

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 ۳، پاییز ۱۳۹۲، شماره پیاپی ۹، 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

سرمدبیر: 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 گیوه چی، مهندس داریوش ماسوری،

مهندس محمدرضا نفری

سرپرست اجرایی و ویراستار: عاطفه دانشور

گرافیک و صفحه آراء: حجت عباسیان

همکاران اجرایی:

حبیب اله افشاری، احسان حسینخانی، نجمه سخنور، مجید شاه میرزالی، نجمه عظیمزاده

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](http://www.jcse.ica.ir)

پست الکترونیک: [corrosionengineering@ica.ir](mailto:corrosionengineering@ica.ir)

شمارگان: ۵۰۰ نسخه

قیمت: ۵۰/۰۰۰ ریال



# مجله علمی- پژوهشی علوم و مهندسی خوردگی



سال سوم، شماره ۳، پاییز ۱۳۹۳، شماره پیاپی ۹، ۶۴۱۷-۲۲۵۱:ISSN

| صفحه | عناوین مقاله ها و نویسندگان:                                                                                                                                                                                             |
|------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| ۷    | مروری بر پوشش های غنی از روی: مبانی، مکانیزم، روش های ارزیابی و اصلاح عملکرد<br>اسمعیل اکبری نژاد، علی قنبرزاده، مصیب چغازردی، علیرضا رضایی راد                                                                          |
| ۲۳   | اعمال پوشش های نانوکامپوزیتی الکتروکلس Ni-P/SiO <sub>2</sub> با نانوذرات فراهم شده از طریق سل و بررسی مقاومت به خوردگی آن<br>قدرت اله ایوبی کیا، مریم احتشام زاده، عباس صادق زاده عطار                                   |
| ۳۷   | بررسی اثر دانسیته جریان آبکاری الکتریکی بر رفتار خوردگی آندهای Pt/Nb در محیط های کلر - قلیا با استفاده از روش امیدانس الکتروشیمیایی<br>محسن نوری، کوروش جعفرزاده، ابوالفضل کاشی، غلامحسین شیرافکن                        |
| ۴۷   | بررسی اثر سطوح نانوبلوری بر رفتار خوردگی پوشش تشکیل شده به روش اکسیداسیون ریزجرقه بر روی آلیاژ منیزیم AZ31B<br>حمیدرضا باقری، حمیدرضا مسیحا، مرتضی قیطانی، محمود علی اف خضرائی، تقی شهرابی فراهانی، علیرضا صبور روح اقدم |
| ۶۳   | بررسی رفتار خوردگی و مورفولوژی لایه نازک نانوکامپوزیت Zn-SiC تولید شده تحت جریان پالسی<br>محمد سجادنژاد، علی یزدانی، حمید امیدوار، علی مظفری                                                                             |
| ۷۳   | بررسی خوردگی میکروبی در شبکه آب آتش نشانی پتروشیمی فجر<br>حسن تیرانداز، مصیب چغازردی، محمد باقر ابراهیم حبیبی، رضا مهدیلوی، عظیم مجرد، قاسمعلی محبعلی، علیرضا رحیمی زیناب                                                |
| ۸۳   | مقایسه استعداد به خوردگی بین دانه ای فولاد های ضد زنگ ۳۰۴ و ۳۲۱ تحت تاثیر پارامتر های مختلف محیطی با استفاده از روش DLEPR<br>مجتبی سلطانپور، محمود پاکشیر                                                                |



# مروری بر پوشش‌های غنی از روی: مبانی، مکانیزم، روش‌های ارزیابی و اصلاح عملکرد

اسمعیل اکبری نژاد<sup>۱\*</sup>، علی قنبرزاده<sup>۲</sup>، مصیب چقازردی<sup>۲</sup>، علیرضا رضایی راد<sup>۳</sup>

<sup>۱</sup> استادیار، گروه پژوهش پوشش، پژوهشگاه صنعت نفت

<sup>۲</sup> مربی، گروه پژوهش پوشش، پژوهشگاه صنعت نفت

<sup>۳</sup> مربی، گروه پژوهش الکتروشیمی و بازدارنده‌ها، پژوهشگاه صنعت نفت

\* نویسنده مسئول: akbarinezhade@ripi.ir

تاریخ دریافت: ۱۳۹۲/۰۷/۲۷ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۲/۱۱/۲۰

## چکیده:

مکانیزم عملکرد دو گانه پوشش‌های غنی از روی که عبارتست از ایجاد عملکرد حفاظت کاتدیک در ابتدای طول عمر و سپس ایجاد لایه اکسید روی و در نتیجه کاهش سرعت نفوذ عوامل خوردنده به سطح زیرآیند، به تفصیل تشریح شده است. معیارهای ارزیابی عملکرد این پوشش‌ها نیز مورد بحث قرار گرفته و ارزیابی الکتروشیمیایی به عنوان یکی از مهمترین روش‌ها که قادر به ارائه نتایج کمی است مورد بررسی دقیق قرار گرفته است. در انتها نتایج تحقیقات صورت گرفته در خصوص اصلاح عملکرد این پوشش‌ها که شامل دو ایده‌ی بهبود هدایت الکتریکی پوشش به منظور افزایش طول عمر حفاظت کاتدیک و بهبود خواص سد کنندگی به منظور جلوگیری از نفوذ عوامل خوردنده و کاهش سرعت مصرف پودر روی فلزی می‌باشد ارائه شده است.

**کلمات کلیدی:** پرایمر غنی از روی، مکانیزم، حفاظت کاتدیک، سد کنندگی، ارزیابی، اصلاح خواص.

# A Review of Zinc Rich Coating: Basic, Mechanism, Quality Control and Modification

E. Akbarinezhad<sup>1\*</sup>, A. Ghanbarzadeh<sup>2</sup>, M. Chaghazardi<sup>3</sup>, A. Rezaierod<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Assistant Professor, Coating Research Center, Research Institute of Petroleum Industry (RIPI).

<sup>2</sup> Lecturer, Coating Research Center, Research Institute of Petroleum Industry (RIPI).

<sup>3</sup> Lecturer Electrochemistry and Inhibitor Research Center, Research Institute of Petroleum Industry (RIPI).

\* Corresponding Author: akbarinezhade@ripi.ir

Submission: 2013,11,18      Acceptance: 2014,02,09

## Abstract:

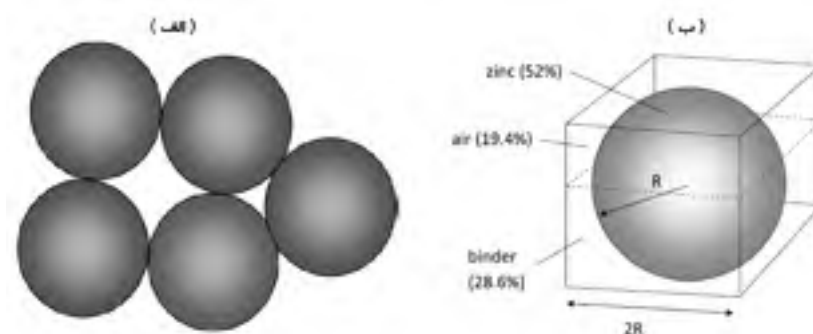
The protective mechanisms of zinc-rich coatings include cathodic protection driven by the more active Zn particles and barrier-type protections due to the formation of zinc oxide and sealing the pores between the zinc particles are discussed. Methods of evaluating the performance of these coatings are also discussed and electrochemical evaluation as one of the most important method that can provide quantitative results has been more studied. At the end, two ideas of research performed to improve the electrical conductivity of the coatings to increase the longevity of cathodic protection and improved barrier property to prevent penetration of corrosive agents and slow down intake of zinc metal powder is provided.

**Keywords:** zinc rich primer, mechanism, cathodic protection, barrier, evaluation, improvement.

## ۱- مقدمه

پوشش‌های ضد خوردگی بر اساس مکانیزم عملکردشان به سه دسته پوشش‌های سدکننده، پوشش‌های فعال الکتروشیمیایی و پوشش‌های فدا شونده تقسیم بندی می‌شوند [۲و۱]. از مهمترین انواع پوشش‌های فدا شونده می‌توان به پوشش‌های غنی از آلومینیوم، غنی از منیزیم و غنی از روی اشاره کرد [۴و۳]. پوشش‌های غنی از روی، بیشترین کاربرد را جهت حفاظت سطوح فولادی دارند و استفاده از این پوشش‌ها همواره مورد توجه محققان و صاحب نظران صنایع مختلف بوده است. پوشش‌های غنی از روی بر حسب نوع پیونده (بایندر) مورد استفاده در ساخت آنها به دو دسته پوشش‌های غنی از روی آلی و پوشش‌های غنی از روی معدنی تقسیم بندی می‌شوند. در نوع آلی معمولاً از رزین‌های اپوکسی، پلی‌یورتان، کلرینیتد رابر و وینیلی به عنوان بایندر استفاده می‌شود [۵]. در نوع معدنی نیز آلکیل سیلیکات (معمولاً اتیل سیلیکات) و آلکالی سیلیکات (معمولاً سدیم سیلیکات) به عنوان بایندر مصرف می‌شوند [۱]. مکانیزم اولیه جهت عملکرد این پوشش‌ها از طریق حفاظت کاتدی می‌باشد. تماس و هدایت الکتریکی بالا مابین ذرات پودر روی و بین این ذرات و زیرآیند فولادی (Zinc Percolation) شرط لازم جهت دستیابی به حفاظت کاتدی مناسب می‌باشد [۶]. جهت دستیابی به عملکرد حفاظت کاتدی، بایستی پوشش قابلیت هدایت جریان الکتریکی را داشته باشد. ایده‌آل این است که بایندر مورد استفاده در ساخت این پوشش‌ها هادی باشد. اما متأسفانه هر دو نوع بایندر آلی و معدنی شناخته شده تا کنون جهت ساخت این پوشش‌ها که قبلاً اشاره شد غیر هادی می‌باشند. بنابراین در این پوشش‌ها نیاز به استفاده از درصد بالای پودر روی می‌باشد تا این ذرات با یکدیگر و با سطح زیرآیند فولادی تماس الکتریکی داشته باشند و امکان برقراری جریان الکتریکی ایجاد گردد. خواص فیزیکی- شیمیایی و مقاومت به خوردگی این پوشش‌ها شدیداً وابسته به غلظت حجمی رنگدانه (Pigment Volume Concentration (PVC))، شکل و اندازه ذرات پودر روی مصرفی می‌باشد [۷]. در پوشش‌های متداول، از پودر

