردگی کم می شود ولی در ادامه با افزایش فرکانس از ۱۰ تا ۱۰۰ (Hz) جریان خوردگی افزایش می یابد. در فرکانس های بالا در چرخه کار ثابت، زمان خاموشی بسیار کوتاه می شود (البته با افزایش فرکانس زمان روشنی هم کاهش می یابد و ما می توانیم این روند بر حسب آن هم توضیح دهیم اما پارامتر اصلی در جریان پالس زمان خاموشی می باشد به عبارتی اختلاف خواص پوشش های پالس و پوشش های مستقیم بر اساس همین پارامتر توجیه می شود زیرا تفاوت جریان پالس و مستقیم همین زمان خاموشی می باشد)، با کاهش زمان خاموشی، زمان کافی برای آزاد سازی تنش از پوشش وجود ندارد، با افزایش تنش باقیمانده در پوشش مقاومت در برابر خوردگی کاهش و جریان خوردگی افزایش می یابد [۱۰]. در آبکاری پالسی، در بسامدها بالا به علت کوتاهی و در فرکانس های پایین به علت بلندی زمان خاموشی، چندان نمی توان از مزیت های این تکنیک بهره برد و همانطور که از جدول ۵ بر می آید در بسامدهای ۰/۱ و ۱۰۰ (Hz) جریان های خوردگی

در حمام های آبکاری رسوب یون رقیق توسط دیفوزیون کنترل و یون غلیظ توسط انتقال بار کنترل می شود [۹]. این امر به راحتی قابل توجیه می باشد، با گذشت مدتی از زمان آبکاری یون های رقیق در کنار سطح کاتد تقریباً محو می شوند در صورتی که یون های غلیظ همچنان موجود هستند بنابراین در ادامه برای رسوب یون رقیق بایستی یون های آن از داخل محلول به مجاورت سطح کاتد نفوذ کنند پس نفوذ یون های رقیق با دیفوزیون یا همان نفوذ کنترل می شود. با توجه به جدول ۳ جریان خوردگی با افزایش پیک دانسیته جریان از ۵ تا $10 \text{ (mAcm}^{-2}\text{)}$ $I_p =$ افزایش می یابد (بر خلاف آنچه که گفته شد). یکی دیگر از عوامل موثر بر جریان خوردگی پوشش علاوه بر ریزساختار، ترکیب شیمیایی آن می باشد. احتمالاً در محدوده $10-5 \text{ (mAcm}^{-2}\text{)}$ I_p رسوب آهن توسط دیفوزیون کنترل نمی شود و انتقال بار کنترل کننده رسوب می باشد (به عبارتی علاوه بر غلظت، پیک دانسیته جریان نیز بر دیفوزیونی شدن رسوب یک یون موثر است). در محدوده انتقال بار با افزایش پیک دانسیته جریان سرعت رسوب زیاد می شود. به همین علت غلظت آهن در این محدوده از I_p زیاد می شود.

با منفی تر شدن پتانسیل خوردگی (E_{corr})، تمایل به خوردگی از نظر ترمودینامیکی افزایش می یابد. با توجه به نتایج در $20 \text{ (mAcm}^{-2}\text{)}$ I_p کمترین تمایل به خوردگی را داریم که این امر نیز به علت ریز تر بودن دانه ها در این پیک دانسیته جریان می باشد.

جدول ۳- نتایج حاصل از منحنی پلاریزاسیون پوشش نیکل-آهن با تغییر پیک دانسیته جریان در $f = 10 \text{ (Hz)}$ و $\gamma = 50 \%$

$I_p \text{ (mA/cm}^2\text{)}$	$E_{\text{corr}} \text{ (mV vs SCE)}$	$i_{\text{corr}} \text{ (}\mu\text{A/cm}^2\text{)}$
۵	-۹۲۲	۱/۷۶
۱۰	-۷۰۹	۲/۳۴
۱۵	-۷۵۹	۰/۴۹
۲۰	-۶۲۱	۰/۳۰

جدول ۵- نتایج حاصل از منحنی پلاریزاسیون پوشش نیکل-آهن با تغییر فرکانس در $I_p = 20 \text{ (mAcm}^{-2}\text{)}$ و $\gamma = 50\%$

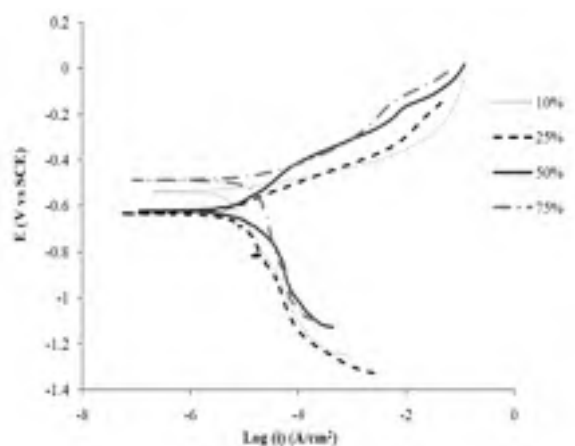
$f \text{ (Hz)}$	$E_{\text{corr}} \text{ (mV vs SCE)}$	$i_{\text{corr}} \text{ (}\mu\text{A/cm}^2\text{)}$
۰/۱	-۲۵۴	۰/۴۱
۱	-۲۵۷	۰/۴۵
۱۰	-۲۶۱	۰/۴۳
۱۰۰	-۲۶۲	۰/۴۸

۳-۳- اثر نوع جریان اعمالی بر مقاومت به خوردگی

در شکل ۳ منحنی پلاریزاسیون پوشش نیکل-آهن در دو دانسیته جریان مختلف و نتایج حاصل از آن در جدول ۶ آمده است. برای حذف اثر ضخامت بر مقاومت به خوردگی زمان آبرکاری در نمونه شماره ۱ جدول ۶ دو ساعت و در نمونه شماره ۲ یک ساعت در نظر گرفته شد. دانسیته جریان میانگین در تمامی نمونه‌های جدول ۵ یکسان و برابر با (2-mAcm^{-2}) ۱۰ می‌باشد. با توجه به جدول ۶ مشخص می‌شود که در دانسیته جریان میانگین برابر، در صورت استفاده از جریان پالس خوردگی به شدت کاهش می‌یابد. این امر در تمامی فرکانس‌های مورد بررسی رخ داده است (برای مقایسه پوشش پالس و پوشش مستقیم بایستی هر دو در دانسیته جریان متوسط برابر تولید شده باشند این امر در نمونه‌های جدول ۵ و نمونه شماره ۲ جدول ۶ رخ داده است). علت این رخداد را می‌توان به ریزساختار پوشش ربط داد. با توجه مطالب گفته شده در قبل، اندازه دانه در فرآیند پالس نسبت به مستقیم ریزتر است. هر چه دانه‌ها ریزتر مقاومت به خوردگی بیشتر می‌شود. در ضمن همانطور که گفته شد تنش باقیمانده در پوشش در فرآیند پالس نسبت به مستقیم کمتر است پس مقاومت به خوردگی در فرآیند پالس بیشتر است [۷، ۱۱، ۱۲]. با توجه به جدول ۶ با افزایش جریان مستقیم (در جریان مستقیم ما تنها یک متغیر داریم و دانسیته جریان متوسط و پیک دانسیته جریان همان دانسیته جریان مستقیم هستند)، مقاومت به خوردگی کمتر می‌شود. همزمان با افزایش جریان علاوه بر ریزتر شدن دانه‌ها تصاعد هیدروژن نیز بیشتر می‌شود. در اثر تصاعد هیدروژن پوشش متخلخل می‌گردد. با افزایش تخلخل مقاومت به خوردگی کاهش و جریان خوردگی زیاد می‌شود. افزایش تخلخل باعث افزایش سطح تماس پوشش با محیط خورنده می‌شود پس خوردگی بیشتر می‌شود. ضمن اینکه تخلخل باعث تشکیل آند موضعی در سطح می‌شود و پوشش از همان محل تخلخل به شدت خورده می‌شود. در داخل تخلخل اکسیژن نسبت به سطح تخلخل

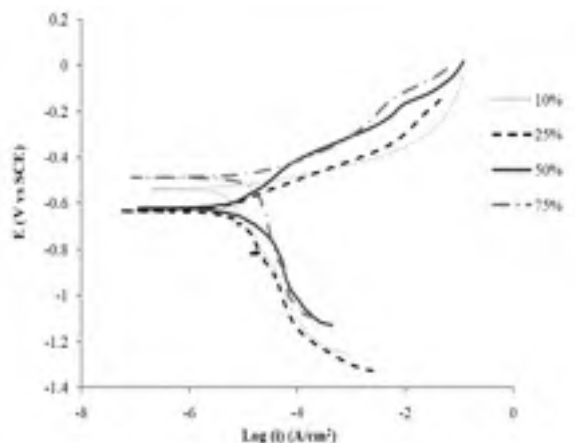
بسیار به هم نزدیک هستند. از طرف دیگر در فرکانس‌های بالا به فرآیند جریان مستقیم نزدیک می‌شود، در فرآیند پوشش دهی با جریان مستقیم رسوب غیرعادی آهن را خواهد داشت. پس در فرکانس‌های بالا با افزایش فرکانس، میزان آهن افزایش (بر خلاف فرکانس‌های پایین) و به پدیده هم‌رسوبی غیرعادی نزدیک می‌شود. احیاء نیکل و آهن تحت کنترل دیفوزیونی یا انتقال جرم رخ داده و رسوب الکتریکی آن‌ها یک هم‌رسوبی غیرعادی Anomalous Codeposition را نشان می‌دهد. یکی دیگر از محسنات آبرکاری پالسی، حصول پوشش‌های آلیاژی است که در شرایط جریان مستقیم امکان بدست آوردن آن وجود ندارد. در آبرکاری آلیاژی Ni-Fe این مطلب به وضوح دیده می‌شود. در آبرکاری نیکل-آهن با توجه به پتانسیل احیاء استاندارد نیکل و آهن انتظار می‌رود که نیکل به عنوان فلز نجیب‌تر در پوشش سهم بیشتری داشته باشد. اما در عمل پوشش بدست آمده نسبت به آهن غنی‌تر است. رسوب دهی بیشتر فلز فعال‌تر (آهن) نسبت به فلز نجیب‌تر (نیکل) را اصطلاحاً هم‌رسوبی غیرعادی می‌نامند. در آبرکاری پالسی نیکل-آهن با انتخاب پارامترهای مناسب پالس، امکان جلوگیری از پدیده هم‌رسوبی غیرعادی وجود دارد.

با افزایش فرکانس پتانسیل خوردگی منفی‌تر می‌شود و تمایل به خوردگی افزایش می‌یابد، دلیل آن می‌تواند کاهش زمان خاموشی و کمبود زمان کافی برای آزاد سازی تنش باقیمانده از پوشش باشد. پتانسیل خوردگی نیز در بسامد 100 (Hz) نسبت به سایر فرکانس‌ها منفی‌تر است یعنی تمایل به خوردگی در این فرکانس بیشتر است که علت آن می‌تواند به افزایش میزان آهن در پوشش برگردد.



شکل ۲- تاثیر فرکانس بر منحنی پلاریزاسیون پوشش نیکل-آهن در $\gamma = 50\%$ و $I_p = 20 \text{ (mAcm}^{-2}\text{)}$

به تنش باقیمانده می‌باشد. با افزایش چرخه کار در پیک دانسیته جریان ثابت، دانسیته جریان متوسط طبق رابطه ۳ افزایش و طبق رابطه ۴ سرعت جوانه زنی دانه‌ها بیشتر و دانه‌ها ریزتر می‌شوند.



شکل ۴- تاثیر چرخه کار بر منحنی پلاریزاسیون پوشش نیکل-آهن در $f = 100 \text{ (Hz)}$ و $I_p = 20 \text{ (mAcm}^{-2}\text{)}$

جدول ۷- نتایج حاصل از منحنی پلاریزاسیون پوشش نیکل-آهن با تغییر چرخه کار در $I_p = 20 \text{ (mAcm}^{-2}\text{)}$ و $f = 100 \text{ (Hz)}$

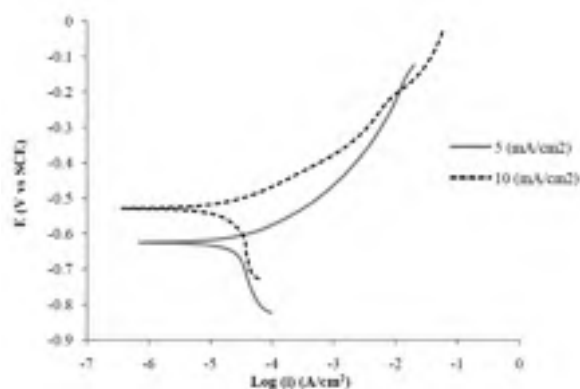
$\gamma(\%)$	$E_{\text{corr}} \text{ (mV vs SCE)}$	$i_{\text{Corr}} \text{ (}\mu\text{A/cm}^2\text{)}$
۱۰	-۵۳۸	۲/۲۹
۲۵	-۶۲۳	-/۱۹
۵۰	-۶۴۱	-/۳۰
۷۵	-۶۸۷	۳/۳۸

۳-۵- اثر رسوب ذرات TiO_2 بر مقاومت به خوردگی

شکل ۵ تاثیر افزودن نانو ذرات تیتانیا به پوشش نیکل-آهن و جدول ۸ جریان و پتانسیل خوردگی بدست آمده از این منحنی‌ها را نشان می‌دهد. با مقایسه نتایج موجود در جدول مشخص می‌شود که حضور ذرات در پوشش در شرایط یکسان از پوشش دهی، باعث افزایش جریان خوردگی می‌گردد.

از نظر پتانسیل الکتروشیمیایی، ذرات تیتانیا نسبت به زمینه نیکل-آهن نجیب‌تر هستند پس در محیط خورنده این ذرات به عنوان کاتد (ذرات تیتانیا نیمه‌هادی هستند) عمل می‌کنند و زمینه آند می‌شود. بنابر این پیل گالوانیک در سطح تشکیل شده و خوردگی تشدید می‌شود و جریان خوردگی افزایش می‌یابد. به عبارتی در سطح پوشش نقاط آندی و کاتدی موضعی ایجاد می‌گردد و خوردگی از حالت یکنواخت خارج و به صورت موضعی در می‌آید. پتانسیل

کمتر است پس داخل تخلخل آند می‌شود. در همین جدول پتانسیل خوردگی با افزایش دانسیته جریان مثبت‌تر می‌شود که علت آن ریزتر شدن دانه‌ها و کاهش تمایل به خوردگی می‌باشد.



شکل ۳- منحنی پلاریزاسیون پوشش نیکل-آهن در فرآیند جریان مستقیم.

جدول ۶- نتایج حاصل از منحنی پلاریزاسیون پوشش نیکل-آهن در دانسیته جریان‌های مختلف

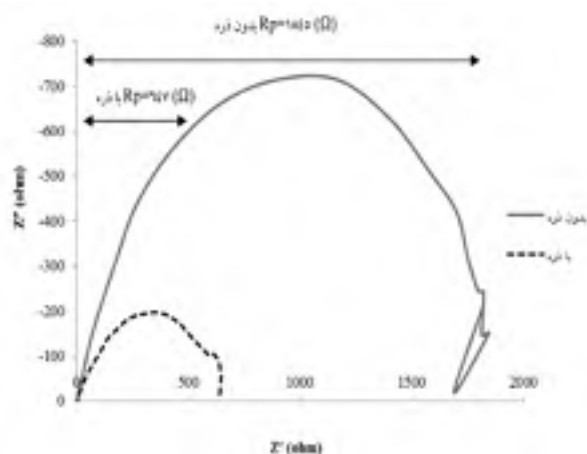
$I_A \text{ (mA/cm}^2\text{)}$	$E_{\text{corr}} \text{ (mV vs SCE)}$	$i_{\text{Corr}} \text{ (}\mu\text{A/cm}^2\text{)}$
۵	-۶۲۵	۹/۶۴
۱۰	-۵۳۸	۱۳/۱۰

۳-۴- اثر چرخه کار بر مقاومت به خوردگی

تاثیر چرخه کار بر منحنی پلاریزاسیون پوشش نیکل-آهن در شکل ۴ و نتایج حاصل از منحنی‌ها در جدول ۷ آمده است. گفته شد تنش باقیمانده نیز بر روی جریان خوردگی موثر است. در چرخه کار ۵۰٪ زمان خاموشی نسبت به چرخه کار ۲۵٪ کوتاه‌تر است. پس زمان برای آزاد سازی تنش کمتر و تنش باقیمانده بیشتر است و مقاومت در برابر خوردگی کمتر خواهد بود. با افزایش چرخه کار تا ۷۵٪ زمان خاموشی بسیار کوتاه می‌شود و تنش باقیمانده در پوشش نسبت به چرخه کار ۵۰٪ باز هم افزایش می‌یابد پس جریان خوردگی باز هم بیشتر می‌شود. با افزایش چرخه کار به فرآیند جریان مستقیم نزدیک می‌شویم. جریان خوردگی در فرآیند جریان مستقیم نسبت به جریان پالس بیشتر است چرا که تنش باقیمانده در پوشش بیشتر است. این روند با افزایش چرخه کار از ۲۵٪ قابل مشاهده است. در چرخه کار کمتر از ۲۵٪، با افزایش چرخه کار جریان خوردگی کاهش می‌یابد که علت آن تاثیر بیشتر اندازه دانه بر روی جریان خوردگی نسبت

موجب کاهش پلاریزاسیون مقاومتی می شود. R_p برابر با قطر منحنی در جهت محور Z' می باشد و C_{dl} که از رابطه ۵ با دانستن فرکانس و Z'' در بالاترین نقطه دایره قابل محاسبه است.

$$C_{dl} = 1/2 \pi f Z''$$

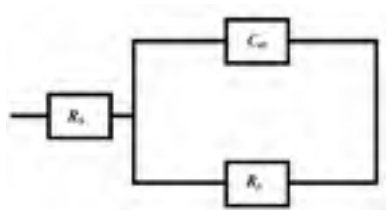


شکل ۶- منحنی نایکوئیست پوشش نیکل-آهن با ذره و بدون ذره در $y = 50\%$ و $f = 10$ (Hz), $I_p = (\text{mAcm}^{-2})$

جدول ۹- نتایج حاصل از منحنی نایکوئیست پوشش نیکل-آهن با و بدون ذره TiO_2 در $y = 50\%$ و $f = 10$ (Hz) ($\frac{\text{mA}}{\text{cm}^2}$)

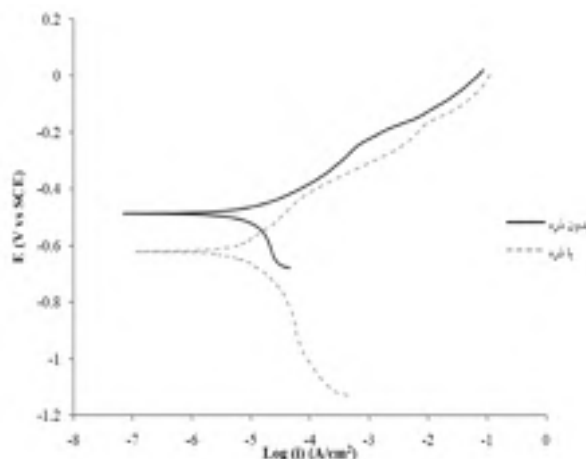
نمونه	R_p (Ω)	C_{dl} (μF)
بدون ذره	۱۸۴۵	۱۹۰
با ذره	۶۴۷	۴۳۱

در شکل ۷ و ۸ مدار معادل منحنی نایکوئیست برای پوشش با ذره و بدون ذره آمده است. امپدانس ذرات با مقاومت فصل مشترک و ظرفیت خازنی موازی می شود در نتیجه ظرفیت خازنی افزایش و مقاومت فصل مشترک کاهش می یابد. این دو پدیده باعث کاهش مقاومت به خوردگی می شوند. با توجه به اینکه که مقاومت محلول (R_s) بسیار ناچیز بوده، در منحنی نایکوئیست چندان قابل رویت نیست.



شکل ۷- مدار معادل برای منحنی نایکوئیست پوشش نیکل-آهن در $y = 50\%$ و $f = 10$ (Hz), $I_p 20 = (\text{mAcm}^{-2})$

خوردگی در پوشش حاوی ذره نسبت به پوشش بدون ذره در شرایط یکسان از رسوب دهی، مثبت تر شده است که علت آن به ذرات بر می گردد. در واقع ذرات از نظر الکتروشیمیایی خنثی بوده و باعث افزایش پتانسیل خوردگی می گردند.



شکل ۵- تاثیر افزودن ۲/۵۹At% نانو ذرات TiO_2 به پوشش نیکل-آهن بر منحنی پلاریزاسیون آن.

جدول ۸- نتایج حاصل از منحنی پلاریزاسیون پوشش نیکل-آهن با ۲/۵۹At% ذره و بدون ذره.

نوع پوشش	E_{corr} (mV vs SCE)	i_{corr} ($\mu\text{A/cm}^2$)
بدون ذره	-۶۲۱	۰/۳۰
با ذره	-۶۸۸	۲/۲۵

در شکل ۶ منحنی نایکوئیست Nyquist برای پوشش نیکل-آهن و پوشش نانو کامپوزیتی Ni-Fe/ TiO_2 حاوی ۲/۵۹ At% آمده است. جدول ۹ نتایج حاصل از منحنی ها را نشان می دهد. با توجه به نتایج در اثر حضور ذرات در رسوب، مقاومت فصل مشترک پوشش با محلول (R_p) کاهش می یابد بنابر این جریان خوردگی بیشتر و مقاومت به خوردگی کمتر می شود. خازن نماینده باردار شدن فصل مشترک است پس به راحتی می توان ظرفیت لایه دوگانه را بدست آورد. هر چه ظرفیت لایه دوگانه بیشتر باشد تخلیه آن از یون بیشتر طول می کشد. بعد از تخلیه لایه دوگانه خوردگی به شدت کاهش می یابد چرا که دیفوزیون کنترل کننده آن می شود و دیگر انتقال بار کنترل کننده نیست. دیفوزیون سخت تر از انتقال بار می باشد چرا که یون ها از الکترون ها سنگین تر هستند. ظرفیت خازنی فصل مشترک (C_{dl}) با حضور ذرات در رسوب افزایش یافته که این امر

نتیجه گیری

(۱) با تغییر نوع جریان اعمالی از مستقیم به پالس در دانسیته جریان میانگین برابر، بدون تغییر حمام مقاومت به خوردگی افزایش می یابد.

(۲) در دانسیته جریان پیک بالا مقاومت به خوردگی پوشش بالاتر خواهد بود. با افزایش دانسیته جریان پیک ابتدا جریان خوردگی (i_{corr}) افزایش و سپس کاهش و به $0.3 \text{ (mAcm}^{-2}\text{)}$ می رسد.

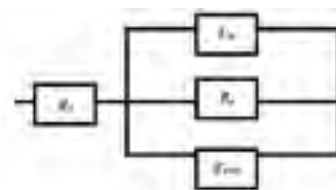
(۳) مقاومت به خوردگی بالاتر در فرکانس های پایین حاصل می شود. با توجه به نتایج با افزایش فرکانس از 0.1 تا 10 (Hz) جریان خوردگی کم می شود ولی در ادامه با افزایش فرکانس از 10 تا 100 (Hz) جریان خوردگی افزایش می یابد.

(۴) در چرخه کار بالا با نزدیکی به حالت مستقیم و دانه بندی درشت تر مقاومت به خوردگی کاهش می یابد. با افزایش چرخه کار ابتدا جریان خوردگی (i_{corr}) کاهش و به $0.19 \text{ (mAcm}^{-2}\text{)}$ می رسد و سپس افزایش می یابد.

(۵) در اثر رسوب ذرات تیتانیا در پوشش، پیل گالوانیک تشکیل می شود که این امر موجب افزایش جریان خوردگی و کاهش مقاومت به خوردگی می شود.

تشکر و قدردانی

از تمامی کسانی که در تحقق این پروژه مرا یاری کردند، تشکر و سپاس فراوان می نمایم.



شکل ۸- مدار معادل برای منحنی ناپکوئیست پوشش نیکل-آهن-نانوذرات تیتانیا در $f=10 \text{ (Hz)}$ و $y=50\%$ ، $I_p 20= \text{ (mAcm}^{-2}\text{)}$

در شکل ۹ نحوه توزیع ذرات در پوشش Ni-Fe آورده شده است. با توجه به تصویر در برخی از نقاط تجمع نسبی از ذرات مشاهده می شود هر چند که در برخی از نقاط رسوب با ابعاد نانو وجود دارد.



شکل ۹- تصویر SEM از سطح پوشش نیکل-آهن با $2/59 \text{ At\%}$ نانو ذرات تیتانیا.

مراجع

- [1] M. Ghorbani, A. Irajizad, A. Dolati, R. Ghasempour, The effect of the Cr and Mo on the physical properties of electrodeposited Ni-Fe alloy films, Journal of Alloys and Compounds 386, 2005, Pp. 43-46.
- [2] Hamed Ataee-Esfahani, M.R. Vaezia, Leila Nikzada, Bahare Yazdania, S.K. Sadrnezhad, Influence of SiC nanoparticles and saccharin on the structure and properties of electrodeposited Ni-Fe/SiC nanocomposite coatings, Journal of Alloys and Compounds 484, 2009, Pp. 540-544.
- [3] Chang-wei Su, Feng-jiao He, Hui Ju, Yu-bin Zhang, Er-li Wang, Electrodeposition of Ni, Fe and Ni-Fe alloys on a 316 stainless steel surface in a fluoroborate bath, Electrochimica Acta 54, 2009, Pp. 6257-6263.
- [4] Hadi Adelkhani, Mohammad Reza Arshadi, Properties of Fe-Ni-Cr alloy coatings by using direct and pulse current electrodeposition, Journal of Alloys and Compounds 476, 2009, Pp. 234-237.
- [5] C. T. J. Low, R. G. A. Wills, F. C. Walsh, Electrodeposition of composite coatings containing nanoparticles in a metal deposit, Surface & Coatings Technology 201, 2006, Pp. 371-383.
- [6] ه. عادلخانی، آبکاری آلیاژی آهن، نیکل، کروم با جریان پالسی، پایان نامه کارشناسی ارشد، دانشگاه صنعتی شریف، ۱۳۷۹.
- [7] G. Heidari, H. Tavakoli, and S. M. Mousavi Khoie, Nano SiC-Nickel Composite Coatings from a Sulfamat Bath Using Direct Current and Pulsed Direct Current, Journal of Materials Engineering and Performance, 2010.
- [8] M. E. Browning, Plating and Electroplating, ASM Handbook, ASM International Publication, 5, 1944, Pp. 201-211, 266-269.
- [9] Dong Jin Kim, Yu Mi Roh, Moo Hong Seo, Joung Soo Kim, Effects of the peak current density and duty cycle on material properties of pulse-plated Ni-P-Fe electrodeposits, Surface & Coatings Technology 192, 2005, Pp. 88-93.
- [10] J.C. Puipe, Qualitative Approach to Pulse Plating, in J.C. Puipe and F. Leaman eds., Theory and Practice of Pulse Plating, American Electroplaters and Surface Finishers Society, Orlando, Florida, 1986.
- [11] C.-A. Huang, W. Lin, M.J. Liao, The electrochemical behaviour of the bright chromium deposits plated with direct and pulse current in 1 M H₂SO₄, Corrosion Science 48, 2006, Pp. 460-471.
- [12] M. S. Chandrasekar, Malathy Pushpavanam, Pulse and pulse reverse plating Conceptual, advantages and applications, Electrochimica Acta, 53, 2008, Pp. 3313-3322.

اثر شرایط محیطی بر نفوذ و دوام یون کلر در بتن معمولی و خود متراکم حاوی نانو سیلیس

محمود میری^{۱*}، ساناز چهکندی^۲، علی قدس^۳

^۱ استادیار گروه عمران، دانشگاه سیستان و بلوچستان

^۲ گروه عمران، واحد زاهدان، دانشگاه آزاد اسلامی، زاهدان، ایران

* نویسنده مسئول: mmiri@eng.usb.ac.ir

تاریخ دریافت: ۱۳۹۱/۰۹/۲۹ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۲/۰۸/۲۱

چکیده:

خوردگی و دیگر عوامل مخرب در مناطق خورنده صدمات جبران ناپذیری بر اقتصاد کشور و سازه های بتنی در این مناطق وارد کرده است بنابراین لزوم بررسی و شناخت رفتار بتن در چنین مناطقی برای جلوگیری از تخریب زودرس آنها ضروری است. بدیهی است از جمله مهم ترین عوامل در تخریب و کاهش عمر مفید سازه های بتنی، نفوذ یون کلر و خوردگی ناشی از آن می باشد. یکی از راههای نفوذ ناپذیری بتن استفاده از پوزولان های مختلف برای بهبود ساختار بتن است در این تحقیق، عملکرد پوزولان نانوسیلیس (۷، ۵، ۳، ۲ و ۱۰ درصد) به منظور افزایش مقاومت در برابر نفوذ یون کلر در شرایط شبیه سازی شده محیط دریای عمان (جزرومد و مغروق) در بتن معمولی و خودمتراکم مورد بررسی قرار گرفته است، نتایج نشان دهنده عملکرد مثبت نمونه های حاوی نانوسیلیس در مقایسه با بتن بدون نانوسیلیس است همچنین با مقایسه بتن معمولی و خودمتراکم به مقاومت بیشتر بتن خودمتراکم نسبت به بتن معمولی در برابر نفوذ یون کلر و شرایط مخرب محیط جزرومدی پی برده شد.

کلمات کلیدی: نفوذ یون کلر، نانوسیلیس، بتن معمولی، بتن خودمتراکم، جزرومد

The effect of Environmental Conditions on the Penetration and durability of Cl Ion in Ordinary and Self-consolidating Concrete Containing Nano-silica

Mahmoud Miri ^{1*}, Sanaz Chahkandi² and Ali Ghods³

¹ Assistant professor, Civil Eng. Dept. University of Sistan and Baluchestan

^{2,3} Department of civil, Zahedan Branch, Islamic Azad University, Zahedan, Iran

* Corresponding Author: mmiri@eng.usb.ac.ir

Submission: 2012,12,19 Acceptance: 2013,11,12

Abstract:

Corrosion and other destructive factors in corrosive areas have caused irreparable damages to Iranian economy as well as to the concrete structures in such areas. Therefore, it is necessary to investigate and identify the behavior of concrete in these areas in order to prevent early destruction. Obviously, the most important factor in destruction and reduction of useful life of concrete structures is the penetration of Cl ion and the related corrosions. One of the methods to make the concrete impenetrable is to use different pozzolans for improving its structure. In this investigation, the performance of Nano-silica pozzolan (2, 3, 5, 7 & 10 %) is studied for the purpose of increasing resistance against Cl ion penetration in simulated conditions of Oman sea environment (tidal and immersion) in ordinary and Self-consolidating concrete. The results show positive performance of the instances containing Nano-silica in contrast with the concrete without it. Meanwhile, comparing ordinary and Self-consolidating concrete, we found out higher persistence of Self-consolidating concrete against Cl ion and destructive conditions of tidal environment than those of ordinary concrete.

Keywords: Cl ion Penetration, Nano-silica, Ordinary Concrete, Self-consolidating Concrete, Tidal

۱- مقدمه

به موازات کاربرد نانو مواد در صنایع گوناگون، استفاده از این مواد در صنعت ساختمان نیز در حال گسترش می باشد. در سالهای اخیر مشکلات ایجاد شده برای سازه های بتن مسلح در مناطق خورنده دنیا از جمله خلیج فارس موجب شده تا بحث پایداری بتن در چنین مناطقی اهمیت خاصی پیدا کند به طوری که امروزه پایداری بتن در طراحی و ساخت سازه های زیر بنایی کشور در این منطقه از اصلی ترین عوامل می باشد. کاهش نسبت آب به سیمان و استفاده از پوزولانها (موادی مضاف به بتن که باعث افزایش چسبندگی و مقاومت بتن می شوند) در مقیاس نانو از جمله روش های مهم به منظور بهبود پایداری بتن است [۱]. خواص، رفتار و عملکرد بتن، به نانو ساختار بتن و سیمانی که چسبندگی، پیوستگی و یکپارچگی بتن را به وجود می آورد، بستگی دارد. بنابراین، مطالعه و بررسی بتن و خمیر سیمان در مقیاس نانو برای توسعه و کاربرد مصالح بتنی، حائز اهمیت است.

در خصوص استفاده از نانو سیلیس به منظور بهبود عملکرد بتن، لی و همکاران [۲] در سال ۲۰۰۴ با اضافه نمودن درصد های مختلفی از نانو اکسید آهن و نانو سیلیس (به عنوان جایگزین بخشی از سیمان) به ملات های سیمانی، مشاهده کردند که مقاومت فشاری همه نمونه های حاوی نانو مواد، از مقاومت فشاری نمونه شاهد، در تمامی سنین بیشتر می باشد. لیکن با افزایش درصد جایگزین نانو اکسید آهن (از ۳٪ به ۵٪ و ۱۰٪) روند افزایش مقاومت فشاری یک سیر نزولی و نفوذ یون کلر سیر صعودی در نمونه ها را طی می نماید. این محققین چنین استنباط نمودند که با افزودن مقادیر کم نانو اکسید آهن و پراکنده نمودن مناسب و یکنواخت آنها در کل نمونه، ریز ساختار ملات سیمان و در نتیجه مقاومت فشاری و نفوذ یون کلر نمونه ها بهبود می یابد. باید توجه داشت که نانو اکسید آهن خاصیت سیمانی ندارد، لذا کاهش مقاومت فشاری و افزایش نفوذ یون کلر با افزایش درصد جایگزین نانو اکسید آهن به جای سیمان امری منطقی به نظر می رسد. اما در مورد نمونه های حاوی نانو سیلیس با افزایش درصد جایگزینی نانو سیلیس از (۳٪ به ۵٪ و به ۱۰٪) وزنی سیمان مقاومت فشاری نمونه ها یک روند افزایشی و نفوذ یون کلر روند کاهشی را طی می کند. علت این امر فعالیت پوزولانی بسیار زیاد نانو سیلیس گزارش شده است. نتایج بدست آمده از این تحقیق نشان می دهند که نانو سیلیس نسبت به نانو اکسید آهن، عملکرد بهتری در افزایش

مقاومت فشاری و کاهش نفوذ یون کلر در ملات سیمان دارد. همچنین مقاومت فشاری نمونه هایی که در ساخت آنها از نانو سیلیس و نانو اکسید آهن به طور همزمان استفاده شده است در مقایسه با نمونه هایی که تنها حاوی یک نوع مواد هستند، کمتر می باشد.

همچنین در پژوهشی که در سال ۱۳۸۷ توسط علی اکبر رمضانیان پور و طیب پرهیزکار [۳] در دانشگاه صنعتی امیر کبیر و مرکز تحقیقات ساختمان مسکن انجام شد نمونه های بتنی در شرایط شبیه سازی شده مستغرق و جزر و مدی خلیج فارس با ۷ و ۱۰ درصد وزنی نانو سیلیس، نگهداری و آزمایشات مقاومت فشاری، نفوذ پذیری تحت فشار آب و تعیین پروفیل یون کلرید بر روی نمونه ها انجام شد، نتایج حاکی از اثر مناسب نانو سیلیس در بهبود کلیه مشخصات مطلوب بتن اعم از شاخص های دوام و مقاومت می باشد.

در خصوص شرایط محیطی نیز، در سال ۱۳۸۶ مقاله ای با عنوان نفوذ طولانی مدت کلر در بتن حاوی میکروسیلیس در شرایط دریایی شدید توسط محمد شکرچی و علیرضا رفیعی [۴] منتشر شد که به بررسی مقدار نفوذ کلر در بتن با درصد های مختلف میکروسیلیس می پردازد، نتایج نشان از کاهش شدید نفوذ در ۷/۵ درصد میکروسیلیس در شرایط دریایی است.

در مورد اثر شرایط محیطی بر نفوذ یون کلرید محققین ژاپنی [۵] بر روی نمونه های بتنی به مدت ۱۰ سال در محیط دریایی تحقیق کرده اند نتیجه ای که از این تحقیق می توان گرفت این است که در این دوره ۱۰ سال آزمایش، عمیق ترین نفوذ یون کلرید در نمونه های محیط جزرومدی و به دنبال آن نمونه های مغروق و نمونه هایی که در ساحل دریا قرار دارند، می باشد. مقدار کلرید در سطوح نمونه های مغروق و جزر و مدی به ترتیب ۳ و ۳/۵ برابر بیشتر از نمونه ها در هوا است. آن چه می توان نتیجه گرفت این است که غلظت یون کلرید در سطوح مختلف به شرایط محیط بستگی دارد. اما تقریباً در سرتاسر دوره ای که در معرض سه محیط مختلف قرار گرفته غلظت یون کلرید ۷/۰٪، ۶/۰٪، ۲/۰٪ به ترتیب برای نمونه های محیط های جزرومدی، مغروق و ساحلی ثابت مانده است.

بررسی نفوذ یون کلرید در داخل بتن در محیط دریایی در شرایط جزرومدی، اتمسفری و ناحیه اسپری بر روی نمونه های بتنی در سال ۱۹۹۸ توسط محققین دانشگاه لیسبون [۶] منتشر شده که نتایج تحقیق بیشترین مقدار نفوذ یون کلر را به ترتیب، شرایط اسپری و محیط

۲- مواد و روش آزمایش

الف) مصالح مصرفی

نمونه های بتنی در این تحقیق با استفاده از سیمان پرتلند تپ دو کارخانه خاش و شن و ماسه مصرفی از مصالح دانه ای ایران شهر که در اکثر پروژه های عمرانی منطقه مورد استفاده قرار می گیرد، ساخته شده اند. حداکثر ساینز مصالح شنی استفاده شده ۲۰ میلیمتر (رد شده از الک ۷/۸ اینچ و مانده روی الک شماره ۴) بوده و ماسه مصرفی نیز در محدوده ۴/۷۵-۰ میلیمتر بوده است. به منظور تنظیم ویسکوزیته بتن از پودر سنگ قم به عنوان افزودنی استفاده شده است.

آنالیز شیمیایی سیمان، نانو سیلیس (nano SiO_2) (تهیه شده از شرکت بهبود نیرو) و پودر سنگ مصرفی در جدول (۱) ارائه شده است. از فوق روان کننده بر پایه پلی کربوکسیلات (تهیه شده از شرکت وند شیمی) نیز به منظور تامین روانی بتن خودمتراکم استفاده شده است. نمونه های ساخته شده، پس از ۲۸ روز نگهداری در شرایط یکسان در حوضچه های حاوی آب دریای عمان در شرایط مستغرق و جزرومدی نگهداری شده و برخی از آنها که به عنوان شاهد مورد نظر بوده اند نیز در حوضچه های محتوی آب شرب زاهدان و تا زمان آزمایش نگهداری شده اند. مشخصات شرایط نگهداری در جدول (۲) ارائه شده است، همچنین در این تحقیق درصد خلوص نانو سیلیس ۹۹/۹ درصد و قطر متوسط ذرات ۵ نانومتر می باشد.

جزرومد نشان داده است.

نتایج منتشر شده یک کار تحقیقاتی [۷] در سال ۲۰۰۷ در مقاله ای تحت عنوان « اثرات محیط دریا بر روی دوام بتن مسلح » در سواحل ۱۱ کشور نشان از خوردگی شدید و نفوذ زیاد یون کلر در سواحل پرتغال و خوردگی ضعیف سواحل شیلی دارد.

در پژوهشی با عنوان « مقدار نفوذ یون کلر و خوردگی میلگرد در شرایط دریایی » توسط تاکادا و ساکادا [۸] و « دوام بتن ساخته شده با سیمان پرتلند معمولی، سرباره و خاکستر بادی » توسط طارق الدین و تورو [۹] در مدت زمان ۱۵ سال بیشترین مقدار نفوذ یون کلر به ترتیب در محیطهای جزرومدی و مستغرق حاصل شده است.

با توجه به مختصر تحقیقات صورت گرفته بر روی بتنهای خودمتراکم، در این پژوهش به بررسی اثر پوزولان نانو سیلیس در بتن خودمتراکم و معمولی ساخته شده از مصالح بومی استان سیستان و بلوچستان در شرایط شبیه سازی شده دریای عمان به صورت جزرومدی و مستغرق که تاکنون مورد توجه نبوده است، پرداخته شده است. بدین منظور نمونه های بتن خودمتراکم و معمولی با درصدهای ۰، ۲، ۳، ۵، ۷ و ۱۰ درصد نانو سیلیس ساخته و به مدت ۲۱ ماه در شرایط محیطی جزرومدی و مستغرق عمل آوری و سپس آزمایش مقدار نفوذ یون کلراید بر اساس استاندارد ASTM C۱۱۵۲ در عمق ۲-۴، ۰-۲ و ۴-۶ سانتی متری انجام شد همچنین مقدار ضریب انتشار یون کلراید نیز در عمق ۲-۴ سانتی متری بر اساس معادله دوم فیک محاسبه و نتایج با هم مقایسه شد.