روی کروی با اندازه ذرات پنج تا ده میکرون استفاده می‌شود و درصد پودر روی استفاده شده در این پوشش‌ها معمولاً بالاتر از ۸۰ درصد وزنی [۸]، و یا بین ۸۷ تا ۹۴ درصد وزنی (بالاتر از ۶۰ درصد حجمی) می‌باشد تا برقراری جریان الکتریکی ممکن گردد [۹-۱۱]. استفاده از درصد بالای پودر روی باعث کاهش چسبندگی پوشش به زیرآیند و کاهش پیوستگی فیلم پوششی، افت خواص مکانیکی از قبیل مقاومت به ضربه [۱] و نیز ایجاد منافذ در پوشش می‌شود که عبور مواد خوردنده و در نتیجه مصرف پودر روی را تسریع می‌کند [۹]. چنانکه در شکل ۱ نشان داده شده است اگر در فرمولاسیون پوشش غنی از روی از ۹۲ درصد وزنی پودر روی با چگالی ۷,۱۴ گرم بر سانتیمتر مکعب و ۸ درصد بایندر با چگالی برابر ۱,۱۲ گرم بر سانتیمتر مکعب استفاده شده باشد، با محاسبه می‌توان دریافت که ذرات روی فقط ۵۲ درصد از کل حجم فیلم را اشغال می‌کنند و ۲۸,۶ درصد حجم فیلم را نیز رزین در بر می‌گیرد و باقیمانده (۱۹,۴ درصد) فضای خالی خواهد بود [۱۲]. این پوشش‌ها با بهره‌گیری از مکانیزم گالوانیک، قادر به حفاظت از سطوح فولادی در برابر خوردگی می‌باشند. این بدان معنی است که زیرآیند فولادی با استفاده از پودر روی که از نظر الکتروشیمیایی فعال‌تر از فولاد است محافظت می‌شود. بر خلاف پوشش‌های سدکننده، پوشش‌های غنی از روی فقط به عنوان آستری استفاده می‌شوند چرا که این پوشش‌ها وقتی که در تماس مستقیم با زیرآیند باشند و تماس الکتریکی بین زیرآیند و پودر روی فلزی ایجاد شود قادرند از زیرآیند حفاظت کنند. این پوشش‌ها اغلب جهت سطوح غوطه‌ور در آب استفاده می‌شوند و جهت شروع عملکرد، لازم است آب داخل پوشش نفوذ کرده باعث فعال شدن پودر روی فلزی شود [۱]. پوشش‌های غنی از روی سهم بالایی از پوشش‌های آستری ضد خوردگی را به خود اختصاص داده‌اند به گونه‌ای که طبق بررسی صورت گرفته، میزان مصرف این پوشش‌ها در صنایع نفت، گاز و پتروشیمی ایران در ده سال منتهی به سال ۱۳۸۶ بیش از ۸۰ درصد کل پوشش‌های آستری ضد خوردگی بوده است [۱۳].



شکل ۱: تماس و برقراری هدایت الکتریکی بین ذرات پودر روی در پوشش غنی از روی حاوی ۹۲ درصد وزنی پودر روی (a) و میزان فضای آزاد [۱۲] [b].

## ۲- تاریخچه

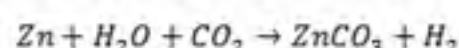
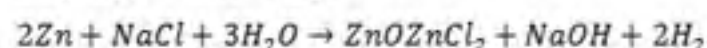
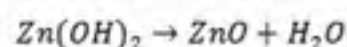
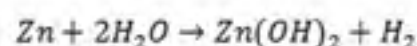
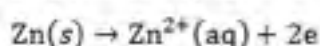
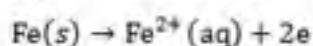
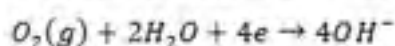
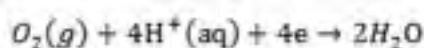
معرفی و توسعه پوشش‌های غنی از روی برای اولین بار در اوایل دهه‌ی ۱۹۳۰ میلادی در دانشگاه کامبریج انجام گرفت [۱۴] و استفاده صنعتی از این پوشش‌ها در سال ۱۹۴۱ میلادی و با اعمال یک پوشش غنی از روی آب پایه (پوشش معدنی بر پایه سدیم سیلیکات) روی خط لوله رو زمینی مشهور مورگان وایلا در استرالیا شروع شد. این پوشش بعد از اعمال، حرارت داده شده تا پخت آن کامل شود و طبق گزارش‌های ارائه شده، بعد از گذشت بیش از ۵۰ سال از عمر آن، عملکرد حفاظتی آن همچنان در شرایط عالی قرار داشته است. در اواخر دهه ۱۹۵۰ پوشش‌های غنی از روی خود پخت شونده آب پایه و سپس در سال ۱۹۶۰ پوشش‌های حلالی ارائه شدند [۱۴]. ایوانز و ماین برای اولین بار در اوایل سال ۱۹۴۴ میلادی خواص منحصر به فرد پودر روی را به عنوان یک رنگدانه ضد خوردگی تشریح کردند [۱۵]. آنها مکانیزم دوگانه‌ای را برای عملکرد حفاظتی پوشش‌های غنی از روی جهت سطح فولاد پیشنهاد کردند و این عملکرد دوگانه که اکنون به طور جهانی پذیرفته شده است تا سال ۱۹۶۳ به طور تجربی تشریح و اثبات نشده بود [۱۵].

## ۳- مکانیزم عملکرد

در مراحل اولیه غوطه‌وری، روی از نظر الکتروشیمیایی فعال بوده و در صورت برقراری تماس الکتریکی، حضور آن سبب حفاظت کاتدی زیرآیند فولادی می‌گردد. پتانسیل احیای استاندارد (Standard Reduction Potential)  $(E_0^{\text{red}})$  یون آهن  $(\text{Fe}^{2+}(\text{aq}))$  منفی‌تر از پتانسیل احیای استاندارد اکسیژن می‌باشد [۱]. بنابراین طبق روابط ۱ تا ۴ فولاد در تماس با اکسیژن و آب اکسید می‌شود [۱۶]. پتانسیل احیای استاندارد روی منفی‌تر از پتانسیل احیای آهن می‌باشد.

به همین دلیل هنگامی که فولاد با فلز روی پوشش داده می‌شود روی نقش آند را بازی کرده، در نواحی که پوشش دچار نقص شده و فولاد در تماس با اکسیژن و آب قرار می‌گیرد، روی به عنوان فلز فدا شونده عمل کرده به جای فولاد خورده می‌شود.

در زمان‌های اولیه غوطه‌وری، مکانیزم عملکرد این پوشش‌ها به روش حفاظت کاتدی می‌باشد [۱۷ و ۱۸]. بنابراین در مراحل اولیه غوطه‌وری این پوشش‌ها، عوامل خورنده به راحتی به سطح زیرآیند رسیده و با توجه به عملکرد گالوانیک روی در تماس با فولاد، پودر روی سریعاً خورده شده و از خورده شدن فولاد جلوگیری می‌کند. بعد از اینکه روی دچار خوردگی شد، هدایت الکتریکی فیلم به اندازه‌ای کاهش می‌یابد که جریان الکتریکی بین فولاد و روی متوقف می‌شود و عملکرد کاتدی پوشش نیز محدود می‌شود. تحقیقات نشان می‌دهد در ادامه نیز علیرغم از بین رفتن فعالیت گالوانیک، آستری روی همچنان باعث حفاظت از فولاد می‌شود. اما چنانچه بعد از تشکیل محصولات خوردگی، فیلم دچار تخریب شود روی دیگر قادر به حفاظت کاتدی از فولاد نخواهد بود و حفاظت کاتدی آن شدیداً محدود می‌گردد. مکانیزم‌های مختلفی برای توجیه حفاظت کنندگی پوشش‌های غنی از روی در مرحله دوم عملکرد آنها پیشنهاد شده است که از جمله می‌توان به بسته شدن منافذ پوشش در اثر تشکیل اکسید روی، جلوگیری از انجام واکنش‌های کاتدی از طریق تشکیل محصولات خوردگی بازی و تشکیل نواحی با pH بالا و جذب اکسیژن توسط روی و جلوگیری از احیای آن در آند اشاره کرد [۱۹]. محصولات خوردگی روی، طبق روابط ۵ تا ۸ قابل تشکیل بوده و این روابط می‌توانند توجیه کننده تشکیل محصولات خوردگی بازی (اکسید روی و کربنات روی) و یا تشکیل محصولات خوردگی حجیم که سبب بسته شدن منافذ پوشش می‌شوند باشند.



$$E_0^{\text{red}} = 1.23 \text{ V} \quad (1)$$

$$E_0^{\text{red}} = 0.401 \text{ V} \quad (2)$$

$$E_0^{\text{red}} = -0.447 \text{ V} \quad (3)$$

$$E_0^{\text{red}} = -0.7618 \text{ V} \quad (4)$$

$$(5)$$

$$(6)$$

$$(7)$$

$$(8)$$

به طور خلاصه می‌توان گفت با گذشت زمان و تشکیل محصولات خوردگی روی، عملکرد کاتدیك پوشش کاهش یافته و افزایش حجم فیلم به واسطه تولید این محصولات باعث بسته شدن منافذ پوشش و جلوگیری از نفوذ عوامل خوردنده به سطح و یا کاهش سرعت نفوذ شده و مکانیزم سد کنندگی وارد عمل می‌شود [۱۸] اما همانطور که قبلاً اشاره شد در این مرحله اگر به هر دلیلی پوشش تخریب شود، روی دیگر قادر به حفاظت کاتدی از فولاد نخواهد بود و با توجه به خواص مکانیکی و چسبندگی ضعیف این پوشش‌ها امکان تخریب پوشش و شروع خوردگی زیرآیند زیاد است. بنابراین مطالعات متعددی در خصوص افزایش طول مدت زمان حفاظت کاتدیك این پوشش‌ها انجام شده است که در ادامه به تفصیل مرور خواهند شد.