جدول ۱- مشخصات شیمیایی سیمان، پوزولان نانو سیلیس و پودر سنگ

ترکیب شیمیایی	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	TiO ₂	K ₂ O	Na ₂ O	SO ₃	CL	SrO	LOI
سیمان (CC)	76	21.5	5	3	2.5	-	0.7	0.5	1.5	0.01	-	0.9
نانو سیلیس (CC)	1.8	99.9	0.005	0.003	0.03	0.003	-	-	-	0.0025	-	-
پودر سنگ (CC)	84.03	0.81	0.23	0.08	0.88	-	0.04	0.64	0.26	-	0.22	83.2

جدول ۲- مشخصات شیمیایی و فیزیکی آب دریای عمان و شرب زاهدان

آیونها و کاتیونها در نمونه آب (mg/L)												
مشاهدات	شوری (us/cm)	PH	CO ₂	HCO ₃	Cl	SO ₄	Ca	Mg	Na	سدیم معادل (M)	کلرید معادل (M)	کلرید معادل (M)
آب دریا	29400	8.5	-	100	1150	100	1000	1200	1000	0.05	0.05	0.05
آب شرب	2000	8.4	-	100	100	100	100	100	100	0.05	0.05	0.05

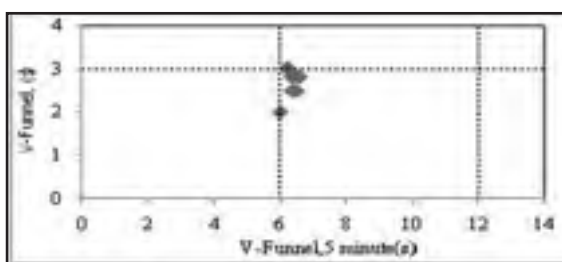
ب) طرح های اختلاط، جزئیات نمونه ها، نحوه نگهداری و آزمایش های در نظر گرفته شده

در این پروژه ۱۲ طرح اختلاط مطابق جدول ۳ (۶ طرح برای بتن خودمتراکم و ۶ طرح برای بتن معمولی با استفاده از گرافهای موجود) مورد استفاده قرار گرفته است. بتن معمولی با نسبت آب به سیمان ۰/۴ در جدول به اختصار به صورت CNX نشان داده شده است که X بیانگر درصد نانو سیلیس می باشد. SCCNX نیز بیانگر

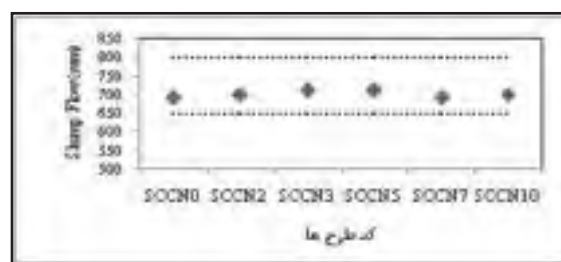
بتن خودمتراکم با X درصد نانو سیلیس می باشد. در شکل ۱ نتایج آزمایش های بتن خودمتراکم تازه بر اساس EFNARC، که بیانگر دستیابی به این نوع بتن بر اساس طرحهای اختلاط مورد اشاره است، نشان داده شده اند. همچنین میزان جذب آب ۲۸ روزه برای بتن معمولی و خودمتراکم بر اساس استاندارد BS۱۸۸۱PART۲۲ به ترتیب ۱/۱۶ و ۱/۱۳ درصد و نفوذ آب تحت فشار بر اساس استاندارد DIN۱۰۴۸ به ترتیب ۱۸ و ۱۶ میلیمتر بوده است.

جدول ۳- طرح اختلاط بتن خودمتراکم و معمولی (کیلوگرم بر متر مکعب)

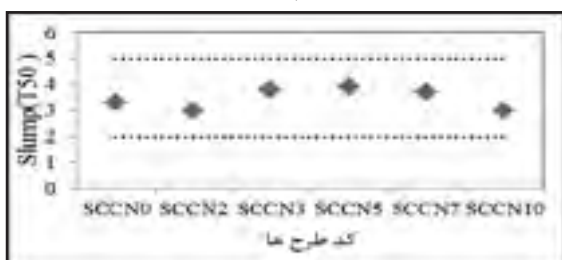
CN10	CN7	CN5	CN3	CN2	CN0	SCCN10	SCCN7	SCCN5	SCCN3	SCCN2	SCCN0	کد اختلاط
۹۲۴	۹۲۴	۹۲۴	۹۲۴	۹۲۴	۹۲۴	۸۱۴	۸۱۴	۸۱۴	۸۱۴	۸۱۴	۸۱۴	ساند
۱۰۵۸/۲	۱۰۵۸/۲	۱۰۵۸/۲	۱۰۵۸/۲	۱۰۵۸/۲	۱۰۵۸/۲	۸۹۴	۸۹۴	۸۹۴	۸۹۴	۸۹۴	۸۹۴	شن
۳۵۰	۳۵۰	۳۵۰	۳۵۰	۳۵۰	۳۵۰	۵۴۰	۵۴۰	۵۴۰	۵۴۰	۵۴۰	۵۴۰	سیمان
۳۵	۳۴/۵	۱۷/۵	۱۰/۵	۷	—	۵۴	۳۷/۸	۲۷	۱۴/۲	۱۰/۸	—	توسیع
—	—	—	—	—	—	۳۶۶	۳۶۶	۳۶۶	۳۶۶	۳۶۶	۳۶۶	یوندرسکت
۱۴۱	۱۴۰	۱۴۰	۱۴۱	۱۴۰	۱۴۰	۳۶۶	۳۶۶	۳۶۶	۳۶۶	۳۶۶	۳۶۶	آب
—	—	—	—	—	—	۱۰	۱۰	۱۰	۱۰	۱۰	۱۰	روان کننده



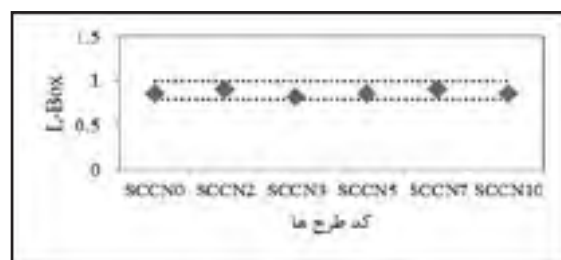
ب



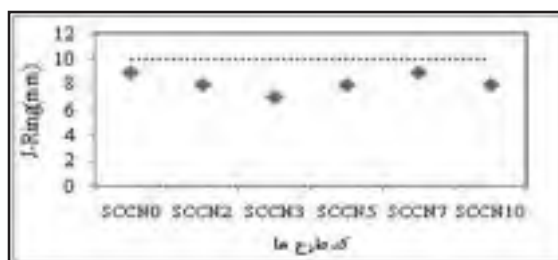
الف



ج



ج



د

شکل ۱- نتایج آزمایش های بتن خودمتراکم تازه. الف) نتایج جریان اسلامپ. ب) نتایج آزمایش V شکل. ج) جبهه L شکل. ج) آزمایش اسلامپ T₅₀. د) آزمایش حلقه J.

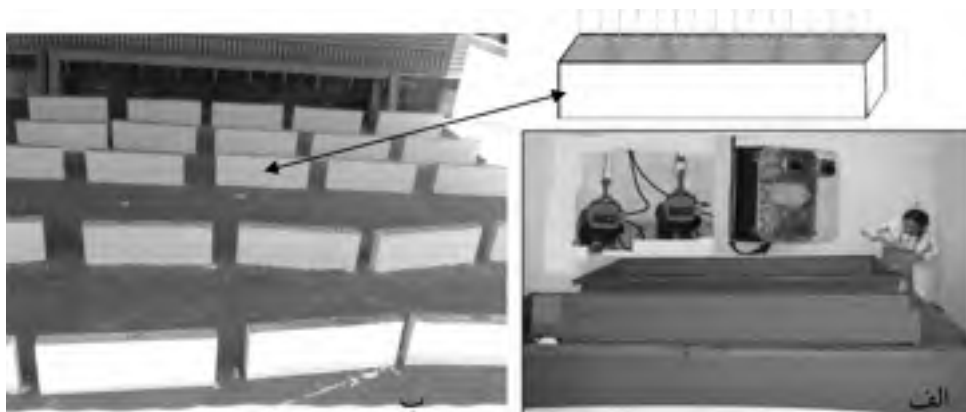
یون کلر قرار گیرد و سپس عملیات مته زنی در عمق های ۲-، ۴-، ۶- و ۸- سانتی متری در سن ۲۱ ماه انجام شد و بر روی پودرهای تهیه شده مطابق استاندارد ASTM C1152 میزان نفوذ یون کلر با دستگاه اندازه گیری یون کلر در شکل ۳ مشخص شد.

۳- آزمایش های انجام شده و نتایج آنها

مقاومت فشاری بتن سخت شده: در این پروژه آزمایش مقاومت فشاری بر روی ۱۸۰ نمونه مکعبی $15 \times 15 \times 15$ بر اساس BS1881part116 به کمک جک مقاومت فشاری انجام شده است. نتایج مربوط به هر نمونه بیانگر متوسط مقاومت فشاری دو آزمون بتنی در سنین ۷، ۲۸ و ۹۰ روزه است که در جدول ۴ ارائه شده است.

همانطور که در جدول فوق مشاهده میشود با افزایش درصد نانو سیلیس مقاومت فشاری نمونه ها افزایش مییابد به طوریکه برای نمونه های

همانطور که از شکل ۱ پیداست در تمامی موارد نمونه های ساخته شده، ضوابط مورد نیاز برای بتنهای خود متراکم را ارضاء نموده اند. ۳۰ نمونه به ابعاد $5 \times 20 \times 60$ سانتی متر برای اندازه گیری یون کلر ساخته شد که بعد از ۲۴ ساعت نمونه ها از قالب خارج و به مدت ۲۸ روز در محیط شاهد عمل آوری و سپس به محیط جزرومد و مغروق انتقال یافت. محیط شاهد، حوضچه دارای آب شرب زاهدان در دمای ۲۵-۲۰ درجه سلسیوس، محیط جزرومد دو حوضچه دارای آب دریای عمان با سیکل ۱۰ ساعت خیس و ۱۴ ساعت خشک در دمای ۳۵-۳۰ درجه سلسیوس (شکل ۲- الف) و محیط مغروق حوضچه دارای آب دریای عمان با دمای ۳۵-۳۰ درجه سلسیوس می باشد که آب محیط جزرومد و مغروق هر دو هفته تعویض می شد. سطوح جانبی نمونه با پوشش سطحی بر پایه پلی اورتان پوشانده شده تا از یک جهت (جهت نازک تر) مانند شکل ۲- ب تحت نفوذ



شکل ۲- الف) حوضچه جزر و مد به همراه تایمر و پمپ. ب) نمونه ها جهت اندازه گیری یون کلر، نحوه پوشش و نفوذ یون کلر



شکل ۳- دستگاه تیتراسیون جهت اندازه گیری مقدار یون کلر

جدول ۴- نتایج آزمایش مقاومت فشاری ۷، ۲۸ و ۹۰ روزه (مگاپاسکال)

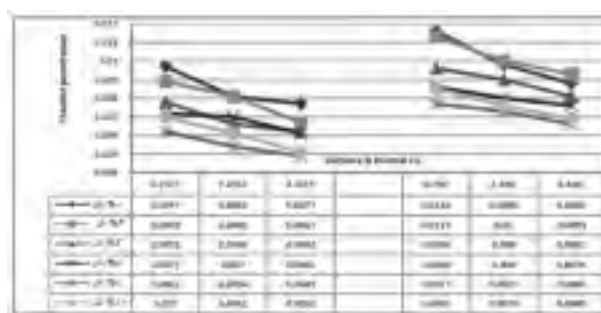
نام طرح	۷ روزه				۲۸ روزه				۹۰ روزه			
	شاهد	مستغرق	درصد کاهش نسبت به شاهد	شاهد	مستغرق	درصد کاهش نسبت به شاهد	جزر و مد	درصد کاهش نسبت به شاهد	شاهد	مستغرق	درصد کاهش نسبت به شاهد	جزر و مد
SCCN0	۲۳/۷	۲۲/۱	۷	۳۵	۳۰/۹	۱۲	۲۹/۴	۱۶	۳۷/۹	۳۵	۸	۳۲/۲
SCCN2	۲۶/۱	۲۴/۴	۷	۳۸/۸	۳۴/۵	۱۱	۳۲/۸	۱۵	۴۱/۹	۳۹	۷	۳۶
SCCN3	۲۸/۱	۲۶/۴	۶	۴۱/۷	۳۷/۱	۱۲	۳۵/۴	۱۵	۴۵	۴۲/۲	۷	۳۹/۴
SCCN5	۲۹	۲۷/۸	۴	۴۳/۴	۳۸/۹	۱۱	۳۸	۱۳	۴۶/۸	۴۴/۲	۶	۴۱/۴
SCCN7	۲۹/۴	۲۷/۹	۵	۴۳/۵	۳۹/۴	۱۰	۳۹	۱۱	۴۷	۴۴/۴	۶	۴۱/۷
SCCN10	۳۱/۱	۳۰	۴	۴۴/۵	۴۰/۴	۱۰	۳۹	۱۳	۴۷	۴۵/۴	۴	۴۱
CN0	۲۱/۷	۱۹/۶	۱۰	۳۱	۲۷/۴	۱۲	۲۶	۱۷	۳۳	۳۱	۷	۲۸/۵
CN2	۲۳/۹	۲۲	۸	۳۵	۳۰	۱۴	۲۹	۱۸	۳۷/۹	۳۵	۸	۳۲
CN3	۲۵	۲۳/۴	۷	۳۶	۳۳	۹	۳۱/۴	۱۳	۴۰	۳۷/۴	۷	۳۵
CN5	۲۶/۷	۲۴/۷	۷	۳۸/۴	۳۵	۹	۳۲/۸	۱۵	۴۱/۵	۳۹/۳	۶	۳۶/۷
CN7	۲۷	۲۶	۴	۴۱	۳۷	۹	۳۵/۱	۱۵	۴۱/۷	۳۹/۴	۵	۳۸
CN10	۲۹	۲۸/۲	۳	۴۳	۳۹	۱۰	۳۶/۱	۱۷	۴۲/۸	۴۰/۶	۶	۳۹/۱

خودمتراکم در درصد‌های نانوسیلیس صفر و دو مشاهده می‌شود. این کاهش مقاومت با افزایش درصد نانوسیلیس تقلیل و بهبودی یابد و کمترین کاهش مقاومت مربوط به بتن دارای هفت درصد نانومی باشد.

مقدار یون کلر:

با استفاده از دستگاه اندازه گیری مقدار یون کلر بر حسب درصد در عمق‌های مختلف بتن معمولی و خودمتراکم حاوی درصد‌های مختلف پوزولان نانوسیلیس در نواحی شاهد، مستغرق و جزر و مد در شکلهای ۴ و ۵ ارائه شده است.

خودمتراکم و معمولی ۷ روزه با ۱۰ درصد نانوسیلیس نسبت به نمونه بدون نانوسیلیس بیشترین افزایش مقاومت فشاری به ترتیب ۳۱ و ۳۳ درصد و برای ۷ درصد نانوسیلیس نسبت به نمونه بدون نانوسیلیس به ترتیب ۲۵ و ۲۴ درصد مشاهده می‌شود همچنین با بررسی نتایج ارائه شده در جدول فوق در ناحیه جزرومدی بیشترین کاهش مقاومت نسبت به دو محیط دیگر مشاهده می‌شود که بیشترین درصد کاهش مقاومت (حاصل تقسیم مقاومت فشاری نمونه محیط مستغرق و جزر و مد به نمونه شاهد با درصد نانو یکسان) برای بتن معمولی و



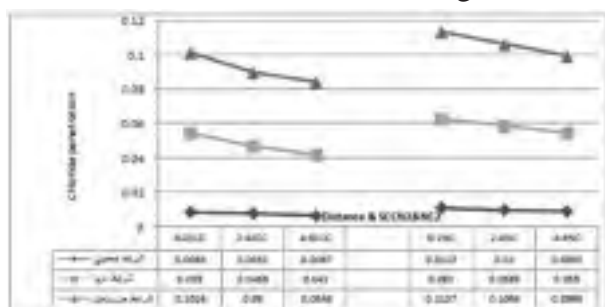
ب

الف

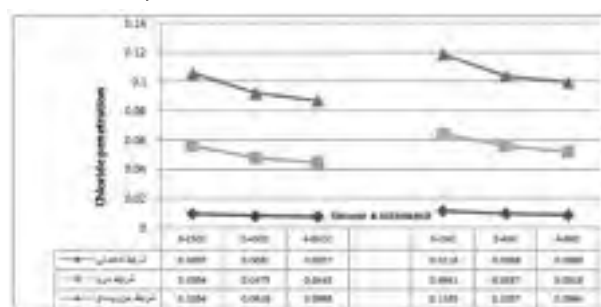


ج

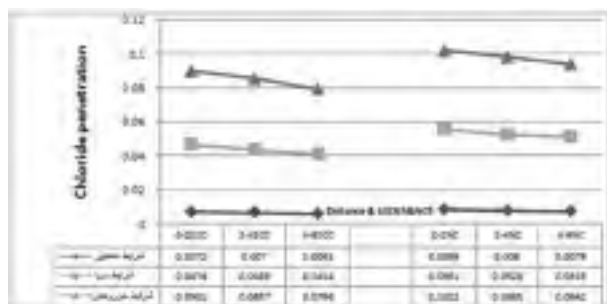
شکل ۲- مقدار یون کلر در شرایط محیطی الف (شاهد ب) دریا ج) جزر و مد



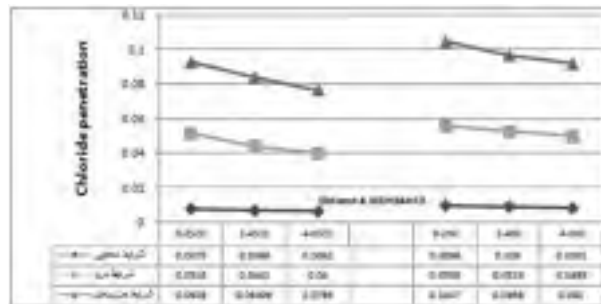
ب



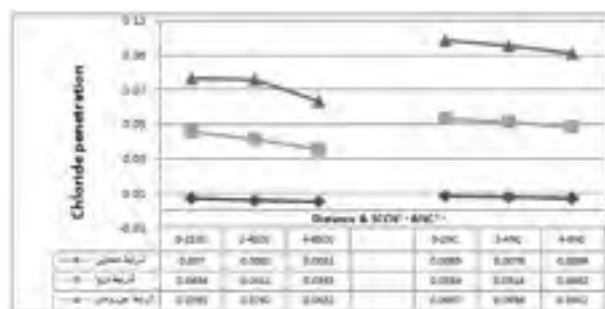
الف



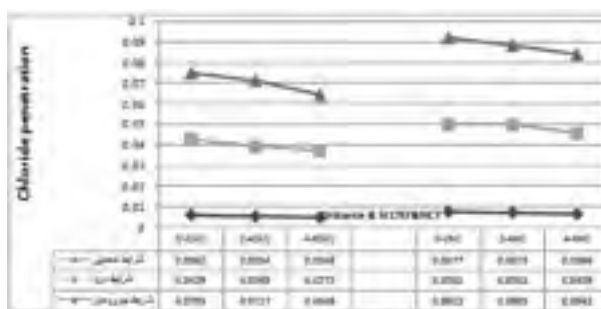
ج



ج



د



د

شکل ۳- مقدار یون کلر در محیط های مختلف با درصد های نانو سیلیس الف) صفر ب) دو ج) سه د) پنج ه) هفت ذ) ده

در رابطه فوق، (x,t) غلظت یون کلراید (بر حسب درصد وزنی سیمان) در عمق X بعد از گذشت زمان در معرض بودن t می باشد. D_a ضریب انتشار ظاهری، C_s غلظت یون کلر در سطح بتن در زمان نفوذ و C_i مقدار اولیه غلظت یون کلر نامیده می شود. تغییر ضریب انتشار در هر زمان، اثر قابل ملاحظه ای بر میزان نفوذ یون کلراید در بتن دارد [۱۱]

همانطور که از شکل ۴ و ۵ برمی آید به طور کلی مقدار نفوذ یون کلراید در بتن خودمتراکم بدلیل چگالتر بودن نسبت به بتن معمولی مقدار کمتری می باشد. با بررسی شکل ۴-الف مشاهده می شود مقدار نفوذ یون کلر در شرایط محیطی شاهد برای بتن معمولی نسبت به بتن خودمتراکم بیشتری باشد که این افزایش بطور متوسط برای ۲، ۳، ۵، ۷ و ۱۰ درصد نانو سیلیس به ترتیب ۱۸، ۲۹، ۲۹، ۳۰، ۱۹ و ۲۶ درصد می باشد که نشان دهنده مقدار زیاد نفوذ یون کلراید در بتن معمولی نسبت به بتن خودمتراکم است که جدول ۵ نیز گواهی بر مقدار بیشتر انتشار یون کلر در بتن معمولی است. همچنین با مقایسه مقدار نفوذ یون کلر برای بتن خودمتراکم با افزایش درصد نانو سیلیس نسبت به بتن بدون نانو سیلیس در شکل ۴-الف، کاهش مقدار نفوذ یون کلر

همچنین از دیگر عوامل حاصل از تجزیه و تحلیل نتایج که در این تحقیق مورد بررسی قرار گرفت می توان به ضریب انتشار پذیری یون کلر بر اساس قانون دوم فیک که در جدول ۵ آورده شده است اشاره کرد برای محاسبه ضریب انتشار پذیری یون کلر از مقدار کلر در عمق ۴-۲ سانتی متری به دلیل قرار گرفتن میلگرد در طراحی ها در این فاصله و همچنین قرار گرفتن این فاصله در میانه فواصل مته زنی استفاده شده است. قانون فیک که برای محاسبه غلظت یون کلراید در جریان یک بعدی بکار می رود به صورت زیر نوشته می شود [۱۰].

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial C}{\partial x} \right) \quad (۱)$$

در این رابطه D ضریب انتشار است که بر حسب مترمربع بر ثانیه بوده و تابع غلظت می باشد $C(x,t)$ نیز غلظت یون کلراید است که بر حسب درصد وزنی سیمان یا بتن معرفی می گردد. حل کرانک معادله (۱) در حالت بی بعد به صورت زیر است

$$\frac{C_s - C(x,t)}{C_s - C_i} = \operatorname{erf} \left(\frac{x}{2\sqrt{D_a t}} \right) \quad (۲)$$

جدول ۵- ضریب انتشار یون کلراید در عمق ۴-۲ سانتی متر

نام طرح	ضریب نفوذ یون کلر ($10^{-10} \times m^2/s$) در عمق ۴-۲ (سانتیمتر)				
	محیط شاهد	محیط مستغرق	درصد افزایش نسبت به محیط شاهد	محیط تر و خشک	درصد افزایش نسبت به محیط شاهد
SCCN0	۰/۷۴۸	۱/۱۲۱	۵۰	۱/۹۳۴	۱۵۸
SCCN2	۰/۶۳۴	۰/۹۶۳	۵۱	۱/۵۵۸	۱۴۵
SCCN3	۰/۶۱۹	۰/۹۲۱	۴۸	۱/۳۸۹	۱۲۴
SCCN5	۰/۵۷۷	۰/۸۶۱	۴۸	۱/۲۸۵	۱۲۲
SCCN7	۰/۵۳۶	۰/۸۳۳	۴۴	۱/۰۹۵	۹۰
SCCN10	۰/۵۵۱	۰/۸۵۶	۴۶	۱/۱۴۸	۹۶
CN0	۰/۷۶۴	۱/۲۹۳	۸۱	۱/۸۷۵	۱۶۲
CN2	۰/۶۷۴	۱/۱۱۳	۷۸	۱/۵۶۹	۱۵۱
CN3	۰/۶۳۰	۱/۰۲	۶۲	۱/۵۱۱	۱۳۹
CN5	۰/۵۸۹	۰/۹۴۶	۶۳	۱/۲۳۸	۱۱۴
CN7	۰/۵۷۶	۰/۸۶۳	۶۱	۱/۱۴۵	۱۱۳
CN10	۰/۵۸۴	۰/۹۱۴	۶۵	۱/۲۰۷	۱۱۹

برای ۲، ۳، ۵، ۷ و ۱۰ درصد نانو سیلیس به ترتیب مقدار ۱۵، ۱۷، ۱۹، ۳۴ و ۲۷ درصد مشاهده میشود که این مقدار برای بتن معمولی به ترتیب ۲ درصد افزایش برای ۲ درصد نانو، ۱۲، ۲۰، ۲۹، ۲۴ درصد کاهش مقدار نفوذ یون کلر در درصد های مشابه است.

برای شرایط محیطی دریا نیز با توجه به شکل ۴- ب مقدار نفوذ یون کلر برای بتن معمولی نسبت به بتن خودمتراکم بیشتر می باشد که این افزایش بطور متوسط برای ۲، ۳، ۵، ۷ و ۱۰ درصد نانو سیلیس به ترتیب ۱۶، ۲۳، ۱۶، ۲۱، ۲۲ و ۲۶ درصد می باشد که نشان دهنده مقدار زیاد نفوذ یون کلرید در بتن معمولی نسبت به بتن خودمتراکم است. همچنین با مقایسه مقدار نفوذ یون کلر برای بتن خودمتراکم با افزایش درصد نانو سیلیس نسبت به بتن بدون نانو در شکل ۴- ب، کاهش مقدار نفوذ یون کلر برای ۲، ۳، ۵، ۷ و ۱۰ درصد نانو سیلیس به ترتیب مقدار ۳، ۸، ۱۰، ۱۹ و ۱۷ درصد مشاهده میشود که این مقدار برای بتن معمولی به ترتیب ۱ درصد افزایش برای ۲ درصد نانو، ۹، ۷، ۱۵، ۱۱ درصد کاهش مقدار نفوذ یون کلر در درصد های مشابه است همچنین برای محیط جزرومدی نیز با توجه به شکل ۴- ج برای ۲، ۳، ۵، ۷ و ۱۰ درصد نانو سیلیس به ترتیب ۳، ۱۶، ۱۶، ۱۶، ۲۵ و ۳۲ درصد افزایش نفوذ یون کلر در بتن معمولی در مقایسه با بتن خودمتراکم مشاهده می شود همچنین برای بتن خودمتراکم با افزایش نانو سیلیس به ترتیب ۳، ۱۰، ۱۱، ۲۶ و ۲۴ و برای بتن معمولی نیز به ترتیب ۱، ۹، ۹، ۱۸ و ۱۲ درصد کاهش در مقدار یون کلر مشاهده میشود که با توجه به درصد های کمتر نفوذ یون کلر در محیط مستغرق و جزرومد می توان به تاثیر منفی این نواحی بر روی مقاومت نفوذ یون کلر در بتن پی برد همچنین با توجه به نتایج بالا مشاهده میشود بتن با ۷ درصد نانو سیلیس در هر دو نوع بتن کمترین مقدار نفوذ یون کلر را داراست که می توان درصد بهینه نانو سیلیس را ۷ درصد تخمین زد. با مقایسه نتایج بالا همچنین می توان به تاثیر بیشتر نانو سیلیس در بتن خودمتراکم پی برد که دلیل آن تبدیل سریعتر و بیشتر هیدروکسید کلسیم به سیکات کلسیم هیدراته C-H-S است که باعث کوچک شدن منافذ و کاهش نفوذ پذیری میشود.

همچنین با بررسی شکل های ۵ و جدول ۵ مشاهده می شود ناحیه جزرومدی بیشترین مقدار نفوذ یون کلر به داخل بتن را نسبت به محیط مستغرق دارد که دلیل آنرا به این صورت می توان بیان کرد،

هنگامیکه بتن به صورت پیوسته تحت سیکل های تر و خشک شدن متوالی قرار می گیرد دچار شوره زدگی در سطح میشود، شوره زدگی در واقع نمک های تراوش کرده از محیط بتن به خارج است که بر سطح بتن رسوب میکند تراوش در حد زیاد باعث افزایش تخلخل بتن میشود و در نتیجه به علت افزایش نفوذ پذیری، در برابر حملات عناصر شیمیایی مخرب تضعیف میشود. از طرف دیگر از نقطه نظر خرابی سولفاتی وجود یون سولفات در ناحیه هایی که به صورت پیوسته تحت سیکل های تر و خشک شدن متوالی قرار می گیرند، محیط های مخربتری نسبت به محیط مغروق برای مخلوط های بتنی می باشند دلیل این امر را می توان بدین نحو توضیح داد که، نفوذ یون سولفات به داخل بتن در محیط هایی که تحت سیکل های تر و خشک متوالی قرار دارند، بیشتر از محیط مغروق است زیرا در مرحله خشک شدن آب از سطح بتن تبخیر می شود در نتیجه غلظت یون سولفات به دلیل کاهش آب در محلول موجود در منافذ، در مرحله خشک شدن بتن افزایش می یابد و در مرحله تر شدن، آب نمک در مدت زمان خیلی کوتاهی از طریق عملکرد موینگی وارد بتن می شود از این رو وقتی فرایند تر و خشک شدن برای مدت طولانی ادامه می یابد غلظت یون سولفات به طور چشمگیری افزایش می یابد. همچنین وجود مقدار زیاد کلرورها در آب دریا، می تواند باعث تشدید خرابی های سولفاتی شود. زیرا گچ و سولفوآلومینات کلسیم در محلول های کلروری بهتر حل می شوند تا در آب، و در نتیجه بوسیله آبدریا حل شده و به خارج محیط بتن راه می یابند که باعث افزایش تخلخل بتن و در نتیجه افزایش نفوذ یون کلر به داخل بتن می شوند. مقدار نفوذ یون کلر در محیط مغروق نسبت به محیط جزرومدی کاهش یافته که دلیل آنرا میتوان، ترکیبات شیمیایی ایجاد شده بین یون های شیمیایی موجود در آب دریای عمان با محصولات حاصل از آب دهی (Ca(OH)_2 , C_3A)، که اکثرا همراه با افزایش حجم هستند که این افزایش حجم از میزان منافذ به حد چشمگیری میکاهد و همچنین تشکیل لایه محافظ نازک از املاح و مواد موجود در آب دریای عمان دانست که از سرعت نفوذ آب و عوامل دیگری میکاهد. همچنین احتمال کریستالیزه شدن املاح جمع شده در خلل و فرج بتن نیز میتواند عامل بازدارنده برای نفوذ پذیری شود.

نتیجه گیری

- ۱- استفاده از پوزولان نانو سیلیس در طرح اختلاط بتن، نقش مهمی در افزایش طول عمر مفید سازه های بتنی در شرایط محیطی مهاجم از جمله دریای عمان دارد.
- ۲- با توجه به عمل آوری ۲۸ روزه بتن به نظر می رسد عمل آوری بتن در مدت زمان طولانی تر می تواند عاملی جهت مقابله با محیط های مخرب باشد.
- ۳- ضریب انتشار پذیری نمونه های بتنی در ناحیه جزرومدی بیش از ناحیه مستغرق می باشد که با افزایش مقدار نانو سیلیس در طرح اختلاط بتن این ضریب برای هر دو محیط کاهش یافته و در بتن با ۷ درصد نانو ضریب انتشار به حداقل خود رسیده است.
- ۴- با بررسی نتایج از جنبه های مکانیکی و دوام می توان به مزایای بتن خودمتراکم در مقایسه با بتن معمولی پی برد.
- ۵- به مخرب بودن ناحیه جزرومدی در مقایسه با محیط شاهد و مستغرق با توجه به نتایج می توان پی برد.
- ۶- با توجه به مطالب ارائه شده به عملکرد بهینه ۷ درصد نانو سیلیس در بتن می توان پی برد همچنین با توجه به افزایش مقدار نفوذ پذیری یون کلر در بتن معمولی با ۲ درصد نانو سیلیس نتیجه میشود استفاده از نانو سیلیس در طرح اختلاط بتن خودمتراکم اثر مطلوبتری نسبت به بتن معمولی در مقاومت در برابر نفوذ یون کلر دارد.
- ۷- اگرچه آزمایش های انجام شده نشان می دهد نمونه های بتن با ۱۰ درصد نانو سیلیس بیشترین مقاومت فشاری را داشته اما از لحاظ مقاومت در برابر نفوذ یون کلر نمونه های بتن با ۷ درصد نانو سیلیس بهترین عملکرد را داشته اند لذا نتیجه میشود توجه به ملاحظات مقاومتی در طراحی، نمی تواند ضامن تامین عمر مفید سازه ها باشد و به منظور تامین عمر مفید یک سازه باید به مسائل پایایی نیز توجه کرد.
- ۸- بدیهی است که نتایج ارائه شده در مدت زمان ۲۱ ماهه است و برای دستیابی به نتایج تکمیلی و قابل اطمینان تر نیاز به مطالعات دراز مدت می باشد.

مراجع

- [۱] راتنرمارک، راترنایل، ترجمه گودرزی هوشنگ، نانو فناوری، ۱۳۸۶
- [2] li.Hui, Xiao.Hui – gang, yuan.Jieand Ou.Jinping, Microstructure of cement mortar with Nano – particles, International journal of composites part B, vol. 35,2004,Pp. 185-189.
- [3] A.A.Ramazanianpour, T. Parhizkar, R. Pourkhorshidi, M. Raisghasemi, Assessing Concrete Durability with Different Cements and Pozzolans in Persian Gulf Environment, Concrete journal, Research Report, BHRC Publication No.R-434. (In Persian), 2006.
- [4] M. Shekarchi, A. Rafiee, Long-Term Chloride diffusion in silica fume concrete in harsh marine climated, Cement and Concrete Composites, No. 31, 2009, Pp. 769-775.
- [5] N. Takeda, S.sakada, Penetration of Chloride Ions in concrete and corrosion of reinforcing bars exposed to marine Environment, International conference on durability of concrete, 1997, Pp.95-109.
- [6] A. Coasta, J. Appleton, Chloride penetration into concrete in marine environment, Materials and Structures Journal, Vol. 32 ,1999, Pp. 252-259.
- [7] M.Sanchez, V. Millano, R. Fernandez, Effect of the marine environment on reinforced concrete durability in American countries, Corrosion Science Journal, 2007, Pp. 2832-2843.
- [8] N.Takeda, S. sakada, Penetration of Chloride Ions in concrete and corrosion of reinforcing bars exposed to marine Environment, ACL International conference on durability of concrete, 1997, Pp.95-109.
- [9] T. Mohammed, T. Yamaji, T. Aoyama and H. Hamada, Marine Durability of 15- Year old concrete Specimens Made with Ordinary Portland, Slag and Fly Ash Cements, ACI SP 199-30, 2000, Pp.451-560.
- [10] A. K. Tamimi et al., Prediction of long term chloride diffusion of concrete in harsh environment. Construction and Building Materials, Volume 22, 2008, Pp. 829-836.
- [11] B. Diaz, X. R. Novoaand, M.C.Perez, Study of the chloride diffusion in mortar: a new based on impedance measurements, Cement Concert Comp 28, 2006, Pp. 237-45.

بررسی رفتار الکتروشیمیایی دو فولاد آستنیتی کروم-منگنزدار در محلول اسید سولفوریک ۰/۱ مولار با روش موت-شاتکی و طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی

آرش فتاح الحسینی^{۱*}، امیر عابدی^۲، فرنوش شیرسلیمی^۳

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

^۲ استادیار، گروه مهندسی مواد، دانشکده مکانیک، دانشگاه تربیت دبیر شهید رجایی

^۳ دانشجوی کارشناسی ارشد، گروه مهندسی مواد، دانشکده مکانیک، دانشگاه تربیت دبیر شهید رجایی

* نویسنده مسئول: a.fattah@basu.ac.ir

تاریخ دریافت: ۱۳۹۲/۰۲/۰۸ تاریخ پذیرش: ۹۲/۰۷/۰۱

چکیده:

در این تحقیق، دو فولاد آستنیتی کروم-منگنزدار (بدون نیکل) توسط کوره ذوب القایی تحت خلا تولید شد. سپس ورق‌هایی از آن به ضخامت ۱۰ میلی‌متر با عملیات‌های نورد گرم متوالی حاصل شد. رفتار الکتروشیمیایی دو فولاد آستنیتی کروم-منگنزدار در محلول ۰/۱ مولار اسید سولفوریک، توسط آزمون‌های پتانسیل مدار باز، پلاریزاسیون پتانسیودینامیک، طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی و موت-شاتکی ارزیابی شد. نتایج نشان داد که پتانسیل مدار باز دو فولاد آستنیتی کروم-منگنزدار با گذشت زمان به سمت مقادیر مثبت انتقال می‌یابد. هم‌چنین منحنی‌های پلاریزاسیون پتانسیودینامیک نشان دادند که دو فولاد آستنیتی کروم-منگنزدار رفتار روین قابل قبولی را ارائه می‌دهند. آزمون‌های موت-شاتکی آشکار ساخت که رفتار نیمه‌هادی لایه روین دو فولاد آستنیتی کروم-منگنزدار از نوع n- و نوع p- می‌باشد. هم‌چنین آزمون‌های موت-شاتکی نشان داد که چگالی دهنده‌های الکترونی در محدوده ۱۰^{۲۱} بر سانتی‌متر مکعب قرار دارد.

کلمات کلیدی: فولاد آستنیتی کروم-منگنزدار، رفتار الکتروشیمیایی، آزمون موت-شاتکی، طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی.

Electrochemical behaviour investigation of two Cr-Mn austenitic steels in 0.1 M H₂SO₄ solution by Mott-Schottky analysis and EIS

A. Fattah-alhosseini^{1*}, A. Abedi², F. Shirsalimi³

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

² Assistance Professor, Department of mechanical Engineering, Shahid Rajaee Teacher Training University

³ M.Sc. Student, Department of mechanical Engineering, Shahid Rajaee Teacher Training University

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

Submission: 2013,04,28 Acceptance: 2013,09,23

Abstract:

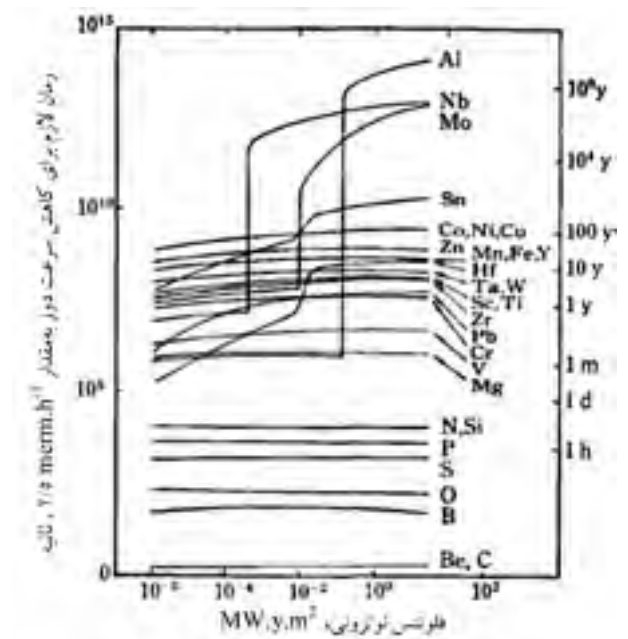
In this study, two Cr-Mn-(Ni-free) austenitic steels were fabricated by vacuum induction furnace. Then plates with 10 mm thickness were fabricated by hot-rolling. Electrochemical behaviour of two Cr-Mn steels in 0.1 M H₂SO₄ solution was investigated by open-circuit potential, potentiodynamic polarization, electrochemical impedance spectroscopy (EIS), and Mott-Schottky analysis. The results indicated that the open-circuit potentials of two Cr-Mn austenitic steels were found to shift towards positive direction. Also, the potentiodynamic polarization curves suggested that two Cr-Mn austenitic steels showed comparable passive behaviour. Mott-Schottky analysis revealed that the passive films formed on two Cr-Mn austenitic steels behave as n-type and p-type semiconductors. Also, Mott-Schottky analysis indicated that the donor densities are in the range of 10²¹ cm⁻³.

Keywords: Cr-Mn austenitic steel; Electrochemical behaviour; Mott-Schottky analysis; Electrochemical impedance spectroscopy.

۱- مقدمه

اصلی ترین مشکل استفاده فولادهای زنگ نزن آستنیتی در صنایع نیروگاهی، رادیواکتیویته القایی (Induced radioactivity) عناصر است. به علت این که مواد در معرض نوترون های پراثری فعال می شوند، لذا موضوع کاهش رادیواکتیویته آنها در معرض تشعشع یکی از مهم ترین مسائل از نقطه نظر ایمنی، تعمیر، مدیریت زباله ها و آلودگی محیط زیست است [۱ و ۲].

پدیده رادیواکتیویته القایی در مورد بسیاری از عناصر توسط محققان بررسی شده است. در شکل ۱، زمان لازم برای کاهش نرخ دوز سطح به مقدار $2/5 \text{ mrem.h}^{-1}$ (که در بسیاری از موارد یک سطح ایمن در نظر گرفته می شود) برای بعضی از عناصر نشان داده شده است [۲].



شکل ۱- زمان لازم برای خنک شدن مواد دیواره اول راکتور و کاهش نرخ دوز سطح به مقدار $2/5 \text{ mrem.h}^{-1}$ [۲].

با توجه به شکل ۱ در فلونس نوترونی (Neutron fluence)، MW.y.m^{-2} ، عناصری مانند سیلیسیم، کربن و بور زمان خنک شدن خیلی کمی را نشان می دهند. برای عنصر کروم زمان خنک شدن تقریباً ۱ سال و برای عناصر آهن و تنگستن این زمان حدود ۱۰ سال است. این در حالی است که نیکل در همان مقدار فلونس نوترونی به زمانی حدود ۱۰۰ سال برای خنک شدن نیاز دارد. زمان خنک شدن برخی عناصر مانند نیویم، آلومینیم، مولیبدن و قلع به مقدار

فلونس نوترونی بستگی دارد [۲ و ۳]. عناصر نیکل، نیتروژن، مولیبدن، نیویم، مس، سرب و آلومینیم جز عناصر با رادیواکتیویته بالا محسوب می شوند و حضور آنها در مواد در معرض تشعشع، باعث ایجاد مشکلات رادیواکتیویته می شود لذا غلظت آنها باید تا حد ممکن محدود شود [۴].

فولادهای زنگ نزن آستنیتی در برابر بسیاری از محیط های خورنده مانند اسیدهای آلی و محیط های حاوی یون کلر مقاومت به خوردگی خوبی دارند، اما در برخی از محیط ها مانند مذاب فلزات سدیم، قلع و لیتیم به دلیل حضور نیکل مقاومت به خوردگی خوبی ندارند. بسیاری از محققان دلیل این کاهش مقاومت به خوردگی را حل شدن مستقیم نیکل در مذاب فلزات سدیم، قلع و لیتیم دانسته اند، لذا کاهش درصد نیکل در فولادهای آستنیتی باعث افزایش مقاومت در برابر خوردگی فلز مذاب می شود [۵].

هم چنین باید توجه داشت که نیکل یک عنصر آلیاژی گران قیمت در فولادهای زنگ نزن است و جایگزینی آن با عناصر ارزان تر مانند منگنز و کربن می تواند به طور چشم گیری قیمت این فولادها را کاهش دهد [۶].

مشکلات فولادهای زنگ نزن آستنیتی، به خصوص برای کاربرد در نیروگاه های تولید انرژی، سبب شده که تحقیقات زیادی برای اصلاح ترکیب شیمیایی آنها انجام شود که هدف اصلی حذف عناصر نیکل، نیتروژن، مولیبدن، نیویم، مس و آلومینیم از ترکیب شیمیایی فولادهای زنگ نزن آستنیتی و جایگزینی با عناصر مناسب بوده است [۶].

در فولادهای زنگ نزن آستنیتی گروه ۳۰۴، به دلیل نبود مولیبدن، مس و آلومینیم، مهم ترین مساله جایگزینی نیکل با عناصر مناسب دیگر است. منگنز مهم ترین عنصر جایگزین برای نیکل در طراحی فولادهای کم فعال آستنیتی است. منگنز نسبت به نیکل از قدرت پایدارسازی آستنیت کمتری برخوردار است اما افزودن بیش از حد منگنز باعث کاهش مقاومت به خوردگی و آسانی تشکیل ترکیبات بین فلزی می شود [۷-۹]. هم چنین افزودن بیش از حد کربن به فاز آستنیت، باعث تشکیل M_{23}C_6 در مرز دانه ها و کاهش چقرمگی و مقاومت به خوردگی فولاد می شود. در نتیجه باید از ترکیب مناسبی از کربن و منگنز برای پایدارسازی فاز آستنیت استفاده کرد. علاوه بر نکات فوق، باید توجه داشت که تا حد امکان غلظت عناصری

که باعث ناپایداری فاز آستنیت می شوند، مانند کروم، سیلیسیم، تنگستن، وانادیم و تیتانیم را کم کرد [۹].

تحقیقات گوناگونی در مورد تولید و آلیاژسازی فولادهای آستنیتی کروم-منگنزدار انجام شده است، در حالی که رفتار خوردگی و الکتروشیمیایی آن ها کم تر مورد توجه قرار گرفته است. هدف از این تحقیق مقایسه رفتار الکتروشیمیایی دو فولاد آستنیتی کروم-منگنزدار (بدون نیکل) تولیدی در محلول سولفوریک اسید ۰/۱ مولار با یکدیگر است. با توجه به دقت بالای طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی در تحلیل سازوکارهای الکتروشیمیایی، از این آزمون برای بررسی روین شدن دو فولاد آستنیتی کروم-منگنزدار نیز در شرایط پتانسیل مدار باز استفاده شده است. هم چنین برای بررسی رفتار نیمه هادی لایه روین تشکیل شده، آزمون موت-شاتکی نیز انجام شد.

۲- مواد و روش تحقیق

ترکیب شیمیایی دو فولاد آستنیتی کروم - منگنزدار جدید طراحی شده به وسیله روش ذوب القایی، که با استفاده از دستگاه اسپکترومتری نشری WAS با دقت ۰/۰۰۱ درصد وزنی تعیین شد، در جدول ۱ نشان داده شده است. برای تولید ورق از شمش های ریختگی، عملیات نورد گرم روی شمش ها انجام شد. برای این منظور شمش های تولیدی با ضخامت ۴۰ میلی متر در دمای ۱۲۰۰ درجه سلسیوس به مدت ۱۲۰ دقیقه گرم شدند. پس از آن ضخامت ابتدا به ۳۰ و سپس ۲۲ میلی متر کاهش یافت. در ادامه ورق ها به مدت ۱۰ دقیقه در دمای ۱۱۰۰ درجه سلسیوس گرم شدند و ضخامت به ۱۸ و در نهایت به ۱۰ میلی متر رسانده شدند. پس از سرد شدن در هوا برای حصول یک ساختار همگن، عملیات آنیل انجام شد. به این منظور ابتدا ورق ها در دمای ۱۰۵۰ درجه سلسیوس به مدت ۶۰ دقیقه گرم و سپس در آب کوئنچ شدند.

برای مقایسه رفتار الکتروشیمیایی دو فولاد آستنیتی کروم-منگنزدار تولیدی، الکترودهای کار با سطح مقطع ۱ سانتی متر مربع تهیه شد.

برای این منظور، پس از اتصال سیم مسی روکش دار به نمونه ها به شکل مکعب با وجوه ۱ سانتی متر و انجام مانت سرد، عملیات سنباده زنی تر تا سنباده ۱۲۰۰ و عملیات چربی زدایی انجام شد. سپس نمونه ها با آب دوبار تقطیر شسته و پس از خشک کردن با هوای گرم، به سرعت تحت آزمون های الکتروشیمیایی مربوطه قرار گرفتند. تمامی آزمون ها با استفاده از سل استاندارد سه الکترودی، یک عدد الکتروود پلاتین به عنوان الکتروود کمکی و الکتروود نقره/کلرید نقره به عنوان الکتروود مرجع انجام شدند. لازم به ذکر است که در این پژوهش، تمامی پتانسیل ها نسبت به این الکتروود مرجع گزارش شده است. برای انجام تمامی آزمون های الکتروشیمیایی، از ۵۰۰ میلی لیتر محلول ۰/۱ مولار اسید سولفوریک با دمای 25 ± 1 درجه سلسیوس استفاده شد.

به منظور ارزیابی رفتار الکتروشیمیایی دو فولاد آستنیتی کروم-منگنزدار تولیدی در محلول ۰/۱ مولار اسید سولفوریک، ابتدا هر نمونه در پتانسیل مدار باز به مدت ۳۰ دقیقه غوطه ور شد تا به حالت پایدار برسد. سپس آزمون های پلاریزاسیون پتانسیودینامیک (با نرخ رویش پتانسیل برابر با ۱ میلی ولت بر ثانیه [۱۲-۱۰]) و هم چنین آزمون های طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی در پتانسیل مدار باز و در محدوده فرکانسی ۱۰۰ کیلوهرتز تا ۱۰ میلی هرتز با دامنه طول موج ۱۰ میلی ولت انجام شد [۱۳].

جهت بررسی خواص نیمه هادی و تعیین نوع لایه روین تشکیل شده روی سطح دو فولاد آستنیتی کروم - منگنزدار تولیدی، آزمون موت-شاتکی انجام شد. برای انجام آزمون موت - شاتکی، ابتدا هر نمونه در پتانسیل مدار باز به مدت ۳۰ دقیقه غوطه ور شد تا به حالت پایدار برسد و سپس با نرخ رویش ۲۵ میلی ولت بر ثانیه، تغییرات ظرفیت خازنی بر حسب پتانسیل اعمالی از پتانسیل ۰/۸ تا ۰/۲- ولت رسم شد. برای انجام تمام آزمون های الکتروشیمیایی، از دستگاه پتانسیواستات/گالوانواستات میکرو اتولب و نرم افزار نووا استفاده شد و برای اطمینان از نتایج، هر آزمون الکتروشیمیایی سه بار تکرار شد.

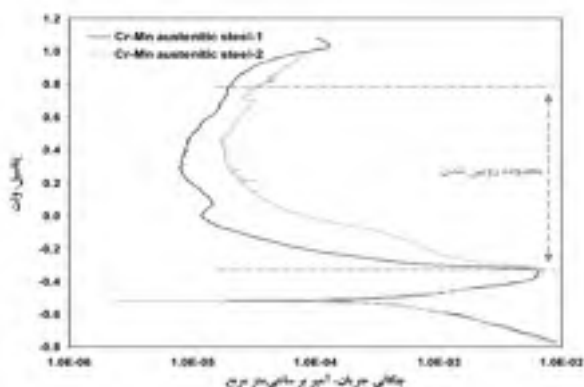
جدول ۱- ترکیب شیمیایی دو فولاد آستنیتی کروم-منگنزدار تولیدی بر حسب درصد وزنی.

کربن	کروم	منگنز	سیلیسیم	فسفر	گوگرد	وانادیم	تیتانیم
۰/۰۲۳۳	۱۲/۶۶	۱/۸۵۴	۰/۰۶۷۶	۰/۰۰۰۶	۰/۰۰۰۹	۰/۰۰۷۲	۰/۰۰۰۳
۰/۰۲۹۴	۱۰/۳۶	۱/۸۲۶	۰/۰۱۰۳	۰/۰۰۰۶	۰/۰۰۰۸	۰/۰۰۵۰	۰/۰۰۰۹

۳- نتایج و بحث

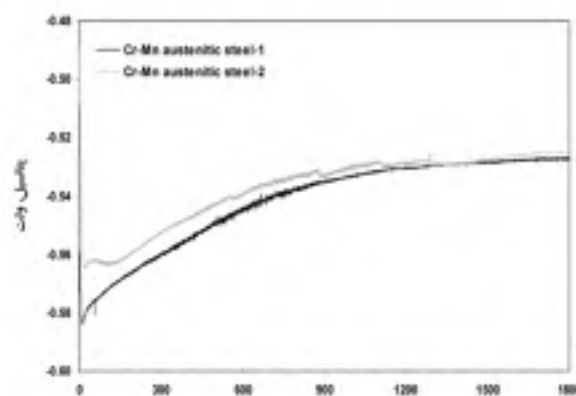
۳-۱- تغییرات پتانسیل مدار باز

در شکل ۲ تغییرات پتانسیل مدار باز دو فولاد آستنیتی کروم-منگنزدار تولیدی در محلول ۰/۱ مولار اسید سولفوریک بر حسب زمان نشان داده شده است. همان طور که در این شکل مشاهده می شود در ابتدای غوطه وری، پتانسیل دو فولاد آستنیتی کروم-منگنزدار به طور سریع کاهش می یابد که نشان دهنده انحلال لایه اکسیدی تشکیل شده روی سطح در محیط اسیدی است. اما با گذشت زمان، پتانسیل مدار باز به سمت مقادیر مثبت انتقال می یابد. این روند برای فولادهای زنگ نزن آستنیتی در محیط های اسیدی مشابه نیز گزارش شده که نشان دهنده تشکیل لایه روئین و بیش تر شدن نقش محافظ کننده ای آن با گذشت زمان است [۱۴]. هم چنین شکل ۲ نشان می دهد که پس از گذشت ۳۰ دقیقه قرار گیری الکترودهای کار در محلول، حالت کاملاً پایدار حاصل شده است.



شکل ۳- منحنی های پلاریزاسیون پتانسیودینامیک دو فولاد آستنیتی کروم-منگنزدار در محلول ۰/۱ مولار اسید سولفوریک بعد از ۳۰ دقیقه غوطه وری تحت شرایط پتانسیل مدار باز (نرخ روبش پتانسیل برابر ۱ میلی ولت در ثانیه).

در جدول ۲ مقادیر چگالی جریان و پتانسیل خوردگی و هم چنین چگالی جریان بحرانی روئین شدن حاصل از منحنی های پلاریزاسیون پتانسیودینامیک شکل ۳ نشان داده شده است. همان طور که در این جدول مشاهده می شود چگالی جریان خوردگی دو فولاد آستنیتی کروم-منگنزدار تولیدی در محلول ۰/۱ مولار اسید سولفوریک در محدوده 10^{-4} آمپر بر سانتی متر مربع است که نشان دهنده مقاومت به خوردگی مناسب آن ها در این محیط اسیدی است.



شکل ۲- منحنی های تغییرات پتانسیل مدار باز دو فولاد آستنیتی کروم-منگنزدار در محلول ۰/۱ مولار اسید سولفوریک.

۳-۲- پلاریزاسیون پتانسیودینامیک

در شکل ۳ منحنی های پلاریزاسیون پتانسیودینامیک دو فولاد

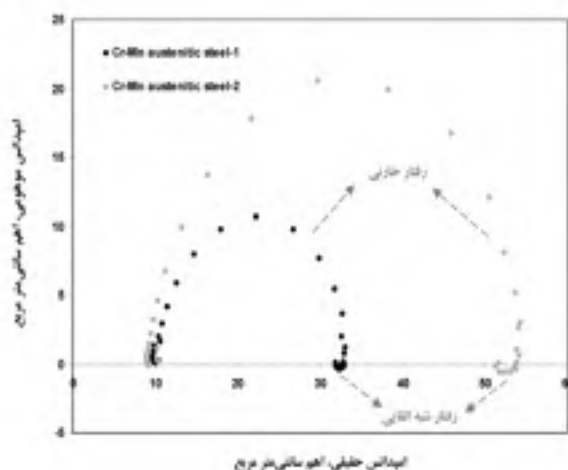
جدول ۲- مقادیر چگالی جریان و پتانسیل خوردگی و هم چنین چگالی جریان بحرانی روئین شدن دو فولاد آستنیتی کروم-منگنزدار در محلول اسید سولفوریک ۰/۱ مولار.

چگالی	چگالی جریان	پتانسیل	پتانسیل	پتانسیل
خوردگی	بحرانی	خوردگی	روئین شدن	شکست لایه
(آمپر بر سانتی متر مربع)	(آمپر بر سانتی متر مربع)	(ولت)	(ولت)	(ولت)
2.3×10^{-4}	6.13×10^{-3}	-۰.۵۱۸	-۰.۳۲۵	-۰.۷۹۹
2.1×10^{-4}	6.05×10^{-3}	-۰.۵۲۳	-۰.۳۲۰	-۰.۷۸۳

و نادیم باعث افزایش پتانسیل شکست و در نتیجه افزایش محدوده روین شدن می شوند [۱۵ و ۱۶].

۳-۳- طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی

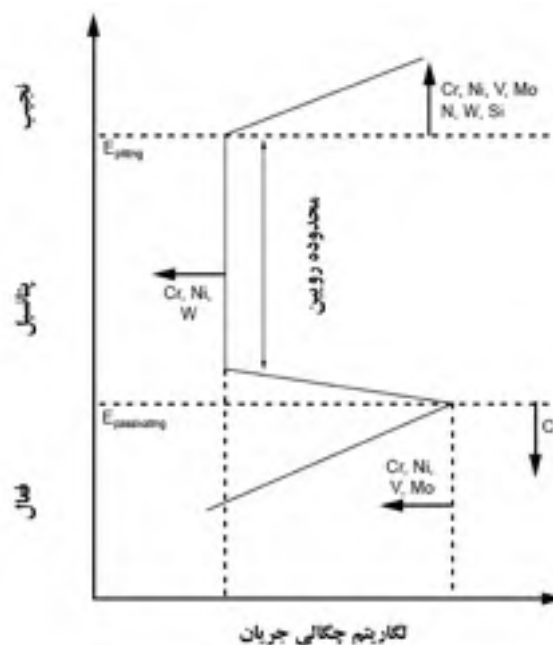
در شکل ۵ منحنی های نایکویست حاصل از طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی دو فولاد آستنیتی کروم-منگنزدار در محلول ۰/۱ مولار سولفوریک اسید بعد از غوطه وری به مدت زمان ۳۰ دقیقه تحت شرایط پتانسیل مدار باز نشان داده شده است. همان طور که در این شکل مشاهده می شود دو منحنی نایکویست دارای رفتار مشابهی هستند. در ابتدا در محدوده بسامدهای بالا و میانی، یک حلقه خازنی و در ادامه در چند بسامد انتهایی، یک رفتار شبه القایی برای هر دو منحنی مشاهده می شود [۱۷].



شکل ۵- منحنی های نایکویست دو فولاد آستنیتی کروم-منگنزدار در محلول ۰/۱ مولار اسید سولفوریک بعد از ۳۰ دقیقه غوطه وری تحت شرایط پتانسیل مدار باز.

به طور کلی یک پدیده الکتروشیمیایی را می توان با به دست آوردن معادله امپدانس آن مطالعه کرد. به طور نوعی، طیف امپدانس به کمک مداری متشکل از مقاومت، خازن و القاگر مدل سازی و سپس طیف تجربی مورد نظر با آن تطبیق داده می شود و به این ترتیب مقادیر المان های مدار معادل به دست می آید. سپس این مقادیر به پدیده ای شیمیایی- فیزیکی ارتباط داده می شود تا ثابت شود که مدار معادل حاصله، نمایش قابل قبولی از پدیده های در حال اتفاق است. برای مدل سازی منحنی های نایکویست شکل ۵، از مدار معادل شکل ۶ استفاده شد. در این مدار: CPE المان فاز ثابت مربوط به فصل

در جدول ۲ مشاهده می شود که چگالی جریان بحرانی روین شدن فولاد آستنیتی اول از فولاد دوم کم تر است. دلیل آن را می توان با توجه به شکل ۴ (تأثیر عناصر آلیاژی بر منحنی پلاریزاسیون آندی [۱۵ و ۱۶]) توضیح داد. همان طور که در شکل ۴ مشاهده می شود، افزایش عناصر کروم و و نادیم در ترکیب شیمیایی باعث کاهش چگالی جریان بحرانی آندی و در نتیجه آسانی روین شدن آلیاژ می شوند. با توجه به جدول ۱، مشاهده می شود که مقادیر کروم و و نادیم فولاد آستنیتی اول نسبت به فولاد آستنیتی دوم به ترتیب به میزان ۲/۳۴ و ۰/۲۲ درصد وزنی بیش تر است.

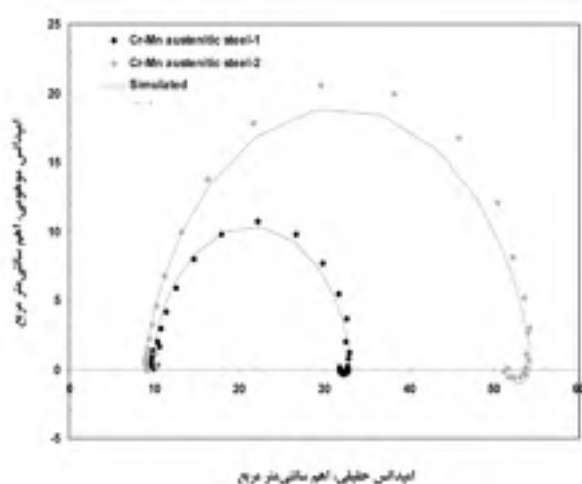


شکل ۶- تأثیر عناصر آلیاژی بر منحنی پلاریزاسیون آندی فلزاتی با قابلیت روین شدن [۱۵ و ۱۶].

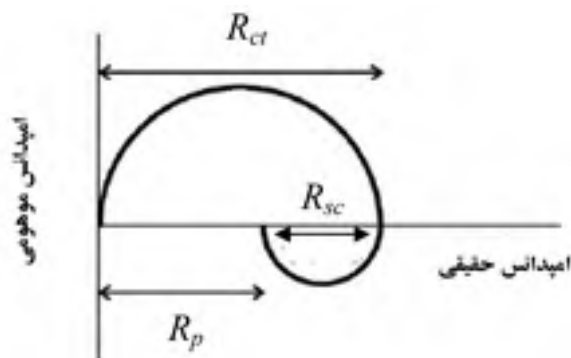
هم چنین در شکل ۳ مشاهده می شود که چگالی جریان روین در تمامی پتانسیل های محدوده روین، برای فولاد آستنیتی اول کم تر از فولاد دوم است و دلیل این مطلب نیز به مقدار کروم مرتبط می شود. در شکل ۴ مشاهده می شود که افزودن کروم، نیکل و تنگستن باعث کاهش چگالی جریان روین می شود [۱۵ و ۱۶].

در جدول ۲ مشاهده می شود که مقدار پتانسیل شکست لایه روین برای فولاد آستنیتی اول بیش تر از فولاد دوم است. دلیل این پدیده نیز با توجه به ترکیب شیمیایی دو فولاد و شکل ۴ قابل تفسیر است. همان طور که در شکل ۴ مشاهده می شود افزودن عناصر کروم و

الکتروشیمیایی به دست آورد [۲۰]. با استفاده از جدول ۳ و تفاضل مقاومت ناشی از جذب اجزای فعال الکتروشیمیایی از مقاومت انتقال بار، مشخص می شود که مقاومت پلاریزاسیون فولاد آستنیتی اول از فولاد دوم کم تر است که با کاهش چگالی جریان خوردگی نشان داده شده در جدول ۲ نیز مطابقت دارد.

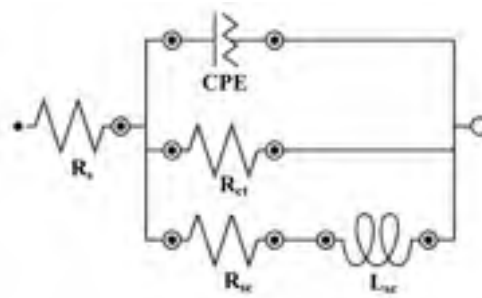


شکل ۷- منحنی های نایکویست دو فولاد آستنیتی کروم-منگنزدار و منحنی های حاصل از مدل سازی با مدار معادل شکل ۶.



شکل ۸- محاسبه مقاومت پلاریزاسیون با استفاده از مقاومت انتقال بار و مقاومت مربوط به جذب اجزای فعال [۲۰].

مشترک فولاد/ محلول، R_{ct} مقاومت انتقال بار، L_{sc} القای مربوط به جذب اجزای فعال الکتروشیمیایی، R_{sc} مقاومت مربوط به جذب اجزای فعال الکتروشیمیایی در فصل مشترک فولاد/ محلول و R_p مقاومت جبران ناپذیر محلول است [۲۰-۱۸].



شکل ۹- مدار معادل الکتریکی مناسب برای مدل سازی منحنی های نایکویست دو فولاد آستنیتی کروم-منگنزدار [۲۰-۱۸].

در شکل ۷ نمودارهای نایکویست به همراه نمودارهای به دست آمده از مدل سازی با مدار معادل شکل ۶ برای دو فولاد آستنیتی کروم-منگنزدار نشان داده شده است. همان طور که در شکل ۷ مشخص است انطباق مناسبی بین داده های حاصل از آزمایش و منحنی های مدل سازی شده مشاهده می شود.

در جدول ۳ مقادیر المان های حاصل از مدل سازی با استفاده از مدار معادل شکل ۶ نشان داده شده است. همان طور که در این جدول مشاهده می شود مهم ترین المان مقاومت انتقال بار است که مقدار آن از ۲۳/۳۳ اهم سانتی متر مربع برای فولاد آستنیتی اول به ۴۵/۷۶ اهم سانتی متر مربع برای فولاد آستنیتی دوم افزایش یافته است. هم چنین در جدول ۳ مشاهده می شود که مقدار مقاومت ناشی از جذب اجزای فعال الکتروشیمیایی در فصل مشترک فولاد/ محلول بین ۲ تا ۵ اهم سانتی متر مربع تغییر می کند که مقدار کمی است.

با توجه به شکل ۸، مقاومت پلاریزاسیون را می توان با دانستن مقادیر مقاومت انتقال بار و مقاومت ناشی از جذب اجزای فعال

جدول ۳- مقادیر المان های حاصل از مدل سازی با استفاده از مدار معادل شکل ۶.

R_s ($\Omega \text{ cm}^2$)	R_{ct} ($\Omega \text{ cm}^2$)	Y_{001} ($\mu \text{F cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$)	n_{01}	R_{sc} ($\Omega \text{ cm}^2$)	L_{sc} (H cm^2)	
۹/۶	۲۳/۳۳	۱۵۸/۷۵	۰/۹۲۲	۲/۲۱	۶۰۸/۸	فولاد آستنیتی کروم-منگنزدار اول
۸/۸	۴۵/۷۶	۱۹۳/۱۸	۰/۸۸۲	۴/۱۴	۱۶۶/۱	فولاد آستنیتی کروم-منگنزدار دوم

۳-۴- آزمون موت-شاتکی

به طور کلی برای رفتار نیمه هادی نوع p- و نوع n- به ترتیب معادلات موت-شاتکی به صورت روابط ۱ و ۲ است [۲۳ و ۲۴]:

$$\frac{1}{C_{sc}^2} = \frac{-2}{q\epsilon_s e N_A} \left(E - E_g + \frac{k_B T}{e} \right) \quad (1)$$

$$\frac{1}{C_{sc}^2} = \frac{2}{q\epsilon_s e N_D} \left(E - E_g - \frac{k_B T}{e} \right) \quad (2)$$

در این معادلات، ثابت دی الکتریک لایه روین، ϵ_0 نفوذپذیری خلا $(8.85 \times 10^{-12} \text{ F/m})$ ، بار الکتریکی الکترون $(1.6 \times 10^{-19} \text{ C})$ ، N_A و N_D برحسب cm^{-3} ، E پتانسیل اعمالی برحسب ولت، E_g پتانسیل فلت، k_B ثابت بولتزمن $(1.38 \times 10^{-23} \text{ J/K})$ و T دما برحسب درجه کلوین است.

معادلات ۱ و ۲ نشان می دهند که با محاسبه شیب منحنی های موت-شاتکی، به ترتیب N_D و N_A را با دانستن مقادیر e و $(15/6)$ می توان به دست آورد [۲۳ و ۲۴].

در جدول ۴ شیب منحنی های موت-شاتکی و مقادیر چگالی دهنده های الکترونی برای لایه روین دو فولاد آستنیتی کروم-منگنزدار در محلول ۰/۱ مولار اسید سولفوریک بعد از غوطه وری به مدت زمان ۳۰ دقیقه تحت شرایط پتانسیل مدار باز ارائه شده است. همان طور که در این جدول مشاهده می شود چگالی دهنده های الکترونی به دست آمده در محدوده 10^{11} بر سانتی متر مکعب قرار دارد که نشان دهنده تشکیل لایه روین با خواص محافظتی بالا است و در محدوده چگالی دهنده های الکترونی برای لایه روین تشکیل شده روی فولادهای زنگ نزن آستنیتی در محیط های اسیدی مشابه است [۲۱ و ۲۲].

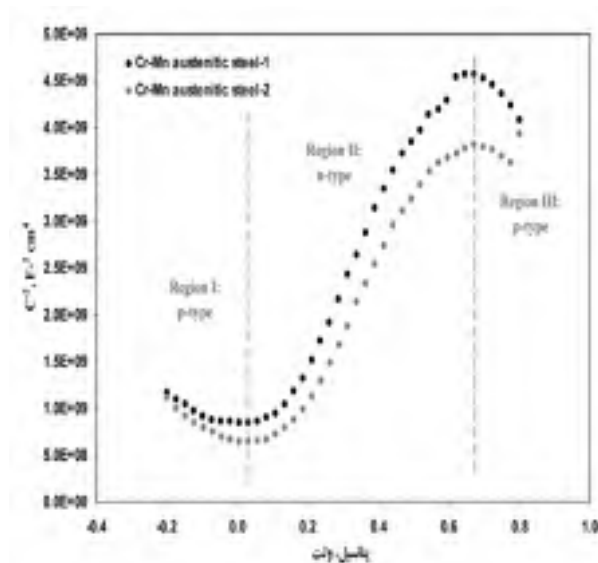
توضیحات تکمیلی در مورد دهنده های الکترونی و چگالی آنها، در بخش ۳-۵ آورده شده است.

جدول ۴- مقادیر چگالی دهنده های الکترونی محاسبه شده با استفاده از منحنی های موت-شاتکی.

نسب ناحیه خلی	چگالی دهنده های الکترونی (بر سانتی متر مکعب)	
فولاد آستنیتی کروم-منگنزدار اول	1.74×10^{11}	1.24×10^{-11}
فولاد آستنیتی کروم-منگنزدار دوم	1.0×10^{11}	1.11×10^{-11}

یکی از روش های تعیین رفتار نیمه هادی نوع n- و یا نوع p- لایه روین و همچنین بررسی عیوب موجود در آن، آزمون موت-شاتکی است. شکل ۹ منحنی های موت-شاتکی برای لایه روین تشکیل شده روی دو فولاد آستنیتی کروم-منگنزدار در محلول ۰/۱ مولار سولفوریک اسید بعد از غوطه وری به مدت زمان ۳۰ دقیقه تحت شرایط پتانسیل مدار باز را نشان می دهد.

همان طور که در شکل ۹ مشاهده می شود دو منحنی موت-شاتکی دارای رفتار مشابهی هستند و سه ناحیه مجزا برای آنها مشاهده می شود. ناحیه اول در پتانسیل های کم تر از ۰/۰۲۵ ولت قرار دارد که شیب آن منفی است و نشان دهنده لایه روین تشکیل شده نوع p- است. در ناحیه دوم که از پتانسیل ۰/۰۲۵ تا ۰/۶۷۵ ولت را شامل می شود، شیب مثبت نشان دهنده رفتار نیمه هادی نوع n- برای لایه روین تشکیل شده است. برای رفتار نوع n-، شیب به طور معکوس با چگالی دهنده های الکترون N_D (Donor density) متناسب است. در نهایت برای پتانسیل های بیش تر از ۰/۶۷۵ ولت (ناحیه سوم)، شیب منفی می شود که نشان دهنده لایه روین تشکیل شده نوع p- است. برای رفتار نوع p-، شیب به طور معکوس با چگالی گیرنده های الکترون N_A (Acceptor density) متناسب است. منحنی های موت-شاتکی در شکل ۹ مانند منحنی های گزارش شده برای لایه روین تشکیل شده روی فولادهای زنگ نزن آستنیتی در محیط های اسیدی مشابه است [۲۱ و ۲۲].



شکل ۹- منحنی های موت-شاتکی دو فولاد آستنیتی کروم-منگنزدار در محلول ۰/۱ مولار اسید سولفوریک بعد از ۳۰ دقیقه غوطه وری تحت شرایط پتانسیل مدار باز.

۴- نتیجه گیری

- (۱) تغییرات پتانسیل مدار باز دو فولاد آستنیتی کروم-منگنزدار تولیدی نشان داد که با گذشت زمان، پتانسیل مدار باز آن‌ها مانند فولادهای زنگ‌نزن آستنیتی به سمت مقادیر مثبت انتقال می‌یابد.
- (۲) نتایج آزمون‌های پلاریزاسیون پتانسیودینامیک مشخص کرد که چگالی جریان خوردگی دو فولاد کروم-منگنزدار در محدوده 10^{-4} آمپر بر سانتی متر مربع است که نشان‌دهنده مقاومت به خوردگی مناسب آن‌ها در این محیط اسیدی است.
- (۳) هم‌چنین نتایج آزمون‌های پلاریزاسیون پتانسیودینامیک نشان داد که دو فولاد کروم-منگنزدار، دارای رفتار رویین مناسبی مانند فولادهای زنگ‌نزن آستنیتی در محیط‌های اسیدی هستند.
- (۴) آزمون‌های طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی نشان داد که در تمامی منحنی‌های نایکویست، در محدوده فرکانس‌های بالا و میانی، یک حلقه خازنی و در چند فرکانس انتهایی، یک رفتار شبه القایی مشاهده می‌شود.
- (۵) نتایج مدل‌سازی طیف‌های امپدانس نشان داد که مقاومت پلاریزاسیون فولاد آستنیتی دوم بیش‌تر از فولاد اول است که با چگالی جریان خوردگی به‌دست آمده از آزمون‌های پلاریزاسیون پتانسیودینامیک نیز مطابقت دارد.
- (۶) نتایج مدل‌سازی طیف‌های امپدانس نشان داد که مقاومت پلاریزاسیون فولاد آستنیتی دوم بیش‌تر از فولاد اول است که با چگالی جریان خوردگی به‌دست آمده از آزمون‌های پلاریزاسیون پتانسیودینامیک نیز مطابقت دارد.
- (۷) آزمون‌های موت-شاتکی نشان داد که منحنی‌های موت-شاتکی برای هر دو فولاد آستنیتی کروم-منگنزدار تولیدی، مانند منحنی‌های فولادهای زنگ‌نزن آستنیتی در محیط‌های اسیدی مشابه است و سه ناحیه مجزا برای آن‌ها مشاهده می‌شود.
- (۸) هم‌چنین نتایج آزمون‌های موت-شاتکی نشان داد که چگالی دهنده‌های الکترونی به‌دست آمده برای دو فولاد آستنیتی کروم-منگنزدار مانند فولادهای زنگ‌نزن آستنیتی، در محدوده 10^{11} بر سانتی متر مکعب قرار دارد.

مراجع

- [1] Bae, D.S., Nahm, S.H., Lee, H.M., Kinoshita, H., Shibayama, T., Takahashi, H., Effect of electron-beam irradiation temperature on irradiation damage of high Mn-Cr steel, Journal of Nuclear Materials, vol. 329, 2004, Pp.1038-1042.
- [2] Hosoi, Y., Recent Research and Development Materials in Japan of Reduced Activation Ferrous, ISI International, vol. 30, 1990, Pp.917-926.
- [3] Okada, M., Noda, T., Abe, F., On the development of low activation materials for fusion reactors, Journal of Nuclear Materials, vol. 169, 1989, Pp.249-256.
- [4] Klueh, R.E., Gelles, D.S., Okada, M., Packan, N. H., Reduced Activation Materials for Fusion Reactors, ASTM STP 1047, American Society for Testing and Materials, Philadelphia, 1990, Pp.30-46.
- [5] Fenici, P., Boerman, D., Coen, V., Lang, E., Ponti, C., Schule, W., Properties of Cr-Mn austenitic stainless steels for fusion reactor applications, Nuclear Engineering and Design/Fusion, vol. 1, 1984, Pp.167-183.
- [6] Klueh, R.L., Masiaasz, P.J., Lee, E.H., Manganese as an Austenite Stabilizer in Fe-Cr-Mn-C Steels, Materials Science and Engineering A, vol. 102, 1988, Pp.115-124.
- [7] Piatti, G., Schiller, P., Thermal and mechanical properties of Cr-Mn-(Ni-free) austenitic steels for fusion reactor application, Journal of Nuclear Materials, vol. 141, 1986, Pp.417-426.
- [8] Foldeaki, M., Ledbetter, H., Magnetic properties of Cr-Mn austenitic stainless steels, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, vol. 110, 1992, Pp.185-196.

- [9] Onozuka, M., Saida, T., Hirai, S., Kusuhashi, M., Sato, I., Hatakeyama, T., Low-activation Mn–Cr austenitic stainless steel with further reduced content of long-lived radioactive elements, *Journal of Nuclear Materials*, vol. 255, 1998, Pp.128–138.
- [10] Betova, I., Bojinov, M., Englund, A., Fabricius, G., Laitinen, T., Makela, K., Saario, T., Sundholm, G., Contact electric impedance and resistance studies of the conduction mechanism in passive films on ferrous alloys, *Electrochim Acta*, vol. 46, 2001, Pp.3627–3640.
- [11] Bojinov, M., Fabricius, G., Laitinen, T., Saario, T., Sundholm, G., Conduction mechanism of the anodic film on chromium in acidic sulphate solutions, *Electrochim Acta*, vol. 44, 1998, Pp.247–261.
- [12] Betova, I., Bojinov, M., Laitinen, T., Makela, K., Pohjanne, P., Saario, T., The transpassive dissolution mechanism of highly alloyed stainless steels I. Experimental results and modelling procedure, *Corrosion Science*, vol. 44, 2002, Pp.2675–2697.
- [13] Zhao J., Chen G., The synergistic inhibition effect of oleic-based imidazoline and sodium benzoate on mild steel corrosion in a CO₂-saturated brine solution, *Electrochimica Acta*, vol. 69, 2012, Pp.247–255.
- [14] Ruhi, G., Modi, O.P., Singh, I.B., Pitting of AISI 304L stainless steel coated with nano structured sol–gel alumina coatings in chloride containing acidic environments, *Corrosion Science*, vol. 51, 2009, Pp.3057–3063.
- [15] Roberge, P.R., *Handbook of Corrosion Engineering*, McGraw-Hill Company, 2000.
- [16] Perez, N., *Electrochemistry and Corrosion Science*, Kluwer Academic Publishers, 2004.
- [17] Hermas, A.A., Morad, M.S., A comparative study on the corrosion behaviour of 304 austenitic stainless steel in sulfamic and sulfuric acid solutions, *Corrosion Science*, vol. 50, 2008, Pp.2710–2717.
- [18] Bojinov, M., The ability of a surface charge approach to describe barrier film growth on tungsten in acidic solutions, *Electrochimica Acta*, vol. 42, 1997, Pp.3489–3498.
- [19] Bojinov, M., Modelling the formation and growth of anodic passive films on metals in concentrated acid solutions, *Journal of Solid State Electrochemistry*, Vol. 1, 1997, Pp.161–171.
- [20] David A. Harrington, P. van den Driessche, Mechanism and equivalent circuits in electrochemical impedance spectroscopy, *Electrochimica Acta*, vol. 56, 2011, Pp.8005–8013.
- [21] Escrivà-Cerdán C., Blasco-Tamarit E., García-García D.M., García-Antóna J., Guenbour A., Effect of potential formation on the electrochemical behaviour of a highly alloyed austenitic stainless steel in contaminated phosphoric acid at different temperatures, *Electrochimica Acta*, Vol. 80, 2012, Pp. 248–256.
- [22] Oguzie E.E., Li J., Liu Y., Chen D., Li Y., Yang K., Wang F., The effect of Cu addition on the electrochemical corrosion and passivation behavior of stainless steels, *Electrochimica Acta*, Vol. 55, 2010, Pp. 5028–5035.
- [23] Qiao Y.X., Zheng Y.G., Ke W., Okafor P.C., Electrochemical behaviour of high nitrogen stainless steel in acidic solutions, *Corrosion Science*, Vol. 51, 2009, Pp. 979–986.
- [24] Yang Y., Guo L.-j., Liu H., Effect of fluoride ions on corrosion behavior of SS304L in simulated proton exchange membrane fuel cell (PEMFC) cathode environments, *Journal of Power Source*, Vol. 195, 2010, Pp. 5651–5659.

بررسی جذب و تاثیر بازدارندگی تیواوره بر بر رفتار خوردگی آلیاژ آلومینیم T۶ - ۶۰۶۱ در محیط اسید نیتریک

حسن علی افراسیابی^{۱*}، مریم احتشامزاده^۲، سهیل سروشیان^۳

^۱ کارشناس ارشد مهندسی مواد، دانشگاه شهید باهنر کرمان، کرمان

^۲ دانشیار، دانشکده علوم و مهندسی مواد، دانشگاه شهید باهنر کرمان

^۳ مربی، دانشکده علوم و مهندسی مواد، دانشگاه شهید باهنر کرمان

* نویسنده مسئول: Ha.afraziabyz@gmail.com

تاریخ دریافت: ۱۳۹۲/۰۴/۱۸ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۲/۰۶/۳۰

چکیده:

در این پژوهش بازدارندگی خوردگی آلیاژ آلومینیم T۶-۶۰۶۱ در محیط اسید نیتریک توسط بازدارنده تیواوره در دو محلول مختلف با استفاده از آزمون‌های الکتروشیمیایی و محاسبات شیمی کوانتوم بررسی شده است. نتایج پلاریزاسیون چرخه‌ای و امپدانس الکتروشیمیایی نشان داد که با افزایش غلظت بازدارنده پتانسیل حفره‌دار شدن افزایش و حساسیت به حفره‌دار شدن کاهش می‌یابد. منحنی‌های پلاریزاسیون آنودی و کاتدی نشان داد که بازدارنده از نوع بازدارنده‌های مختلط بوده و راندمان بازدارندگی با افزایش غلظت بازدارنده افزایش می‌یابد. جذب بازدارنده بر روی سطح از ایزوترم جذب لانگمیر پیروی می‌نماید. محاسبات انرژی آزاد جذب نمایان ساخت که بازدارندگی خوردگی از نوع جذب فیزیکی می‌باشد. محاسبات شیمی کوانتوم نشان داد که جذب بازدارنده بر روی سطح آلیاژ از طریق اتم‌های نیتروژن و سولفور به‌خوبی الکترون‌های π صورت گرفته و کاهش اختلاف انرژی بین HOMO و LUMO نقش به‌سزایی در افزایش بازده بازدارندگی دارد.

کلمات کلیدی: بازدارنده خوردگی، آلیاژ آلومینیم T۶-۶۰۶۱، جذب فیزیکی.

Investigation of adsorption and effect inhibition thiourea on the corrosion behavior of 6061-T6 aluminum alloy in nitric acid environment

Hasan Ali Afrasiabi^{*1}, Maryam Ehteshamzadeh², Soheil Soroushian³

¹ M. Sc, Department of Materials science and Engineering, Shahid Bahonar University of Kerman.

² Associate Professor, Departement of Materials science and Engineering, Shahid Bahonar University of Kerman.

³ Lecturer, Departement of Materials science and Engineering, Shahid Bahonar University of Kerman.