#### ۴- معیارهای ارزیابی و بررسی خواص

با توجه به اهمیت کاربرد و میزان مصرف پوشش‌های غنی از روی، معیارهای کنترل کیفیت و ارزیابی این پوشش‌ها از توجه ویژه‌ای برخوردار بوده و استانداردهای مختلفی در خصوص این پوشش‌ها تدوین شده‌اند [۸ و ۲۵-۲۰]. یکی از اولین معیارهای ارزیابی این پوشش‌ها میزان پودر روی فلزی موجود در آنها می‌باشد. میزان پودر روی موجود در فیلم خشک از جمله موارد بحث انگیز بوده و حد مجاز ارائه شده در استانداردهای مختلف متفاوت است (جدول ۱). چنانکه در جدول ۱ مشاهده می‌شود حداقل میزان پودر روی مجاز

در پوشش‌های غنی از روی از ۵۰ درصد تا بالاتر از ۹۰ درصد در استانداردهای مختلف متغیر است. بررسی دقیق‌تر استانداردهای فوق نشان می‌دهد که در نسخه‌های قدیمی استانداردهای مربوط به پوشش‌های غنی از روی معیارهای سخت گیرانه‌ای در خصوص میزان ترکیبات موجود در این پوشش‌ها لحاظ شده بود اما در سال‌های اخیر بیشتر بر خواص کاربردی این پوشش‌ها تاکید می‌شود. به عنوان مثال در استاندارد SSPC Paint 20 (نسخه منتشر شده در سال ۱۹۹۱) ویژگی‌های آنالیزی پوشش‌های غنی از روی آلی و معدنی به شرح جدول ۲ ارائه شده بود. این در حالی است که در نسخه منتشر شده در سال ۲۰۰۲ معیارهای آنالیزی حذف شده و برحسب درصد پودر روی موجود در فیلم خشک، این پوشش‌ها تحت ۳ درجه ۱ و ۲ و ۳ دسته‌بندی شده‌اند و یا در روش استاندارد SSPC Paint 29 میزان پودر روی تا ۵۰ درصد نیز کاهش یافته است ولی در عوض معیار ارزیابی مقاومت در محیط خوردنده مه نمکی و مقاومت در شرایط اتمسفری به ترتیب تا ۳۰۰۰ ساعت و ۳۰ ماه در نظر گرفته شده که سخت گیرانه‌تر از معیارهای قبلی که فقط ۱۰۰۰ ساعت آزمون مه نمکی را پیشنهاد داده بودند می‌باشد (جدول ۳). از دیگر آزمون‌های توصیه شده برای این پوشش‌ها می‌توان به تعیین مقاومت در برابر ترک خوردگی در ضخامت‌های بالا (بالتر از ۱۲۰ میکرون) [۲۴] و آزمون غوطه وری در محیط نمکی و روغن [۲۵] اشاره کرد.

جدول ۱: مقادیر حد مجاز پودر روی موجود در پوشش غنی از روی طبق استانداردهای مختلف

| روش استاندارد مرجع                     | حداقل میزان پودر روی مجاز در فیلم خشک (درصد وزنی) |
|----------------------------------------|---------------------------------------------------|
| BS 5493                                | 90                                                |
| ISO 12944-4:1998                       | 80                                                |
| SSPC Paint 29                          | 50                                                |
| SSPC Paint 20 version 1991 (Organic)   | 77                                                |
| SSPC Paint 20 version 1991 (Inorganic) | 74                                                |
| IPS M-TP 205                           | 77                                                |
| IPS M-TP 210                           | 74                                                |
| ISIRI 7168                             | 75                                                |
| SSPC Paint 20 Version 2002             | Level 1: >85<br>Level 2: 77-85<br>Level 3: 65-77  |

جدول ۲: ویژگیهای آنالیزی قابل قبول پوشش‌های غنی از روی طبق استاندارد SSPC Paint 20 نسخه ۱۹۹۱ [۲۵]

| مشخصه                         | حداقل قابل قبول       |                     | روش استاندارد اندازه‌گیری |
|-------------------------------|-----------------------|---------------------|---------------------------|
|                               | پوشش غنی از روی معدنی | پوشش غنی از روی آلی |                           |
| درصد جامد وزنی                | ۷۸                    | ۷۰                  | ASTM D2369                |
| درصد رنگدانه از کل مواد جامد  | ۸۵                    | ۸۳                  | ASTM D2371                |
| درصد پودر روی از کل رنگدانه   | ۸۷                    | ۹۳                  | ASTM D521                 |
| درصد پودر روی از کل مواد جامد | ۷۴                    | ۷۷                  | -                         |

جدول ۳: معیار عملکردی پوشش‌های غنی از روی طبق روش استاندارد ۲۴ [۲۹ SSPC Paint]

| منشخصه                                                 | تعداد نمونه مورد نیاز | مدت زمان آرمایش | درجه رنگ مطابق SSPC-VIS 2 | درجه تاول زدگی مطابق ASTM D 714 | نفوذ رنگ در حاشیه خراش مطابق ASTM D 1654 |
|--------------------------------------------------------|-----------------------|-----------------|---------------------------|---------------------------------|------------------------------------------|
| مقاومت به نمکی<br>نوع ۱) پوشش<br>(معدنی)               | ۳                     | ۳۰۰۰ ساعت       | همه ۱۰                    | همه ۱۰                          | رنگ حقیق در خراش، بدون نفوذ              |
| نوع ۲) پوشش<br>(آلی)                                   | ۳                     | ۱۰۰۰ ساعت       | همه ۱۰                    | حداقل 6F                        | رنگ حقیق در خراش، بدون نفوذ              |
| مقاومت محیطی<br>نوع ۱) پوشش<br>(معدنی)                 | ۳                     | ۱۲ ماه          | ۱۰ و ۱۰ و ۵۹              | همه ۱۰                          | حداکثر ۰.۸ میلیمتر                       |
| درجه ۱                                                 | ۳                     | ۳۰ ماه          |                           | همه ۱۰                          | حداکثر ۱.۶ میلیمتر                       |
| درجه ۲                                                 |                       |                 |                           |                                 |                                          |
| مقاومت محیطی<br>نوع ۲) پوشش (آلی)                      | ۳                     | ۱۲ ماه          | حداقل ۹                   | همه ۱۰                          | حداکثر ۱.۶ میلیمتر                       |
| درجه ۱                                                 | ۳                     | ۳۰ ماه          | حداقل ۸                   | همه ۱۰                          | حداکثر ۳.۲ میلیمتر                       |
| درجه ۲                                                 |                       |                 |                           |                                 |                                          |
| چسبندگی مطابق<br>ASTM D3359<br>نوع ۱ و ۲ درجه ۱<br>و ۲ |                       |                 |                           |                                 |                                          |
| پوشش اولیه                                             | ۳                     | حداقل 4B        |                           |                                 |                                          |
| بعد از آزمون به<br>نمکی                                | ۳                     | حداقل 3B        |                           |                                 |                                          |

• دو نمونه از سه تا باید درجه ۱۰ داشته باشند نمونه سوم می تواند درجه ۹ باشد.

مقاومت پلاریزاسیون ( $R_p$ ) (در این حالت مقاومت پلاریزاسیون شامل مقاومت پوشش و مقاومت انتقال بار می باشد  $R_p = R_c + R_{ct}$ ).  
و خازن پوشش ( $C_c$ ))، مدار معادل فیلم‌های متخلخل (شامل مقاومت محلول ( $R_s$ ))، مقاومت پوشش ( $R_c$ ))، خازن پوشش ( $C_c$ ))، مقاومت انتقال بار ( $R_{ct}$ ) و خازن لایه‌ی دوگانه ( $C_{dl}$ ))، و مدار معادل بردارنده‌ی امپدانس واربرگ (Warburg Impedance) ((شامل مقاومت محلول ( $R_s$ ))، مقاومت پوشش ( $R_c$ ))، خازن پوشش ( $C_c$ ))، مقاومت انتقال بار ( $R_{ct}$ ))، خازن لایه‌ی دوگانه ( $C_{dl}$ ) و ضریب واربرگ ( $W$ ))

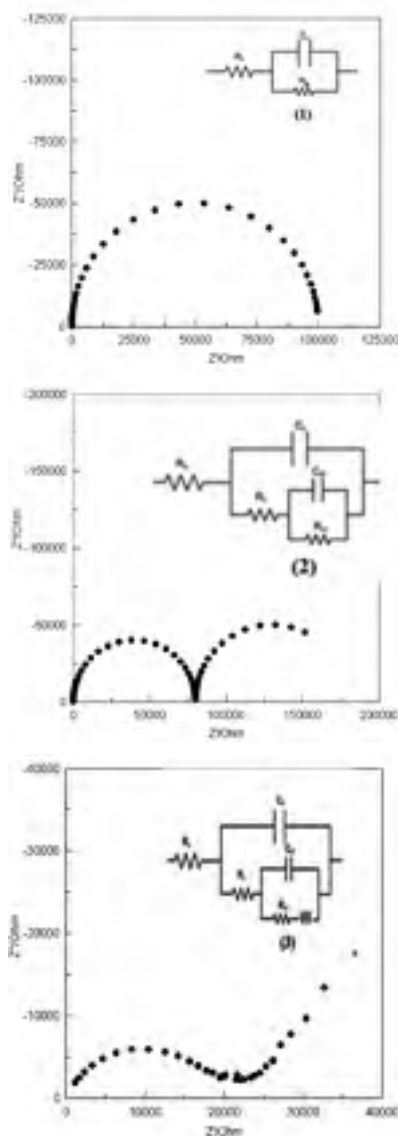
علاوه بر روش‌های متداول ارزیابی این پوشش‌ها، استفاده از تکنیک‌های الکتروشیمیایی، شامل تغییرات پتانسیل مدار باز و اسپکتروسکوپی امپدانس الکتروشیمیایی جهت بررسی خواص ضد خوردگی این پوشش‌ها به کرات در مقالات گزارش شده است [۹-۵ و ۳۱-۲۶]. جهت مدل سازی رفتار الکتروشیمیایی پوشش‌های غنی از روی و استخراج پارامترهای مقاومت و خازنی پوشش، مدار معادل‌های مختلفی پیشنهاد و استفاده شده‌اند [۶ و ۷ و ۳۴-۳۲]. از جمله معروفترین مدار معادل‌های استفاده شده می‌توان به مدار معادل رندلس (Randles Circuit) (شامل مقاومت محلول ( $R_s$ ))،

فرکانس‌های بالا مشاهده می‌شود، نشان دهنده رفتار الکتروشیمیایی پوشش است و نیم دایره دوم (نیم دایره تشکیل شده در فرکانس‌های پایین) مشخص کننده واکنش‌هایی است که در زیر فیلم پوششی اتفاق می‌افتد [۳۸]. این مدار معادل توسط مارچ بویز و همکاران [۳۹]، مورفل [۹] و ایبرو و همکاران [۳۲]، جهت تفسیر داده‌های امپدانس پوشش‌های غنی از روی استفاده شده است. مشاهده دو نیم دایره نشان دهنده نفوذ اکسیژن و آب به داخل پوشش و رسیدن آنها به سطح زیرآیند فولادی می‌باشد. در زمان‌های پایانی فرآیند غوطه‌وری و با ظاهر شدن خطی با زاویه ۴۵ درجه در منحنی‌های نایکوئیست، از مدار معادل شامل امپدانس وارپورگ استفاده می‌شود (شکل ۲-۳) [۳۳ و ۴۰]. ظاهر شدن امپدانس وارپورگ نمایانگر آن است که واکنش‌های الکتروشیمیایی از فرآیند تحت کنترل انتقال بار به فرآیند تحت کنترل نفوذ تبدیل می‌شوند [۳۳]. مدار معادل شامل امپدانس وارپورگ نیز توسط محققان مختلفی جهت تفسیر داده‌های امپدانس پوشش‌های غنی از روی استفاده شده است [۷ و ۳۱ و ۴۱].