* Corresponding Author: Ha.afrasiabyz@gmail.com

Submission: 2013,07,09 Acceptance: 2013,09,21

Abstract:

In this research, corrosion inhibition of 6061-T6 aluminum alloy in nitric acid by inhibitor of thiourea in two type of solution using tests electrochemical and quantum mechanical calculations have been investigated. Cyclic polarization and electrochemical impedance results showed that with increasing concentrations of inhibitors, pitting potential rosed and sensitivity to pitting diminishes. Anodic and cathodic polarization curves showed that the inhibition was mixed type inhibitors and the inhibition efficiency increases with increasing inhibitor concentration. Inhibitor adsorption on the surface from the Langmuir isotherm can follow. Adsorption free energy calculations revealed that corrosion inhibition is type of physical adsorption. Quantum chemical calculations showed that the inhibitor adsorption on the alloy surface through nitrogen and sulfur atoms as well as π electrons done and reduces the energy difference between the HOMO and LUMO significant role has increasing inhibition efficiency.

Keywords: corrosion inhibitor, 6061-T6 aluminum alloy, physical adsorption.

۱- مقدمه

آلیاژ آلومینیم ۶۰۶۱ به علت قابلیت جوش کاری خوب، مقاومت به خوردگی و ایمنی در برابر ترک خوردگی خستگی در صنایع مختلف کاربرد گسترده ای دارد. جهت افزایش استحکام آلیاژ مورد عملیات حرارتی T۶ قرار می گیرد. آلومینیم و آلیاژهای آن دارای پتانسیل الکتروشیمیایی تقریباً SHE ۱/۶۷- می باشد که به دلیل تشکیل لایه اکسیدی محافظ روی سطح فلز در محیط اسیدی و خنثی دارای مقاومت به خوردگی مطلوبی می باشد. در محیط های اکسید کننده این لایه اکسیدی به سرعت تشکیل شده و خوردگی فلز را به حداقل می رسد.

در تعدادی از صنایع مانند تولید نیتریک اسید در صنایع انفجاری، آمونیاک و فرآیند تولید آمونیوم نترات، آلومینیم در مجاورت انیتریک اسید قرار می گیرد. نیتریک اسید در غلظت های خیلی بالا و خیلی پایین تاثیر کمی بر خوردگی آلومینیم دارد اما در محدوده غلظتی ۴۰-۲۰٪ سرعت خوردگی حتی در دمای اتاق نیز بالاتر از 4 mm.y^{-1} می رسد و افزایش دما باعث تشدید خوردگی فلز می شود. بنابراین نیاز است تا یک بازدارنده برای خوردگی آلومینیم در محیط اسید نیتریک انتخاب شود [۱].

میرز (Mears) والدريج (Eldredge) پیشنهاد دادند که ترکیبات آلی نمی توانند به عنوان بازدارنده خوردگی در محیط اسید نیتریک مورد استفاده قرار گیرند چون امکان تجزیه بازدارنده در چنین محیط اکسید کننده شدیدی وجود دارد. بازدارنده های معدنی مانند کرومات ها بازدارنده های خوردگی موثری برای آلومینیم در غلظت های بالای اسید می باشند و چنانچه در مقدار ناکافی مورد استفاده قرار گیرند ممکن است باعث ایجاد خوردگی موضعی بر سطح آلیاژ شود. از طرفی کرومات ها سمی بوده و باعث آلودگی می شوند در نتیجه انتخاب و بازده بازدارندگی در این محیط چندان رضایت بخش نبوده است [۲]. سینگ (Singh) و همکاران تعدادی از ترکیبات آلی را به عنوان بازدارنده خوردگی برای آلومینیم در محیط نیتریک اسید مورد بررسی قرار دادند. آن ها دریافتند که ترکیبات شامل سولفور بازدارنده های موثرتری نسبت به ترکیبات شامل نیتروژن می باشند [۳، ۴].

هدف از این پژوهش، بررسی عملکرد بازدارندگی تیواوره با استفاده از پلاریزاسیون پتانسیودینامیک طیف نگاری امپدانس الکتروشیمیایی (EIS) می باشد. ارتباط بین پارامترهای شیمی کوانتومی و راندمان های بازدارندگی تجربی بازدارنده مورد بحث واقع شده است.

۲- مواد و روش تحقیق

بازدارنده تیواوره به صورت دو محلول مجزا با حلال های متفاوت مورد استفاده قرار گرفت. در محلول های یک و دو ۰/۱ گرم تیواوره به ترتیب در ۱۰۰ میلی لیتر آب و نیتریک اسید ۳۰٪ وزنی حل شده و در غلظت های مختلف به عنوان بازدارنده استفاده شد. ترکیب شیمیایی آلیاژ آلومینیم T۶-۶۰۶۱ در جدول ۱ نشان داده شده است. آلیاژ به یک سیم مسی متصل و با رزین اپوکسی مانت شد. قبل از هر گونه انجام آزمایش مساحتی معادل 1 cm^2 از آلیاژ را با استفاده از کاغذ سمباده تا شماره ۲۵۰۰ به منظور ایجاد سطحی صاف و تمیز پولیش گردید. سپس نمونه ها به طور کامل با استفاده از آب مقطر شست و شو گردیده و خشک شدند. همه آزمایش ها در محیط نیتریک اسید ۳۰٪ وزنی و با غلظت های مختلف بازدارنده تیواوره انجام شد. نمونه ها برای ایجاد حالت پایدار به مدت زمان ۶ ساعت در محلول نیتریک اسید ۳۰٪ وزنی غوطه ور گردید. به منظور بررسی های الکتروشیمیایی از یک سل الکتروشیمیایی سه الکترودی با ظرفیت ۱۰۰ میلی لیتر استفاده شد. در این سل، نمونه ها به عنوان الکترود کاری، الکترود پلاتین به عنوان الکترود کمکی و الکترود Ag/AgCl به عنوان الکترود مرجع استفاده شد. آزمون های پلاریزاسیون با استفاده از دستگاه پتانسیواستات / گالوانواستات EG&G مدل A۲۶۳ با نرم افزار ۲/۲۰/۰ Power Suite انجام شد. محدوده پتانسیل ۲۵۰ میلی ولت کم تر از پتانسیل مدار باز تا پتانسیل ۱/۸ ولت بالاتر از پتانسیل مدار باز با سرعت جاروب 5 mV/s انتخاب گردید. آزمون های امپدانس الکتروشیمیایی با استفاده از دستگاه EG & G A۲۷۳ و نرم افزار ۳/۲۲ Zsim Win انجام شد. اندازه گیری طیف نگاری امپدانس در دامنه فرکانس m Hz ۱۰ تا KHz ۱۰۰ با دامنه mV ۱۰ حول OCP انجام پذیرفت.

جدول ۱- ترکیب شیمیایی آلیاژ آلومینیم ۶۰۶۱

Al	Zn	Mn	Ti	Cr	Cu	Fe	Si	Mg	عناصر آلیاژی
۹۷/۲۳	<۰/۰۱	۰/۰۶	۰/۰۲	۰/۱۸	۰/۲۶	۰/۴۶	۰/۵۴	۱/۲۳	درصد وزنی

۳- نتایج و بحث

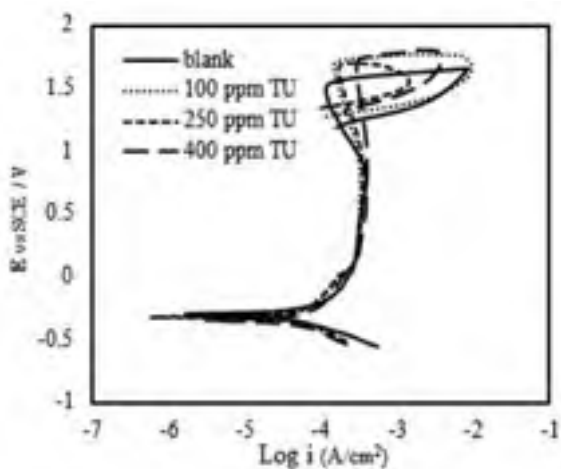
۳-۱- محیط اسید نیتریک ۳۰٪ در حضور بازدارنده تیواوره

محلول یک (حلال آب)

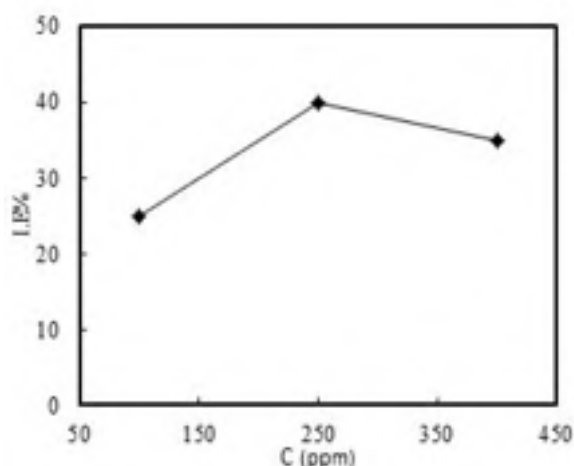
شکل ۱ منحنی پلاریزاسیون چرخه‌ای نمونه را در محلول نیتریک اسید ۳۰٪ در حضور بازدارنده تیواوره محلول یک نشان می‌دهد. در جدول ۲ مقادیر حاصل از برون‌یابی تافل آورده شده است. به‌طوریکه $\alpha\beta$ و $c\beta$ به ترتیب شیب شاخه‌های آندی و کاتدی در ناحیه خطی تافل بوده و E_{corr} ، i_{corr} و E_{pit} به ترتیب پتانسیل و دانسیته جریان خوردگی و پتانسیل حفره‌دار شدن می‌باشند. بازده بازدارندگی (I.E.٪) از رابطه‌ی ۱ به‌دست می‌آید. همان‌طور که مشاهده می‌شود با افزایش غلظت بازدارنده، مقاومت به خوردگی و پتانسیل حفره‌دار شدن افزایش یافته است. مطابق شکل ۲ و جدول ۲ بیش‌ترین درصد بازدارندگی ۴۰٪ در غلظت ۲۵۰ ppm به‌دست آمده است.

$$I.E\% = \left(\frac{i_{corr} - i'_{corr}}{i_{corr}} \right) \times 100 \quad (1)$$

i_{corr} و i'_{corr} به ترتیب دانسیته جریان‌های خوردگی در غیاب و در حضور بازدارنده می‌باشند.



شکل ۱- منحنی پلاریزاسیون چرخه‌ای آلیاژ آلومینیم T۶-۶۰۶۱ در محلول نیتریک اسید ۳۰٪ در حضور غلظت‌های مختلف بازدارنده تیواوره در محلول یک (حلال آب)

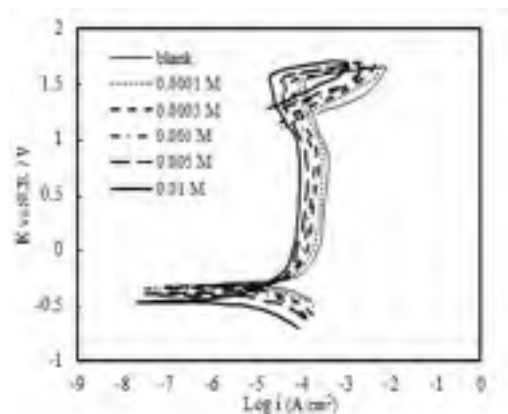


شکل ۲- بازده بازدارندگی تیواوره محلول یک براساس غلظت در محیط نیتریک اسید

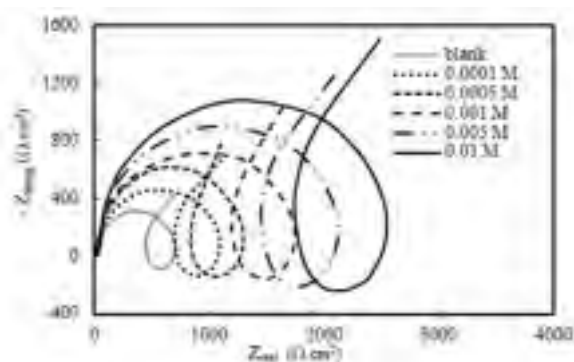
جدول ۲- مقادیر به‌دست آمده از منحنی‌های پلاریزاسیون آلیاژ آلومینیم T۶-۶۰۶۱ در محیط نیتریک اسید ۳۰٪ در حضور بازدارنده تیواوره در محلول یک (حلال آب)

	$E_{corr}(mV-SCE)$	$i_{corr}(\mu A/cm^2)$	$\beta_a(mV/decade)$	$-\beta_c(mV/decade)$	$E_{pit}(mV-SCE)$	% I.E
blank	-۳۱۹/۸	۳۰/۳	۱۵۰	۹۳	۱۵۴۵	-
۱۰۰ ppm	-۳۲۲/۵	۲۲/۷	۱۵۴	۹۵	۱۵۵۳	۲۵
۲۵۰ ppm	-۳۲۷/۱	۱۸/۲	۱۶۳	۱۰۲	۱۵۸۷	۴۰
۴۰۰ ppm	-۳۲۵/۲	۱۹/۴	۱۵۵	۹۹	۱۶۲۵	۳۶

الکتریکی نمونه و منحنی منطبق شده آن نیز در شکل ۵ نشان داده شده است. نتایج به دست آمده از این منحنی ها نیز در جدول ۴ آورده شده است. همان طور که مشاهده می شود با افزایش غلظت بازدارنده تیواوره محلول دو، مقاومت به خوردگی افزایش یافته است. بیش ترین بازده بازدارندگی 0.01 M در غلظت به مقدار 0.8% به دست آمده است.



شکل ۳- منحنی پلاریزاسیون چرخه ای آلیاژ آلومینیم T۶-۶۰۶۱ در محلول اسید نیتریک ۳۰٪ در حضور غلظت های مختلف بازدارنده تیواوره محلول دو (حلال نیتریک اسید) در محلول یک (حلال آب)



شکل ۴- منحنی نایکوئیست آلیاژ آلومینیم T۶-۶۰۶۱ در محلول اسید نیتریک ۳۰٪ در حضور غلظت های مختلف تیواوره محلول دو (حلال نیتریک اسید)

۳-۲- محیط نیتریک اسید ۳۰٪ در حضور بازدارنده تیواوره محلول دو (حلال نیتریک اسید ۳۰٪)

شکل ۳ منحنی پلاریزاسیون چرخه ای نمونه را در محلول اسید نیتریک ۳۰٪ در حضور غلظت های مختلف بازدارنده تیواوره محلول دو نشان می دهد. مقادیر به دست آمده از این منحنی ها در جدول ۳ آورده شده است. همان طور که مشاهده می شود با افزایش غلظت بازدارنده، مقاومت به خوردگی و پتانسیل حفره دار شدن افزایش یافته است. بیش ترین بازده بازدارندگی 0.81% در غلظت 0.01 M به دست آمده است. حضور بازدارنده تیواوره محلول دو، منحنی های کاتدی و آنودی را به طور مشابه به مقادیر با دانسیته جریان کم انتقال می دهد. چون این بازدارنده بر روی هر دوی واکنش های آنودی و کاتدی تاثیر گذار می باشد در نتیجه این بازدارنده از نوع مخلوط بوده و پتانسیل خوردگی را چندان تغییری نداده و بیشتر دانسیته جریان خوردگی را تغییر می دهد. به وسیله افزودن این بازدارنده، تجزیه آلومینیم (واکنش آنودی) و واکنش های کاتدی کند می شوند. در محلول اسید نیتریک پروسه ی کاتدی شامل واکنش های زیر می باشد [۵]:

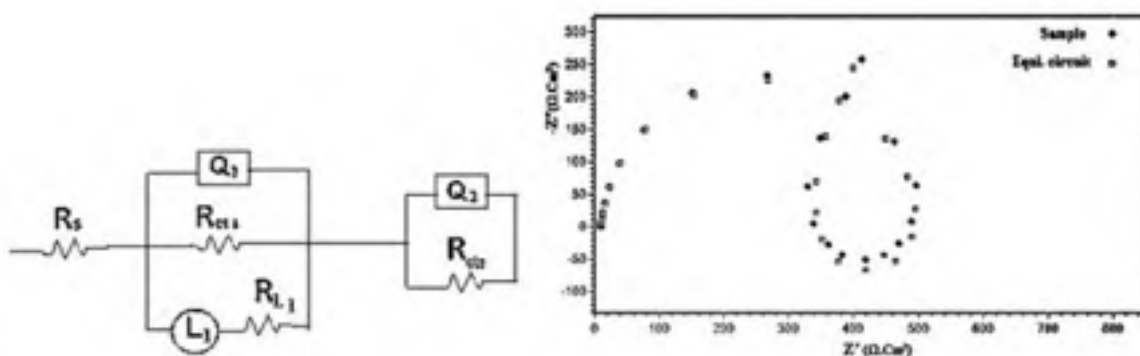


تیواوره $[\text{CS}(\text{NH}_2)_2]$ با HNO_2 در حضور یک اسید قوی (HNO_3) واکنش می دهد و باعث تشکیل فرمایدین دی سولفید با ترکیب شیمیایی $[\text{NH}_2(\text{NH})\text{C}(\text{S}_2)\text{C}(\text{NH})\text{NH}_2]$ می شود. این ترکیب در محیط اسیدی قوی پایدار می باشد. در نتیجه علت افزایش بازدارندگی تشکیل این ترکیب در محلول می باشد [۶-۸].

شکل ۴ منحنی نایکوئیست نمونه ها را نشان می دهد. مدار معادل

جدول ۳- مقادیر به دست آمده از منحنی های پلاریزاسیون آلیاژ آلومینیم T۶-۶۰۶۱ در محیط نیتریک اسید ۳۰٪ در حضور بازدارنده تیواوره محلول دو

	$E_{\text{corr}}(\text{mV-SCE})$	$i_{\text{corr}}(\mu\text{A}/\text{cm}^2)$	$\beta_a(\text{mV/decade})$	$-\beta_c(\text{mV/decade})$	$E_{\text{pit}}(\text{mV-SCE})$	% I.E
blank	-۳۱۹/۸	۳۰/۳	۱۵۰	۹۳	۱۵۴۵	-
0.0001 M	-۳۳۴/۵	۲۰/۴	۱۵۵	۹۶	۱۵۵۳	۲۳
0.0003 M	-۳۴۷/۱	۱۴/۶	۱۵۴	۱۰۳	۱۵۶۶	۵۲
0.001 M	-۳۷۵/۴	۱۰/۶	۱۶۳	۱۰۲	۱۵۷۵	۶۵
0.003 M	-۳۹۲/۱	۷/۹	۱۶۲	۱۰۵	۱۵۹۳	۷۴
0.01 M	-۴۴۶/۷	۵/۹	۱۶۶	۱۰۶	۱۶۱۵	۸۱



شکل ۵- مدار معادل الکتریکی و منحنی منطبق شده آلیاژ آلومینیم T۶-۶۰۶۱ در محلول نیتریک اسید ۳۰٪ در حضور بازدارنده تیواوره محلول دو

جدول ۴- مقادیر به دست آمده از منحنی نایکوئیست آلیاژ آلومینیم T۶-۶۰۶۱ در محلول نیتریک اسید ۳۰٪ در حضور غلظت‌های مختلف بازدارنده تیواوره محلول دو

	R_s ($\Omega.cm$)	Q_1 ($\mu F.cm^2$)	n_1	R_1 ($\Omega.cm^2$)	L ($\mu H.cm^2$)	R_L ($\Omega.cm^2$)	Q_2 ($\mu F.cm^2$)	n_2	R_2 ($\Omega.cm^2$)	% I.E
بدون بازدارنده	۶۰۳۵	۱۵/۲۴	۰/۹۴۱	۴۳۸	۹۹/۸	۲۵۹/۳	۰/۰۰۲۳۳	۱	۱۰۱۴	—
۰/۰۰۰۱ M	۹/۷۴	۱۰/۳۶	۰/۹۳۸	۶۷۴	۱۵۸/۲	۳۹۱/۲	۰/۰۱۹۹	۱	۱۵۶۲	۳۴/۶
۰/۰۰۰۵ M	۱۱/۶۶	۹/۹۶	۰/۹۶۷	۷۸۴	۱۶۳/۳	۴۵۱/۲	۰/۰۱۸۸	۱	۲۴۴۰	۵۳/۵
۰/۰۰۱ M	۳۶/۶۷	۴/۷۳	۰/۹۸۷	۱۱۶۲	۲۳۶/۱	۴۷۷/۶	۰/۰۱۳۸	۱	۳۰۹۷	۶۶/۱
۰/۰۰۵ M	۴۰/۲۳	۳/۸۴	۰/۹۷۴	۱۲۹۰	۳۶۶/۹	۳۳۶/۳	۰/۰۱۰۷	۱	۴۱۲۰	۷۳/۲
۰/۰۱ M	۵۰/۲۹	۳/۱۹	۰/۹۹۵	۱۷۳۵	۲۹۵/۳	۷۰۳/۱	۰/۰۱۰۸	۱	۵۵۲۰	۸۰/۱

ثابت زمانی ظرفیتی در فرکانس‌های بالا به وسیله تشکیل لایه اکسیدی یا افزایش لایه اکسیدی روی آلیاژ آلومینیم می‌باشد. برت (Brett) ثابت زمانی اول را به صورت واکنش‌های فصل مشترک به ویژه واکنش اکسایش آلومینیم در فصل مشترک فلز / اکسید / الکترولیت شرح داد. پروسه‌ی تشکیل یون‌های Al^{+3} در فصل مشترک فلز / اکسید و مهاجرت‌شان از طریق لایه اکسیدی در نتیجه شدت میدان الکتریکی بالا در فصل مشترک محلول / اکسید باعث اکسید شدن به Al^{+3} می‌شود. در فصل مشترک محلول / اکسید، O^{2-} یا OH^- شکل پیدا می‌کنند. به طور هم‌زمان با تشکیل یون‌های O^{2-} ، یون‌های OH^- تشکیل می‌شوند. این شرایط در اثر اسیدی شدن موضعی فصل مشترک اکسید / الکترولیت به دست می‌آیند. بنابراین این ثابت زمانی در مدار معادل شکل ۵ به وسیله

امپدانس ناشی از المان فاز ثابت به صورت معادله زیر به دست می‌آید:

$$Z_{CPE} = \frac{1}{Y_0(j\omega)^{-n}} \quad (5)$$

که Y_0 ادمیتانس و n ضریب غیریکنواختی سطح و هر دو پارامترهای مستقل از فرکانس می‌باشند و $0 < n < 1$ است. به ازای $n=0$ و ۱ و ۱- به ترتیب رفتار مقاومتی خالص، ظرفیتی خالص و القایی خالص را نشان می‌دهد [۹].

با توجه به جدول ۴، مقدار $n=1$ بوده و رفتار خازنی خالص را نشان می‌دهد پس می‌توان خازن را به جای المان فاز ثابت به کار برد.

منحنی نایکوئیست با سه ثابت زمانی مشخص می‌شود: ثابت زمانی ظرفیتی در مقادیر فرکانس‌های بالا، ثابت زمانی القایی در فرکانس‌های متوسط و ثابت زمانی ظرفیتی دوم در فرکانس‌های پایین.

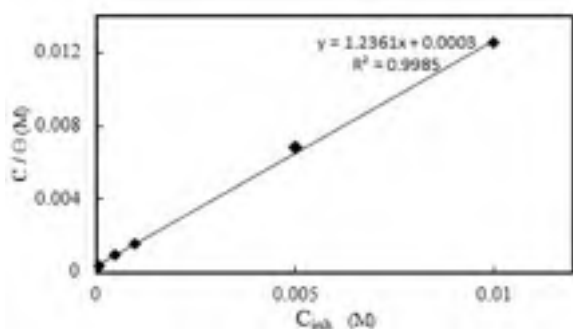
شکل ۷ براساس رسم گرافیکی ($IE \% = \theta \times 100 C/\theta$) براساس C به دست می آید. ضریب هم بستگی (R^2) مطلوب و شیب خطی نزدیک به یک ایجاد می کند که نشان می دهد ملکول های بازدارنده از ایزوترم جذب لانگمیر که به صورت رابطه زیر بیان می شود، پیروی می کند.

$$\frac{C}{\theta} = \frac{1}{K_{ads}} + C \quad (V)$$

C غلظت، K_{ads} ثابت تعادل پروسه ی جذب، R ثابت گازها، T دما بر حسب کلوین می باشد.

$$K_{ads} = \frac{1}{C_{solvent}} \cdot \exp\left(-\frac{\Delta G^0}{RT}\right) \quad (A)$$

ΔG^0 انرژی آزاد استاندارد گیس و $C_{solvent}$ غلظت مولار حلال می باشد که در مورد آب $55/5 \text{ mol.dm}^{-3}$ می باشد. با محاسبه های انجام شده مقدار k_{ads} برابر $3.333/3 \text{ mol.dm}^{-3}$ برابر $30/1 \text{ kJ.mol}^{-1}$ به دست آمده است. مقدار منفی انرژی آزاد نشان دهنده خود به خودی بودن جذب و کمتر بودن آن از 40 kJ.mol^{-1} نشان دهنده ی این است که جذب با تعامل الکترواستاتیک بین گونه های جاذب و ماده جذب شده می باشد [۱۲، ۱۳].



شکل ۷- نمودار جذب هم دمای بازدارنده تیواوره محلول دو بر روی سطح آلایژ آلومینیم T6-۶۰۶۱ در محلول نیتریک اسید ۳۰٪

ملکول های بازدارنده به وسیله ی جذب شدن در فصل مشترک فلز/ محلول از خوردگی ممانعت به عمل می آورند. این جذب وابسته به ترکیب شیمیایی ملکول، دما و پتانسیل الکتروشیمیایی در فصل مشترک فلز/ محلول می باشد.

در مورد سطح آلومینیم، ملکول های حلال H_2O می تواند جذب سطح اکسیدی آلومینیم شده و به صورت مناطق هیدروکسیدی یا لایه های هیدروکسیدی در سطح شکل پیدا کنند. گروه هیدروکسید قطبی OH^- ممکن است باعث جذب بیش تر روی سطح شوند و جذب فیزیکی یک یا چند لایه ملکول های آب قطبی صورت گیرد. یک سطح اکسیدی یا هیدروکسیدی $Al-OH$ به وسیله ی واکنش

عنصر فاز ثابت Q و مقاومت انتقال بار R_{ct} نشان داده شده است [۱۰]. بسونی شرح داد که ثابت زمانی القایی در نتیجه ی آرایش مجدد بار سطحی در فصل مشترک اکسید / فلز به وجود می آیند. او هم چنین پیشنهاد داد که جذب واسطه ها در احیای یون های هیدروژن می تواند باعث حلقه ی القایی شود. جذب واسطه هایی مانند یون های OH^- و NO_2^- باعث یک حلقه ی القایی می شود. این ثابت زمانی در مدار معادل به وسیله ی القاگر L و R نشان داده شده است [۱۱].

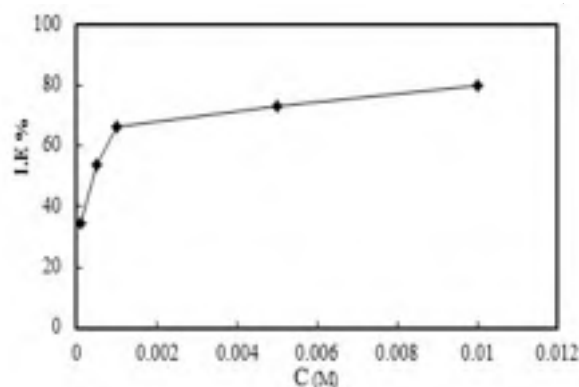
بسونی (Bessone) شرح داد که ثابت زمانی القایی در نتیجه آرایش مجدد بار سطحی در فصل مشترک اکسید / فلز به وجود می آیند. او هم چنین پیشنهاد داد که جذب واسطه ها در احیای یون های هیدروژن می تواند باعث حلقه ی القایی شود. جذب واسطه هایی مانند یون های OH^- و NO_2^- باعث یک حلقه ی القایی می شود. این ثابت زمانی در مدار معادل به وسیله ی القاگر L و R نشان داده شده است [۱۱].

ثابت زمانی ظرفیتی دوم در فرکانس های پایین نماینده تجزیه فلز می باشد. با افزایش غلظت بازدارنده مقدار ظرفیتی Q_1 کاهش می یابد که ممکن است به وسیله تشکیل یک لایه حفاظتی بر سطح الکتروود شرح داده شود. ضخامت این لایه با افزایش غلظت بازدارنده افزایش پیدا می کند که خیلی از ملکول های بازدارنده به طور الکترواستاتیک جذب سطح الکتروود می شوند.

بازده بازدارنده تیواوره به وسیله ی معادله زیر تعیین می شود:

$$\frac{R_p}{R'_p} IE (\%) = (1 - \times 100) \quad (6)$$

R_p و R'_p به ترتیب مقاومت پلاریزاسیون در غیاب و حضور بازدارنده



شکل ۶- بازده بازدارندگی تیواوره محلول دو براساس غلظت در محیط

با توجه به شکل ۶ مشخص می شود که بازده بازدارنده با افزایش غلظت افزایش پیدا کرده است. بیش ترین بازده بازدارنده در غلظت 0.01 M به میزان $80/1$ به دست آمده است. نوع ایزوترم با توجه به

محاسبات شیمی کوانتومی به منظور بررسی ارتباط بین ساختار ملکولی بازدارنده با رفتار بازدارندگی، با استفاده از نرم افزار Gaussian 03 انجام شد. بازدارنده مورد مطالعه، با استفاده از روش DFT / B3LYP و مجموعه پایه (d) 6-31G در فاز محلول بهینه شدند. جدول ۵ داده های مربوط به انرژی بالاترین اوربیتال ملکولی اشغال شده (E_{HOMO})، انرژی پایین ترین اوربیتال ملکولی اشغال نشده (E_{LUMO})، تفاوت بین سطوح انرژی E_{HOMO} و E_{LUMO} (ΔE) و ممان دوقطبی ملکول (μ) را نشان می دهد.

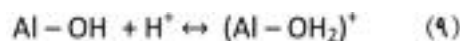
جدول ۵- پارامترهای شیمی کوانتومی با استفاده از روش DFT

	Dipole Moment (μ)	E_{HOMO} (kcal/mol)	E_{LUMO} (kcal/mol)	ΔE (kcal/mol)
بازدارنده محلول یک	۴/۵	-۱۲۵/۵	-۳۳/۹	۸۱/۴
بازدارنده محلول دو	۱/۵	-۷۵/۳	-۳۱/۴	۴۴/۹

غالباً E_{HOMO} تعیین کننده توانایی ملکول برای از دست دادن الکترون بوده و افزایش در مقدار آن تمایل ملکول به دادن الکترون به اوربیتال های خالی دریافت کننده را افزایش می دهد. همچنین، E_{LUMO} مربوط به توانایی ملکول به گرفتن الکترون بوده و کاهش آن موجب افزایش تمایل آن بازدارنده به گرفتن الکترون می گردد. گاف انرژی ($\Delta E = E_{LUMO} - E_{HOMO}$) یک پارامتر بسیار مهم بوده که به عنوان تابعی از واکنش پذیری ملکول بازدارنده نسبت به جذب روی سطح فلز به شمار می آید. هنگامی که ΔE کاهش می یابد، افزایش واکنش پذیری ملکول منجر به افزایش بازدارندگی ملکول می گردد. هرچه انرژی برهم کنش بازدارنده فلزمنفی تر باشد انرژی پیوند بیش تر و قوی تر بوده و جذب بازدارنده به آسانی صورت خواهد گرفت [۱۷]. مطالعات زیادی در مورد تاثیر ممان دوقطبی بر بازده بازدارندگی انجام شده است در این مورد اختلاف نظر وجود دارد. تعدادی از محققان نشان دادند که افزایش دوقطبی باعث کاهش بازدارندگی می شود و در مقابل افزایش دوقطبی می تواند باعث افزایش بازدارندگی نیز شود. در نتیجه نمی توان با اطمینان در مورد تاثیر دوقطبی بر بازده بازدارندگی بحث کرد [۱۸].

با توجه به جدول ۴، در مقایسه بین بازدارنده تیواوره محلول یک و دو مشاهده می شود که گپ انرژی، انرژی برهم کنش و E_{HOMO} در محلول

با یون های H^+ یا OH^- در نتیجه واکنش آفوتر سطحی، باردار می شوند که در معادلات زیر آمده است:



در محلول نیتریک اسید که pH پایین است هیدروکسید جذب پروتون های سطح شده و سطوح با بار مثبت سطحی $(Al - OH_2)^+$ ایجاد می کنند. در محلول اسیدی، مکان هایی از سطح که بار مثبت دارند به طور الکترواستاتیک هر آنیونی که در محلول وجود دارد را جذب کرده و کاتیون ها را دفع می کنند [۱۴، ۱۵].

بازدارنده تیواوره ممکن است بر سطح آلومینیم در ۴ نوع مختلف جذب شوند:

۱- تعامل الکترواستاتیک بین سطوح با بار منفی که جذب آنیون های NO_3^- و NO_2^- بر روی آلومینیم صورت گرفته است و می توانند بازدارنده های با بار مثبت را جذب کنند.

۲- تعامل جفت الکترون های ناپیوندی در ملکول (جفت الکترون های ناپیوندی نیتروژن و سولفور) با سطح آلومینیم

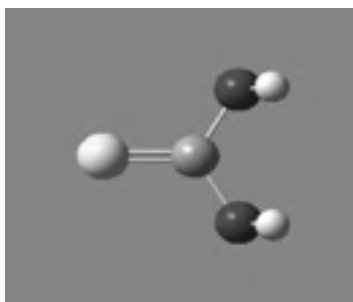
۳- تعامل الکترون π بازدارنده با سطح آلومینیم

۴- ترکیبی از ۱ و ۳.

جذب موثر در نتیجه هریک از الکترون π سامانه تیواوره یا اتم های الکترونگاتیو S و N صورت می گیرد.

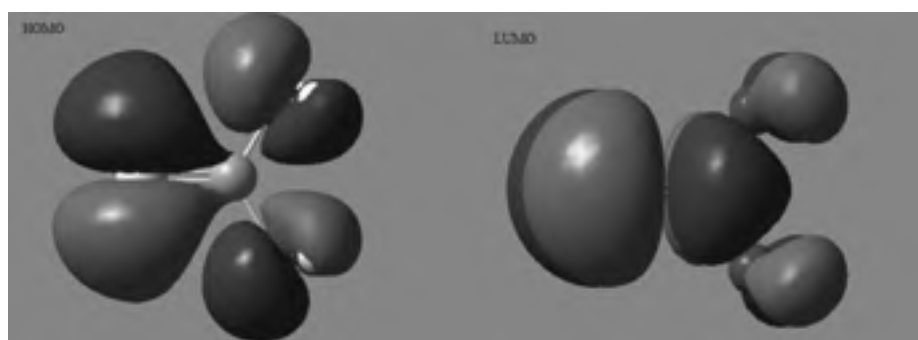
انتقال الکترون، وقتی که ملکول های بازدارنده یک جفت الکترون ناپیوندی در اتم های اشتراکی گروه عاملی خود دارد و الکترون های π در نتیجه حضور پیوندهای دوگانه یا حلقه های آروماتیک در ساختار داشته باشد آسان می شود. به علاوه احتمال زیادی وجود دارد که جذب از طریق پیوندهای هیدروژنی تشکیل شده بین پیوند N-H در تیواوره و اتم های گونه های سطحی اکسید یا هیدروکسید آلومینیم اتفاق بیفتد. این نوع جذب باید برای ملکول های N دار متداول باشد چون بار مثبت اتم N به سمت تشکیل پیوندهای هیدروژنی سوق داده می شود.

یک لایه فیلم اکسیدی روئین متراکم همیشه بر سطح الکتروود حضور دارد که پیوندهای هیدروژنی برای بیش تر بازدارنده ها به وجود می آورد. بازده بازدارنده در این است که یک پیوند هیدروژنی به آسانی با سطح اکسیدی ایجاد کند [۱۶].

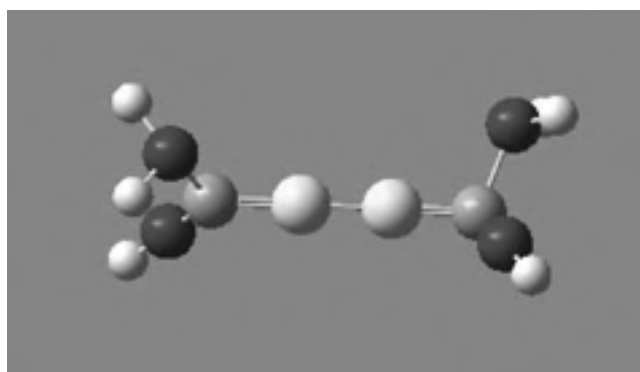


شکل ۸- ساختار ملکولی پیرینه بازدارنده تیواوره محلول یک

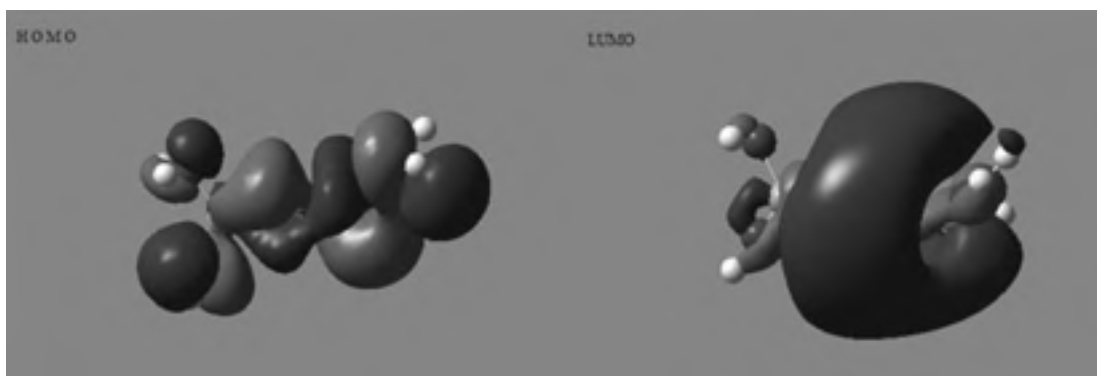
دو کم تر از محلول یک می باشد در نتیجه جذب بازدارنده محلول دو بر روی سطح فلز تسهیل پیدا کرده و دارای بازده بازدارندگی بیش تری می باشد. با توجه به شکل ۹ و ۱۱، چگالی الکترونی اوربیتال های ملکولی، به مقدار زیادی در سرتاسر ملکول پراکنده شده است. برای چنین ترکیباتی برقراری پیوند شیمیایی با سطح فلز بسیار مشکل بوده و احتمال جذب فیزیکی این ترکیبات بر سطح فلز افزایش می یابد.



شکل ۹- توزیع چگالی الکترونی اوربیتال های ملکولی بازدارنده تیواوره محلول یک (راست: E_{LUMO} و چپ: E_{HOMO})



شکل ۱۰- ساختار ملکولی پیرینه بازدارنده تیواوره محلول دو (فرمامیدین دی سولفید)



شکل ۱۱- توزیع چگالی الکترونی اوربیتال های ملکولی بازدارنده تیواوره محلول دو (فرمامیدین دی سولفید) (راست: E_{LUMO} و چپ: E_{HOMO})

نتیجه گیری

- بازدارنده تیواوره محلول یک و دو با جذب روی سطح آلیاژ آلومینیم T۶-۶۰۶۱ در محیط نیتریک اسید مقاومت به خوردگی را افزایش می دهند.
- با مطالعه ایزوترم های جذب (لانگمیر، تمکین، فرومکین و...) مشاهده شد که جذب بازدارنده بر سطح فلز از ایزوترم جذب لانگمیر پیروی می نماید.
- با محاسبه انرژی آزاد جذب مشخص شد که جذب بازدارنده به صورت فیزیکی می باشد.
- با افزایش غلظت بازدارنده تیواوره محلول دو (فرمایدین دی سولفید) راندمان بازدارندگی افزایش و بیشترین مقدار آن در غلظت ۰.۰۱ M حاصل شد.
- محاسبات شیمی کوانتوم نشان داد که بازدارنده محلول دوم به دلیل گپ انرژی، انرژی برهم کنش و E_{HOMO} کم تر از تیواوره به راحتی روی سطح فلز جذب شده و دارای بازده بازدارندگی بیش تری می باشد.

مراجع

- [1] D.D.N. Singh, M.M. Singh, R.S. Chaudhary, Inhibition and polarization studies of some substituted urea compounds for corrosion of aluminum in nitric acid, *Electrochim. Acta*, Vol. 26, 1981, Pp. 1051-1056.
- [2] D.D.N. Singh, R.S. Chaudhary, B. Prakash, C.V. Agrawal, Inhibitive efficiency of some substituted thioureas for the corrosion of aluminum in nitric acid, *Br. Corros. J.*, Vol. 14, 1979, Pp. 235-239.
- [3] D.D.N. Singh, R.S. Chaudhary, C.V. Agrawal, A thio-urea based inhibitor for the corrosion of aluminium in nitric acid, *J. Electrochem. Soc. India*, Vol. 28, 1979, Pp. 241-249.
- [4] K.F. Khaled, Sahar A. Fadl-Allah, B. Hammouti, Some benzotriazole derivatives as corrosion inhibitors for copper in acidic medium: experimental and quantum chemical molecular dynamics approach, *Mat. Chem. Phys.*, Vol. 117, 2009, Pp. 148-155.
- [5] HU Ying, FENG JiaMin, Kinetic study on hydrolysis and oxidation of formamidine disulfide in acidic solutions, *February*, Vol. 55 No. 2, 2012, Pp. 235-241.
- [6] Manming Yan, Kun Liu, Zhiyu Jiang, Electrochemical oxidation of thiourea studied by use of in situ FTIR spectroscopy, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, Vol. 408, 1996, Pp. 225-229.
- [7] Wen-feng Wang, Man Nien Schuchmann, Radical Cations in the OH-Radical-Induced Oxidation of Thiourea and Tetramethylthiourea in Aqueous Solution, *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 121, 1999, Pp. 238-245.
- [8] Z. Feng, X. Cheng, C.g Dong, L. Xu, Effects of dissolved oxygen on electrochemical and semiconductor properties of 316L stainless steel, *Journal of Nuclear Materials*, Vol. 407, 2010, Pp. 171-177.
- [9] Cstophherri. M. A. Brett, "On the electrochemical behaviour of aluminum in acidic chloride solution", *Corrosion Science*, Vol. 33, No. 2, 1992, Pp. 203-210.
- [10] J. B. Bessone, D. R. Salinas, C. Mayer, "An EIS study of aluminum barrier-type oxide films formed in different media", *Electrochim Acta*, Vol. 37, 1992, Pp. 2282-2290.
- [11] Xianghong Li, Shuduan Deng, Hui Fu, "Allyl thiourea as a corrosion inhibitor for cold rolled steel in H_3PO_4 solution", *Corrosion Science*, Vol. 55, 2012, Pp. 280-288.
- [12] Abd El-Aziz El-Sayed, Ahmed Hussein, "Role of some phenylthiourea derivatives as corrosion inhibitors for carbon steel in HCl solution", *Journal of the Korean Chemical Society*, Vol. 56, No. 2, 2012.
- [13] R. Wood, D. Formasiero, J. Ralston, "Electrochemistry of the boehmite-water interface", *Colloid Surf.*, Vol. 51, 1990, Pp. 389-403.
- [14] K.C. Emregul, O. Atakol, "Corrosion inhibition of iron in 1 M HCl solution with Schiff base compounds and derivatives", *Mater. Chem. Phys.*, Vol. 83, 2004, Pp. 373-379.
- [15] K. F. Khaled, "Electrochemical investigation and modeling of corrosion inhibition of aluminum in molar nitric acid using some sulphur-containing amines", *Corrosion Science*, Vol. 52, 2010, Pp. 2905-2916.
- [16] M. O'zcan, I. Dehri, Organic sulphur-containing compounds as corrosion inhibitors for mild steel in acidic media: correlation between inhibition efficiency and chemical structure, *Applied Surface Science*, Vol. 236, 2004, Pp. 155-164.
- [17] L. Herrag, B. Hammouti, S. Elkadiri, A. Aouniti, Adsorption properties and inhibition of mild steel corrosion in hydrochloric solution by some newly synthesized diamine derivatives: Experimental and theoretical investigations, *Corrosion Science*, Vol. 52, 2010, Pp. 3042-3051.

تاثیر افزودنی منگنز بر خواص ضدخوردگی، مورفولوژیکی و چسبندگی پوشش فسفات‌ه در دمای محیط بر روی زیرآیند فولادی

نفیسه رضائی^۱، محمدرضا محمد زاده عطار^{۲*}، بهرام رمضانزاده کراتی^۳

^۱ دانشجوی کارشناسی ارشد، تهران، خیابان حافظ، روبروی خیابان سمیه، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، دانشکده مهندسی پلیمر و رنگ

^۲ دانشیار، تهران، خیابان حافظ، روبروی خیابان سمیه، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، دانشکده مهندسی پلیمر و رنگ

^۳ استادیار، تهران، لویزان، موسسه علوم و فناوری رنگ، گروه پوشش‌های سطوح و خوردگی

*نویسنده مسئول: attar@aut.ac.ir

تاریخ دریافت: ۱۳۹۲/۰۵/۱۰ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۲/۰۹/۰۳

چکیده:

در این تحقیق تاثیر افزودن یون منگنز (Mn) بر خواص ضدخوردگی، مورفولوژی و چسبندگی یک پوشش فسفات‌ه (ph) دمای محیط مورد مطالعه قرار گرفت. برای این منظور غلظت‌های مختلف از افزودنی منگنز به محلول فسفات‌ه اضافه گردید. نمونه‌های فولاد آماده‌سازی شده، در دمای محیط، $pH = 3/1$ و زمان ۳۰ دقیقه فسفات‌ه گردیدند. در ادامه، پوشش آلی بر پایه‌ی اپوکسی / پلی آمید بر روی نمونه‌های فسفات‌ه شده اعمال گردید. خواص ضد خوردگی نمونه فسفات‌ه شده (در محیط نمکی NaCl با درصد وزنی ۳/۵) توسط آزمون پتانسیو استات و اندازه گیری پتانسیل مدار باز و مورفولوژی و ریز ساختار پوشش توسط آزمون پراش اشعه ایکس (XRD) و میکروسکوپ الکترونی (SEM) مورد مطالعه قرار گرفت. چسبندگی پوشش اپوکسی اعمال شده بر روی نمونه های فولاد فسفات‌ه شده نیز توسط آزمون pull-off مورد ارزیابی قرار گرفت. بطور کلی نتایج نشان داد که استفاده از افزودنی منگنز (به خصوص در غلظت ۷ gr/lit) در ساختار پوشش فسفات‌ه می تواند باعث بهبود خواص ضدخوردگی و کاهش جریان خوردگی نمونه فولادی در مقایسه با نمونه‌ی فاقد افزودنی شود. هم چنین ساختار پوشش فسفات‌ه‌ی ایجاد شده در حضور افزودنی منگنز، فشرده تر و با تخلخل کمتر نسبت به نمونه‌ی بدون افزودنی شده بود. افت چسبندگی پوشش اپوکسی برای نمونه‌ی حاوی افزودنی کم تر از نمونه‌ی فاقد افزودنی بود. بطور کلی افزودنی منگنز باعث بهبود خواص ضدخوردگی و کاهش افت چسبندگی پوشش فسفات‌ه‌ی دمای محیط گردید.

کلمات کلیدی: پوشش فسفات‌ه، پوشش اپوکسی، افزودنی منگنز، خوردگی، SEM، XRD

The effects of manganese (Mn) cations on the anticorrosive, morphological and adhesion properties of a room temperature phosphate coating on steel substrate

N. Rezaee¹, M. r. Mohammadzade Attar ^{2*}, B. Ramezanzadeh³

¹ M. Sc, Department of Polymer Engineering and Color Technology, Amirkabir University of Technology, Iran

² Associate professor, Department of Polymer Engineering and Color Technology, Amirkabir University of Technology, Iran

³ Assistant professor, Department of Polymer Engineering and Color Technology, Amirkabir University of Technology, Iran

* Corresponding Author: attar@aut.ac.ir

Submission: 2013 ,08 ,01 Acceptance: 2013 ,11,24

Abstract:

The corrosion protection, morphological and adhesion properties of a room temperature phosphate coating containing manganese ions (Mn) were studied on a steel substrate. For this purpose, phosphate coating solutions containing different concentrations of Mn were prepared. The steel samples were treated by the phosphate coatings at room temperature, pH of 3.1 and immersion time of 30 min. Then, an epoxy / polyamide coating was applied on the phosphated samples. The corrosion protection properties of the samples (in 3.5% NaCl solution) were studied by a potentiostatic polarization technique. The microstructure and morphology of the surface treated sample were studied by X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM). Adhesion strength values of the epoxy coatings were measured by a pull-off test before and after exposure to 3.5 wt% NaCl solution. Results showed that addition of Mn (especially at 7 gr/lit) to the phosphate coating caused an improvement of its corrosion protection properties compared to the sample without additive. A less porous and more compact phosphate coating formed in the presence of Mn than the sample without additive. The lowest adhesion loss of the epoxy coating was observed on the sample treated by a phosphate coating containing Mn. Generally, results showed that Mn as an additive reduced adhesion loss and improved corrosion protection properties of a room temperature phosphate coating on steel.

Keywords: Phosphate coating, epoxy coating, Mn additive, corrosion, SEM, XRD.

۱- مقدمه:

فولاد St-37 به عنوان یک زیرآیند با خواص مکانیکی مناسب به طور گسترده در صنعت کاربرد دارد اما مقاومت پایین آن در برابر خوردگی استفاده از آن را در بعضی شرایط محدود می کند. در سال های اخیر، از پوشش های تبدیلی جهت بهبود کاهش نرخ خوردگی سطوح فولادی و نیز بهبود چسبندگی پوشش های آلی در صنایع مختلف استفاده شده است. یکی از این پوشش های پر کاربرد کرومات ها می باشند که خواص ضدخوردگی مناسبی بر روی سطوح فولادی ایجاد می نمایند. امروزه استفاده از این پوشش ها برخلاف خواص منحصر به فردشان به دلیل مشکلات زیست محیطی کاهش یافته است. در این میان پوشش تبدیلی فسفات به دلیل سازگاری با محیط زیست، بیشتر مورد توجه قرار گرفته است که علاوه بر افزایش مقاومت به خوردگی، چسبندگی بین زیرآیند و رنگ را بهبود می دهد [۵-۱].

پوشش تبدیلی فسفات دارای خلل و فرج هایی است که می تواند منافذی برای نفوذ الکترولیت خورنده به سطح فلز باشند و باعث کاهش مقاومت به خوردگی آن شوند. استفاده از افزودنی هایی نظیر Ni(II) ، Co(II) و Mo(VI) به همراه محلول فسفات، می تواند راهکاری اساسی جهت کاهش تخلخل ها، بهبود خواص ضدخوردگی پوشش و نیز خواص چسبندگی پوشش های آلی به شمار آید [۸-۶]. Li و همکارانش [۹] خواص خوردگی پوشش فسفاته ی حاوی سدیم مولیبدات را بررسی کردند. با توجه به نتایج SEM و XRD مشاهده شد اندازه ی کریستال های پوشش فسفات کاهش یافته است که به دلیل حضور FeMoO_4 و افزایش هسته برای پوشش فسفات است. هم چنین این پوشش مقاومت به خوردگی بالایی نسبت به پوشش فسفاته ی بدون افزودنی نشان داد که به دلیل ضخامت بالا و اندازه ی کوچک کریستال های پوشش حاوی افزودنی است. Ramezanzade و همکارانش [۶] گزارش کردند که افزودن Co(II) و Ni(II) به پوشش تبدیلی Cr(III) خواص ضدخوردگی آن را افزایش می دهد. Sun و همکارانش [۱۰] نیز ویژگی های پوشش فسفات را در حضور افزودنی Cu(II) بر روی زیرآیند آلومینیومی مطالعه کردند. آن ها به این نتیجه رسیدند که این افزودنی، ویژگی های پوشش را بهبود می دهد. Sandu و همکارانش [۱۴-۱۱] تاثیر افزودنی های مختلف فلزی بر خواص پوشش فسفات روی

را مورد مطالعه قرار دادند. نتایج حاصله توسط آن ها نشان داد که افزودنی ها باعث تغییر محسوسی در ریزساختار، ضخامت و خواص ضدخوردگی پوشش فسفات می شوند. یکی دیگر از مشکلات پوشش فسفات، دمای بالای تشکیل این پوشش می باشد که نیازمند صرف هزینه زیادی است. بنابراین در سال های اخیر تلاش ها برای ساخت پوشش های فسفات دمای محیط با خواص مناسب توسط محققین مورد توجه قرار گرفته است [۱۷-۱۵]. راه های مختلفی برای کاهش دمای تشکیل پوشش فسفات وجود دارد که از آن جمله می توان به استفاده از شتاب دهنده ها و افزودنی های مختلف اشاره نمود.

در این تحقیق به بررسی تاثیر افزودنی Mn در محلول فسفات دمای محیط بر خواص ضدخوردگی و مورفولوژیکی پوشش پرداخته خواهد شد. در نهایت پوشش پایه اپوکسی بر روی نمونه های فسفات شده اعمال می شود و افت چسبندگی پوشش آلی بر روی فلز آماده سازی شده با پوشش تبدیلی مورد مطالعه قرار خواهد گرفت.

۲- روش تحقیق

۲-۱- مواد و آماده سازی نمونه

خواص پوشش های تبدیلی پایه فسفات بر روی نمونه های فولادی St-37 در ابعاد $2 \times 3 \text{ cm}^2$ و ضخامت ۲ میلی متر (تهیه شده از شرکت فولاد مبارکه اصفهان) مورد مطالعه قرار گرفت. ترکیب درصد عناصر موجود در فولاد مورد استفاده در جدول ۱ ارائه شده است.

جدول ۱- ترکیب درصد عناصر موجود در فولاد St-37

Fe	C	Si	Mn	P	S	Al
۹۹	۰/۱۹	۰/۳۴	۰/۳۳	۰/۰۵	۰/۰۵	۰/۰۴

به دلیل وجود لایه اکسیدی از جنس mill scale بر روی نمونه ها، آماده سازی نمونه ها قبل از اعمال پوشش فسفات بر روی نمونه ها انجام شد. برای این منظور ابتدا لایه mill scale توسط سنگ مغناطیس از روی سطح برداشته شد و در ادامه نمونه ها توسط حلال استون چربی گیری شدند. نمونه ها پس از چربی گیری با آب دی یونیزه شسته شده و در دمای محیط خشک و در داخل دسیکاتور تا زمان اعمال پوشش فسفات نگهداری شدند.

۲-۲- روش تهیه و اعمال پوشش تبدیلی

محلول‌های پوشش تبدیلی فسفات مطابق جدول ۲ تهیه گردیدند. برای این منظور اسید فسفریک، نیتريت سدیم و نترات منگنز از شرکت مرک (Merck Co) آلمان و اکسیدروی از شرکت گوهرفام ایران تهیه شدند. از هیدروکسید سدیم تهیه شده از کمپانی مرک آلمان جهت تنظیم PH محلول‌های فسفات استفاده گردید. نمونه‌های فولاد آماده‌سازی شده در شرایط ذکر شده در جدول ۲ فسفات شدند. نمونه‌ها پس از اعمال پوشش فسفات با استفاده از آب دی‌یونیزه شستشو داده شده و در دمای محیط خشک گردیدند.

جدول ۲- ترکیب شیمیایی و شرایط عملکرد محلول فسفات

محلول فسفات
اسید فسفریک (۸۵ wt%) : ۱۱/۳ ml/lit
اکسید روی : ۵ gr/lit
نیتريت سدیم : ۱ gr/lit
منگنز نترات : ۳-۸ gr/lit
دما = ۲۵ °C
PH = ۳/۱
زمان = ۳۰ min

۲-۳- روش تهیه و اعمال پوشش آلی

پوشش آلی بر پایه‌ی اپوکسی/پلی‌آمید تهیه شد. برای این منظور از رزین اپوکسی Araldite G27 7071X75 (بر پایه‌ی بیس فل A) با دانسیته، درصد جامد و عدد اپوکسی به ترتیب 1.08 g/cm^3 ، ۷۴-۷۶٪ و ۰/۱۴-۰/۱۶ اکی والان به ازای ۱۰۰ گرم رزین استفاده شد. رزین اپوکسی از رنگ‌سازی سمن تهیه گردید. به منظور بهبود خواص سطحی و تشکیل بهتر فیلم، افزودنی‌های ضد کف (Efk-2025) و هم‌تراز کننده (BYK-306) به فرمولاسیون پوشش افزوده گردید. در نهایت عامل پخت (بر پایه رزین پلی‌آمید) با رزین اپوکسی به نسبت ۱ به ۷۵ مخلوط و سپس پوشش توسط یک فیلم کش با ضخامت ۱۲۰ میکرون بر روی نمونه‌های فلزی با و بدون پوشش فسفات اعمال گردید. در ادامه نمونه‌ها برای مدت زمان ۲۰ دقیقه در دمای محیط نگهداری شده و در دمای ۱۲۰ درجه

سانتی‌گراد و زمان ۳۰ دقیقه در داخل آون پخت شدند. با استفاده از ضخامت سنج، ضخامت فیلم خشک پوشش پس از پخت ۳۰ تا ۴۰ میکرون اندازه‌گیری شد.

۲-۴- تکنیک‌های ارزیابی خواص پوشش‌های آلی و تبدیلی

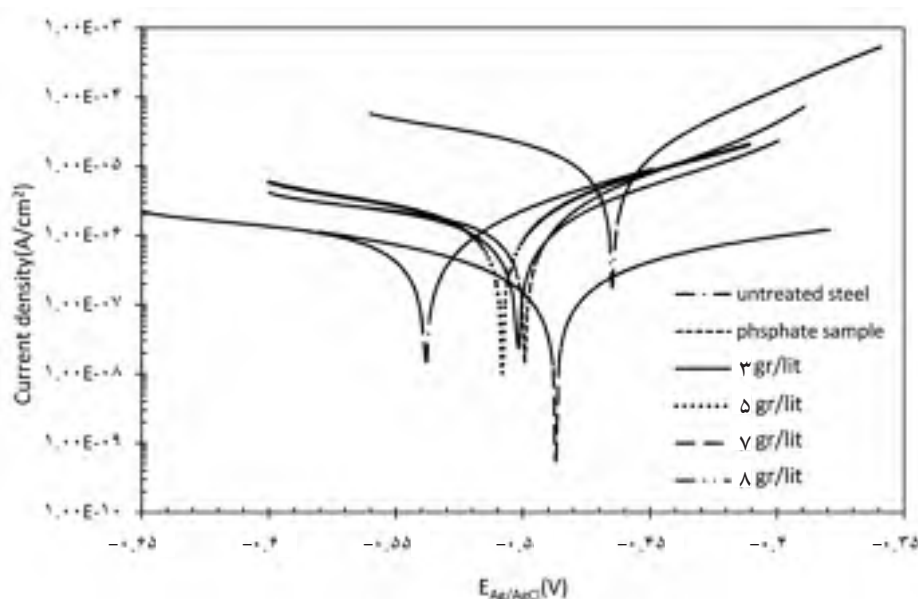
با استفاده از دستگاه اندازه‌گیری pH مدل Az-8686، pH محلول‌های فسفات تنظیم شد.

از آزمون الکتروشیمیایی پتانسیو استات جهت اندازه‌گیری سرعت خوردگی نمونه‌های فسفات شده استفاده شد. این آزمون توسط دستگاه AUTOLAB PGSTAT12 با سرعت اسکن ۱۰ میلی‌ولت بر ثانیه انجام شد. مقادیر جریان خوردگی و پتانسیل خوردگی با نرم‌افزار GPES و به روش برونیایی تافل محاسبه گردیدند. ساختار کریستالی و ریزساختار پوشش‌های فسفات توسط آزمون‌های پراش پرتو ایکس (XRD) و میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مورد مطالعه قرار گرفت. برای این منظور از دستگاه SEM مدل AIS2100 و XRD مدل EQuinox 3000 محصول شرکت INEL استفاده گردید. قبل از انجام آزمون SEM بر روی نمونه‌ها با ابعاد 1 cm^2 ، روکشی از طلا ایجاد شد. افت چسبندگی پوشش آلی اعمال شده بر روی زمینه‌های فسفات شده، توسط آزمون Pull off مورد مطالعه قرار گرفت. برای این منظور دالی‌هایی از جنس آلومینیوم توسط چسب دو جزئی اپوکسی بر روی سطح پوشش چسبانده شد و نیروی لازم جهت جدایش پوشش از سطح فلز ثبت گردید. تمامی آزمون‌ها جهت ارزیابی تکرارپذیری بر روی سه نمونه انجام گردید.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- تاثیر غلظت افزودنی Mn بر عملکرد ضد خوردگی پوشش فسفات

محلول پوشش فسفات (ph) حاوی غلظت‌های مختلف از افزودنی منگنز (Mn) تهیه شد. نمونه‌های فولادی در دمای محیط به مدت ۳۰ دقیقه فسفات شدند. توسط آزمون پتانسیو استاتیک، رفتار خوردگی نمونه‌ها در محلول نمکی NaCl با درصد وزنی ۳/۵ مورد مطالعه قرار گرفت. نمودارهای پلاریزاسیون به دست آمده از آزمون در شکل ۱ نشان داده شده است.



شکل ۱- نمودارهای پلاریزاسیون نمونه‌های اصلاح سطحی شده توسط پوشش فسفات (pH=۳,۱، T=۲۵° و t=۳۰ min) در حضور غلظت‌های مختلف از افزودنی Mn.

اما پوشش فسفات دارای خلل و فرج فراوانی بوده که می‌تواند منافذ نفوذ الکترولیت خورنده به سطح فلز محسوب گردند. در این تحقیق، استفاده از Mn جهت بهبود رفتار ضد خوردگی پوشش فسفات مورد مطالعه قرار گرفت. نتایج به دست آمده از شکل ۱ حاکی از این مطلب می‌باشد که افزودنی Mn توانسته است عملکرد ضد خوردگی پوشش فسفات را بهبود بخشد. به منظور تحلیل دقیق‌تر نتایج به دست آمده از شکل ۱، پارامترهای الکتروشیمیایی مختلف نظیر پتانسیل خوردگی (E_{corr})، دانسیته جریان خوردگی (I_{corr})، شیب تافل آندی (β_a)، شیب تافل کاتدی (β_c) و مقاومت پلاریزاسیون (R_p) از روش برون‌یابی تافل محاسبه و نتایج به دست آمده در جدول ۳ نشان داده شده است. مطابق جدول ۳، با افزایش Mn در غلظت‌های ۷

مطابق شکل ۱، کاهش دانسیته جریان‌های آندی و کاتدی نمونه فولادی پس از فسفات کاری مشاهده می‌شود. کاهش شدت جریان خوردگی و منفی‌تر شدن پتانسیل خوردگی نمونه فولادی آماده‌سازی شده توسط پوشش فسفات در مقایسه با نمونه بدون پوشش تبدیلی نتیجه‌گیری دیگری می‌باشد که از شکل ۱ می‌توان به دست آورد. منفی‌تر شدن پتانسیل خوردگی می‌تواند بیانگر این مسئله باشد که پوشش فسفات نرخ واکنش‌های کاتدی را بیشتر از واکنش‌های آندی کاهش داده است. پوشش فسفات به دلیل خواص سدکنندگی مناسب و نیز سخت‌تر نمودن انجام واکنش‌های کاتدی در سطح فلز باعث کاهش سرعت خوردگی در محیط خورنده می‌گردد.

جدول ۳- پارامترهای الکتروشیمیایی به دست آمده از منحنی‌های پلاریزاسیون برای نمونه‌های استیل اصلاح سطحی شده توسط پوشش فسفات حاوی غلظت‌های مختلف از افزودنی Mn.

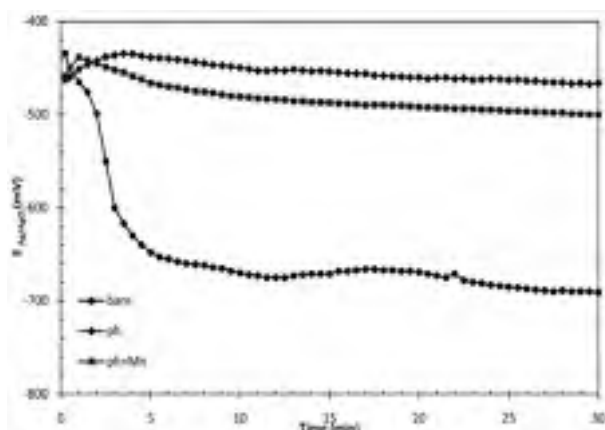
نمونه	$I_{corr}(\mu A/Cm^2)$	$E_{corr}(V)$	$R_p(Kohm)$	$\beta_a(V/dec)$	$\beta_c(V/dec)$
blank	۱۰/۱	-۰/۴۶۵	۰/۲۸	۰/۰۵۸	۰/۱۱۹
ph	۱/۱	-۰/۴۹۹	۴/۷۵	۰/۰۶۸	۰/۲۱۸
ph+۳ gr/lit Mn	۱/۰۸	-۰/۵۰۲	۴/۹	۰/۰۷۷	۰/۱۶۱
ph+۵ gr/lit Mn	۱/۴۴	-۰/۵۰۸	۳/۴	۰/۰۷۵	۰/۱۵۱
ph+۷ gr/lit Mn	۰/۱۹	-۰/۴۸۷	۲۶	۰/۱۱۲	۰/۱۰۶
ph+۸ gr/lit Mn	۰/۶۴	-۰/۵۳۸	۸/۷	۰/۰۶۷	۰/۱۹۶

مطابق شکل ۲، نتایج نشان می‌دهد که پتانسیل مدار باز نمونه بدون پوشش فسفات در طی زمان کاهش می‌یابد که بیانگر خوردگی در سطح این نمونه می‌باشد. در مقابل در نمونه‌ها با پوشش فسفات در هر دو حالت با و بدون افزودنی تغییرات پتانسیل در طی زمان غوطه‌وری ناچیز بوده است که بیانگر پایداری مناسب این پوشش‌ها در برابر محیط خورنده و نیز حفاظت در برابر خوردگی نمونه‌های فولادی می‌باشد.

۳-۳- مطالعه ریز ساختار پوشش‌های فسفات

آزمون پراش اشعه ایکس (XRD)

از آزمون پراش اشعه ایکس جهت مطالعه فازهای مختلف ایجاد شده بر روی سطح فلز در حمام فسفات در حضور و عدم حضور افزودنی Mn استفاده گردید (شکل ۲).

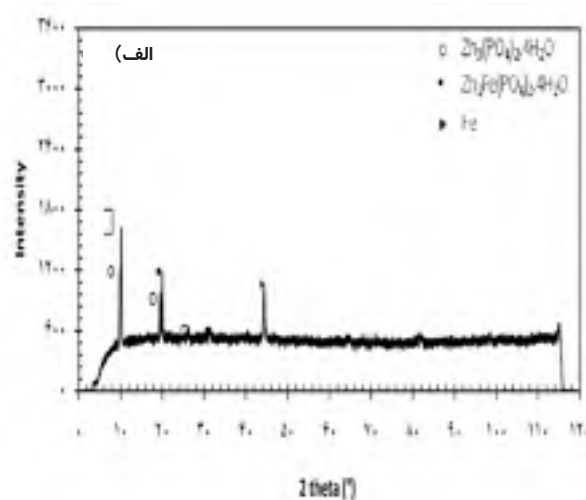
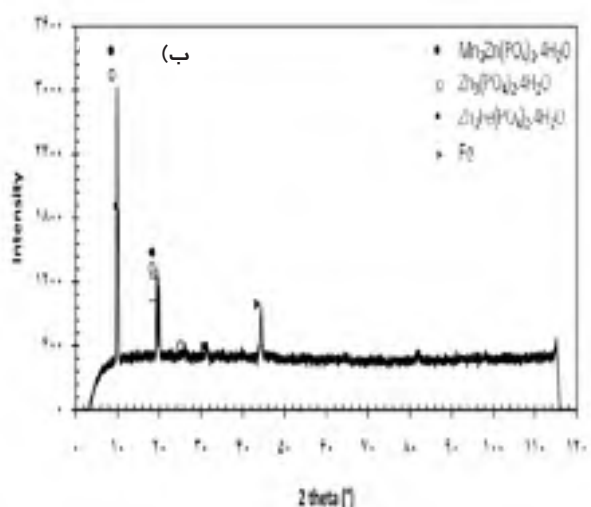


شکل ۲- تغییرات پتانسیل مدار باز در زمان‌های مختلف غوطه‌وری در محیط نمک ۳.۵ wt % NaCl برای نمونه‌های فولادی بدون پوشش فسفات و با پوشش فسفات در دو حالت بدون افزودنی و حاوی ۷ gr/lit از Mn.

و ۸ گرم بر لیتر به محلول فسفات، دانسیته جریان خوردگی کاهش می‌یابد. کم‌ترین دانسیته جریان خوردگی و به تبع آن بالاترین مقاومت پلاریزاسیون مربوط به غلظت ۷ gr/lit از افزودنی Mn می‌باشد. این نتایج نشان‌دهنده تاثیر Mn بر روی افزایش خواص ضد خوردگی پوشش فسفات می‌باشد. پوشش نایک‌نواخت فسفات دارای خلل و فرجی است که کریستال‌های Mn می‌توانند باعث کاهش تخلخل و بهبود خواص سدکنندگی آن شوند. نتایج نشان می‌دهد که Mn در غلظت‌های بالاتر از ۷ gr/lit باعث کاهش بیشتر دانسیته جریان خوردگی نمی‌شود. به این ترتیب، غلظت ۷ gr/lit به عنوان غلظت بهینه Mn محسوب می‌شود. علت این امر نیز نقش رقابتی کاتیون‌های روی (Zn^{2+}) ، آهن (Fe^{2+}) و منگنز (Mn^{2+}) در واکنش با آنیون فسفات جهت تشکیل کمپلکس‌های فلزی نامحلول در سطح فلز می‌باشد. در غلظت‌های بالاتر کاهش نرخ واکنش کاتیون‌های روی و آهن با آنیون فسفات و در نتیجه آن کاهش ضخامت پوشش فسفات رخ می‌دهد. این مسئله کاهش عملکرد ضد خوردگی پوشش در غلظت ۸ gr/lit در مقایسه با غلظت ۷ gr/lit از افزودنی Mn را توجیه می‌کند.

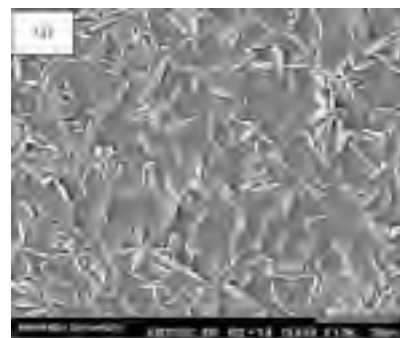
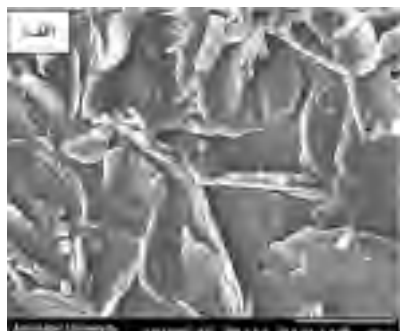
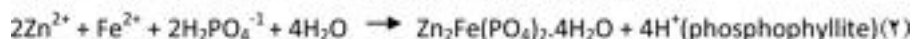
۳-۲- اندازه‌گیری پتانسیل مدار باز (OCP)

به منظور بررسی پایداری پوشش فسفات در محیط خورنده، پتانسیل مدار باز نمونه‌های فولادی با و بدون پوشش فسفات در محیط نمکی ۳.۵ wt% NaCl برای زمان‌های مختلف غوطه‌وری اندازه‌گیری شد. نتایج به دست آمده در شکل ۲ ارائه شده است.



شکل ۳- نتایج XRD (الف) نمونه‌ی فسفات فاقد افزودنی و (ب) نمونه‌ی فسفات‌ی حاوی ۷ gr/lit از افزودنی Mn

همان طور که در شکل ۳ مشاهده می شود، نمونه بدون افزودنی (شکل ۳-الف) شامل دو فاز به نام های هوپیت و فسفویلیت و نمونه حاوی Mn (شکل ۳-ب) علاوه بر دو فاز قبلی شامل فاز منگنز فسفات نیز است. واکنش های شیمیایی که منجر به تشکیل این فازها شده اند در معادله های ۱، ۲ و ۳ نشان داده می شوند [۹].



شکل ۴- عکس های SEM نمونه های اصلاح سطحی شده در حمام فسفات
شده بدون افزودنی (الف و ب) و حاوی ۷ gr/lit از افزودنی Mn (ج و د).

مطابق شکل ۳ شدت پیک مربوط به فسفویلیت تغییر قابل توجهی نکرده است اما شدت پیک هوپیت افزایش یافته است که این افزایش به دلیل هم پوشانی پیک مربوط به منگنز فسفات و هوپیت می باشد. اندازه کریستال های فسفات نیز مطابق معادله ۴ اندازه گیری شد.

$$\text{Scherrer equation: } \tau = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (4)$$

τ = اندازه کریستال، nm، K = فاکتور شکل، بدون بعد (حدود ۰/۹)،
 λ = طول موج اشعه ایکس، nm، β = FWHM رادیان،
 θ = زاویه برگ (Bragg angle)

جدول ۴- اندازه کریستال های فسفات بدست آمده از معادله ۴

نمونه	اندازه کریستال (nm)
فسفات فاقد افزودنی	۳۰/۶۴
فسفات + درصد وزنی ۷ از Mn	۳۵/۸

مطابق جدول ۴ با افزودن Mn، اندازه کریستال های فسفات افزایش یافته است.

بررسی مورفولوژی سطح نمونه های فسفات شده توسط آزمون SEM

تصاویر SEM از سطح نمونه های فسفات شده در دو حالت بدون افزودنی و حاوی Mn در شکل ۴ نشان داده شده است. همان طور که در شکل ۴ دیده می شود، پوشش فسفات بدون افزودنی دارای کریستال های سوزنی شکل و پوشش فسفات حاوی Mn دارای کریستال های صفحه ای می باشد. نتایج نشان می دهد که کریستال های فسفات صفحه ای ایجاد شده در حضور افزودنی Mn پوشانندگی بهتری روی سطح ایجاد کرده و باعث کاهش تخلخل گردیده است. بزرگ شدن اندازه ذرات فسفات پس از افزودن Mn به حمام فسفات به وضوح در شکل ۴-ج و د مشاهده می گردد. این نتایج به خوبی نشان می دهد که افزودنی Mn باعث بهبود خواص پوشانندگی، کاهش تخلخل پوشش فسفات و کاهش جریان خوردگی زمینه فلزی در مقایسه با پوشش فسفات فاقد افزودنی می شود.

۴-۳- ارزیابی چسبندگی پوشش اپوکسی بر روی زمینه

فولادی توسط آزمون Pull-off

یکی از خواص مورد انتظار از پوشش فسفات بهبود چسبندگی پوشش آلی به سطح فلز می باشد. برای این منظور چسبندگی پوشش اپوکسی اعمال شده بر روی زمینه های فولادی با و بدون پوشش فسفات در دو حالت قبل و بعد از غوطه وری در محلول نمک ۳.۵ wt% NaCl اندازه گیری شد. نتایج حاصله در جدول ۵ ارائه شده است.

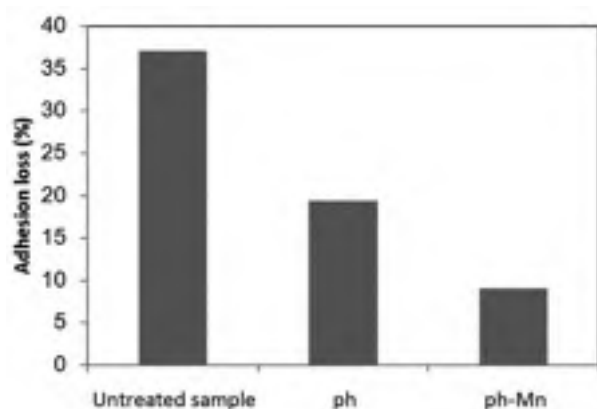
جدول ۵- مقادیر چسبندگی خشک و تر پوشش اپوکسی اعمال شده بر روی زیرآیند فولادی برای نمونه های مختلف

نمونه	چسبندگی تر (MPa)	چسبندگی خشک (MPa)
نمونه ی بدون پوشش فسفات	۱/۹۷±۰/۰۶	۳/۱۳±۰/۱
پوشش فسفات بدون افزودنی	۱/۴۱±۰/۰۲	۱/۶۶±۰/۰۵
پوشش فسفات حاوی Mn	۱/۷۱±۰/۰۳	۱/۸۸±۰/۰۴

بر اساس یافته های قبلی انتظار می رفت که استفاده از پوشش فسفات بتواند باعث بهبود قابل توجه چسبندگی پوشش آلی به سطح فلز شود. در حقیقت پوشش های فسفات با افزایش زبری سطح فلز و نیز افزایش انرژی سطحی آن باعث بهبود خواص ترشوندگی پوشش اپوکسی به سطح فلز می گردند. مطابق جدول ۵ نتایج نشان داد که چسبندگی خشک پوشش اپوکسی بر روی زمینه ی فولادی اصلاح سطحی شده توسط پوشش فسفات کاهش یافت. این نتیجه گیری نشان می دهد که برخلاف پوشش های فسفات دما بالا، پوشش های فسفات دما پایین نتوانستند چسبندگی پوشش آلی به زمینه ی فلزی را بهبود بخشند. این مسئله می تواند به دلیل ضعف در چسبندگی خود پوشش فسفات تشکیل شده در دمای پایین به سطح فلز باشد. لذا این نقطه ضعف برای پوشش فسفات دمای محیط می بایست در تحقیقات دیگر بررسی و اصلاح گردد. اما تاثیر پوشش تبدیلی بر روی افت چسبندگی بعد از ۳۰ روز غوطه وری نمونه ها در آب نمک با استفاده از آزمون pull off طبق معادله ی ۵ ارزیابی می شود.

$$(5) \quad \text{چسبندگی تر} - \text{چسبندگی خشک} \times 100 = \frac{\text{افت چسبندگی}}{\text{چسبندگی خشک}}$$

نتایج افت چسبندگی نمونه های مختلف در شکل ۵ نشان داده شده اند.



شکل ۵- مقادیر افت چسبندگی نمونه های مختلف بعد از ۳۰ روز غوطه وری در آب نمک

چسبندگی از نوع جذب شیمیایی (Chemical adsorption) پوشش بر روی سطح و درگیری فیزیکی / مکانیکی (Mechanical interlocking) پوشش با سطح فلز دو مکانیزم مهم چسبندگی پوشش اپوکسی بر روی سطح فولاد می باشند. برای دستیابی به چسبندگی مناسب بین پوشش اپوکسی و سطح فلز فولاد، نیاز است تا پوشش به طور کامل به درون شکاف ها و حفرات سطح زمینه فلزی نفوذ کند. دو پارامتر زبری سطح و نیز انرژی سطحی زمینه می توانند عوامل تاثیر گذار بر خواص چسبندگی باشند [۱۹-۱۸]. زبری بالای پوشش فسفات منجر به بهبود درگیری فیزیکی / مکانیکی پوشش اپوکسی به سطح فلز شده که نتیجه آن بهبود چسبندگی می باشد. هم چنین پوشش فسفات ماهیت قطبی و آبدوست داشته و قطبیت سطح فلز را افزایش داده و به چسبندگی از نوع جذب شیمیایی پوشش اپوکسی به سطح فلز کمک می نماید. در حقیقت اتصالات هیدروژنی ایجاد شده مابین پوشش اپوکسی و سطح پوشش فسفات چسبندگی را افزایش می دهد. نفوذ الکترولیت خورنده به فصل مشترک پوشش / فلز باعث تخریب اتصالات چسبندگی می گردد. در اثر واکنش های اکسایش و کاهش، یون های OH⁻ در فصل مشترک پوشش / فلز ایجاد شده و افزایش موضعی pH را در پی خواهد داشت. افزایش pH نیز منجر به تخریب اتصالات و افت چسبندگی می شود. مطابق نتایج به دست آمده از شکل ۵، استفاده از پوشش فسفات باعث کاهش افت چسبندگی می شود. کم ترین میزان افت چسبندگی نیز مربوط به پوشش فسفات حاوی Mn است. کاهش افت چسبندگی

نتایج کلی را به صورت زیر خلاصه کرد:

- ۱- با توجه به نتایج پلاریزاسیون DC، پوشش فسفات در دمای محیط باعث کاهش دانسیته جریان خوردگی شد. هم‌چنین افزودن Mn در غلظت ۷ gr/lit به محلول فسفات، بیشترین کاهش را در دانسیته جریان خوردگی نشان داد.
- ۲- مطابق نتایج XRD، هوپیت و فسفوفیلیت به عنوان فازهای اصلی کریستال‌های فسفات شناخته شدند. بعد از افزودن Mn، فاز منگنزفسفات نیز اضافه شد و اندازه کریستال‌های فسفات ۵ نانومتر افزایش یافت.
- ۳- پوشش فسفات بدون افزودنی دارای کریستال‌های سوزنی شکل و پوشش فسفات حاوی Mn دارای کریستال‌های صفحه‌ای بودند که در تصاویر SEM مشخص است.
- ۴- پوشش تبدیلی فسفات باعث کاهش افت چسبندگی بین پوشش اپوکسی و سطح فلز فولاد شد. کم‌ترین میزان افت چسبندگی نیز مربوط به پوشش فسفات حاوی Mn بود.

پوشش به سطح فلز فسفات شده می‌تواند به دو دلیل عمده باشد. در درجه اول پوشش فسفات حاوی افزودنی Mn قادر است پیوندها و اتصالات قوی‌تری با پوشش آلی ایجاد نماید. این مسئله به دلیل تاثیر منگنز بر بهبود خواص ترکندگی سطح فلز و افزایش انرژی سطحی آن می‌باشد. هم‌چنین پوشش تبدیلی فسفات قادر است نرخ واکنش‌های کاتدیک در سطح فلز را کاهش داده و بدینوسیله افزایش pH کمتری در فصل مشترک پوشش/فلز را در پی داشته باشد. در نتیجه‌ی این دو عامل، افت چسبندگی نمونه فسفات حاوی Mn کمتر از دو نمونه دیگر می‌باشد.