## ۵- روش‌های اصلاح عملکرد

جهت بهبود عملکرد حفاظتی این پوشش‌ها می‌توان به دو روش افزایش هدایت الکتریکی و بهبود خواص سدکنندگی پوشش عمل کرد. افزایش هدایت الکتریکی باعث تاثیر مثبت بر عملکرد حفاظت کاتدیک پوشش می‌شود. در این روش با استفاده از مواد هادی جریان الکتریکی به عنوان رنگدانه کمکی و یا با استفاده از ذرات پودر روی ورقه‌ای شکل و نانو ذرات روی، تماس الکتریکی ذرات پودر روی با یکدیگر و با سطح زیرآیند افزایش داده می‌شود. بهبود خواص سدکنندگی پوشش نیز در صورتیکه بر هدایت الکتریکی پوشش تاثیر منفی نداشته باشد باعث کاهش مصرف پودر روی شده در نهایت منجر به افزایش طول مدت زمان عملکرد کاتدیک و در نتیجه افزایش طول عمر پوشش خواهد شد. بهبود خواص سدکنندگی پوشش از طریق استفاده از رنگدانه‌های هادی دارای ساختار ورقه‌ای و کاهش غلظت حجمی رنگدانه امکان‌پذیر می‌باشد. به عنوان مثال استفاده از پودر روی ورقه‌ای می‌تواند باعث افزایش خاصیت سدکنندگی پوشش شود [۴۲]. مارچ بویز و همکاران سعی کرده‌اند با استفاده از کربن بلاک در فرمولاسیون پوشش غنی از روی هدایت الکتریکی پوشش را بهبود دهند [۴۳]. نتایج این تحقیق نشان داده که افزایش ۵ درصد کربن بلاک به پوشش پودری غنی از روی سبب افزایش مدت زمان عملکرد کاتدیک پوشش شده و با افزودن

اشاره کرد. شکل ۲ نحوه قرار گرفتن اجزای مدارهای فوق و منحنی‌های نایکوئیست معادل هر مدار را نشان می‌دهد.



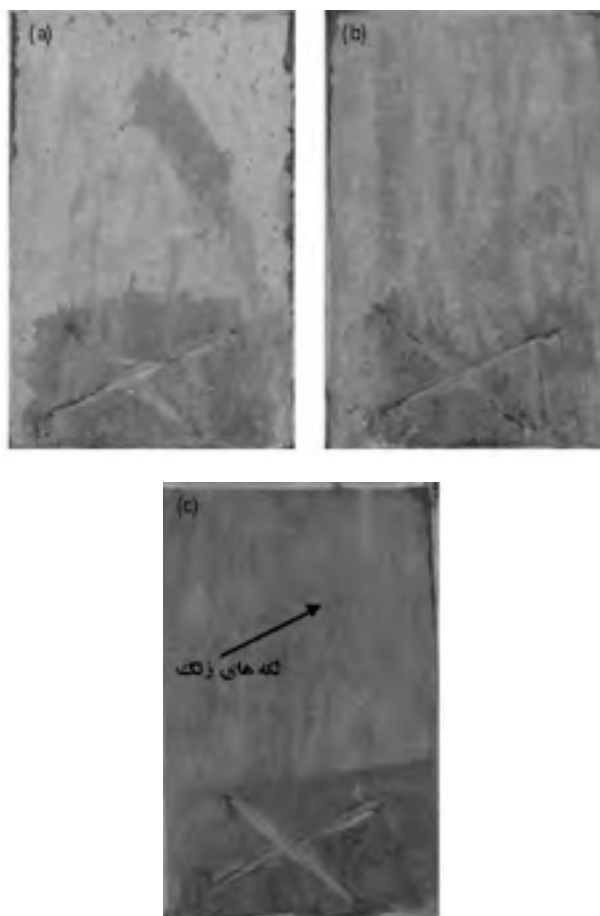
شکل ۲: مدار معادل‌ها و منحنی‌های نایکوئیست گزارش شده جهت مدل‌سازی داده‌های امپدانس پوشش‌های غنی از روی [۴۶].

مدار معادل رندلس (شکل ۲-۱) جهت تفسیر داده‌های امپدانس با منحنی نایکوئیست شامل یک نیم دایره (داده‌های با یک ثابت زمانی  $R_C$ ) استفاده می‌شود [۳۵]. در مورد منحنی‌های نایکوئیست با دو نیم دایره از مدار معادل فیلم متخلخل (شکل ۲-۲) استفاده می‌شود [۳۶]. این مدار معادل نمایشگر آن است که در سامانه مورد مطالعه، واکنش‌های الکتروشیمیایی در فصل مشترک فلز-پوشش در حال انجام است [۳۷]. نیم دایره‌ی اول و یا نیم دایره‌ای که در

کربن بلاک به پوشش، محدوده زمانی عملکرد کاتدیک در شرایط غوطه‌وری در آب دریا از ۱۵ روز به ۵۰ روز افزایش می‌یابد [۴۳]. جگتاپ و همکاران تاثیر پودر روی ورقه‌ای را بر خواص حفاظتی پوشش غنی از روی بررسی کرده‌اند [۴۴]. طبق نتایج حاصل از این تحقیق، استفاده از پودر روی ورقه‌ای و یا مخلوط پودر روی ورقه‌ای و کروی امکان کاهش غلظت حجمی رنگدانه را فراهم می‌سازد. با توجه به این گزارش، استفاده همزمان از پودر روی کروی و ورقه‌ای بهترین عملکرد را ارائه داده است. ویلچ و همکارانش تاثیر مورفولوژی و درصد پودر روی را بر خواص حفاظتی پوشش غنی از روی بررسی کرده‌اند [۷]. نتایج حاصل از این تحقیق بیانگر آن است که در صورت استفاده از پودر روی ورقه‌ای می‌توان میزان پودر روی لازم را کاهش داد. استفاده از پودر روی ورقه‌ای به همراه کربن بلاک به منظور کاهش میزان تخلخل فیلم و بهبود خواص سدکنندگی پوشش پودری غنی از روی نیز توسط تووزین و مورفل گزارش شده است [۹]. جگتاپ و همکاران از اکسید روی جهت بهبود خواص سدکنندگی پوشش اپوکسی غنی از روی استفاده کرده‌اند [۳۰]. طبق نتایج ارائه شده در این تحقیق، استفاده از اکسید روی به میزان حداکثر ۳۰ درصد وزنی نسبت به پودر روی باعث افزایش غلظت حجمی بحرانی رنگدانه (Critical Pigment Volume Concentration (CPVC)) و در نتیجه کاهش تخلخل (Porosity) فیلم پوششی می‌شود و طبق نتایج مربوط به تعیین پتانسیل مدار باز و آزمون مه نمکی، بهترین نتیجه به هنگام استفاده از ۱۵ درصد اکسید روی حاصل شده است. طبق گزارش چن و همکارانش جهت بهبود خواص سدکنندگی پوشش اتیل سیلیکات غنی از روی می‌توان از پودر آلومینیوم ورقه‌ای استفاده نمود [۲۹]. در این تحقیق، تا ۷۵ درصد پودر روی موجود در یک پوشش غنی از روی با پودر آلومینیوم جایگزین شده و خواص ضد خوردگی پوشش‌ها از طریق آزمون‌های الکتروشیمیایی، آزمون مه نمکی و بررسی‌های میکروسکوپ الکترونی روبشی تعیین و با یکدیگر مقایسه شده است. نتایج این تحقیق حاکی از آن است که افزایش پودر آلومینیوم باعث بهبود خواص سدکنندگی پوشش و کاهش میزان تولید اکسید روی می‌شود و افزایش آن تا ۲۰ درصد بر عملکرد گالوانیک پوشش نیز تاثیر منفی ندارد. شریپاتی و همکاران تاثیر درصد وزنی پودر روی را بر خواص سدکنندگی و عملکرد کاتدیک پوشش اپوکسی غنی از روی بررسی کرده‌اند [۴۵]. طبق نتایج ارائه شده در این تحقیق، در صورتی که میزان پودر روی بالاتر از ۸۰ درصد وزنی انتخاب شود، پوشش حفاظت کاتدیک

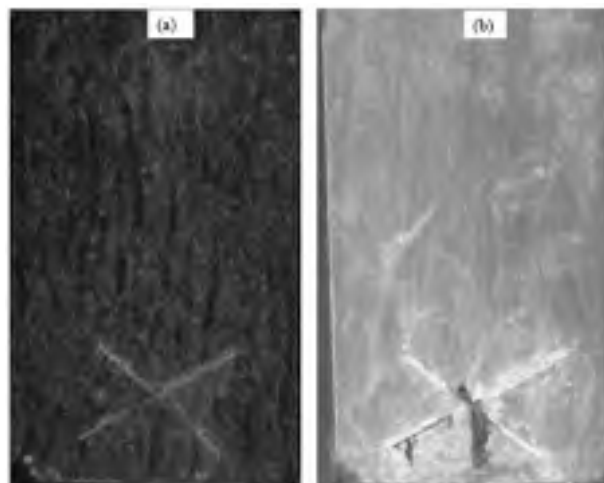
مطلوبی خواهد داشت. در مورد پوشش حاوی ۴۰ درصد وزنی پودر روی، خواص سدکنندگی عالی بوده و مقاومت پوشش بعد از ۱۸۰ روز غوطه‌وری در محلول کلرید سدیم ۳/۵ درصد بالاتر از  $1 \times 10^9 \Omega \cdot \text{cm}^2$  گزارش شده است. اما اگر درصد پودر روی بین ۶۰ تا ۷۰ درصد انتخاب شود پوشش هیچکدام از خواص سدکنندگی و فداشوندگی (حفاظت کاتدیک) را نخواهد داشت. تووزین و همکارانش در مقاله‌ی دیگری استفاده از پلی‌آنیلین هیدروکلراید را به منظور بهبود خاصیت سدکنندگی پوشش پودری غنی از روی گزارش کرده‌اند [۳۱]. طبق بررسی‌های انجام گرفته توسط تووزین و همکارانش، استفاده از پلی‌آنیلین هیدروکلراید به میزان ۲٫۱ درصد وزنی در فرمولاسیون پوشش پودری غنی از روی باعث حفظ قابلیت عملکرد حفاظت کاتدیک پوشش غوطه‌ور در محلول کلرید سدیم ۳ درصد وزنی تا ۱۰۰ روز شده است. علاوه بر این مقادیر امپدانس بالای پوشش حاصل ( $1 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$ ) بعد از ۱۰۰ روز غوطه‌وری) نشان دهنده‌ی خواص سدکنندگی خوب آن می‌باشد [۳۱]. مطالعات انجام شده توسط تووزین و همکارانش حاکی از آن است که استفاده از پلی‌آنیلین به همراه پودر روی، سبب روئین شدن سطح ذرات پودر روی در تماس با پلی‌آنیلین و تشکیل اکسید روی غیر استوکیومتری ( $\text{Zn}_{1+x}\text{O}$ ) می‌شود ولی با توجه به اینکه درصد پلی‌آنیلین نسبت به پودر روی پایین است قسمت اعظم ذرات پودر روی همچنان فعال بوده و پوشش حاوی پلی‌آنیلین، عملکرد حفاظت کاتدیک خود را در حین غوطه‌وری حفظ می‌کند. نویسنده و همکاران، طی سال‌های اخیر تحقیقات مختلفی در خصوص ارزیابی و اصلاح پوشش‌های غنی از روی انجام داده‌اند [۴۶-۵۸]. آنها در ابتدا سعی کردند تا با جایگزینی بخش جزئی از پودر روی با ذرات نانو کلی (یک درصد وزنی) خواص سدکنندگی یک نمونه پوشش اپوکسی غنی از روی را بهبود دهند. بررسی‌های اولیه نشان داد که برای کاربرد مورد نظر، هدایت الکتریکی و پراکنش (Dispersion) مطلوب نانو کلی در پیونده (Binder) ضروری است. نانو کلی غیر هادی بوده و پراکنش آن در ماده پوششی غنی از روی به دلیل درصد بالای پودر روی موجود در این ماده پوششی مشکل بود به گونه‌ای که استفاده از ذرات نانو کلی در پوشش غنی از روی (Zinc-rich paint) باعث کاهش هدایت الکتریکی فیلم پوششی و در نتیجه ایجاد اختلال در نقش حفاظت کاتدیک پوشش گردید. بعد از قرار دادن نمونه اصلاح شده با نانو کلی در کابین مه نمکی و گذشت ۱۰ روز، لکه‌های زنگ در ناحیه خراش مشاهده شد ولی در نمونه اصلاح نشده هیچگونه زنگی مشاهده نشد

در ادامه این تحقیقات از نانو کامپوزیت پلی آنیلین-کلی دوپ شده (Doped Polyaniline-Clay) جهت اصلاح خواص استفاده شد و خواص حفاظتی پوشش اصلاح شده با انواع مختلف نانو کامپوزیت دوپ شده و دوپ نشده با یکدیگر مقایسه گردید [۴۸]. نتایج این تحقیق نشان داد که هر چند در صورت اصلاح پوشش غنی از روی با نانو کامپوزیت دوپ نشده مقاومت نهایی پوشش افزایش می‌یابد اما به دلیل کاهش هدایت الکتریکی پوشش و شیفیت پتانسیل به مقادیر مثبت، حفاظت کاتدی یک پوشش دچار اختلال شده و این موضوع با ظاهر شدن لکه‌های زنگ در سطح پوشش قرار گرفته در کابین مه نمکی آشکار می‌شود (شکل ۵). این در حالی است که نمونه اصلاح شده با نانو کامپوزیت دوپ شده، علاوه بر داشتن مقاومت بالاتر نسبت به نمونه مرجع، باعث افزایش بیش از حد پتانسیل مدار باز نگردیده و این پوشش، آزمون مه نمکی را تا بیش از ۳۰۰۰ ساعت با موفقیت پشت سر گذاشت.



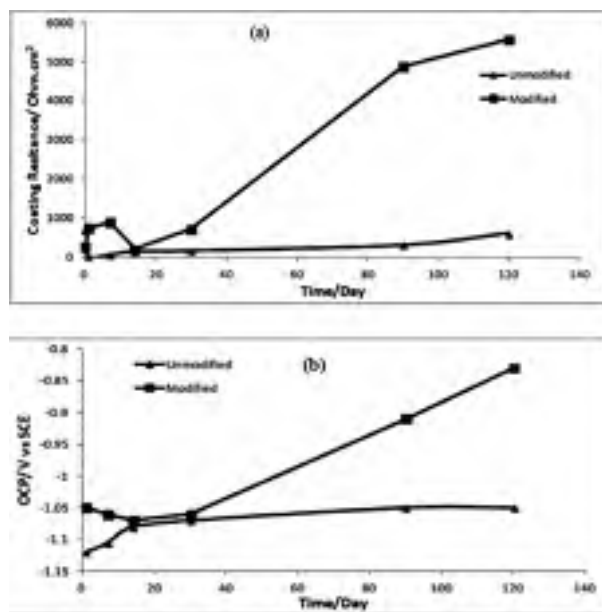
شکل ۵: تصاویر نمونه‌های پوششی مختلف بعد از ۲۸۰۰ ساعت آزمون مه نمکی، (a) پوشش اتیل سیلیکات غنی از روی مرجع، (b) پوشش اصلاح شده با پلی آنیلین کلی دوپ شده و (c) پوشش اصلاح شده با پلی آنیلین کلی دوپ نشده [۴۸].

(شکل ۳). بنابراین سعی شد با استفاده از پلی آنیلین به همراه نانو کلی (نانو کامپوزیت پلی آنیلین-کلی)، دستیابی به هدایت الکتریکی و خواص سدکنندگی به طور همزمان حاصل شده و نانو کامپوزیت مناسب جهت کاربرد مورد نظر تولید شود.



شکل ۳: تصاویر نمونه‌های پوششی مختلف بعد از ۱۰ روز آزمون مه نمکی، (a) پوشش اپوکسی غنی از روی مرجع، (b) پوشش اصلاح شده با ذرات نانو کلی

نتایج ارائه شده در تحقیقات اولیه [۴۷] نشان داد که استفاده از نانو کامپوزیت پلی آنیلین کلی دوپ نشده در پوشش اتیل سیلیکات غنی از روی باعث بهبود خواص سدکنندگی پوشش می‌شود (افزایش مقاومت پوشش) اما در کنار این بهبود مقاومت، پتانسیل مدار باز پوشش به مقادیر مثبت شیفیت پیدا می‌کند (شکل ۴).



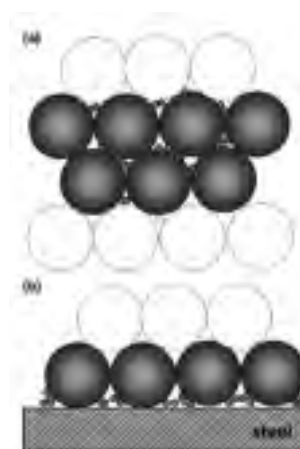
شکل ۴: تغییرات مقاومت پوشش (a) و پتانسیل مدار باز (b) نمونه‌های مختلف در طول مدت زمان غوطه‌وری در محلول ۳.۵ درصد کلرید سدیم [۴۷].

اخیرا آرمان و همکاران با جایگزینی ۱۰ درصد از پودر روی موجود در یک نمونه پوشش غنی از روی با ذرات اکسید آهن میکایی و آلومینیوم (شکل ۷) سعی در بهبود خواص پوشش غنی از روی داشته‌اند [۵۹].

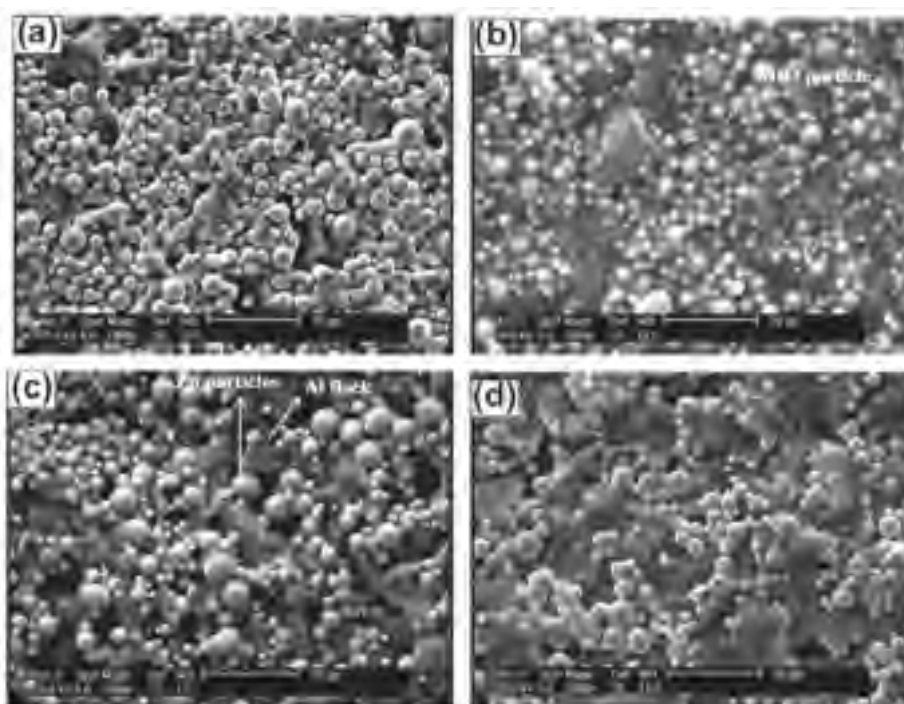
نتایج این تحقیق نشان داده است که افزایش ذرات اکسید آهن میکایی باعث بهبود مقاومت به خوردگی پوشش غنی از روی می‌گردد اما در مورد ذرات آلومینیوم به دلیل تشکیل لایه اکسیدی محافظ، افزایش آن سبب شیفت مثبت پتانسیل مدار باز پوشش در زمان‌های اولیه غوطه‌وری می‌گردد و با افزایش مدت زمان غوطه‌وری (بالا تر از ۶۰۰ ساعت) و شکسته شدن لایه اکسید آلومینیوم پتانسیل کاهش می‌یابد.