نتیجه‌گیری

در این تحقیق به منظور کاهش هزینه‌های مربوط به انرژی، پوشش فسفات در دمای محیط تهیه گردید. سپس اثر افزودنی Mn در محلول فسفات بر خواص ضدخوردگی و چسبندگی پوشش اپوکسی به سطح فولادی بررسی شد. با افزودن Mn به محلول فسفات، سائز کریستال‌ها و ریزساختار پوشش تغییر کرد. می‌توان

مراجع

- [1] M. Fouladi, A. Amadeh, Comparative study between novel magnesium phosphate and traditional zinc phosphate coatings, Materials Letters, Vol. 98, 2013, Pp. 1–4.
- [2] N. Phuong, S. Moon, Effect of microstructure on the zinc phosphate conversion coatings on magnesium alloy AZ91, Applied Surface Science, Vol. 264, 2013, Pp. 70–78.
- [3] G. Asachi, A Comparative Study on Surface Structure of Thin Zinc Phosphates Layers Obtained Using Different Deposition Procedures on Steel, RevistadeChimie, Vol. 63, 2012.
- [4] L. Fang, L. Xie, Study on the growth and corrosion resistance of manganese phosphate coatings on 30CrMnMoTi alloy steel, Physics Procedia, Vol. 18, 2011, Pp. 227–233.
- [5] V. Karpakam, K. Kamaraj, S. Sathiyarayanan, Electrosynthesis of polyaniline–molybdate coating on steel and its corrosion protection performance, ElectrochimicaActa, Vol. 56, 2011, Pp. 2165–2173.
- [6] B. Ramezanzadeh, M.M. Attar, Corrosion performance of a hot-dip galvanized steel treated by different kinds of conversion coatings, Surface & Coatings Technology, Vol. 205, 2010, Pp. 874–884.
- [7] E.P. Benczek, P.R.P. Rodrigues, The effects of niobium and nickel on the corrosion resistance of the zinc phosphate layer, Surface & Coatings Technology, Vol. 202, 2008, Pp. 2008–2014.
- [8] J. Eun Oh, Y. Kim, The corrosion resistance characteristics of Ni, Mn and Zn phosphate in automotive body panel coatings, Journal of Industrial Engineering Chemistry, Vol. 18, 2012, Pp. 1082–1087.
- [9] G. Lia, L. Niu, A black phosphate coating for C1008 steel, Surface & Coatings Technology, Vol. 176, 2004, Pp. 215–221.

- [10] X. Sun, D. Susac, R. Li, K.C. Wong, T. Foster, K.A.R. Mitchell, Some observations for effects of copper on zinc phosphate conversion coatings on aluminum surfaces *Surface & Coatings Technology*, Vol. 155, 2002, Pp. 46–50.
- [11] A.V. Sandu, A. Ciomaga, G. Nemtoi, C. Bejinariu, I. Sandu, *Microscopy Research and Technique*, Vol. 75, 2012, Pp. 1711-1716.
- [12] A.V. Sandu, A. Ciomaga, G. Nemtoi, C. Bejinariu, I. Sandu, *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, Vol. 14, 2012, Pp. 704-708.
- [13] A.V. Sandu, C. Coddet, C. Bejinariu, *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, Vol. 14, 2012, Pp. 699-703.
- [14] A.V. Sandu, C. Bejinariu, G. Nemtoi, I.G. Sandu, P. Vizureanu, I. Ionita, C. Baci, *Revista de Chimie (Bucharest)*, Vol. 64, 2013, Pp. 825-827.
- [15] F. Fang, J. Jiang, Characteristics of a fast low-temperature zinc phosphating coating accelerated by an ECO-friendly hydroxylamine sulfate, *Surface & Coatings Technology*, Vol. 204, 2010, Pp. 2381–2385.
- [16] S. Narayanan, Surface pretreatment by phosphate conversion coatings, *Reviews on Advanced Materials Science*, Vol.9, 2005, Pp. 130-177.
- [17] F. Fang, J. Jiang, Characteristics of a fast low-temperature zinc phosphating coating accelerated by an ECO-friendly hydroxylamine sulfate, *Surface & Coatings Technology*, Vol. 204, 2010, Pp. 2381–2385.
- [18] S.K. Dhoke, A.S. Khanna, *Materials Chemistry Physics*. Vol. 117, 2009
- [19] G. Saravanan, S. Mohan, Corrosion behavior of Cr electrodeposited from Cr(VI) and Cr(III)-baths using direct (DCD) and pulse electrodeposition (PED) techniques, *Corrosion Science*. Vol. 51, 2009, Pp. 197-202.

اثر یون منگنز بر خواص پوشش تبدیلی زیرکونیوم: رفتار مقاومت به خوردگی، ریخت شناسی و ترکیب پوشش

ریحانه محمدحسینی^۱، علی اصغر سرابی^{۲*}، محدثه سرای لو^۱، حسین عیوض محمدلو^۳

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

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

^۳ دانشجوی دکتری، دانشکده مهندسی پلیمر و رنگ، دانشگاه صنعتی امیرکبیر

* نویسنده مسئول: sarabi@aut.ac.ir

تاریخ دریافت: ۱۳۹۲/۰۶/۱۳ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۲/۰۹/۰۹

چکیده:

در این تحقیق پوشش تبدیلی هگزا فلوروو زیرکونیک اسید بر زیرآیند فولاد St-۱۲ اعمال شد. اثر pH های مختلف (۲، ۴ و ۶) بر مقاومت به خوردگی نمونه های پوشش شده بررسی شد. خواص الکتروشیمیایی و مقاومت در برابر خوردگی در pH های مختلف با روش های پلاریزاسیون و طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی مطالعه شدند. نتایج نشان دادند که اصلاح سطح در pH=۴ نسبت به pH=۲ به علت اسیدیته کمتر در حفاظت از خوردگی فولاد موثرتر است. مقاومت به خوردگی پوشش تبدیلی به دست آمده در pH=۶ نیز نسبت به pH=۴ کمتر است، چرا که این pH قلیایی تر نمی تواند مانند pH های اسیدی تر، باعث اکسیداسیون سطح شود. سپس تلاش شد تا اثر غلظت افزودنی منگنز سولفات (۰/۱، ۰/۱ و ۱ گرم بر لیتر) بر مقاومت به خوردگی، مورفولوژی و ترکیب پوشش مطالعه شود. ویژگی های سطح پوشش شده توسط آزمون های پلاریزاسیون و طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی جهت مقایسه مقاومت به خوردگی پوشش های اعمال شده در شرایط مختلف، میکروسکوپ نیروی اتمی جهت مطالعه مورفولوژی و زبری سطح، میکروسکوپ الکترونی روبشی جهت ارزیابی مورفولوژی سطح و طیف سنجی فوتوالکترون اشعه ایکس جهت تحلیل ترکیب شیمیایی پوشش بررسی شد. نتایج نشان داد که در مورد نمونه پوشش شده در محلول با pH=۴ و غلظت منگنز برابر ۰/۱ گرم بر لیتر، مقاومت به خوردگی بهبود یافته (دانسیته جریان خوردگی نسبت به نمونه پوشش شده در محلول زیرکونیوم بدون منگنز، حدود ۵۰ درصد کاهش یافته) و مورفولوژی سطح یکنواخت تر می شود. نتایج آزمون فوتوالکترون اشعه ایکس برای نمونه پوشش شده در غلظت بهینه منگنز نشان داد که پوشش، حاوی ترکیبات زیرکونیوم اکساید و منگنز است.

کلمات کلیدی: پوشش تبدیلی؛ زیرکونیوم؛ منگنز؛ مقاومت به خوردگی؛ طیف سنجی فوتوالکترون اشعه ایکس؛ طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی

The Effect Of Mn Ion On Zr Conversion Coating Properties: Corrosion Resistance, Morphology and Composition of Coating

R. Mohammad Hosseini¹, A.A.Sarabi^{2*}, M. Sarayloo¹, H. Eivaz Mohammadloo³

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 Ph. D Student, Faculty Of Polymer Engineering & Color Technology, Amirkabir University of Technology

* Corresponding Author: sarabi@aut.ac.ir

Submission: 2013, 09, 04 Acceptance: 2013, 11, 30

Abstract:

In this paper, St-12 steel surfaces were coated using hexafluorozirconic acid conversion coatings. Influence of different pH (2, 4, 6) on corrosion resistance of coated samples was initially studied. Electrochemical and anti corrosion properties in solutions with different pH were studied by use of Polarization and EIS measurements. The results showed that pH=4 hinders corrosion of steel much better compared to pH=2 due to less acidity. On the other hand, pH=6 also couldn't offer good corrosion protection for steel, since it is too alkaline to result in proper oxidation of substrate. Next, questions of interest associated with how the concentration of MnSO₄ additive (0.01, 0.1 and 1 g/l) affects corrosion resistance, morphology and composition of the coating. The properties of the coated surface was examined by a range of characterization techniques including DC polarization and EIS tests for comparing the corrosion resistance of differently coated samples; AFM to study morphology and surface roughness; SEM to evaluate surface morphology; in addition to EDS and XPS to analyze chemical composition. Results showed that the sample coated in solution with pH=4 and Mn²⁺ concentration of 0.01 g/l possess improved corrosion resistance (current density decreased about fifty percent in comparison to steel coated just with Zr) and more uniform morphology. The result of XPS for the sample coated in optimized Mn²⁺ containing solution showed that the coating is composed of various zirconium oxide states and manganese compounds.

Keywords: Conversion coating; Zirconium; Manganese; Corrosion resistance; X-ray Photoelectron Spectroscopy; Polarization; Electrochemical Impedance Spectroscopy

۱- مقدمه

خوردگی یک فرایند طبیعی است که باعث تخریب فلز یا خواص آن به علت واکنش با محیط اطراف می شود [۱]. فولاد از آنجایی که ماده اصلی در صنعت ساخت و ساز است، جلوگیری از خوردگی آن نیز توجه بسیاری را به خود جلب کرده است [۲]. یکی از روش های محافظت از فولاد در برابر خوردگی، اصلاح سطح فلز با پوشش های تبدیلی است که مقرون به صرفه ترین روش است و کاربرد نهایی بسیار زیادی دارد [۳]. این پوشش ها چسبندگی بین زیرآیند و پوشش آلی را افزایش می دهند. پوشش های تبدیلی کروم شش ظرفیتی، مقاومت به خوردگی بالا و چسبندگی خوبی به رنگ دارند و مقرون به صرفه هستند [۴-۷]، اما قوانین اتحادیه اروپا محدودیت های شدیدی در استفاده از این پوشش ها اعلام کرده است [۸]. روش فسفاتنه کردن، به علت هزینه مناسب و مقاومت به خوردگی نسبتاً خوب خود، یکی از روش های اصلاح سطح فلزات آهنی و غیرآهنی است [۳]. با این حال این روش محدودیت هایی دارد، به عنوان نمونه به طور ذاتی متخلخل است و نیازمند به مرحله اضافی برای پر کردن خلل و فرج در سطح دارد [۹ و ۳]. هم چنین در فرایند فسفاتنه لجن تولید می شود که باید با استفاده از تجهیزات خاص حذف گردد [۹] و نهایتاً اینکه دردهماهای بالاتر از دمای محیط انجام می گیرد [۳ و ۱۰].

پوشش های تبدیلی کروم سه ظرفیتی در مقایسه با شش ظرفیتی، موادی با سمیت کمتر تولید می کنند [۱۱ و ۱۴]. در تحقیقات قبلی، پوشش های تبدیلی فلزات کمیاب از جمله لانتانیم و سریم برای جلوگیری از خوردگی برخی فلزات و آلیاژهای آن از قبیل آلومینیوم [۱۲-۱۴]، منیزیم [۱۵ و ۱۶]، قلع [۱۷]، روی [۱۸ و ۱۹] و فولاد [۲۰] گزارش شده است. کوی (Cui) و همکارانش [۲۱] پوشش تبدیلی فلزات کمیاب از نوع جدیدتر به نام نیوبیم را به عنوان جایگزین پوشش تبدیلی سمی کروم شش ظرفیتی، بر آلیاژ منیزیم AZ91D اعمال کردند. در سال ۲۰۰۷ نسل جدید پوشش های تبدیلی بر پایه زیرکونیوم وارد صنعت اتومبیل سازی شد. این تکنولوژی کاهش هزینه قابل توجهی را بدون کاهش عملکرد در مقایسه با پوشش فسفات روی داشت [۲۲-۲۴]. عیوض محمدلو و همکارانش [۲۵] رفتار مقاومت به خوردگی و ریزساختار پوشش های تبدیلی هگزا فلئورو زیرکونیک اسید تقویت شده با نانوسرامیک ها (بوند ریت ان تی وان (Bonderite NT-1)،

شرکت هنکل) را بر زیرآیند فولاد نورد سرد مطالعه کردند. آنها pH و دمای محلول را بهینه کردند، سپس اثر زمان غوطه وری را بر مقاومت به خوردگی و مورفولوژی نمونه های پوشش شده بررسی کردند. pH عامل بسیار مهمی در رسوب کردن اغلب پوشش های تبدیلی است. چرا که در pH های پایین ممکن است محصولات خوردگی قادر به رسوب کردن نباشند و یا حتی پوشش در حمام تبدیلی حل شود. در pH های بالا نیز ممکن است اکسیداسیون در سطح زیرآیند رخ نداده و ادامه فرایند تبدیلی را دچار مشکل کند. در تحقیق حاضر، هدف بررسی اثر pH محلول و هم چنین افزودن منگنز سولفات به آن بر ویژگی های پوشش تبدیلی هگزا فلئورو زیرکونیک اسید بر نمونه های فولاد St-۱۲ است. عملکرد خوردگی پوشش منتج توسط آزمون های پولاریزاسیون و طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی، مورفولوژی آن توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی و میکروسکوپ نیروی اتمی و ترکیب شیمیایی توسط طیف سنجی فوتوالکترون اشعه ایکس بررسی شد.

۲- روش تحقیق

۲-۱- تهیه مواد و پوشش تبدیلی

ورقه های فولاد کربنی St-۱۲ (۲۵ در ۳۰ در ۱/۵ میلی متر مکعب) به عنوان زیرآیند پوشش تبدیلی استفاده شد. ترکیب شیمیایی زیرآیند در جدول ۱ آورده شده است. ورقه های فولادی با کاغذ کاربید سیلیسیم با درجه ۱۲۰۰ سنباده زده شده، در محلول پتاسیم هیدروکسید (تهیه شده از مرک (Merck)) چربی گیری و سپس با آب مقطر شسته شده، با استون چربی گیری شدند و در دمای ۴۰°C خشک شدند. سپس در محلول تبدیلی حاوی هگزا فلئورو زیرکونیک اسید (تهیه شده از شرکت سیگما آلد ریچ (Sigma Aldrich)) به صورت ۵۰ درصد وزنی در آب) با pH های مختلف (۲، ۴ و ۶) و غلظت های منگنز سولفات مختلف در pH ثابت ۴ (۱، ۰/۱ و ۰/۰۱ گرم بر لیتر) در دمای محیط به مدت ۹۰ ثانیه غوطه ور شدند. pH محلول های تبدیلی با افزودن سدیم هیدروکسید و اسید کلریدریک (تهیه شده از مرک) تنظیم شد. بعد از هر آماده سازی، نمونه ها با آب مقطر شسته شده و در آون در دمای ۴۰°C خشک شدند. تمامی محلول ها آماده سازی با آب مقطر تهیه شدند. نمونه ها قبل از هر آزمون در دسیکاتور نگه داری شدند تا کاملاً خشک شده و رطوبت آن ها از بین برود.

جدول ۱- ترکیب شیمیایی فولاد کربن St-۱۲

عنصر	C	Si	Mn	P	S	Cr	Co
درصد وزنی	۰/۰۴۱	۰/۰۱۳	۰/۱۸۹	۰/۰۲۰	۰/۰۱۲	۰/۰۲۳	۰/۰۰۳
عنصر	Mo	Ni	Al	Nb	Cu	Fe	بالانس
درصد وزنی	۰/۰۰۵	۰/۰۳۵	۰/۰۳۹	۰/۰۰۵	۰/۰۳۱		

۲-۲- آزمون‌های خوردگی

آزمون‌های خوردگی نمونه‌های فولادی پوشش شده و فولاد بدون پوشش توسط منحنی‌های پولاریزاسیون و طیف‌سنجی امپدانس الکترو شیمیایی ((Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS)) ارزیابی شد. کلیه آزمون‌ها در یک سامانه سه الکترودی که در آن پلاتین به عنوان الکترود کمکی، نمونه پوشش شده به عنوان الکترود کار و الکترود نقره/نقره کلراید به عنوان الکترود مرجع در سل الکتروشیمیایی و در محلول ۳/۵ درصد وزنی سدیم کلراید انجام شد. آزمون‌های الکتروشیمیایی بر مساحت ۱ سانتی‌متر مربع از هر نمونه انجام شد و بقیه سطح آن توسط مخلوط مذاب بیروکس و رزین کلوپونی پوشانده شد. آزمون‌های پولاریزاسیون برای بررسی چگالی جریان خوردگی و پتانسیل خوردگی پوشش تبدیلی به کار می‌روند. ولتاژ در محدوده ± 100 میلی ولت نسبت به پتانسیل مدار باز روبش شد و سرعت اسکن 0.1 ولت بر ثانیه بود. چگالی جریان خوردگی با استفاده از روش برون یابی تافل در پتانسیل ± 50 میلی ولت اطراف پتانسیل مدار باز (Open Circuit Potential (OCP)) به دست آمد. اندازه گیری‌های امپدانس الکترو شیمیایی در محدوده فرکانس 100 کیلوهرتز تا 0.1 هرتز انجام شد. دامنه اختلاف پتانسیل متناوب اعمالی 10 میلی ولت بالاتر و پایین از پتانسیل مدار باز بود. آزمون‌های پولاریزاسیون و امپدانس الکترو شیمیایی توسط دستگاه Autolab PGSTAT 302 N انجام شد و نتایج توسط نرم‌افزار نوا (Nova) تحلیل شد. هر آزمون سه بار تکرار شد.

۲-۳- تحلیل ریخت شناسی سطح و ترکیب پوشش

ریخت‌شناسی سطوح فولادی پوشش شده و نشده با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی (TESCAN, Model VEGAII, Czech Republic) به همراه طیف‌سنج انرژی اشعه ایکس گسیل میدانسی (Model RONTEC, Germany, QUANTAX Software) مورد ارزیابی قرار گرفت. با استفاده از میکروسکوپ نیرو اتمی (AFM, Ambios Tech, USA) نیز ریخت‌شناسی سطحی نمونه‌های پوشش شده مورد مطالعه و بررسی قرار گرفت. ترکیب شیمیایی پوشش تبدیلی توسط طیف سنج فوتوالکترون اشعه ایکس (X-ray Photoelectron Spectroscopy) (Model X-Ray 8025-BesTec, Germany) شامل یک منبع دو

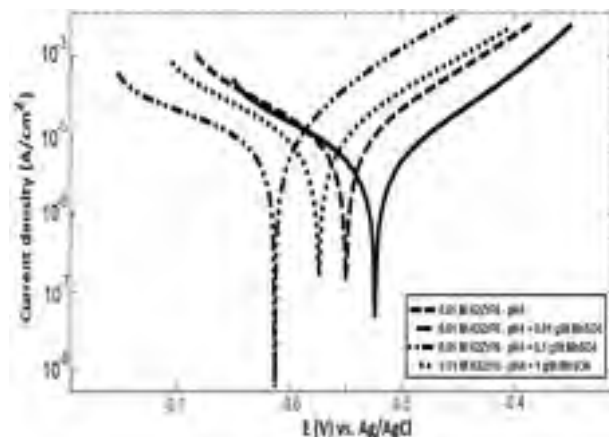
آندی XR3E2 اشعه ایکس با تارگت‌های آلومینیوم (۱۴۸۶/۶ الکترون ولت) و منیزیم (۱۲۵۳/۶ الکترون ولت) تحلیل شد.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- آزمون‌های پولاریزاسیون

شکل ۱ منحنی‌های پولاریزاسیون نمونه‌های فولادی پوشش شده با زیرکونیوم و پوشش نشده را در محلول ۳/۵ درصد وزنی سدیم کلراید نشان می‌دهد. واکنش‌های کاتدی (۱ و ۲) به ترتیب مربوط به تولید هیدروژن و احیای اکسیژن حل شده در محلول است و واکنش آندی (۳) مربوط به انحلال زیرآیند فلزی است. در پتانسیل خوردگی، سرعت واکنش‌های کاتدی با سرعت انحلال زیرآیند فلزی برابر است و این نقطه مربوط به سرعت خوردگی سیستم است که با چگالی جریان بیان می‌شود. روش برون یابی تافل در اینجا برای تعیین پتانسیل و چگالی جریان خوردگی به کار برده شد که در جدول ۲ نتایج حاصل از آن آورده شده است. در مقایسه با فولاد بدون پوشش و نمونه‌های پوشش شده در pH ۲، ۴ و ۶ شیب شاخه‌های آندی و کاتدی به ترتیب کاهش و افزایش یافته و نیز منحنی‌های پولاریزاسیون به سمت چگالی جریان‌های کمتر تغییر پیدا کرده است. کمترین مقدار i_{corr} ($5/2 \mu A/cm^2$) مربوط به نمونه پوشش شده در محلول 0.1 مولار هگزا فلوروئورو زیرکونیک اسید با $pH=4$ است. نتایج نشان می‌دهد که لایه تبدیلی تشکیل شده در $pH=4$ مقاومت به خوردگی را در مقایسه با $pH=2$ ($i_{corr} = 5/4 \mu A/cm^2$) به مقدار کمی بهبود بخشیده است. این امر می‌تواند به این علت باشد که در pH پایین‌تر، آهن بیشتری در محلول حل شده، پس الکترون‌های بیشتری برای واکنش‌های کاتدی فراهم می‌شود و pH موضعی افزایش می‌یابد. با این حال، برای رسوب کردن محصولات نامحلول مقاوم در برابر خوردگی به افزایش pH بیشتری نیاز است. از سوی دیگر در pH پایین، پوشش می‌تواند در محلول تبدیلی حل شده و فیلم منتج نمی‌تواند سطح را به قدر کافی محافظت کند [۲۵]. هم چنین، Fe^{2+} بیشتری در pH پایین‌تر تولید می‌شود که باعث رقابت بین Fe و Zr برای رسوب کردن می‌شود. در نتیجه پوشش در $pH=4$ نسبت به $pH=2$ عملکرد بهتری دارد. مقاومت به خوردگی پوشش تبدیلی به دست آمده در $pH=6$ نیز نسبت به $pH=4$ کمتر است، چرا که این pH قلیایی‌تر است و نمی‌تواند مانند

را نشان می دهد. سه غلظت مختلف از این نمک (۰/۱، ۰/۰۱ و ۱) مورد مطالعه قرار گرفت.

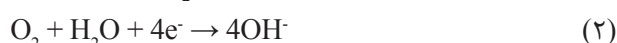


شکل ۲- منحنی های پلاریزاسیون نمونه های فولادی پوشش شده در محلول ۰/۱ مولار هگزافلورو زیر کونیک اسید با pH=4 بدون حضور منگنز سولفات و با حضور آن در سه غلظت مختلف به مدت ۹۰ ثانیه در دمای محیط (غوطه ور در محلول ۳/۵ درصد وزنی سدیم کلراید)

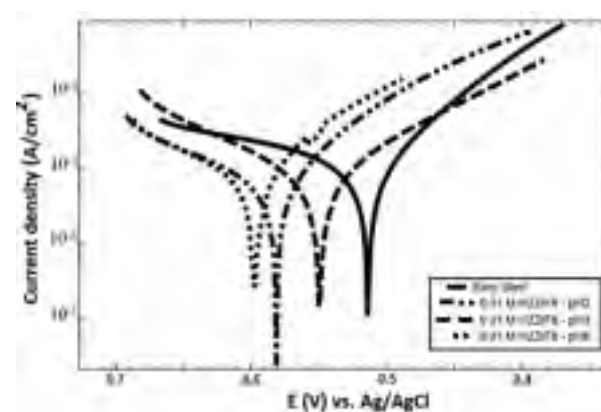
با توجه به نمودار شکل ۲ و مقادیر نشان داده شده در جدول ۲، کمترین چگالی جریان خوردگی ($2/5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$) مربوط به نمونه پوشش شده در محلول حاوی ۰/۰۱ مولار هگزافلورو زیر کونیک اسید و ۰/۰۱ گرم بر لیتر منگنز سولفات با pH=4 می باشد. پتانسیل خوردگی این نمونه نیز در مقایسه با دیگر نمونه های پوشش شده به سمت مقادیر مثبت تر رفته است. چگونگی اثر افزودن نمک به محلول تبدیلی در بخش میکروسکوپ الکترونی روبشی بیشتر شرح داده می شود.

pH های اسیدی تر، باعث اکسیداسیون سطح شود. در نتیجه الکترون های آزاد شده برای بالا بردن pH و رسوب محصولات خوردگی کافی نمی باشند. پتانسیل خوردگی در pH=4 نسبت به ۲ و ۶ مثبتتر است که نشان می دهد فعالیت سطح و تمایل زیرآیند به از دست دادن الکترون کم شده است.

واکنش های کاتدی:



واکنش آندی:



شکل ۱- منحنی های پلاریزاسیون نمونه های فولادی پوشش شده و نشده در محلول ۰/۰۱ مولار هگزافلورو زیر کونیک اسید با pH های مختلف به مدت ۹۰ ثانیه در دمای محیط (غوطه ور در محلول ۳/۵ درصد وزنی سدیم کلراید)

شکل ۲ منحنی های پلاریزاسیون آندی و کاتدی نمونه های فولادی پوشش شده در محلول های زیر کونیوم با و بدون حضور منگنز سولفات

جدول ۲- داده های حاصل از برون یابی تافل برای نمونه های فولادی پوشش شده در محلول های زیر کونیوم با و بدون حضور منگنز سولفات به مدت ۹۰ ثانیه در دمای محیط (غوطه ور در محلول ۳/۵ درصد وزنی سدیم کلراید)

نمونه / متغیر	چگالی جریان خوردگی ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	پتانسیل خوردگی (mV)
فولاد شاهد	۶/۵	-۵۱۰
۰/۰۱ M H_2ZrF_6 - pH=۲	۵/۴	-۵۸۲
۰/۰۱ M H_2ZrF_6 - pH=۴	۵/۲	-۵۴۹
۰/۰۱ M H_2ZrF_6 - pH=۶	۵/۸	-۵۹۸
۰/۰۱ M H_2ZrF_6 - pH=۴ + ۱ g/lit MnSO_4	۴/۶	-۵۷۴
۰/۰۱ M H_2ZrF_6 - pH=۴ + ۰/۰۱ g/lit MnSO_4	۴/۲	-۶۱۲
۰/۰۱ M H_2ZrF_6 - pH=۴ + ۰/۰۱ g/lit MnSO_4	۲/۵	-۵۳۶

۳-۲- آزمون‌های طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی

آزمون طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی یک روش غیر مخرب برای ارزیابی خوردگی بسیاری از مواد از جمله پوشش‌ها، فیلم‌های آندایز و بازدارنده‌های خوردگی است [۲۶]. رفتار امپدانس فولاد پوشش شده را می‌توان توسط نمودارهای نایکویست یا بود نشان داد. نمودارهای نایکویست نمونه‌های فولادی و پوشش شده در شکل ۳ نشان داده شده است.

نمونه‌ها به مدت ۹۰ ثانیه در سه محلول غوطه‌ور شدند، محلول‌های حاوی ۰/۱ مولار هگزا فلوئورو زیرکونیک اسید با pH های ۲، ۴ و ۶. یک نیم دایره نشان دهنده مدار تک ثابتی برای نمونه‌های فولادی مشاهده می‌شود. داده‌های این آزمون را بایستی با استفاده از مدار معادل شامل مقاومت، خازن و عناصر دیگر تحلیل کرد. شکل ۴ مداری را نشان می‌دهد که در آن یک مقاومت به حالت سری با مدار دیگری که مقاومت و خازن در آن موازیند، قرار دارد. این مدار، شامل مقاومت محلول، R_s ، عنصر فاز ثابت، C_{PE} ، و مقاومت انتقال بار، R_{ct} می‌باشد. مقادیر R_s ، R_{ct} ، n (توان CPE) و Y_0 (بزرگی ادمیتانس CPE) برای هر نمونه در جدول ۳ آورده شده است.

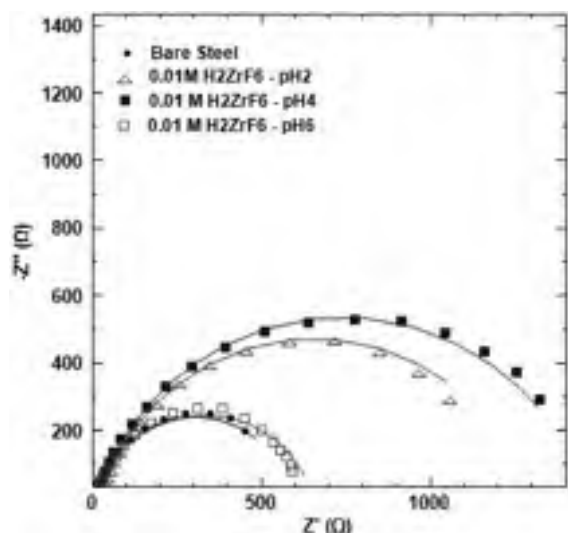
برای یک فلز بدون پوشش، مقدار R_p از تقاطع داده امپدانس تجربی و محور حقیقی نمودار نایکویست در جایی که فرکانس به صفر نزدیک می‌شود ($R_p = Z_{lf}$ که $Z_{lf} = \lim_{f \rightarrow 0} |Z(f)|$) به دست می‌آید. برای یک مدار ساده، بزرگی R_{ct} همان قطر نیم دایره نایکویست بر محور حقیقی است. در ساده ترین حالت، این دو مقدار برابر هستند.

لورنز (Lorenz) و منسفلد (Mansfeld) توانستند این امر را در برخی موارد نشان دهند و بیان کردند این اختلاف می‌تواند باعث برآورد نادرست سرعت خوردگی شود. جالب توجه است که در صورت وجود لوپ القایی مقادیر R_p با سرعت خوردگی ارتباط دارند ولی R_{ct} ندارند.

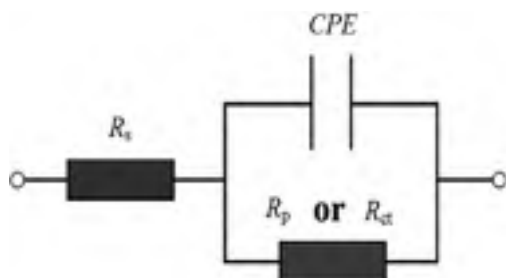
همانطور که در شکل ۳ و جدول ۳ مشخص است، R_p نمونه‌های پوشش شده به مقادیر 1270 ، 1460 و $640 \Omega \text{cm}^2$ به ترتیب برای pH های ۲، ۴ و ۶ افزایش یافته است.

این بهبود مقاومت پولاریزاسیون با چگالی جریان خوردگی

کمتر به دست آمده از منحنی‌های پولاریزاسیون در شکل ۱ انطباق دارد.



شکل ۳ - منحنی‌های نایکویست نمونه‌های فولادی و پوشش شده در در محلول‌های ۰/۱ مولار هگزا فلوئورو زیرکونیک اسید با pH های مختلف به مدت ۹۰ ثانیه در دمای محیط (غوطه‌ور در محلول ۳/۵ درصد وزنی سدیم کلراید)



شکل ۴ - مدار معادل جهت فیت کردن نتایج EIS

مقدار n به معنای شیف‌ت فازی است و پدیده‌های سطحی مختلف مثل نایکناختی سطح ناشی از زبری سطح، انحلال فلز، ناخالصی‌ها، توزیع مناطق فعال، جذب سطحی بازدارنده‌ها یا تشکیل لایه متخلخل را نشان می‌دهد [۲۷ و ۲۸]. مطابق جدول ۳، مقدار n پوشش از ۰/۸۲ برای غلظت‌های 1 g/lit و ۰/۱ منگنز سولفات به ۰/۸۴ برای 0.1 g/lit افزایش یافته که می‌تواند ناشی از نایکناختی بیشتر سطح باشد.

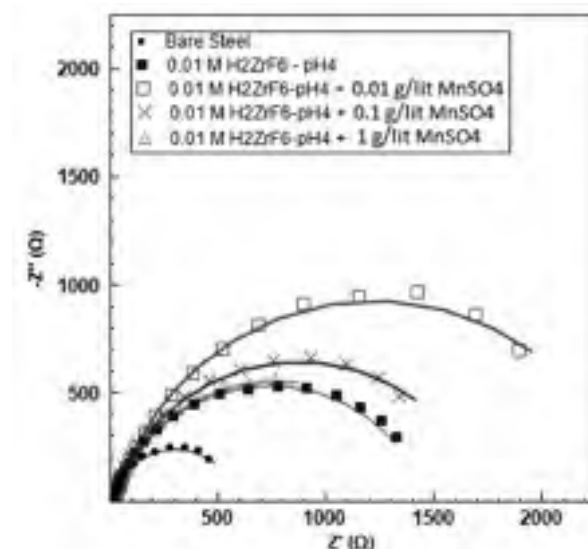
مقدار n برای فولاد بدون پوشش نیز ۰/۸۹ است. یعنی برای پوشش‌ها کاهش یافته که این امر از اغلب پوشش‌های تبدیلی انتظار می‌رود.

جدول ۳ - داده های حاصل از آزمون طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی برای نمونه های فولادی شاهد و پوشش شده در محلول های هگزا فلئورو زیرکونیک اسید با و بدون حضور منگنز سولفات به مدت ۹۰ ثانیه در دمای محیط (غوطه ور در محلول ۳/۵ درصد وزنی سدیم کلراید)

نمونه / تغییر	R_p (Ω)	R_s (Ω)	Y_0 (μMho)	n
فولاد شاهد	۸۰۰	۸۰۵	۱۸۵	-۱/۸۹
۰/۰۱ M H_2ZrF_6 - pH=۴	۱۲۷۰	۱۰۰	۵۷۷	-۱/۸۲
۰/۰۱ M H_2ZrF_6 - pH=۴	۱۴۶۰	۸۰/۶	۳۹۹	-۱/۸۱
۰/۰۱ M H_2ZrF_6 - pH=۴	۹۶۰	۱۰۰/۵	۲۵۶	-۱/۸۳
۰/۰۱ M H_2ZrF_6 - pH=۴ + ۰/۱ g/lit MnSO_4	۱۵۰۰	۱۰۰/۸	۳۳۳	-۱/۸۱
۰/۰۱ M H_2ZrF_6 - pH=۴ + ۰/۱ g/lit MnSO_4	۱۷۳۰	۱۰۰	۴۲۸	-۱/۸۲
۰/۰۱ M H_2ZrF_6 - pH=۴ + ۱ g/lit MnSO_4	۲۴۰۰	۱۰۰	۲۹۵	-۱/۸۶

شکل ۶ آورده شده است. سطح فولاد بدون پوشش (شکل ۶-الف) حاوی خطوطی است که ناشی از سنباده زدن می باشد، اما پس از غوطه وری در محلول هگزا فلئورو زیرکونیک اسید (شکل ۶-ب)، مورفولوژی تغییر می کند و ساختار کرمی شکل به همراه تجمعات ذرات زیرکونیوم اکساید دیده می شود، در حالی که در شکل ۶-ج که مربوط به فولاد پوشش شده در محلول حاوی هگزا فلئورو زیرکونیک اسید و منگنز سولفات است، این تجمعات مشاهده نمی شود. پوشش های زیرکونیوم به طور کلی شامل نقص هایی هستند که بازدهی پوشش را به خصوص در فصل مشترک پوشش و ذرات تجمع کرده کاهش می دهند. در حالی که ترک ها در تحقیق گذشته [۲۵] با بهینه سازی پارامتر های فرایندی مثل pH، دما و زمان آماده سازی بسیار کاهش پیدا کرده، اما تجمعات با انجام پوشش دهی فولاد توسط محلول تبدیلی H_2ZrF_6 ، هنوز هم بر سطح پوشش وجود دارند (شکل ۶-ب). حضور یون های منگنز در حمام (شکل ۶-ج)، باعث تجمعات کمتر می شوند. می توان نتیجه گرفت افزودن یون منگنز باعث ایجاد یک پوشش یکنواخت با پوشش دهی بیشتر سطح می شود. به نظر می رسد منگنز نقش کمی در رسوب کردن پوشش داشته، اما در فصل مشترک با زیرکونیوم رقابت داشته و منجر به رسوب کنترل شده زیرکونیوم شده است. بنابراین ذرات تجمع کرده در مورد پوشش به دست آمده از محلول حاوی منگنز بسیار کم و کوچک هستند. تصاویر میکروسکوپ نیروی اتمی سطح فولاد بعد از غوطه وری در محلول ۰/۰۱ مولار هگزا فلئورو زیرکونیک اسید در pH=۴ بدون حضور منگنز سولفات و با حضور آن در شکل ۷ نشان داده شده اند. همانطور که در شکل ۷ مشاهده می شود ذرات تجمع کرده در پوشش به دست آمده از محلول حاوی منگنز (شکل های ۷-الف و ۷-ب) بسیار کم و کوچک هستند. از سوی دیگر در پوشش دهی سطح با

شکل ۵ نمودارهای نایکویست فولاد بدون پوشش و پوشش شده در محلول های زیرکونیوم با و بدون حضور Mn^{2+} را نشان می دهد. مطابق جدول ۳، وقتی منگنز سولفات با غلظت ۰/۰۱ گرم بر لیتر به محلول زیرکونیوم با pH=۴ افزوده می شود، مقاومت پولاریزاسیون (از ۱۴۶۰ به ۲۴۰۰ اهم) افزایش می یابد، یعنی یون های Mn^{2+} و Zr^{4+} اثر سینرژیک داشته اند و این بهبود مقاومت با داده های پولاریزاسیون جدول ۲ هم خوانی دارد. بنابراین می توان نتیجه گرفت که کمترین غلظت منگنز سولفات یعنی ۰/۰۱ گرم بر لیتر بر بهبود مقاومت به خوردگی اثر قابل توجهی داشته است.

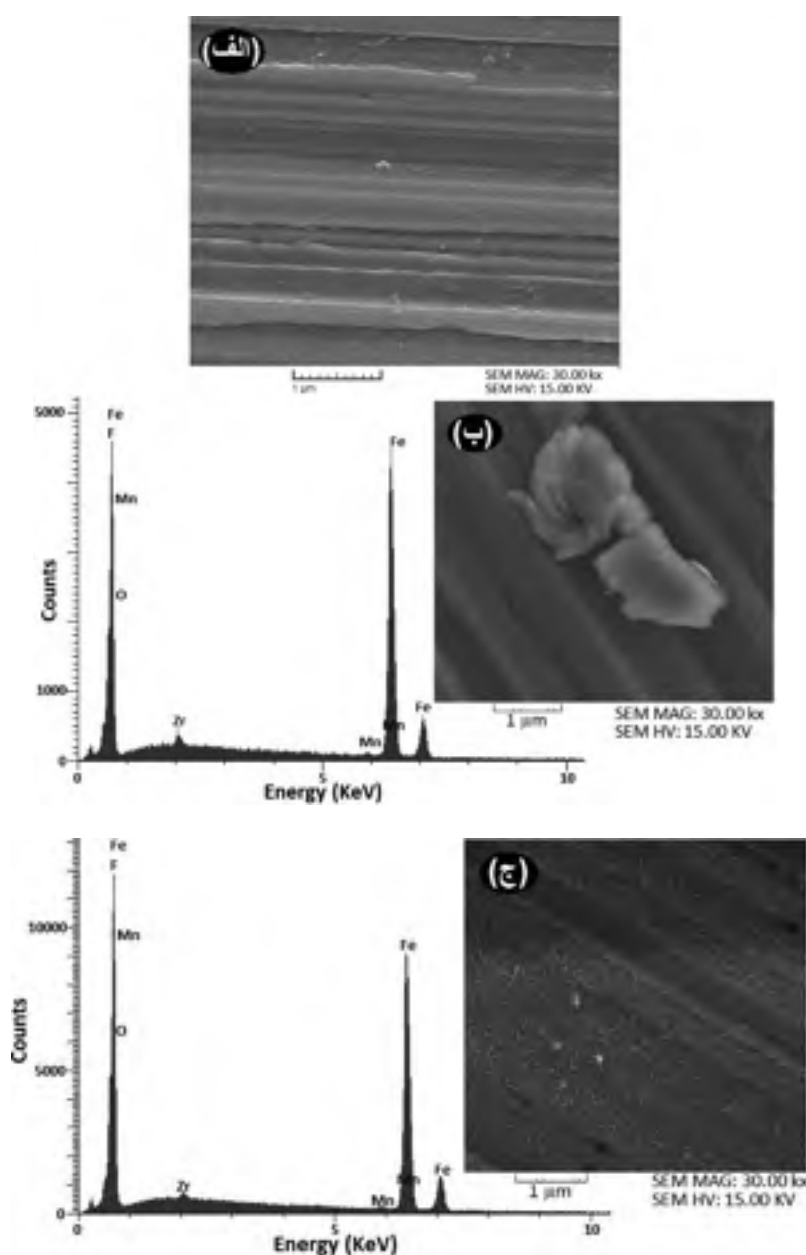


شکل ۵ - منحنی های نایکویست نمونه های فولادی بدون پوشش و پوشش شده در محلول های ۰/۰۱ مولار هگزا فلئورو زیرکونیک اسید با pH=۴ بدون حضور منگنز سولفات و با حضور آن در غلظت های مختلف به مدت ۹۰ ثانیه در دمای محیط (غوطه ور در محلول ۳/۵ درصد وزنی سدیم کلراید)

۳-۳- ریخت شناسی سطح و طیف سنجی پراکنش اشعه ایکس مورفولوژی سطح نمونه های فولادی و پوشش شده با زیرکونیوم با افزودن منگنز سولفات و بدون افزودن آن به حمام تبدیلی، در

درصد وزنی زیرکونیوم برای نمونه‌های پوشش شده در محلول‌های زیرکونیوم با و بدون افزودن منگنز، به ترتیب ۱/۷۸ و ۲/۱۴ می‌باشد. منگنز موجود در نمونه اول ناشی از زیرآیند می‌باشد. می‌توان نتیجه گرفت در محلول حاوی منگنز و همچنین بدون منگنز، ترکیبات زیرکونیوم بر سطح زیرآیند فولاد رسوب می‌کنند که زیرکونیوم اکساید مطابق واکنش ۴ تولید می‌شود.

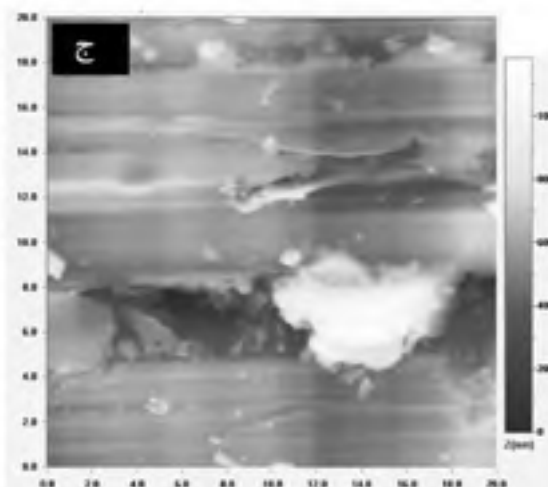
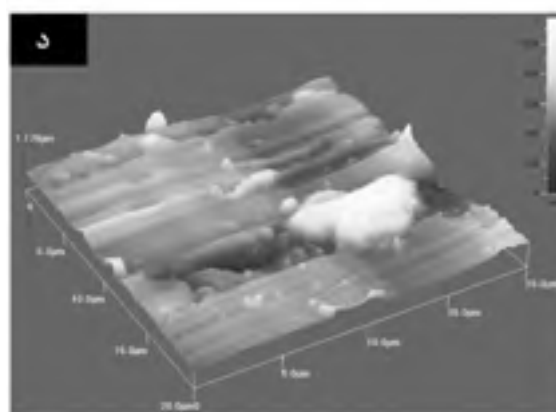
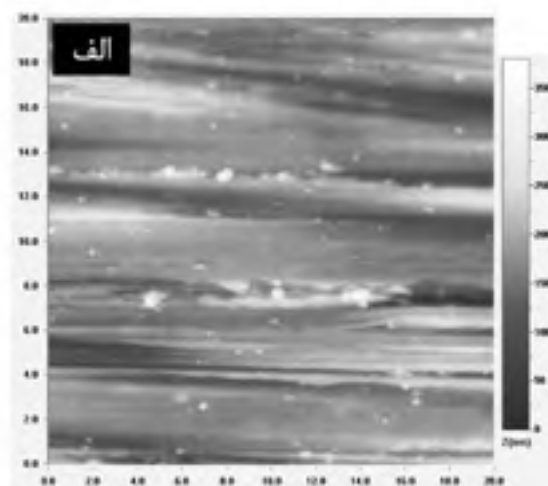
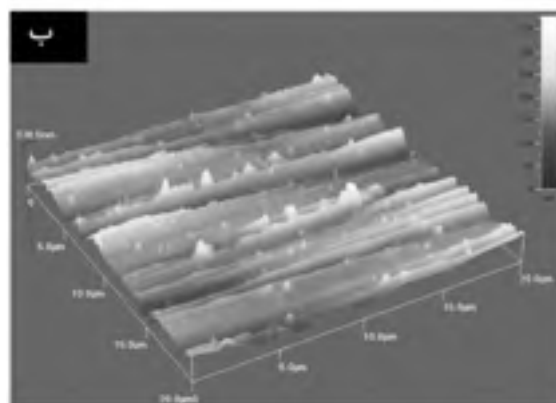
استفاده از محلول حاوی زیرکونیوم بدون منگنز (شکل‌های ۷-ج و د)، تجمعات ذرات زیرکونیوم ایجاد شده که در مورد پوشش دهی با محلول حاوی زیرکونیوم و منگنز دیده نمی‌شوند. این تصاویر در تطابق کامل با تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی شکل ۶ است و همدیگر را تایید می‌کنند. تحلیل طیف‌سنجی انرژی پراکنش (شکل ۶-ب و ج) نشان داد



شکل ۶- ریخت شناسی سطح فولاد (الف) ریخت شناسی سطح و تحلیل طیف سنجی انرژی پراکنش نمونه‌های پوشش شده در محلول MH_2ZrF_6 ۰/۱ به مدت ۹۰ ثانیه در دمای محیط بدون MnSO_4 (ب) و با غلظت MnSO_4 ۰/۱ (ج)

جدول ۴ - درصد وزنی عناصر مختلف پوشش تبدیلی

محل / عنصر	Mn	O	Fe	Zr
بدون Mn^{2+} (درصد وزنی)	۰/۵۵	۳/۷۹	۹۳/۵۲	۲/۱۴
با Mn^{2+} (درصد وزنی)	۰/۸۸	۳/۸۴	۹۳/۵۰	۱/۷۸



شکل ۷ - تصاویر میکروسکوپ نیروی اتمی برای پوشش به دست آمده از محلول حاوی الف و ب) هگزا فلورو زیرکونیک اسید به همراه منگنز سولفات، ج و د) هگزا فلورو زیرکونیک اسید

۱۸۵/۳) مربوط به $Zr\ 3d\ 3/2$ است که Zr^{4+} را در ZrO_2 نشان می‌دهد [۳۱]. طیف $O\ 1s$ می‌تواند مربوط به پیوند $O-Zr$ [32]، $O-Fe$ [33]، و $O-H$ ناشی از آب جذب شده [۳۴] باشد. همانطور که مشخص است قله های آهن و منگنز نیز دیده می شوند ولی مقادیر آن ها ناچیز است. کربن نیز ناشی از آلودگی اتمسفر و یا تماس دست با نمونه می باشد. سیگنال های مناطق $Fe\ 2p$ مشخص می کند که مقادیر کمی از گونه های آهن اکسید/هیدروکسید وجود دارند. از آنجاییکه قله $O\ 1s$ برای اکسید های آهن مختلف

۳-۴- مطالعات طیف فوتوالکترون اشعه ایکس

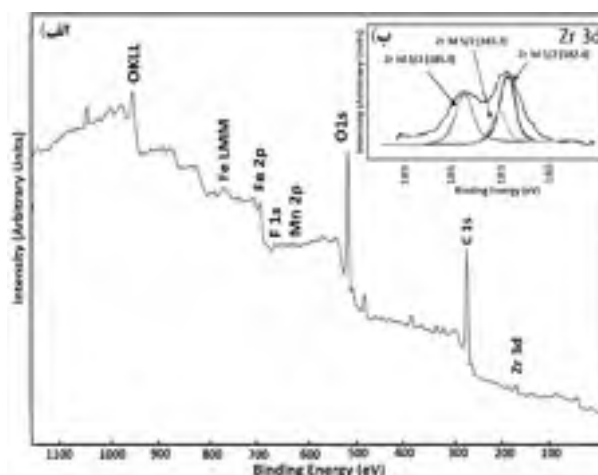
ترکیب شیمیایی پوشش زیرکونیوم از طریق روش طیف سنجی فوتوالکترون اشعه ایکس ارزیابی شد. شکل ۸-الف، طیف کلی حاوی گونه های O ، F ، Mn ، Zr و Fe را نشان می‌دهد. تصویر داخلی آن (شکل ۸-ب) مربوط به جزئیات طیف $Zr3d$ می‌باشد. این طیف شامل سه قله است، قله ای که در انرژی پیوند پایین تر ($182/4\ eV$) است، مربوط به $Zr\ 3d$ است که گونه ZrO را نشان می‌دهد [۳۰، ۲۹] و دو پیک دیگر در انرژی پیوند بالاتر ($183/3\ eV$) و

مختلف (۲، ۴ و ۶) و سپس غلظت های مختلف Mn^{2+} در pH ثابت ۴ اعمال شد. از نمودار های طیف سنجی امیدانسن الکتروشیمیایی و پولاریزاسیون تافلی نتیجه گرفته شد که پوشش به دست آمده در $pH=4$ نسبت به $pH=2$ و ۶ مقاومت به خوردگی بهتری دارد و این pH بهینه می باشد. با کاهش مقدار منگنز سولفات از ۱ به ۰/۰۱ گرم بر لیتر ($pH=4$)، مقاومت به خوردگی پوشش افزایش یافت. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از سطح پوشش به دست آمده از محلول بدون Mn^{2+} تجمع ذرات زیرکونیوم را نشان داد، در حالی که در مورد محلول حاوی Mn^{2+} (با غلظت ۰/۰۱ g/l) این تجمعات دیده نشد و سطح یکنواختتری به دست آمد که با نتایج آزمون های خوردگی نیز مطابقت داشت. به نظر می رسد که Mn^{2+} نقش ضعیفی در رسوب پوشش داشته، ولی رقابتی با Zr در فصل مشترک برقرار کرده که باعث شده رسوب زیرکونیوم به صورت کنترل شده تری رخ دهد. بنابراین ذرات تجمع یافته در مورد پوشش حاوی منگنز بسیار کم و کوچک هستند. طیف سنجی فوتوالکترون اشعه ایکس نشان داد که پوشش به طور عمده حاوی زیرکونیوم اکساید ها با مقادیر کمی منگنز اکساید/هیدروکساید ها است که می توانند مقاوم در برابر خوردگی باشند.

۵- تشکر و قدرانی

نویسندگان بر خود لازم می دانند که از ستاد ویژه توسعه فناوری نانو قدرانی عمل آورند.

فرقی نمی کند و قله های Fe بسیار نزدیک هم می باشند، شناسایی و جداسازی گونه های اکسیدی مشکل است. طیف شکل ۸ شامل قله های O KLL است که انرژی الکترون های خارج شده از اتم ها به علت پر شدن حالت O 1s (لایه K) توسط الکترونی از لایه L همراه با خارج شدن یک الکترون از لایه L می باشد.



شکل ۸- طیف کلی طیف سنجی فوتوالکترون اشعه ایکس نمونه های فولاد St-۱۲ پوشش شده به مدت ۹۰ ثانیه در دمای محیط در محلول حاوی ۰/۰۱ مولار هگزا فلوئورو زیرکونیک اسید و ۰/۰۱ گرم بر لیتر منگنز سولفات (الف) و طیف جزئی Zr 3d (ب)

۴- نتیجه گیری

در این تحقیق، پوشش تبدیلی بر پایه هگزا فلوئورو زیرکونیک اسید بر نمونه های فولادی از نوع St-۱۲ با استفاده از حمام های آبی حاوی غلظت ثابت هگزا فلوئورو زیرکونیک اسید (۰/۰۱ M) با pH های

مراجع

- [1] L.S. Van Delinder, Corrosion Basics – An Introduction, NACE International, 1stEd., 1984.
- [2] J.H. Hong, S.H. Lee, J.G. Kim, J.B. Yoon, Corrosion behavior of copper containing low alloy steels in sulfuric acid, Corrosion Science Journal, Vol.54, 2012, Pp. 174-182.
- [3] T.S.N. Sankara Narayanan, Surface pretreatment by phosphate conversion coatings, Journal of Review on Advanced Material Science, Vol. 9, 2005, Pp. 130-177.
- [4] C.R. Tomachuk, A.R. Di Sarli, C.I. Elsner, O.B. Ferraz, Morphology and corrosion resistance of Cr(III)- based conversion treatments applied on electrogalvanised steel, Journal of Coatings Technology and Research, Vol. 7, 2010, Pp. 493-502.
- [5] S. Maeda, Surface Chemistry of Galvanized Steel Performance, Journal of Progress in Organic Coatings, Vol. 28, 1996, Pp. 227-238.

- [6] L. Bamoulid, M.T. Maurette, D. De Caro, A. Guenbour, A. Ben Bachir, L. Aries, S.E. Hajjaji, F. Benoît Marquié, F. Ansart, An efficient protection of stainless steel against corrosion: combination of a conversion layer and titanium dioxide deposit, *Journal of Coatings Technology and Research*, Vol. 7, 2010, Pp. 493-502.
- [7] F. Rosalbino, G. Scavino, G. Mortarino, E. Angelini, G. Lunazzi, Evaluation of the protective effectiveness of Cr(III)-based passivation treatments, on galvanized steel sheets for automotive applications, *Journal of Solid State Electrochemistry*, Vol. 1, 2010, Pp. 23-27.
- [8] A.M. Pereira, B.D. Dunn, G. Pimenta, K. Fletcher, Assessment of Chemical Conversion Coatings for the Protection of Aluminum Alloys: A Comparison of Alodine 1200 with Chromium-free Conversion Coatings, European Space Agency, 2008.
- [9] J.R. Van Wazer, Phosphorous and its Compounds, Interscience Publishers Inc, Vol. II., 1966.
- [10] S. Jegannathan, T.S.N. Sankara Narayanan, K. Ravichandran, S. Rajeswari, Formation of zinc phosphate coating by anodic electrochemical treatment, *Surface and Coatings Technology Journal*, Vol. 200, 2006, Pp 6014-6021.
- [11] W.K. Chen, C.Y. Bai, C.M. Liu, C.S. Lin, M.D. Ger, The effect of chromic sulfate concentration and immersion time on the structures and anticorrosive performance of the Cr(III) conversion coatings on aluminum alloys, *Applied Surface Science Journal*, Vol. 256, 2010, Pp. 4924-4929.
- [12] B.F. Rivera, B.Y. Johnson, M.J. O'Keefe, W. G. Fahrenholtz, Deposition and characterization of cerium oxide conversion coatings on aluminum alloy 7075-T6, *Surface and Coatings Technology Journal*, Vol. 176, 2004, Pp. 349-356.
- [13] C. Wang, F. Jiang, F. Wang, Cerium chemical conversion coating for aluminum alloy 2024-T3 and its corrosion resistance, *Corrosion Journal*, Vol. 60, 2004, Pp. 237-243.
- [14] P. Campestrini, H. Terryn, J.H.W. Wit, Investigation of the formation of the cerium-based conversion coating on 2024-T3 aluminium alloy, *Surface and Coatings Technology Journal*, Vol. 202, 2008, Pp. 3396-3402.
- [15] K. Brunelli, M. Dabala, I. Calliari, M. Magrini, Effect of HCl pre-treatment on corrosion resistance of cerium-based conversion coatings on magnesium and magnesium alloys, *Corrosion Science Journal*, Vol. 47, 2005, Pp. 989-1000.
- [16] H. Ardelean, C. Fiaud, P. Marcus, Enhanced corrosion resistance of magnesium and its alloys through the formation of cerium (and aluminium) oxide surface films, *Journal of Materials and Corrosion*, Vol. 52, 2001, Pp. 889-895.
- [17] N. Mora, E. Cano, J.L. Polo, J.M. Puente, J.M. Bastidas, Corrosion protection properties of cerium layers formed on tinplate, *Corrosion Science Journal*, Vol. 46, 2004, Pp. 563-578.
- [18] S. Bôhm, R. Greef, H.N. McMurray, S.M. Powell, D.A. Worsley, Kinetic and mechanistic studies of rare earth-rich protective film formation using in situ ellipsometry, *Journal of Electrochemical Society*, Vol. 147, 2000, Pp. 3286-3293.
- [19] K. Aramaki, Preparation of self-healing protective films on a zinc electrode treated in a cerium(III) nitrate solution and modified with sodium phosphate and cerium(III) nitrate, *Corrosion Science Journal*, Vol. 46, 2004, Pp. 1565-1579.
- [20] C. Wang, F. Jiang, F. Wang, The characterization and corrosion resistance of cerium chemical conversion coatings for 304 stainless steel, *Corrosion Science Journal*, Vol. 46, 2004, Pp. 75-89.

- [21] X. Cui, G. Jin, Y. Yang, E. Liu, L. Lin, J. Zhong, The formation of neodymium conversion coating and the influence of post-treatment, *Applied Surface Science Journal*, Vol.258, 2012, Pp. 3249-3254.
- [22] T. Giles, B. Goodreau, W. Fristad, J. Kroemer, An Update of New Conversion Coating for the Automotive Industry, *SAE International Journal of Materials and Manufacturing*, Vol. 1, 2009, Pp. 575-581.
- [23] S. Adhikari, K.A. Unocic, Y. Zhai, G.S. Frankel, J. Zimmerman, W. Fristad, Hexafluorozirconic acid based surface pretreatments: Characterization and performance assessment, *Journal of Electrochimica Acta*, Vol. 56, 2011, Pp. 1912-1924.
- [24] Y. Guan, J. Liu, C. Yan, Novel Ti/Zr based non-chromium chemical conversion coating for the corrosion protection of electrogalvanized steel, *International Journal of Electrochemical Science*, Vol. 6, 2011, Pp. 4853-4867.
- [25] H. Eivaz Mohammadloo, A.A. Sarabi, A.A. Sabbagh Alvani, H. Sameie, R. Salimi, Nano-ceramic hexafluorozirconic acid based conversion thin film: Surface characterization and electrochemical study, *Surface and Coatings Technology Journal*, Vol. 206, 2012, Pp. 4132-4139.
- [26] A.S. Hamdy, E. El-Shenawy, T. El-Bitar, Electrochemical impedance spectroscopy study of the corrosion behavior of some niobium bearing stainless steels in 3.5% NaCl, *International Journal of Electrochemical Science*, Vol. 1, 2006, Pp. 171-180.
- [27] A.A. Hermas, M.S. Morad, A comparative study on the corrosion behaviour of 304 austenitic stainless steel in sulfamic and sulfuric acid solutions, *Corrosion Science Journal*, Vol. 50, 2008, Pp. 2710-2717.
- [28] F. Rosalbino, G. Scavino, G. Mortarino, E. Angelini, G. Iunazzi, EIS study on the corrosion performance of a Cr(III)-based conversion coating on zinc galvanized steel for the automotive industry, *Journal of Solid State Electrochemistry*, Vol. 15, 2011, Pp. 703-709.
- [29] W. Wang, H.T. Guo, J.P. Gao, X.H. Dong, Q.X. Qin, XPS, UPS and ESR studies on the interfacial interaction in Ni-ZrO₂ composite plating, *Journal of Materials Science*, Vol. 35, 2000, Pp. 1495-1499.
- [30] R.A. Espinoza-González, D.E. Diaz-Droguett, J. I. Avila, C.A. Gonzalez-Fuentes, V.M. Fuenzalida, Hydrothermal growth of zirconia nanobars on zirconium oxide, *Material Letters Journal*, Vol. 65, 2011, Pp. 2121-2123.
- [31] J. Lin, H. Y. Chen, L. Chen, K.L. Tan, H.C. Zeng, NO₂ decomposition over ZrO₂ – an in-situ DRIFT, TPR, TPD and XPS study, *Applied Surface Science Journal*, Vol. 103, 1996, Pp. 307-314.
- [32] J.C. Dupin, D. Gonbeau, P. Vinatier, A. Levasseur, Systematic XPS studies of metal oxides, hydroxides and peroxides, *Journal of Physical Chemistry Chemical Physics*, Vol. 2, 2000, Pp. 1319-1324.
- [33] R. M. Cornell, U. Schwertmann, *The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses*, Wiley-VCH, 2nd Ed., 2003.
- [34] U. Müller, R. Hauert, XPS investigation of TiO₂ containing diamond-like carbon films, *Journal of Thin Solid Films*, Vol. 290, 1996, Pp. 323-327.

بررسی اثر نانوذرات آلومینا روی مقاومت به خوردگی پوشش‌های Ni-W، ایجادشده توسط رسوبدهی الکتروشیمیایی

سعید یاری^۱، چنگیز دهقانپان^{۲*}، نوید حق مرادی^۳، حمیدرضا خانلرخانی^۴

^۱ کارشناس ارشد مهندسی خوردگی و حفاظت از مواد، دانشگاه تهران، دانشکده مهندسی متالورژی و مواد

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

^۳ کارشناس ارشد مهندسی خوردگی و حفاظت از مواد، دانشگاه تهران، دانشکده مهندسی متالورژی و مواد

^۴ کارشناس ارشد مهندسی خوردگی و حفاظت از مواد، دانشگاه تهران، دانشکده مهندسی متالورژی و مواد

* نویسنده مسئول: cdehghan@ut.ac.ir

تاریخ دریافت: ۱۳۹۲/۰۵/۲۹ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۲/۰۹/۱۲

چکیده:

پوشش‌های آلیاژی Ni-W، پوشش‌های جدیدی هستند که می‌توانند به عنوان جایگزینی ایمن برای پوشش‌های کروم سخت به کار روند. برای بهبود خواص خوردگی این پوشش، پوشش‌های نانو کریستالی و آمورف Ni-W حاوی نانوذرات Al_2O_3 از طریق روش رسوبدهی با جریان مستقیم از سه حمام مختلف رسوبدهی شدند. میکروسکوپ الکترونی عبوری، آنالیز EDS و روش پراش اشعه X برای شناسایی پوشش‌ها به کار برده شد، و از آزمایش‌های طیف‌نگاری امپدانس الکتروشیمیایی و پلاریزاسیون الکتروشیمیایی برای ارزیابی رفتار خوردگی پوشش‌های کامپوزیتی استفاده شد. به این مطلب پی برده شد که نانوذرات می‌توانند با زمینه Ni-W هم‌رسوب شوند؛ هرچند میزان نانوذرات محبوس شده به ترکیب شیمیایی حمام بستگی دارد. علاوه بر این، نانوذرات می‌توانند سبب ایجاد پوششی فشرده‌تر و با عیوب کمتر شوند. اندازه‌گیری‌های الکتروشیمیایی نشان دادند که نانوذرات توانایی بهبود مقاومت به خوردگی پوشش‌های Ni-W را دارند، با این حال، سطح بهبود یافتن بستگی به ساختار پوشش‌ها دارد که خود متأثر از ترکیب شیمیایی حمام است.

کلمات کلیدی: رسوبدهی الکتریکی؛ Al_2O_3 ؛ پوشش Ni-W؛ نانو کامپوزیت؛ خوردگی

Investigation of the Effects of Alumina Nanoparticles on the Corrosion Resistance of Ni-W Coatings Prepared by Electrochemical Deposition

Saeed Yari¹, Changiz Dehghanian^{2*}, Navid Haghmoradi³, Hamidreza Khanlarkhani⁴

¹ M.Sc. in Corrosion Engineering and Materials Protection, University of Tehran, School of Metallurgy and Materials Engineering

^{2*} Professor, University of Tehran, School of Metallurgy and Materials Engineering

³ M.Sc. in Corrosion Engineering and Materials Protection, University of Tehran, School of Metallurgy and Materials Engineering

⁴ M.Sc. in Corrosion Engineering and Materials Protection, University of Tehran, School of Metallurgy and Materials Engineering

* Corresponding Author: cdehghan@ut.ac.ir

Submission: 2013,08,21 Acceptance: 2013,12,03

Abstract:

Ni-W alloy coating is a novel coating that can be used as an environmentally safe substitute to hard chromium coating. To improve corrosion properties of this coating, nanocrystalline and amorphous Ni-W coatings containing Al₂O₃ nanoparticles were electrodeposited from three different baths by direct current method. Scanning electron microscopy, EDS and X-ray diffraction analysis were used to characterize the coatings, and electrochemical impedance spectroscopy and electrochemical polarization measurements were carried out to evaluate the corrosion behavior of nanocomposite coatings. It was found that nanoparticles can codeposit with the the Ni-W matrix; however the amount of embedded nanoparticles depends on bath chemical composition. In addition, nanoparticles can result in a more compact coating with fewer defects. Electrochemical measurements reveal that nanoparticles have the capability to improve corrosion resistance of Ni-W alloy coatings, though the levels of improvement depend on coatings structure which is affected by bath chemical composition.

Keywords: Electrodeposition; Al₂O₃; Ni-W coating; Nanocomposite; Corrosion

۱- مقدمه:

پوشش‌های Ni-W، پوشش‌های جدیدی هستند که به دلیل داشتن خواص خوردگی، سایشی و حرارتی بالقوه برای مصارف گوناگونی از جمله به عنوان جایگزینی برای پوشش‌های کروم سخت معرفی شده‌اند. رسوبدهی این پوشش از حمامی سیتراتی حاوی یون‌های آمونیوم یا بدون آن‌ها که دارای یون‌های تنگستات و نیکل است صورت می‌گیرد. این پوشش طی فرایندی به نام رسوبدهی سببی رسوب می‌شود، زیرا تنگستن نمی‌تواند از محلول‌های آبی رسوب شود و برای رسوب شدن آن به صورت آلیاژ، به فلزات گروه آهن همچون آهن، نیکل و کبالت نیاز است. بدین ترتیب نیکل می‌تواند با استفاده از اثر هم‌افزایی سبب رسوب شدن تنگستن شود [۱-۳].

خواص خوردگی این پوشش‌ها یکی از نقاط ضعف آن‌هاست. گرچه این پوشش‌ها مقاومت خوردگی نسبتاً خوبی دارند، اما هنوز برای بسیاری از محیط‌های خورنده که نرخ خوردگی بالایی را سبب می‌شوند مناسب نیستند. در این میان، ایجاد پوشش‌های کامپوزیتی با هم‌روسوبی نانوذرات یا میکروذرات اکسیدی یا کاربیدی در زمینه پوشش فرایندی نسبتاً ساده برای بهبود مقاومت پوشش‌ها در برابر خوردگی، سایش و اکسیداسیون هست. کاربرد این روش برای بهبود رفتار خوردگی رسوب نیکل [۴-۷] و یا آلیاژهای آن، مخصوصاً آلیاژهای Ni-P و Ni-Co [۸-۱۱] کاملاً شناخته شده است.

این روش همچنین بر روی پوشش‌های Ni-W نیز مطالعه شده است و در سال‌های اخیر گزارش‌هایی در ارتباط با کامپوزیتی کردن این پوشش‌ها توسط نانوذرات یا میکروذرات منتشر شده است. یائو و (Yao) و همکاران [۱۲] با رسوب دادن نانوذرات SiC در زمینه Ni-W بهبود سختی، خوردگی و سایش این پوشش‌ها را گزارش کردند. بونیونگمانیرات (Boonyongmaneerat) و همکاران [۱۳] گزارش کرده‌اند که ذرات WC می‌توانند سختی این پوشش‌ها را به سختی پوشش کروم سخت برساند. هان (Han) و لو (Lu) با محبوس کردن ذرات CeF_3 [۱۴] و CeO_2 [۱۵] بهبود مقاومت به خوردگی این پوشش‌ها را در برابر شیشه مذاب سبب شدند. هو (Hou) و چن (Chen) [۱۶] گزارش نموده‌اند که گرچه حضور نانوذرات Al_2O_3 در Ni-W سختی آن را به میزان اندکی بالا می‌برد اما تأثیر چشمگیری روی خواص سایشی آن دارد.

با توجه به اینکه پوشش Ni-W می‌تواند بسته به ترکیب شیمیایی

محلول رسوبدهی و شرایط اعمال پوشش ساختارهای مختلف و درصد‌های متفاوت از تنگستن داشته باشد، خواص خوردگی پوشش‌هایی متأثر از ترکیب شیمیایی محلول رسوبدهی خواهد بود. به عنوان نمونه عموماً گزارش شده است که پوشش‌های Ni-W دو فازه به دلیل تشکیل پیل‌های گالوانیک مقاومت به خوردگی پایینی در برابر پوشش‌های آمورف و یا تک‌فازه Ni-W دارند [۱۷، ۱۸]. بدین ترتیب می‌توان پیش‌بینی نمود که رفتار کامپوزیتی شدن پوشش‌های Ni-W به همراه رفتار خوردگی پوشش‌های کامپوزیتی Ni-W می‌تواند تحت تأثیر ترکیب شیمیایی حمام رسوبدهی واقع شود. با توجه به اهمیت مسئله مقاومت به خوردگی این پوشش‌ها، که بهبود آن کاربرد آن را در بسیاری از محیط‌های خورنده و مخصوصاً به عنوان جایگزینی ایمن برای پوشش‌های کروم سخت را میسر می‌کند، مطالعه‌ای جامع در زمینه‌ی رفتار کامپوزیتی شدن و رفتار خوردگی گونه‌های متفاوت از پوشش‌های Ni-W صورت گرفته است. در این تحقیق سه حمام سیتراتی-آمونیایی مختلف به نحوی تهیه شده‌اند، که پوشش‌های Ni-W با ساختار آمورف، بلوری دو فازه، و بلوری تک فازه که درصد‌های مختلفی از تنگستن را دارند ایجاد شوند. سپس در کنار مطالعه اثر ترکیب شیمیایی حمام روی رفتار کامپوزیتی شدن پوشش‌های Ni-W، به مطالعه اثر نانوذرات Al_2O_3 روی ساختار، مورفولوژی و مقاومت به خوردگی پوشش‌های Ni-W پرداخته شده است.

۲- روش تحقیق

پوشش‌های Ni-W/ Al_2O_3 به روش رسوبدهی الکتروشیمیایی با استفاده از جریان مستقیم ایجاد شدند. از ۳ حمام مختلف برای رسوبدهی این پوشش‌ها استفاده شد و نانوذرات با غلظت‌های ۰، ۱، ۲/۵ و ۱۰ گرم بر لیتر به این حمام‌ها اضافه شد. ترکیب شیمیایی این حمام‌ها در جدول ۱ آمده است. pH حمام‌ها با استفاده از NaOH به مقدار ۸ رسانده شد. از صفحات فولادی به عنوان کاتد استفاده شد که تا سمباده ۲۰۰۰ به خوبی پولیش شده بودند و بعد از آن با استون توسط امواج التراسونیک تمیز شدند. شستشو توسط دستگاه تمیزکننده التراسونیک با توان و فرکانس ثابت به ترتیب برابر با ۵۰ وات و ۵۰ هرتز صورت گرفت. سپس این صفحات در محلول داغ قلیایی ۴۰ گرم بر لیتر NaOH چربی زدایی شدند و بعد از

۳- نتایج و بحث

مهم‌ترین ویژگی که پوشش‌های حاصل از حمام اول، دوم و سوم را از یکدیگر متمایز می‌کند، محتوای تنگستن این پوشش‌ها است. در شکل ۱ محتوای تنگستن پوشش‌های اعمال‌شده به عنوان تابعی از غلظت نانوذرات و ترکیب شیمیایی حمام آورده شده است. دیده می‌شود که به طور متوسط پوشش‌های حاصل از حمام اول، دوم و سوم حاوی ۲۹، ۱۸/۵ و ۱۴/۵ درصد اتمی تنگستن هستند. به کمک اطلاعات نشان داده‌شده در جدول ۱ و شکل ۱، تشخیص اثر هم افزایی فلزات گروه آهن بر رسوب شدن تنگستن بسیار ساده خواهد بود. تغییرات قابل توجه در ترکیب شیمیایی حمام‌های آبکاری با تغییر حمام از ۲ به ۳، به عبارتی کاهش چشمگیر محتوای تنگستات حمام و از طرف دیگر افزایش دو چندان سولفات نیکل در حمام، تنها سبب شده است که درصد اتمی تنگستن در پوشش‌های حاصل از حمام بدون نانوذره از عدد ۱۹ به مقدار ۱۴/۶ کاهش یابد، که تغییر بسیار قابل توجهی آنچنان که از تغییرات ترکیب شیمیایی حمام انتظار می‌رود محسوب نمی‌شود. در حقیقت گرچه میزان یون‌های تنگستات به میزان زیادی کاهش یافته است، افزایش یون‌های نیکل به رسوب شدن تنگستن یاری رسانده است. این نحوه عملکرد، از ایجاد افتی جدی در محتوای تنگستن پوشش با تغییر حمام رسوبدهی از ۲ به ۳ جلوگیری کرده است؛ به عبارتی دیگر اثر هم افزایی در این تغییر خود را بیشتر جلوه می‌دهد. چون حمام ۳ غنی از یون‌های آمونیوم است که از قوی‌ترین عوامل کمپلکس کننده برای نیکل محسوب می‌شوند، و از طرفی دیگر چون این حمام غنی از نیکل است که نسبت به تنگستن راحت تر رسوب می‌شود [۱] و [۲]، بازده فاداده ای بالایی را طبق آنچه در شکل ۱ دیده می‌شود از خود نشان می‌دهد. گرچه حمام دوم نیز غنی از یون‌های آمونیوم است اما نرخ بالای واکنش احیای هیدروژن، ممکن است که از رسوب شدن یون‌های فلزی از این حمام بکاهد [۱۹]. پوشش‌های حاصل از این حمام می‌توانند حاوی فازهای اکسیدی یا کاربیدی باشند که کاهش

آن قبل از وارد شدن به حمام آبکاری توسط محلول ۱۰ درصد سولفوریک اسید فعال شدند. نمونه‌ها مابین تمام مراحل فوق با آب مقطر آبکشی می‌شدند. از نیکل به عنوان آند استفاده شد، و نسبت سطح آند به کاتد به میزان کافی بزرگ نگه داشته شد تا از پولاریزه شدن احتمالی آند جلوگیری شود. چگالی جریان رسوبدهی، دمای حمام و سرعت هم زدن که توسط همزن مغناطیسی صورت گرفت به ترتیب برابر با 40 mA/cm^2 ، 60°C و 150 rpm بود.

مطالعه ساختار این پوشش‌ها با استفاده از آنالیز پراش پرتو ایکس (XRD) توسط دستگاه Philips x'pert با استفاده از پرتو Cu-K α صورت گرفت. جهت بررسی مورفولوژی و ترکیب شیمیایی پوشش‌ها از میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی Mira TESCAN مجهز به دستگاه از طیف نگاری تفکیک انرژی (EDS) استفاده شد. جهت اندازه‌گیری سرعت خوردگی نمونه‌های پوشش داده‌شده از روش پلاریزاسیون پتانسیودینامیک استفاده گردید. همچنین به جهت درک بهتر رفتار خوردگی پوشش‌ها از آزمایش طیف نگاری امپدانس الکتروشیمیایی (EIS) استفاده شد. تمامی آزمایش‌های خوردگی در محلول ۳/۵ درصد وزنی NaCl صورت گرفت. الکتروود مرجع مورد استفاده در انجام این آزمایش‌ها، الکتروود اشباع کالومل (SCE) بوده و از پلاتین به عنوان الکتروود کمکی استفاده شد. در آزمایش پلاریزاسیون محدوده پتانسیل از ۴۰۰ میلی ولت پایینتر از پتانسیل مدار باز تا ۱۲۰۰ میلی ولت بالاتر از پتانسیل مدار باز انتخاب شد و از سرعت روبش پتانسیل برابر با 2 mV/sec استفاده گردید. جهت انجام آزمایش EIS، محدوده فرکانس بین ۰/۱ تا 10^5 هرتز و دامنه $\pm 10 \text{ mV}$ انتخاب شد و این آزمایش در پتانسیل مدار باز انجام شد. تمامی داده‌های امپدانس الکتروشیمیایی با نرم افزار Zview تحلیل شدند.

در قسمت نتایج خوردگی از علامت B_i-X برای نام گذاری پوشش‌ها استفاده شده است. پوشش B_i-X به معنای پوششی است که از حمام i با غلظت X گرم بر لیتر نانوذره ایجاد شده است.

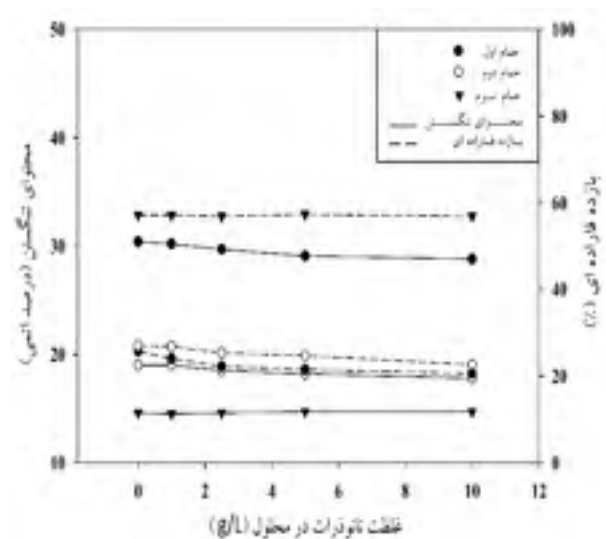
جدول ۱- ترکیب شیمیایی حمام‌های پوشش دهی

حمام	$\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (mol/L)	$\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (mol/L)	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (mol/L)	NH_4Cl (mol/L)	SLS (g/L)
۱	۰/۰۷۶	۰/۲	۰/۴۵	۰/۱	۱
۲	۰/۰۷۶	۰/۲	۰/۴۵	۰/۷	۱
۳	۰/۱۷۶	۰/۱	۰/۴۵	۰/۷	۱

از حمام اول با غلظت ۵ g/L نانوذره در شکل ۲-الف آمده است؛ نظم کوتاه دامنه در این تصویر به خوبی مشهود است. از طرفی تغییر چندانی در مورفولوژی این پوشش‌ها توسط نانوذرات صورت نگرفته بود، و تمام پوشش‌های حاصل از این حمام مورفولوژی یکسانی را از خود نشان دادند. تصویر حاصل از میکروسکوپ الکترونی روبشی برای پوشش حاصل از حمام دوم با غلظت ۵ g/L نانوذره در شکل ۲-ب آمده است؛ دانه‌های کروی شکل FCC-Ni-W به خوبی دیده می‌شوند. از طرفی فاز دیگری در سطح حضور دارد که از لحاظ مورفولوژی بسیار متفاوت با FCC-Ni-W است. این فاز به احتمال زیاد فاز اکسیدی یا کاربیدی که توسط آنالیز XRD شناسایی شده است می‌باشد، زیرا گزارش شده است که این فاز روی سطح FCC-Ni-W تشکیل می‌شود، و بسیار جهت‌دار است [۲۲]. مورفولوژی این پوشش‌ها بسیار ناهمگن، غیریکنواخت، و حاوی ترک‌های ریز فراوان بود، و نانوذرات نتوانسته‌اند این مورفولوژی بسیار ناهمگن را تغییری بدهند. این مطلب درباره پوشش‌های حاصل از حمام ۳ صحیح نیست و طبق آنچه در شکل ۲-ج و د، دیده می‌شود توزیع نانوذرات مورفولوژی پوشش را یکنواخت‌تر کرده و از حضور ترک‌ها و تخلخل‌ها کاسته است. برای کسب جزئیات بیشتر و دقیق‌تر درباره آنالیز فازی و مورفولوژی این پوشش‌ها خواننده می‌تواند به مقاله‌ای که توسط همین محققین در ارتباط با شناسایی پوشش‌های Ni-W حاوی نانوذرات منتشر شده است [۲۰]، رجوع کند.

حضور نانو ذرات در حمام آبکاری پوشش‌های Ni-W که از حمامی با نرخ رسوب اندک و بازده فاراده ای پایین (حدود ۲۰ درصد) ایجاد می‌شوند، می‌تواند سبب محدودیت انتقال جرم، به عبارتی محدودیت نفوذ برای یون‌های فلزی شوند [۲۰]. با توجه به اینکه رسوب شدن تنگستن وابسته به انتقال جرم و تحت کنترل نفوذ است [۱]، [۱۹]، کاهشی را که با افزایش غلظت نانوذرات حمام ۱ و ۲، که بازده فاراده‌ای پایینی دارند، در محتوا پوشش‌های حاصل از آن‌ها دیده می‌شود را می‌توان به تأثیر مخرب نانو ذرات بر نفوذ یونی نسبت داد. این چنین اثر ممانعت‌کننده حاصل از نانو ذرات در حمام‌های الکترولیتی توسط سایر محققین نیز گزارش شده است [۶]، [۸]. در شکل ۳ درصد وزنی نانوپودر Al_2O_3 محبوس در پوشش‌ها که از طریق آنالیز EDS حاصل گردیده‌اند به عنوان تابعی از غلظت Al_2O_3 در حمام به تصویر کشیده شده‌اند. دیده می‌شود که به جز

اورولتاژ واکنش احیای هیدروژن را روی سطح پوشش Ni-W حاصل از این حمام را سبب شوند [۱۹]، [۲۰]. هنگامی که ترکیب شیمیایی حمام رسوب‌دهی از ترکیب ۲ به ۱ تغییر می‌کند، که طی این تغییر محتوای آمونیوم حمام کاهش بسیار چشمگیری می‌یابد، محتوای تنگستن پوشش در غیاب کمپلکس‌های رسوب‌دهنده نیکل افزایش اساسی می‌یابد.