نتایج آزمون مه نمکی انجام شده توسط آرمان و همکاران حاکی از آن است که در مورد پوشش اصلاح شده با پودر اکسید آهن میکایی (Mixture۲ در جدول ۴) بعد از گذشت یک ماه نیز پوشش کاملاً مقاوم بوده، حتی در ناحیه خراش نیز زنگی مشاهده نمی‌شود در حالیکه پوشش اولیه و نمونه‌های اصلاح شده با پودر آلومینیوم دچار خوردگی شده‌اند (شکل ۸).

در تحقیقی که توسط شافر و میکزیک انجام شده، از نانو ذرات پودر روی به منظور بهبود هدایت الکتریکی در پوشش غنی از روی استفاده شده است [۱۲]. در این تحقیق ۵ تا ۱۰ درصد از میکرو ذرات پودر روی موجود در یک نمونه پوشش اپوکسی غنی از روی با نانو ذرات پودر روی جایگزین شده است. طبق ادعای این محققان نانو ذرات پودر روی با قرار گرفتن بین میکرو ذرات پودر روی و بین میکرو ذرات و سطح فولاد سبب بهبود هدایت الکتریکی بین ذرات روی و بین ذرات و سطح فولاد می‌شوند (شکل ۶) که نتیجه آن افزایش مدت زمان حفاظت کاتدیک خواهد بود.



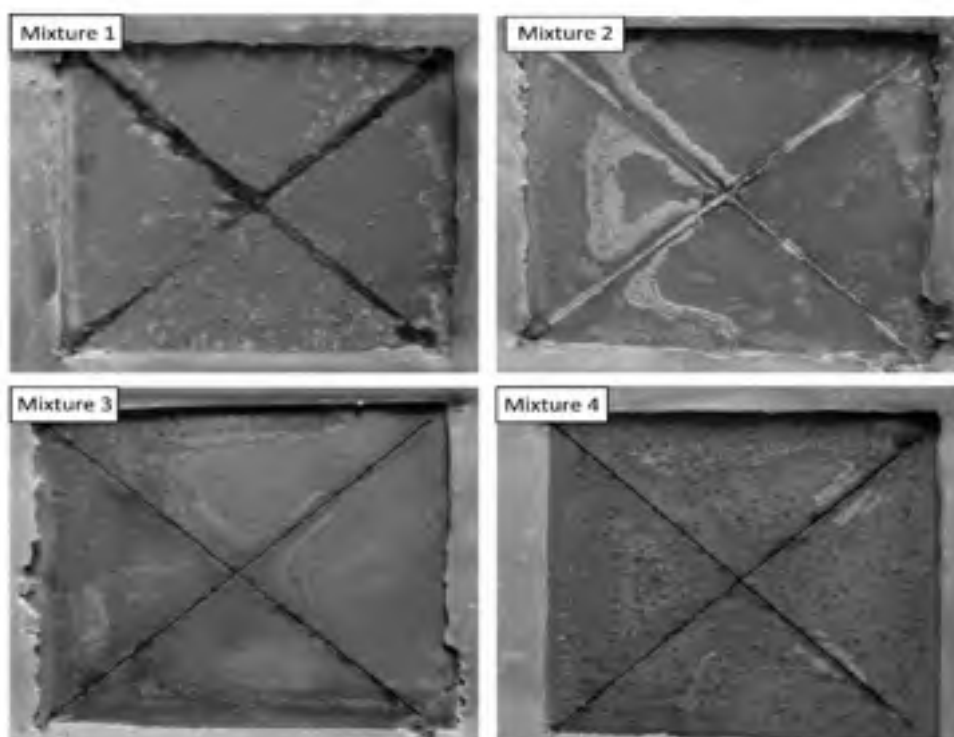
شکل ۶: استفاده از نانو ذرات روی به منظور افزایش هدایت الکتریکی بین ذرات پودر روی با یکدیگر (a) و با زیرآیند فولادی (b) [۱۲].



شکل ۷: تصاویر SEM پوشش اپوکسی غنی از روی (a) و پوشش‌های غنی از روی اصلاح شده با ذرات MIO (B)، AL، (C) و مخلوط MIO / AL (d) [۵۹].

جدول ۴: فرمولاسیون پوشش‌های غنی از روی مختلف

| کد نمونه | رنگدانه مصرفی                                                 | PVC   | PVC/CPVC |
|----------|---------------------------------------------------------------|-------|----------|
| Mixture1 | ۷۰ درصد پودر روی                                              | ۵۹.۳۶ | ۱.۰۵     |
| Mixture2 | ۶۰ درصد پودر روی + ۱۰ درصد اکسید آهن میکایی                   | ۵۹.۹۳ | ۱.۰۸     |
| Mixture3 | ۶۰ درصد پودر روی + ۱۰ درصد آلومینیوم                          | ۶۰.۳۶ | ۱.۰۶     |
| Mixture4 | ۶۰ درصد پودر روی + ۵ درصد اکسید آهن میکایی + ۵ درصد آلومینیوم | ۶۱.۰۴ | ۱.۱۴     |



شکل ۸: وضعیت ظاهری نمونه‌های مختلف بعد از ۷۲ ساعت آزمون مه نمکی [۵۹].

### نتیجه گیری

هر دو ایده افزایش هدایت الکتریکی و بهبود خواص سدکنندگی پوشش به منظور بهبود خواص ضد خوردگی پوشش‌های غنی از روی کاربرد دارند. به نظر می‌رسد با استفاده از نانوذرات با هدایت الکتریکی بالا و دارای خواص سدکنندگی در فرمولاسیون این پوشش‌ها بتوان ضمن حفظ خاصیت حفاظت کاتدیك این پوشش‌ها باعث کاهش نفوذ عوامل خورنده به داخل پوشش و در

نتیجه کاهش میزان مصرف پودر روی شد که نتیجه نهایی، افزایش طول عمر پوشش خواهد بود. بررسی استانداردهای مختلف حاکی از آن است که در سالهای اخیر به جای تکیه بر جنبه‌های آنالیزی این پوشش‌ها از قبیل درصد جامد، درصد رنگدانه و میزان روی موجود در رنگدانه بیشتر بر میزان مقاومت به خوردگی آنها تاکید شده است.

## منابع

- [1] P. A. Sorensen, S. Kiil, K. Dam-Johansen, C. E. Weinell, Anticorrosive coatings: A review, *Journal of Coating Technology Research*, Vol. 6, No. 2, 2009, Pp. 135-176.
- [2] Z. W. Wicks, F. N. Jones, S. P. Pappas, *Organic Coatings: Science and Technology*, 1st edition, John Wiley & Sons, 1999.
- [3] D. P. Schmidt, B. A. Shaw, E. Sikora W. Shaw, L.H. Laliberte, Corrosion protection assessment of sacrificial coating systems as a function of exposure time in a marine environment, *Progress in Organic Coatings*, Vol. 57, No. 4, 2006, Pp. 352-364.
- [4] K. N. Allahar, D. Battocchi, M. E. Orazem, G. P. Bierwagen, D. E. Tallman, Modeling of electrochemical impedance data of a magnesium-rich primer, *Journal of The Electrochemical Society*, Vol. 155, No. 10, 2008, Pp. 143-149.
- [5] C. A. Gervasi, A. R. Disarli, E. Cavalcanti, O. Ferraz, E. C. Bucharsky, S. G. Real, J. R. Vilche, The corrosion protection of steel in sea water using zinc-rich alkyd paints: An assessment of the pigment-content effect by EIS, *Corrosion Science*, Vol. 36, No. 12, 1994, Pp. 1963-1972.
- [6] H. Marchebois, S. Joiret, C. Savall, J. Bernard, S. Touzain, Characterization of zinc-rich powder coatings by EIS and Raman spectroscopy, *Surface and Coatings Technology*, Vol. 157, No. 2-3, 2002, Pp. 151-161.
- [7] J. R. Vilche, E. C. Bucharsky, C. A. Giudice, Application of EIS and SEM to evaluate the influence of pigment shape and content in ZRP formulations on the corrosion prevention of naval steel, *Corrosion Science*, Vol. 44, No. 6, 2002, Pp. 1287-1309.
- [8] ISO 12944-5, *Paints and varnishes — Corrosion protection of steel structures by protective paint systems — Part 5: Protective paint systems*, 2007.
- [9] A. Meroufel, S. Touzain, EIS characterisation of new zinc-rich powder coatings, *Progress in Organic Coatings*, Vol. 59, No. 3, 2007, Pp. 197-205.
- [10] A. Marrion, *The chemistry and physics of coatings*, 2nd edition, Royal Society of Chemistry, 2004.
- [11] O. Ø. Knudsen, U. Steinsmo, M. Bjordal, Zinc-rich primers—Test performance and electrochemical properties, *Progress in Organic Coatings*, Vol. 54, No. 3, 2005, Pp. 224-229.
- [12] K. Schaefer, A. Miszczyk, Improvement of electrochemical action of zinc-rich paints by addition of nanoparticulate zinc, *Corrosion Science*, Vol. 66, No. 1, 2013, Pp. 380-391.
- [13] H. Shariatpanahi, statistical and economical analysis of waterborne and solvent base nano coatings, *Research Institute of Petroleum industry*, 1386.
- [14] H. H. Kline, *Inorganic Zinc-Rich*, Technology Publishing Company, 1996.
- [15] M. Morcillo, R. Barajas, S. Feliu, J. M. Bastidas, A SEM study on the galvanic protection of zinc-rich paints, *Journal of Materials Science*, Vol. 25, No. 1, 1990, Pp. 2441-2446.
- [16] I. Ulkem, M. Winter, Understanding inorganic Zinc-Rich primers and Specifications, *JPCL*, Vol. 12, 2010, Pp. 40-48.
- [17] C. H. Hare, M. Steele, S. P. Collins, Zinc loadings cathodic protection and post-cathodic protective mechanisms in organic zinc-rich metal primers, *JPCL*, Vol. 9, 2001, Pp. 54-72.
- [18] X. G. Zhang. *Corrosion and electrochemistry of Zinc*, 1st edition, Plenum, 1996. Pp. 337-348.

- [19] X. D. Ming, W. J. Ming, H. J. Ming, Z. J. Qing, Electrochemical behaviour of organic and inorganic coatings in 3.5% NaCl solution, *Trans. Nonferros met. Soc. China*, Vol. 13, No. 2, 2003, Pp. 1-5.
- [20] BS 5493, Code of practice for protective coating of iron and steel structures against corrosion, 1977.
- [21] BS EN ISO 12944-1, Paints and varnishes: Corrosion protection of steel structures by protective paint systems: General introduction, 1998.
- [22] IPS-M-TP-205, Material and Equipment Standard for Zinc-Rich Epoxy Paint (Organic Zinc-Rich) as Primer, Intermediate and Top Coat (Finish), 1999.
- [23] IPS-M-TP-210, Material And Equipment Standard For Zinc Silicate Inorganic Zinc-Rich Paint As Primer, Intermediate and Top Coat, 1998.
- [24] SSPC-Paint 29, Zinc Dust Sacrificial Primer, Performance-Based, 2000.
- [25] SSPC-Paint 20, Zinc-Rich Coating (Type I - Inorganic and Type II Organic), 1991.
- [26] H. Shi, F. Liu, E. H. Han, The corrosion behavior of zinc-rich paints on steel: Influence of simulated salts deposition in an offshore atmosphere at the steel/paint interface, *Surface & Coatings Technology*, Vol. 205, No. 19, 2011, Pp. 4532–4539.
- [27] E. C. Bucharsky, S. G. Real, J. R. Vilche, Evaluation of zinc-rich paint coating performance by electrochemical impedance spectroscopy, *J.Braz.chem.Soc.*, Vol. 6, No. 1, 1995, Pp. 39-42.
- [28] S. E. Faidi, J. D. Scantlebury, P. Bullivant, N. T. Whittler, R. Savin, An electrochemical study of zinc-containing epoxy coatings on mild steel, *Corrosion Science*, Vol. 35, No.5, 1993, Pp. 1319-1328.
- [29] W. B. Chen, P. Chen, H. Y. Chen, J. Wu, W. T. Tsai, Developmaent of Al-containing zinc-rich paints for corrosion resistance, *Applied Surface Science*, Vol. 187, No. 1-2, 2002, Pp.154-164.
- [30] R. N. Jagtap, P. P. Patil, S. Z. Hassan, Effect of zinc oxide in combating corrosion in zinc-rich primer, *Progress in Organic Coatings*, Vol. 63, No. 4, 2008, Pp. 389-394.
- [31] A. Meroufel, C. Deslouis, S. Touzain, Electrochemical and anticorrosion performances of zinc-rich and polyaniline powder coatings, *Electrochimica Acta*, Vol. 53, No. 5, 2008, Pp. 2331–2338.
- [32] C. M. Abreu, M. Izquierw, M. Keddami, X. R. Novoa, H. Takenouti, Electrochemical behaviour of zinc-rich epoxy paints in 3% NaCl solution, *Electrochimica Acta*, Vol. 41, No. 15, 1996, Pp. 2405-2415.
- [33] X. Liu, J. Xiong, Y. Lv, Y. Zuo, Study on corrosion electrochemical behavior of several different coating systems by EIS, *Progress in Organic Coatings*, Vol. 64, No. 4, 2009, Pp. 497-503.
- [34] S. G. Real, A. C. Elias, J. R. Vilche, C. A. Gervasi, A. D. Sarli, An electrochemical impedance spectroscopy study of zinc rich paints on steels in artificial sea water by a transmission line model, *Electrochimica Acta*, Vol. 38, No. 14, 1993, Pp. 2029-2035.
- [35] B. R. Hinderliter, S. G. Croll, D. E. Tallman, Q. Su, G. P. Bierwagen, Interpretation of EIS data from accelerated exposure of coated metals based on modeling of coating physical properties, *Electrochimica Acta*, Vol. 51, No. 21, 2006, Pp. 4505-4515.
- [36] F. Deflorian, L. Fedrizzi, P. L. Bonora, Impedance study of the corrosion protection properties of fluoropolymer coatings, *Progress in Organic Coatings*, Vol. 23, No. 1, 1993, Pp. 73-88.
- [37] U. Rammelt, G. Reinhard, Application of electrochemical impedance spectroscopy (EIS) for characterizing the corrosion-protective performance of organic coatings on metals, *progress in Organic Coatings*, Vol. 21, No. 2-3, 1992, Pp. 205-226.

- [38] I. C. P. Margarit, O. R. Mattos, About coatings and cathodic protection: properties of the coatings influencing disbondment and cathodic protection criteria, *Electrochimica Acta*, Vol. 44, No. 2-3, 1998, Pp. 363-371.
- [39] H. Marchebois, C. Savall, J. Bernard, S. Touzain, Electrochemical behavior of zinc-rich powder coatings in artificial sea water, *Electrochimica Acta*, Vol. 49, No. 17-18, 2004, Pp. 2945-2954.
- [40] A. Amirudin, D. Thierry, Application of electrochemical impedance spectroscopy to study the degradation of polymer-coated metals, *Progress in Organic Coatings*, Vol. 26, No. 1, 1995, Pp. 1-28.
- [41] N. Hammouda, H. Chadli, G. Guillemot, K. Belmokre, The corrosion protection behaviour of zinc rich epoxy paint in 3% NaCl solution, *Advances in Chemical Engineering and Science*, Vol. 1, No. 2, 2011, Pp. 51-60.
- [42] Enhancing zinc rich primer performance, *Focus on Powder Coatings*, Vol. 2006, No. 1, 2006, Pp. 4-5.
- [43] H. Marchebois, S. Touzain, S. Joiret, J. Bernard, C. Savalla, Zinc-rich powder coatings corrosion in sea water: influence of conductive pigments, *Progress in Organic Coatings*, Vol. 45, No. 4, 2002, Pp. 415-421.
- [44] R. N. Jagtap, R. Nambiar, S. Z. Hassan, V. C. Malshe, Predictive power for life and residual life of the zinc rich primer coatings with electrical measurement, *Progress in Organic Coatings*, Vol. 58, No. 4, 2007, Pp. 253-258.
- [45] S. Shreepathi, P. Bajaj, B. P. Mallik, Electrochemical impedance spectroscopy investigations of epoxy zinc rich coatings: Role of Zn content on corrosion protection mechanism, *Electrochimica Acta*, Vol. 55, No. 18, 2010, Pp. 5129-5134.
- [46] E. Akbarinezhad, Synthesis of Polyaniline Nano-Clay in Supercritical CO<sub>2</sub> for Application in Zinc Rich Epoxy Coatings, PhD dissertation, Amirkabir University of Technology, 2012.
- [47] E. Akbarinezhad, M. Ebrahimi, F. Sharif, M. M. Attar, H. R. Faridi, Synthesis and evaluating corrosion protection effects of of emeraldine base PAni/clay nanocomposite as a barrierpigment in zinc-rich ethyl silicate primer, *Progress in Organic Coatings*, Vol. 70, No. 1, 2011, Pp. 39-44.
- [48] E. Akbarinezhad, M. Ebrahimi, F. Sharif, M. M. Attar, Comparative assessing on the corrosion protection effects of zinc-rich ethyl silicate primers modified with undoped and HCl doped PAni/clay nanocomposite, *Corrosion engineering science and technology*, Vol. 46, No. 7, 2011, Pp. 777-781.
- [49] E. Akbarinezhad, M. Ebrahimi, F. Sharif, A. Ghanbarzadeh, Investigating on the protective performances of zinc rich epoxy paints modified with polyaniline and polyaniline-clay nanocomposites, *Progress in Organic Coatings*, Under Review.
- [50] E. Akbarinezhad, M. Ebrahimi, F. Sharif, A. Ghanbarzadeh, Investigation on the barrier properties of zinc rich epoxy primers modified with polyaniline and polyaniline clay nanocomposites: SEM and electrochemical studies, *Corrosion engineering science and technology*, Under Review.
- [51] E. Akbarinezhad, M. Ebrahimi, F. Sharif, Synthesize and corrosion protection effects of polyaniline and self doped polyaniline as co-pigments in zinc rich epoxy primer, 13th Iranian corrosion conference, Tabriz, Iran, 2012.
- [52] E. Akbarinezhad, M. Ebrahimi, F. Sharif, M. M. Attar, I. Golbabaie, Synthesize and evaluating barrier effects of Polyaniline-Clay nanocomposites as a barrier pigment in Zinc Rich ethyl silicate primer, *Corrosion Science and Engineering*, Vol. 1, No. 1, 2011, Pp. 25-35.

- [53] E. Akbarinezhad, H. R. Faridi, A. Ghanbarzadeh, Evaluation of zinc rich ethyl silicate primer by applying electrochemical methods, *Surface Engineering*, Vol. 25, No. 2, 2009, Pp. 163-166.
- [54] E. Akbarinezhad, M. Ebrahimi, F. Sharif, M. M. Attar , Synthesis of polyaniline-Clay nanocomposite in supercritical CO<sub>2</sub> and evaluations its barrier effect in zinc rich epoxy paint , *ICCC2011*, Tehran- Iran , 2011.
- [55] E. Akbarinezhad, M. Ebrahimi, F. Sharif, Modification of zinc rich epoxy paint with self doped polyaniline caly nanocomposite and investigating its corrosion protection properties compare to original primer, 14<sup>th</sup> Iranian corrosion conference, Tehran, Iran, 2013.
- [56] E. Akbarinezhad, M. Ebrahimi, F. Sharif, M. M. Attar, I. Golbabaei , Modification of Barrier Properties of Zinc Rich Ethyl silicate Primer with Polyaniline-Clay Nanocomposite, 12<sup>th</sup> Iranian corrosion conference, Tehran, Iran, 2011.
- [57] E. Akbarinezhad, H. R. Faridi, Different approaches in evaluating organic paint coatings with electrochemical impedance spectroscopy, *Surface Engineering*, Vol. 24, No. 4, 2008, Pp. 280-286.
- [58] E. Akbarinezhad, M. Ebrahimi, F. Sharif, M. M. Attar, Synthesis of self doped polyaniline-clay nanocomposites in ScCO<sub>2</sub> for application in zinc rich epoxy paint, *Color.Sci.Tech.* (2013), JCST-19-09-2012-1424.
- [59] S.Y. Arman, B. Ramezanzadeh, S. Farghadani, M. Mehdipour, A. Rajabi, Application of the electrochemical noise to investigate the corrosion resistance of an epoxy zinc-rich coating loaded with lamellar aluminum and micaceous iron oxide particles, *Corrosion Science*, In Press.