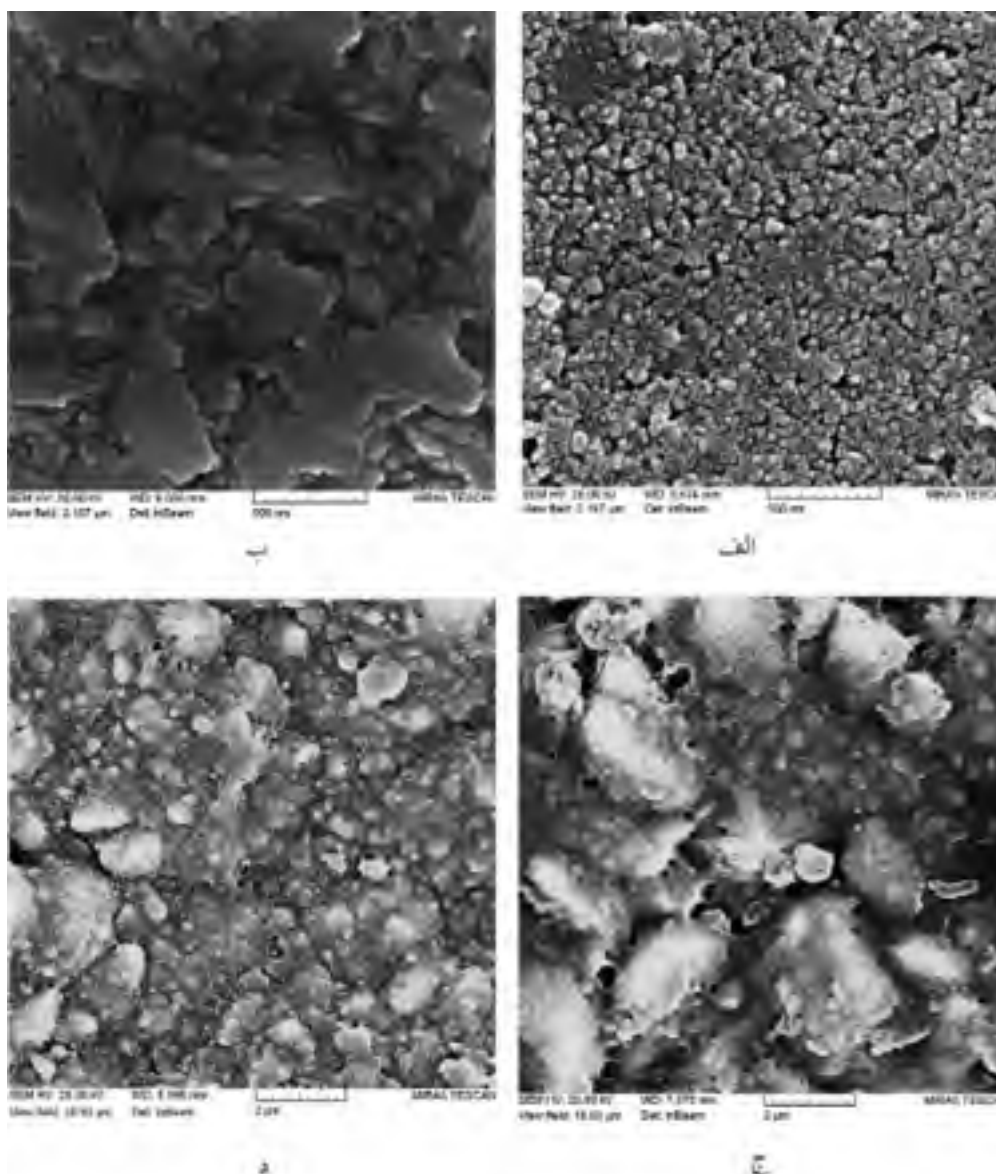


شکل ۱- محتوای تنگستن پوشش‌های اعمال‌شده و بازده فاراده‌ای رسوب‌ها به عنوان تابعی از غلظت نانوذرات و ترکیب شیمیایی حمام

تغییر محتوای تنگستن پوشش‌ها سبب تغییر ساختار و فازهای تشکیل‌دهنده آن‌ها نیز می‌شود. آنالیز الگوی پراش اشعه X نمونه‌های حاصل از حمام اول نشان داده است که این پوشش‌ها با محتوای بالای تنگستن ساختاری آمورف دارند. به عبارتی اتم‌های بزرگ تنگستن با قرارگیری در شبکه نیکل سبب واپیچش شبکه آن شده و نظم کوتاه دامنه را ایجاد می‌کنند، که بیانگر ساختار آمورف است. از طرف دیگر پوشش حاصل از حمام دوم ساختار نانوبلوری متشکل از دو فاز دارد که یکی از آن‌ها محلول جامد تنگستن در نیکل (FCC-Ni-W) و دیگری فازی ناشناخته است که ممکن است کاربید و یا اکسیدی از تنگستن باشد [۳]، [۲۱]، [۲۲]. پوشش حاصل از حمام سوم نیز با ساختار نانوبلوری متشکل از تنها یک فاز محلول جامد تنگستن در نیکل (FCC-Ni-W) بود. از طرفی این نتیجه نیز به دست آمده است که حضور نانوذرات نمی‌تواند بر فازهای تشکیل‌دهنده پوشش Ni-W و جهت‌گیری آن‌ها تأثیری بگذارد. تصویر حاصل از میکروسکوپ الکترونی روبشی برای پوشش حاصل

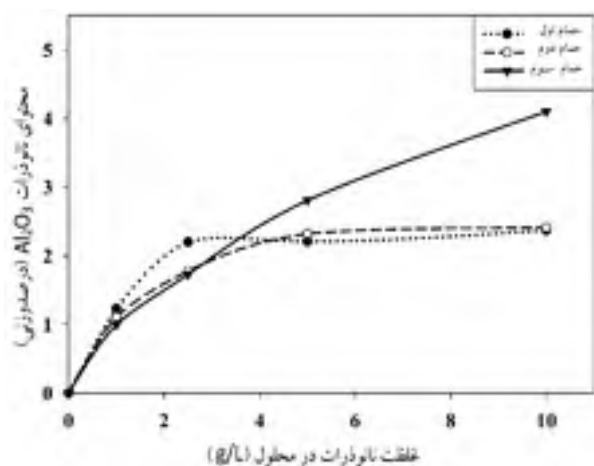
در غلظت‌های پایین‌تری از نانو ذرات اشباع می‌شود و افزایش بیشتر نانوذرات در حمام بر محتوای نانوذرات پوشش نمی‌افزاید. بر خلاف آن، برای پوشش حاصل از حمام سوم، به دلیل داشتن ضریب جذب کوچک برای نانوذرات رابطه خطی بین محتوای نانوذرات در حمام و محتوای نانوذرات در پوشش (منحنی مربوط به حمام سوم در شکل ۳) دیده می‌شود و افزایش بیشتر نانوذرات در حمام بر محتوای نانوذرات پوشش می‌افزاید.

در پوشش‌های حاصل از حمام سوم که افزایش تدریجی Al_2O_3 با افزایش غلظت Al_2O_3 در حمام رخ می‌دهد، در دو حمام دیگر افزایش بیشتر نانوذرات تنها تا حدود $2/5 \text{ g/L}$ منجر به افزایش این ذرات در پوشش می‌شود و از آن پس محتوای Al_2O_3 پوشش‌ها نسبتاً ثابت باقی می‌ماند. پیش‌تر نشان داده‌شده است که ضریب جذب نانوذرات به ترتیب برای پوشش‌های آمورف حاصل از حمام اول، پوشش‌های دو فازه حاصل از حمام دوم و پوشش‌های تک فازه حاصل از حمام سوم کوچک‌تر می‌شود [۲۰]. بدین ترتیب سطح پوشش آمورف با داشتن بالاترین ضریب جذب

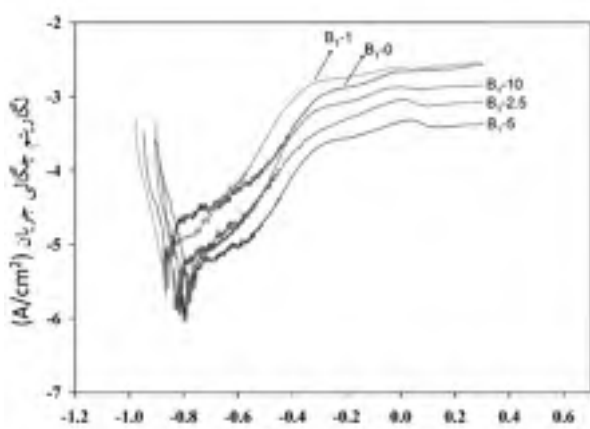


شکل ۲- مورفولوژی پوشش حاصل از حمام الف) اول با ۵ گرم بر لیتر نانوذره ب) دوم با ۵ گرم بر لیتر نانوذره ج) سوم بدون نانوذره د) سوم با ۵ گرم بر لیتر نانوذره

توجه به اینکه پوشش‌های حاصل از حمام اول پوشش‌های آمورف حاوی ۲۸/۸ الی ۳۰/۴ درصد اتمی تنگستن هستند، می‌توان گفت که حضور ریزترک‌ها در آن‌ها تأثیر به سزایی روی رفتار خوردگی، و به عبارتی افت رفتار خوردگی آن‌ها دارد.



شکل ۳- محتوای نانوذرات پوشش‌های اعمال‌شده به عنوان تابعی از غلظت نانوذرات



شکل ۴- منحنی‌های حاصل از آزمایش پلاریزاسیون پوشش‌های حاصل از حمام اول در محلول ۳/۵ درصد وزنی NaCl

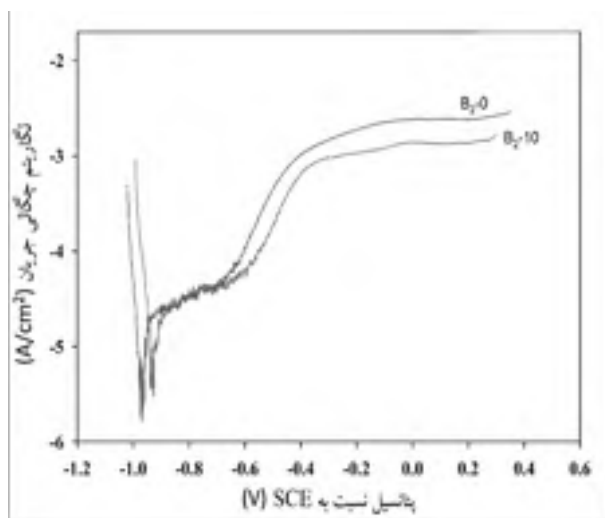
در شکل ۴، منحنی‌های حاصل از آزمایش پلاریزاسیون پوشش‌های حاصل از حمام اول در محلول ۳/۵ درصد وزنی NaCl آورده شده است. دیده می‌شود که منحنی‌های پلاریزاسیون برای پوشش‌های حاوی نانوذرات به سمت پتانسیل‌های نجیب‌تر و چگالی جریان‌های پایین‌تر انتقال می‌یابند و با افزایش بیشتر محتوای نانوذره آن‌ها تا ۲/۵ g/L انتقال منحنی‌های پلاریزاسیون نیز بیشتر می‌شود. در جدول ۲، اطلاعات حاصل از منحنی‌های پلاریزاسیون که توسط روش برون‌یابی تافل به دست آمده‌اند، آورده شده است. آنچه که از این جدول مسلم است نرخ خوردگی کمتر و نسبتاً یکسان پوشش‌های حاصل از حمام‌های حاوی ۲/۵، ۵ و ۱۰ نانوذره، در مقایسه با پوشش‌های حاصل از حمام‌های بدون نانوذره و حاوی ۱ g/L است. این امر نشان‌دهنده آن است که بهبود رفتار خوردگی پوشش‌های حاصل از این حمام توسط نانوذرات صورت گرفته است، و از طرف دیگر، نرخ خوردگی نسبتاً یکسانی را که این سه پوشش، که طبق شکل ۳ حاوی محتوای نانوذره یکسانی هستند، از خود نشان داده‌اند خود گواهی بر بهبود رفتار خوردگی این پوشش‌ها به دلیل حضور نانوذرات است. در طی فرایند رسوب شدن پوشش احیای یون‌های هیدروژن و تشکیل گاز هیدروژن بازده جریان را طی فرایند کاهش می‌دهد. این امر به همراه تنش‌های کششی ناشی از اختلاف زیاد شعاع اتمی تنگستن و نیکل موجب تشکیل شدن ترک در داخل پوشش می‌شوند که افت خواص خوردگی را به همراه دارد [۱۸]، [۲۳].

علی مددی و همکاران [۱۸] در مطالعات خود روی خوردگی پوشش‌های Ni-W نشان دادند که در مورد پوشش‌های آمورف Ni-W افزایش درصد تنگستن چگالی ریزترک‌ها را در آن‌ها زیاد می‌کند که افت خواص خوردگی پوشش‌های آمورف با درصدهای بیشتر تنگستن را به همراه دارند و برای پوشش‌های آمورف Ni-W چگالی ریزترک‌ها عامل مهم تعیین مقاومت به خوردگی است. با

جدول ۲- اطلاعات به دست آمده از منحنی‌های پلاریزاسیون برای پوشش‌های حاصل از حمام اول

غلظت نانوذرات در محلول	چگالی جریان خوردگی ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	پتانسیل خوردگی (mV vs. SCE)
۰	۸/۷	-۹۲۳
۱	۵/۵	-۸۸۷
۲/۵	۳/۶	-۸۴۳
۵	۳/۴	-۸۱۳
۱۰	۴/۱	-۷۷۳

نشده است. از طرف دیگر در مقایسه با جدول ۲ دیده می‌شود که مقاومت این پوشش‌ها از پوشش‌های حاصل از حمام اول حتی بدون نانوذره نیز کمتر است. در حقیقت، همان طور که گفته شد، این پوشش‌ها متشکل از دو فاز می‌باشند. با ایجاد شدن فازی دیگر به علت تشکیل شدن پیل‌های گالوانیک مقاومت به خوردگی افت پیدا می‌کند، زیرا این پیل‌ها از عمل ممانعت کننده محصولات روئین اکسیداسیون تنگستن جلوگیری می‌کنند [۱۸]. [۲۴]. از طرف دیگر این فازهای اکسیدی یا کاربیدی دارای اورولتاز و اکنش احیای هیدروژن بسیار پایینی بر روی سطح خود هستند [۱۹]، و احیای هیدروژن روی سطح آن‌ها به سادگی صورت می‌گیرد. شیب بسیار زیاد شاخه کاتدی در منحنی‌های پلاریزاسیون نیز حاکی از این مطلب است. بدین ترتیب به هنگام ایجاد رسوب، احیای زیاد هیدروژن تشکیل شدن تخلخل و ریزترک‌ها را در این پوشش تشدید می‌کند. بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که نانوذرات نتوانسته‌اند به میزان کافی این ترک‌ها و تخلخل‌ها را مسدود کنند، و تشکیل شدن پیل‌های گالوانیک نیز خوردگی را تسهیل کرده است.



شکل ۵- منحنی‌های حاصل از آزمایش پلاریزاسیون پوشش‌های حاصل از حمام دوم در محلول ۳/۵ درصد وزنی NaCl

بدین ترتیب، بهبود رفتار خوردگی این پوشش‌ها توسط نانوذرات را می‌توان به دلیل مسدود شدن ترک‌ها و تخلخل‌های پوشش به دلیل محبوس شدن نانوذرات دانست. در حقیقت نانوذرات به هنگام هم‌رسوبی با یون‌های فلزی در ترک‌ها و تخلخل‌ها رسوب می‌شوند و به صورت سدی در برابر نفوذ محلول خورنده عمل می‌کنند. از طرف دیگر نانوذرات می‌توانند به عنوان مکان‌هایی بسیار فعال برای جوانه زنی و رشد رسوب عمل کنند و بنابراین توزیع آن‌ها در زمینه پوشش می‌تواند پوششی همگن و یکپارچه تر با ریزترک‌ها و تخلخل‌های کمتر را سبب شود، که متعاقباً رفتار خوردگی بهتری را خواهد داشت. همچنین کاهش درصد تنگستن که توسط نانوذرات صورت گرفته است نیز خود می‌تواند از حضور ریزترک‌ها کم کند، زیرا رسوب شدن بیشتر تنگستن، تنش کششی بیشتری را به همراه دارد. از دیگر عواملی که می‌تواند سبب بهبود رفتار خوردگی این پوشش شده باشد، کاهش دادن سطح موجود برای رخداد فرایند خوردگی با عایق شدن سطح توسط نانوذرات است. در حقیقت نانوذرات سرامیکی با مقاومت الکتریکی بسیار بالا، می‌توانند به عنوان عایق عمل کنند و از فرایند انتقال بار ممانعت به عمل آورند.

در شکل ۵، نتایج حاصل از آزمایش پلاریزاسیون پوشش‌های حاصل از حمام دوم آورده شده است. طبق مشاهدات صورت گرفته منحنی‌های پلاریزاسیون هیچ گونه انتقال قابل توجهی به سمت پتانسیل‌ها و یا جریان‌های بالا و پایین تر از خود نشان ندادند، و تقریباً تمام آن‌ها بر روی یکدیگر منطبق شدند. در شکل ۵، برای داشتن وضوح بالا و تمییز منحنی‌ها از یکدیگر تنها دو منحنی پلاریزاسیون به نمایش گذاشته شده‌اند. در جدول ۳، اطلاعات حاصل از منحنی‌های پلاریزاسیون که توسط روش برون‌یابی تافل به دست آمده‌اند برای این پوشش‌ها آورده شده است. دیده می‌شود که تغییر چندانی در چگالی جریان این پوشش‌ها حاصل

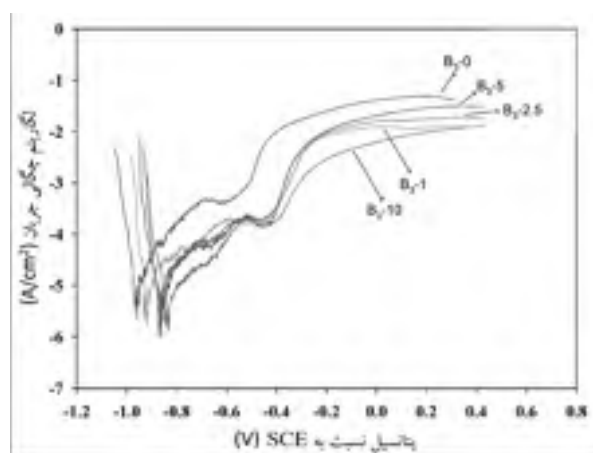
جدول ۳- اطلاعات به دست آمده از منحنی‌های پلاریزاسیون برای پوشش‌های حاصل از حمام دوم

غلظت نانوذرات در محلول	چگالی جریان خوردگی ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	پتانسیل خوردگی (mV vs. SCE)
۰	۱۴/۸	-۹۹۲
۱۰	۱۴/۳	-۹۵۸

گفت که طبق همان مکانیزمی که نانوذرات بهبود رفتار خوردگی پوشش‌های حمام اول را سبب شدند، یعنی کاهش تخلخل‌ها، مسدود کردن ریزترک‌ها، و کاهش سطح هادی برای تشکیل لایه دوگانه الکتریکی لازم برای انتقال بار، نانوذرات رفتار خوردگی پوشش‌های حمام سوم را نیز سبب شدند.

برای تأیید نتایج به دست آمده از منحنی‌های پلاریزاسیون، آزمایش طیف نگاری امپدانس الکتروشیمیایی نیز برای پوشش‌های مذکور در محلول ۳/۵ درصد وزنی NaCl نیز صورت گرفته است، و نتایج حاصل از آن به صورت منحنی‌های نایکویست در شکل ۷، آمده است. منحنی‌های حاصل برای پوشش‌های حاصل از حمام اول نشان می‌دهد که مقادیر امپدانس الکتروشیمیایی برای این پوشش‌ها با افزایش نانوذرات تا $2/5 \text{ g/L}$ مرتباً افزایش می‌یابد که نشان از بهبود مقاومت به خوردگی این پوشش‌ها دارد. از طرفی برخلاف نتایج حاصل از آزمایش پلاریزاسیون که در آن پوشش حاصل از حمامی با 10 g/L نانوذره اُفتی را در چگالی جریان خوردگی نشان داده است، این پوشش این چنین اُفتی را در مقدار امپدانس خود نشان نمی‌دهد که این رفتار با توجه به محتوای نانوذره این پوشش که با محتوای نانوذره پوشش حاصل از حمام‌های با $2/5$ و 5 g/L برابری می‌کند، قابل پیش‌بینی بود. بدین ترتیب نتایج حاصل از امپدانس الکتروشیمیایی نیز نتایج حاصل از منحنی‌های پلاریزاسیون را تأیید کرده و بهبود مقاومت به خوردگی این پوشش‌ها توسط نانوذرات را نشان می‌دهد. منحنی‌های حاصل برای پوشش‌های حاصل از حمام دوم نشان می‌دهد که مقادیر امپدانس الکتروشیمیایی برای این پوشش‌ها تغییر چندانی نمی‌کند و این منحنی‌ها تقریباً بر یکدیگر منطبق می‌شوند که در اینجا منحنی حاصل برای دو پوشش به صورت نمونه وار نشان داده شده است، و در حقیقت بهبودی در رفتار خوردگی این پوشش‌ها به دلیل داشتن ترک زیاد و رخداد خوردگی گالوانیک حاصل نمی‌شود. برای

شکل ۶، رفتار خوردگی پوشش‌های حاصل از حمام سوم را در غالب منحنی‌های پلاریزاسیون نشان می‌دهد. دیده می‌شود که منحنی‌های پلاریزاسیون برای پوشش‌های حاوی نانوذرات به سمت پتانسیل‌های نجیب‌تر و چگالی جریان‌های پایین‌تر انتقال یافته‌اند و با افزایش بیشتر محتوای نانوذره آن‌ها انتقال منحنی‌های پلاریزاسیون نیز بیشتر شده است. در جدول ۴، اطلاعات حاصل از منحنی‌های پلاریزاسیون که توسط روش برون‌یابی تافل به دست آمده‌اند، آورده شده است. دیده می‌شود که چگالی جریان خوردگی با افزایش غلظت نانوذرات در حمام رفته‌رفته کاهش می‌یابد. با مراجعه به شکل ۳، می‌توان دید که افزایش غلظت نانوذرات در محلول منجر به افزایش تدریجی نانوذرات در داخل پوشش شده است. بدین ترتیب می‌توان گفت که کاهش تدریجی چگالی جریان خوردگی این پوشش‌ها با افزایش تدریجی نانوذرات در این پوشش‌ها رخ می‌دهد.



شکل ۶- منحنی‌های حاصل از آزمایش پلاریزاسیون پوشش‌های حاصل از حمام دوم در محلول ۳/۵ درصد وزنی NaCl

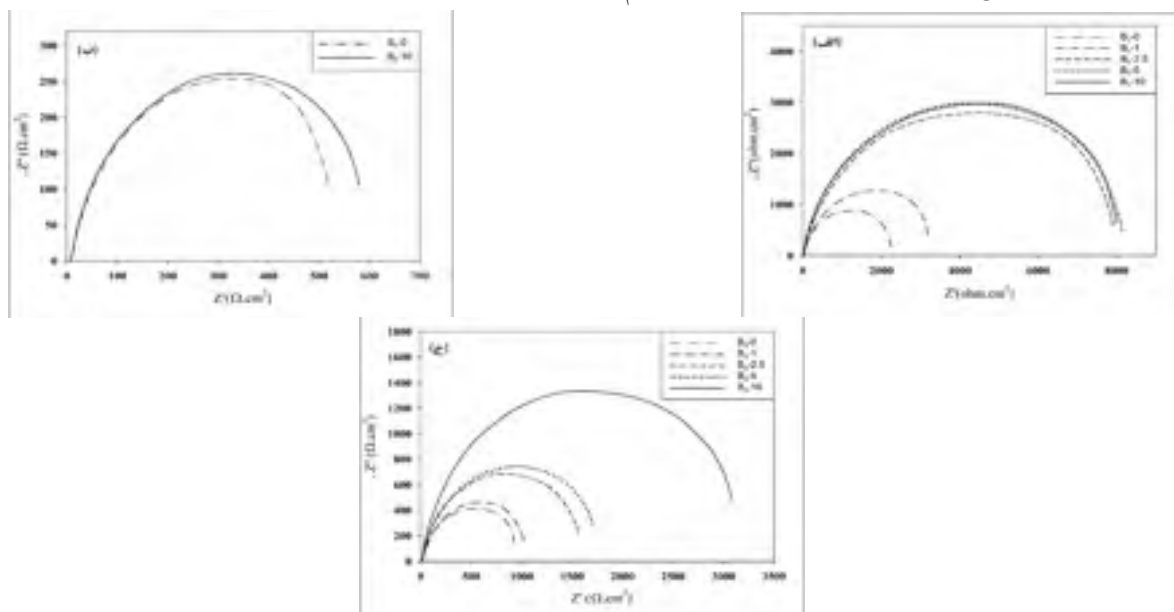
با مقایسه مورفولوژی پوشش‌های بدون نانوذره و مورفولوژی بهبود یافته پوشش‌های حاوی نانوذره حاصل از این حمام (شکل ۴)، می‌توان

جدول ۴- اطلاعات به دست آمده از منحنی‌های پلاریزاسیون برای پوشش‌های حاصل از حمام سوم

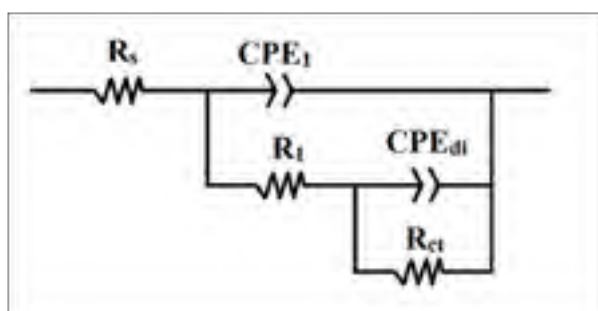
غلظت نانوذرات در محلول (g/L)	چگالی جریان خوردگی ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	پتانسیل خوردگی (mV vs. SCE)
۰	۱۲/۱	-۹۷۰
۱	۱۱	-۹۳۸
۲/۵	۷/۸	-۸۹۶
۵	۶/۴	-۹۰۵
۱۰	۴/۳	-۸۷۲

Zview این منحنی‌ها تحلیل شده‌اند. در جدول ۵، مقادیر بدست آمده برای مقادیر مقاومت به پلاریزاسیون و ظرفیت لایه دو گانه الکتریکی برای پوشش‌های مذکور آورده شده است. دیده می‌شود که مقادیر مقاومت خوردگی با کاهش ظرفیت لایه دو گانه الکتریکی افزایش می‌یابد که این چنین تغییری نشان از بهبود رفتار خوردگی دارد.

پوشش‌های حاصل از حمام سوم نیز طیف امپدانس نشان می‌دهد که در مقادیر پایین نانوذره بهبود ناچیزی در رفتار خوردگی پوشش‌های حاصل از این حمام صورت می‌گیرد، و با افزایش غلظت نانوذرات مقاومت به خوردگی به مراتب افزایش می‌یابد. برای محاسبه مقادیر مقاومت خوردگی و ظرفیت لایه دو گانه الکتریکی از مدار معادل نشان داده شده در شکل ۸، استفاده شده است، و با استفاده از نرم‌افزار



شکل ۷- منحنی‌های ناپکیوست آزمایش طیف نگاری امپدانس الکتروشیمیایی نیز برای پوشش‌های حاصل از (الف) حمام اول (ب) حمام دوم (ج) حمام سوم در محلول ۳/۵ درصد وزنی NaCl



شکل ۸- مدار معادل در نظر گرفته شده برای خوردگی پوشش‌ها به منظور تحلیل نتایج EIS

جدول ۵- اطلاعات به دست آمده از منحنی‌های ناپکیوست برای مقادیر مقاومت به پلاریزاسیون و ظرفیت لایه دو گانه الکتریکی

غلظت نانوذرات در محلول (g/L)	چگالی جریان خوردگی ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	پتانسیل خوردگی (mV vs. SCE)
۰	۱۲/۱	-۹۷۰
۱	۱۱	-۹۳۸
۲/۵	۷/۸	-۸۹۶
۵	۶/۴	-۹۰۵
۱۰	۴/۳	-۸۷۲

نتیجه‌گیری

در این تحقیق پوشش‌های Ni-W حاوی نانوذرات Al_2O_3 به روش رسوبدهی الکتروشیمیایی ایجاد شدند؛ طبق آزمایش‌های صورت گرفته، نتایج زیر را می‌توان استخراج نمود:

(۱) افزودن نانوذرات به حمام رسوبدهی Ni-W می‌تواند محتوای تنگستن زمینه و بازده فاراده‌ای رسوب شدن را تحت تأثیر قرار دهد. اینکه تا چه میزان این تأثیر دیده می‌شود بستگی به ترکیب شیمیایی حمام دارد و ممکن است تحت تأثیر اثر هم افزایی نیکل بر رسوب شدن تنگستن واقع شود.

(۲) افزودن نانوذرات مورفولوژی پوشش‌های Ni-W بلوری تک فازه را می‌تواند بهبود دهد، اما بر پوشش‌های آمورف و بلوری دو فازه تأثیری ندارد.

(۳) افزایش غلظت نانوذرات در حمام سبب افزایش محتوای آن در

پوشش می‌شود، که برای پوششی با ضریب جذب نانوذرات پایین این افزایش بیشتر به چشم می‌خورد.

(۴) رفتار خوردگی پوشش‌های Ni-W بسیار به ساختار پوشش وابسته است. پوشش‌های آمورف Ni-W نسبت به پوشش‌های بلوری Ni-W رفتار خوردگی بهتری دارند، و مقاومت به خوردگی آن بسیار متأثر از میزان ترک‌های موجود آن است.

(۵) نانوذرات می‌تواند با مسدود کردن ترک‌ها، بهبود مورفولوژی سطح، و کاهش سطح هادی موجود برای انتقال بار الکتریکی سبب بهبود مقاومت به خوردگی پوشش‌های آمورف و بلوری تک فازه Ni-W شوند، اما برای پوشش‌های دو فازه، تشکیل شدن پیل‌های خوردگی گالوانیک از بهبود مقاومت به خوردگی توسط نانوذرات جلوگیری می‌کند.

مراجع

- [1] O. Younes and E. Gileadi, "Electroplating of Ni/ alloys," Journal of The Electrochemical Society, vol. 149, no. 2, 2002, Pp. C100, .
- [2] O. Younes-Metzler, L. Zhu, and E. Gileadi, "The anomalous codeposition of tungsten in the presence of nickel," Electrochimica Acta, vol. 48, no. 18, 2003, Pp. 2551-2562, .
- [3] M. P. Q. Argañaraz, S. B. Ribotta, M. E. Folquer, L. M. Gassa, G. Benítez, M. E. Vela, and R. C. Salvarezza, "Ni-W coatings electrodeposited on carbon steel: Chemical composition, mechanical properties and corrosion resistance," Electrochimica Acta, vol. 56, no. 17, 2011, Pp. 5898-5903, .
- [4] A. Ciubotariu, L. Benea, M. Lakatos-Varsanyi, and V. Dragan, "Electrochemical impedance spectroscopy and corrosion behaviour of Al_2O_3 -Ni nano composite coatings," Electrochimica Acta, vol. 53, no. 13, 2008, Pp. 4557-4563, .
- [5] B. Szczygieł and M. Kołodziej, "Composite Ni/ Al_2O_3 coatings and their corrosion resistance," Electrochimica Acta, vol. 50, no. 20, 2005, Pp. 4188-4195, .
- [6] M. R. Vaezi, S. K. Sadrnezhaad, and L. Nikzad, "Electrodeposition of Ni-SiC nano-composite coatings and evaluation of wear and corrosion resistance and electroplating characteristics," Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, vol. 315, no. 1-3, 2008, Pp. 176-182, .
- [7] P. Bagheri, M. Farzam, A. B. Mousavi, and M. Hosseini, "Ni-TiO₂ nanocomposite coating with high resistance to corrosion and wear," Surface and Coatings Technology, vol. 204, no. 23, 2010, Pp. 3804-3810, .
- [8] O. A. Leon, M. H. Staia, and H. E. Hintermann, "Deposition of Ni - P - BN (h) composite autocatalytic coatings," Surface and Coatings Technology, vol. 108-109, 1998, Pp. 461-465, .
- [9] A. Zarebidaki and S.-R. Allahkaram, "Effect of surfactant on the fabrication and characterization of Ni-P-CNT composite coatings," Journal of Alloys and Compounds, vol. 509, no. 5, 2011, pp. 1836-1840, .

- [10] T. Rabizadeh and S. R. Allahkaram, "Corrosion resistance enhancement of Ni-P electroless coatings by incorporation of nano-SiO₂ particles," *Materials & Design*, vol. 32, no. 1, 2011, Pp. 133–138, .
- [11] M. Srivastava, V. K. W. Grips, and K. S. Rajam, "Electrochemical deposition and tribological behaviour of Ni and Ni-Co metal matrix composites with SiC nano-particles," *Applied Surface Science*, vol. 253, no. 8, 2007, Pp. 3814–3824, .
- [12] Y. Yao, S. Yao, L. Zhang, and H. Wang, "Electrodeposition and mechanical and corrosion resistance properties of Ni-W/SiC nanocomposite coatings," *Materials Letters*, vol. 61, no. 1, 2007, Pp. 67–70, .
- [13] Y. Boonyongmaneerat, K. Saengkiattiyut, S. Saenapitak, and S. Sangsuk, "Effects of WC addition on structure and hardness of electrodeposited Ni-W," *Surface and Coatings Technology*, vol. 203, no. 23, 2009, Pp. 3590–3594, .
- [14] B. Han and X. Lu, "Effect of nano-sized CeF₃ on microstructure, mechanical, high temperature friction and corrosion behavior of Ni-W composite coatings," *Surface and Coatings Technology*, vol. 203, no. 23, 2009, Pp. 3656–3660, .
- [15] B. Han and X. Lu, "Tribological and anti-corrosion properties of Ni-W-CeO₂ coatings against molten glass," *Surface and Coatings Technology*, vol. 202, no. 14, 2008, Pp. 3251–3256, .
- [16] K.-H. Hou and Y.-C. Chen, "Preparation and wear resistance of pulse electrodeposited Ni-W/Al₂O₃ composite coatings," *Applied Surface Science*, vol. 257, no. 15, 2011, Pp. 6340–6346, .
- [17] A. Królikowski, E. Płońska, A. Ostrowski, M. Donten, and Z. Stojek, "Effects of compositional and structural features on corrosion behavior of nickel-tungsten alloys," *Journal of Solid State Electrochemistry*, vol. 13, no. 2, 2008, Pp. 263–275, .
- [18] H. Alimadadi, M. Ahmadi, M. Aliofkhazraei, and S. R. Younesi, "Corrosion properties of electrodeposited nanocrystalline and amorphous patterned Ni-W alloy," *Materials & Design*, vol. 30, no. 4, 2009, Pp. 1356–1361, .
- [19] M. D. Obradović, R. M. Stevanović, and a. R. Despić, "Electrochemical deposition of Ni-W alloys from ammonia-citrate electrolyte," *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 552, 2003, Pp. 185–196, .
- [20] S. Yari and C. Dehghanian, "Deposition and characterization of nanocrystalline and amorphous Ni-W coatings with embedded alumina nanoparticles," *Ceramics International*, vol. 39, 2013, Pp. 7759–7766, .
- [21] I. Mizushima, P. T. Tang, and M. A. J. Somers, "Identification of an anomalous phase in Ni-W electrodeposits," *Surface and Coatings Technology*, vol. 202, no. 14, 2008, Pp. 3341–3345, .
- [22] R. Juškėnas, I. Valsiūnas, V. Pakštas, A. Selskis, V. Jasulaitienė, V. Karpavičienė, and V. Kapočius, "XRD, XPS and AFM studies of the unknown phase formed on the surface during electrodeposition of Ni-W alloy," *Applied Surface Science*, vol. 253, no. 3, 2006, Pp. 1435–1442, .
- [23] M. Donten, H. Cesiulis, and Z. Stojek, "Electrodeposition and properties of Ni-W, Fe-W and Fe-Ni-W amorphous alloys. A comparative study," *Electrochimica Acta*, vol. 45, no. 20, 2000, Pp. 3389–3396, .
- [24] M. Obradovic, J. Stevanovic, A. Despic, R. Stevanovic, and J. Stoch, "Characterization and corrosion properties of electrodeposited Ni-W alloys," *Journal of the Serbian Chemical Society*, vol. 66, 2001, Pp. 899–912, .

فرم اشتراک فصلنامه

فصلنامه علمی - پژوهشی علوم و مهندسی خوردگی توسط انجمن خوردگی ایران و با هدف انتشار نتایج جدیدترین تحقیقات و پژوهشهای انجام شده در زمینه علم و مهندسی خوردگی فلزات منتشر می شود. علاقمندان به اشتراک فصلنامه می توانند مبلغ ۴۰۰/۰۰۰ ریال را برای اشتراک ۴ شماره (با پست سفارشی) به حساب جام بانک ملت به شماره ۶۶۶۸۸۷۳۴/۵۴ بنام انجمن خوردگی ایران واریز نموده و اصل فیش بانکی را به همراه فرم تکمیل شده زیر به دفتر فصلنامه ارسال نمایند. خواهشمند است هرگونه تغییر در نشانی پستی خود را به دفتر فصلنامه اطلاع دهید.

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

نمابر: ۸۸۳۴۷۷۴۹

تلفن: 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

- مقاله ارسالی به این فصلنامه نباید قبلاً در نشریه‌ای چاپ شده و یا در حال بررسی برای چاپ باشد. البته، مقالاتی که بصورت چکیده در همایشهای دیگر پذیرفته شده باشند، در این فصلنامه قابل ارزیابی و چاپ هستند.
- تنها مقالات فارسی در این فصلنامه قابل چاپ هستند؛ هرچند، چکیده مقاله به زبان انگلیسی نیز باید ارائه شود.
- مسئولیت صحت مطالب چاپ‌شده به‌عهده 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 به‌منزله چاپ آن در فصلنامه بوده و نویسنده حق باز پس‌گیری مقاله خود را نخواهد داشت.
- پس از چاپ هر یک از مقالات ارسالی، به هر یک از نویسندگان، دو نسخه از اصل فصلنامه اعطا خواهد شد.
- استفاده از مندرجات فصلنامه با ذکر ماخذ مجاز است.

۳- آماده‌سازی مقاله

- متن مقاله باید در محیط نرم‌افزار Microsoft Word 2003-2010 با فاصله خطوط ۱ سانتیمتر و به شکل تک ستونی تایپ شود. برای عنوان فارسی مقاله از قلم (Zar, Bold, 16)، برای عناوین نویسندگان و مشخصات آنها به فارسی از قلم (Zar, Regular, 12)، برای چکیده فارسی از قلم (Zar, Regular, 13)، برای متن مقاله از قلم (Zar, Regular, 14)، برای تیترها از قلم (Zar, Bold, 14)، برای مراجع انگلیسی، چکیده انگلیسی و هر لغت انگلیسی که در متن مقاله ظاهر می‌شود از قلم (Calibri, Regular, 12)، برای عنوان انگلیسی از قلم (Calibri, Bold, 14) و برای عناوین نویسندگان و مشخصات آنها به انگلیسی از قلم (Calibri, Regular, 10) استفاده شده و فاصله متن از لبه صفحه بر روی ۲٫۵ سانتیمتر تنظیم شود. متن کامل مقاله به‌همراه 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 ۲۵۰-۱۵۰ کلمه بوده و شامل بخشهای مقدمه و هدف، روش کار، نتایج و نتیجه گیری باشد. در پایان چکیده مقاله باید ۳-۸ واژه کلیدی ذکر شود. شکلها، جداول و نمودارها باید در محل مناسب خود در داخل متن تنظیم شده و دارای عنوان کامل باشند. عکسها و شکلهای ارسالی باید اصل، سیاه و سفید و با کیفیت بوده و برای مشخص کردن بخشهای مختلف یک شکل حتما از حروف فارسی استفاده شود.
- برای بیان مراجع در انتهای مقاله از این الگوها استفاده شود. برای سایر موارد حسب مورد اطلاعات کافی داده شود:

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

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

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

۴- فایلهای مورد نیاز برای ارسال

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

۵- ارسال مقالات

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

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

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 نویسنده گان 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. 3, No. 2, September 2013, Serial No. 8, 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.

Titles & Authors	Page
Effect of type of current, pulse parameters and addition of titania nano-particles on corrosion properties of Ni-Fe coating <i>R. Mehdizadeh, M. Ghorbani</i>	7
The effect of Environmental Conditions on the Penetration and durability of Cl Ion in Ordinary and Self-consolidating Concrete Containing Nano-silica <i>Mahmoud Miri, Sanaz Chahkand² and Ali Ghods</i>	17
Electrochemical behaviour investigation of two Cr-Mn austenitic steels in 0.1 M H ₂ SO ₄ solution by Mott-Schottky analysis and EIS <i>A. Fattah-alhosseini, A. Abedi, F. Shirsalimi</i>	29
Investigation of adsorption and effect inhibition thiourea on the corrosion behavior of 6061-T6 aluminum alloy in nitric acid environment <i>Hasan Ali Afrasiabi, Maryam Ehteshamzadeh, Soheil Soroushian</i>	39
The effects of manganese (Mn) cations on the anticorrosive, morphological and adhesion properties of a room temperature phosphate coating on steel substrate <i>N. Rezaee, M. r. Mohammadzade Attar, B. Ramezanzadeh</i>	49
Investigation of the Effects of Alumina Nanoparticles on the Corrosion Resistance of Ni-W Coatings Prepared by Electrochemical Deposition <i>R. Mohammad Hosseini, A.A.Sarabi, M. Sarayloo, H. Eivaz Mohammadloo</i>	59
Investigation of the Effects of Alumina Nanoparticles on the Corrosion Resistance of Ni-W Coatings Prepared by Electrochemical Deposition <i>Saeed Yari, Changiz Dehghanian, Navid Haghmoradi, Hamidreza Khanlarkhani</i>	71



Quarterly Journal of Corrosion Sciences and Engineering

Vol. 3, No. 2, September 2013, Serial No. 8, 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

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

Mansour Farzam, PhD,

Associate Prof., Petroleum university of Technology

Rouha Kasra Kermanshahi, Prof.,

Faculty of Microbiology, Al-zahra University

Jaber Neshati, PhD,

Assistant Prof., Research Institute of Petroleum Industry.

Consultants:

Javad Khosravi, Hadi Adelkhani, Ali Fazlikhani, Mohammadreza Ghadimi, Kazem Kuzehkanani, Naser Givchchi, Darioush Masouri, Mohammadreza Nafari

Executive Supervisor, Editor: Atefeh daneshvar

Graphic & Design: Hojjat Abbasian

Executive Staff: Habib Afshari, Ehsan Hosseinkhani, Najmeh Sokhanvar, Majid Shah Mirzalou, Najmeh Azimzadeh, Bahareh Mansouri

Address: Unit 3, No. 11, Behbahan alley,
Mousavi St., Ferdowsi Sq., Tehran-Iran,
Zip Code: 1581976415
Tel.: +98 21 88327324
+98 21 88344287
+98 21 88344288
Fax: +98 21 88347749
Web: www.jcse.ica.ir
Email: Corrosionengineering@ica.ir
Price: 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.