# اعمال پوشش‌های نانوکامپوزیتی الکترولس $\text{Ni-P/SiO}_2$ با نانوذرات فراهم شده از طریق سل و بررسی مقاومت به خوردگی آن

قدرت‌اله ایوبی‌کیا<sup>۱</sup>، مریم احتشام‌زاده<sup>۲\*</sup>، عباس صادق‌زاده عطار<sup>۳</sup>

<sup>۱</sup> دانشجوی کارشناسی ارشد، بخش مهندسی مواد و متالورژی، دانشکده فنی، دانشگاه شهید باهنر کرمان

<sup>۲</sup> دانشیار، بخش مهندسی مواد و متالورژی، دانشکده فنی، دانشگاه شهید باهنر کرمان

<sup>۳</sup> استادیار، بخش مهندسی متالورژی و مواد، دانشگاه کاشان

\* نویسنده مسئول: ehtesham@uk.ac.ir

تاریخ دریافت: ۱۳۹۲/۰۹/۱۳ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۲/۱۱/۱۳

## چکیده:

در تحقیق حاضر، پوشش کامپوزیتی الکترولس  $\text{Ni-P/SiO}_2$  از طریق تکنیک اضافه کردن سل حاوی نانوذرات  $\text{SiO}_2$  بر سطح زیرلایه فولاد اعمال شد. این روش با استفاده از محلول سل حاوی نانوذرات  $\text{SiO}_2$  و محلول الکترولس  $\text{Ni-P}$  در حضور سرفکتانت و پوشش‌دهی الکترولس برای تولید پوشش با هدف توزیع عالی از نانوذرات  $\text{SiO}_2$  بکار گرفته شد. مورفولوژی و آنالیز عنصری پوشش‌ها به وسیله میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و طیف‌نگاری تفرق اشعه X (EDS) مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نگاشت عنصری (X-ray map) از سطح پوشش نشان داد که نانوذرات  $\text{SiO}_2$  وارد شده در زمینه نیکل - فسفر به خوبی و بدون کلوخه‌ای شدن و تقریباً به مقدار ۱/۵۸ درصد وزنی در زمینه توزیع شده‌اند. همچنین آزمون پلاریزاسیون الکتروشیمیایی و امپدانس نشان داد که وارد شدن نانوذرات  $\text{SiO}_2$  تهیه شده از سل به داخل زمینه نیکل - فسفر، مقاومت به خوردگی را در محلول کلرید سدیم، از  $2726 \Omega$  به  $6985 \Omega$  افزایش می‌دهد.

**کلمات کلیدی:** پوشش‌های کامپوزیتی الکترولس  $\text{Ni-P/SiO}_2$ ، سل، سرفکتانت، خوردگی.

# Applying of Electroless Ni–P/SiO<sub>2</sub> Nano-composite Coatings Providing SiO<sub>2</sub> via Nano Sol Particles and Investigation of its Corrosion Behavior

Gh. Ayubi kia<sup>1</sup>, M. Ehteshamzadeh<sup>2\*</sup>, A. Sadeghzadeh Attar<sup>3</sup>

<sup>1</sup> M.Sc. Student, Department of Metallurgy and Materials science Engineering, ShahidBahonarUniversity of Kerman

<sup>2</sup> Associate professor, Department of Metallurgy and Materials science Engineering, Shahid Bahonar University of Kerman

<sup>3</sup> Assistant professor, Department of Metallurgy and Materials science Engineering, University of Kashan

\* Corresponding Author: ehtesham@uk.ac.ir

Submission: 2013, 12, 04      Acceptance: 2014, 02, 02

## Abstract:

In present work, highly homogeneous Ni–P/SiO<sub>2</sub> nanocomposite coatings were prepared by a new process on steel substrate. This method was developed by inserting of a sol containing SiO<sub>2</sub> to Ni-P electroless bath in the presence of surfactant to produce a composite coating containing well dispersed SiO<sub>2</sub> nanoparticles. The morphology and elemental composition were analyzed using a scanning electron microscope (SEM) and an energy dispersive spectrometer (EDS) that confirmed the presence of silica in the coating matrix. The Results showed co-deposited SiO<sub>2</sub> particles approximately 1.58wt% with no agglomeration. X-ray mapping images of Ni-P/SiO<sub>2</sub> showed that SiO<sub>2</sub> particles were uniformly distributed in the deposit. Electrochemical impedance spectroscopy and polarization tests showed that addition of nano-SiO<sub>2</sub> particles via sol solution increased corrosion resistance of Ni–P coatings in 3.5% NaCl aqueous solution from 2726 Ω to 6985 Ω.

**Keywords:** Electroless composite Ni-P/SiO<sub>2</sub> coatings, Sol, surfactant, corrosion.

## ۱- مقدمه

پوشش‌های الکترولس نیکل-فسفر (Ni-P) به علت یکنواختی در ترکیب و ضخامت پوشش که مستقل از ضخامت زیر لایه می‌باشد و نیز دارا بودن خواص مکانیکی و شیمیایی برجسته مانند سختی و مقاومت به خوردگی و سایش خوب به طور وسیعی در صنایع بکار می‌روند [۱-۲]. از سوی دیگر، قابلیت تقویت این پوشش‌ها با ذرات ریز سرامیک و یا روانکار منجر به توسعه پوشش‌های الکترولس کامپوزیتی شده است. این پوشش‌ها خواص ممتازی در مقایسه با پوشش‌های ساده الکترولس Ni-P از خود نشان می‌دهند. وارد کردن ذرات ثانویه در زمینه پوشش باعث بهبود خواص اصلی و نیز افزودن ویژگی‌های ذاتی جدید به پوشش‌ها می‌شود که کاربرد این پوشش‌ها را در صنایع مختلف افزایش می‌دهد. نوع و اندازه ذرات پراکنده شده در زمینه کامپوزیت خواص پوشش کامپوزیتی را تعیین می‌کند. تاکنون پوشش‌های کامپوزیتی متنوعی از جمله [۳]Ni-P/TiO<sub>2</sub>، [۴]Ni-P/SiC، [۵]Ni-P/SiO<sub>2</sub>، [۶]Ni-P/ZrO<sub>2</sub> و [۷]Ni-P/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> با اضافه کردن پودر نانوذرات مورد نظر به صورت سوسپانسیون به محلول الکترولس تهیه شده‌اند و خواص مقاومت به خوردگی و سایش و سختی آن‌ها بررسی شده است. همچنین تحقیقاتی در جهت بهبود خواص پوشش‌های کامپوزیتی مانند انجام عملیات حرارتی [۸] به منظور افزایش مقاومت به خوردگی و استفاده از سرفکانتات [۹] جهت بهبود سختی انجام شده است. سرفکانتات‌ها، فعالسازهای سطحی می‌باشند که کشش سطحی مایع را کاهش می‌دهند و با جذب شدن در فصل مشترک مایع-گاز موجب کاهش جزء عمودی نیروی کشش سطحی بین ذرات نیکل و حباب‌های گاز هیدروژنی که در حین واکنش احیاء و نشست نیکل به وجود می‌آیند می‌شوند. نتیجه این عملکرد، ایجاد سطحی یکنواخت و بدون حفره می‌باشد [۹].

افزودن نانوذرات جامد در صورت پراکندگی یکنواخت در زمینه نیکل-فسفر می‌تواند خواص پوشش‌های کامپوزیتی را به طور قابل ملاحظه‌ای بهبود دهد [۱۰-۱۱]. پوشش‌های کامپوزیتی که از طریق افزودن نانوذرات سرامیکی به حمام الکترولس بدون استفاده از مواد اصلاح کننده حمام تولید می‌شوند معمولاً همراه با پراکندگی غیریکنواخت و کلوخه ای شده ذرات فاز ثانویه می‌باشند [۱۲-۱۳]. در نتیجه، بکارگیری روشی که بتواند ذرات

سرامیکی را بایکناخت‌ترین توزیع و کمترین میزان کلوخه‌ای شدن، همراه با کاتیون‌های نیکل در حال احیاء روی سطح فولاد بشناند همواره مد نظر محققان بوده است. به دلیل بالا بودن انرژی سطحی ذرات که در ابعاد نانو نیز مورد استفاده قرار گرفته‌اند، دستیابی به پراکندگی خوب ذرات در سوسپانسیون این ذرات محدود می‌باشد. همزدن شدید، تزریق هوا یا ارتعاش التراسونیک، همچنین استفاده از فعالسازهای سطحی (سرفکانتات‌ها) می‌تواند به پراکندگی ذرات در محلول الکترولیت کمک کنند [۱۴].

با این حال، با وجود بکارگیری روش التراسونیک و هم زدن مغناطیسی در پوشش الکترولس Ni-P/SiO<sub>2</sub>، نانوذرات SiO<sub>2</sub> در برخی نقاط پوشش کلوخه شده‌اند [۱۵].

در یک روش جدید، Chen و همکارانش [۱۶] با ترکیب روش سل-ژل و فرآیند آبکاری الکترولس، تولید پوشش‌های نانو کامپوزیتی Ni-P/TiO<sub>2</sub> با پراکندگی خوب ذرات TiO<sub>2</sub> را توسعه دادند. در این روش محلول سل حاوی مقدار کافی از نانوذرات اکسیدی به محلول آبکاری الکترولس اضافه می‌شود که می‌تواند به پوشش آلیاژ نیکل-فسفر وارد شده و کامپوزیتی با پراکندگی بسیار خوب از اکسید نانو ساختار تشکیل دهد. هدف پژوهش حاضر، وارد نمودن ذرات SiO<sub>2</sub> با استفاده از افزودن سل به حمام آبکاری الکترولس Ni-P جهت دستیابی به پراکندگی بسیار خوب ذرات سرامیکی در زمینه پوشش و تاثیر آن بر ساختار و خواص مقاومت به خوردگی کامپوزیت حاصل می‌باشد.

## ۲- مواد و روش تحقیق

## ۲-۱- آماده سازی نمونه‌ها

نمونه‌های مورد استفاده به عنوان زیر لایه از آلیاژ فولاد ST۳۷ تجاری (۱۰×۱۰×۵ mm) با ترکیب شیمیایی کربن برابر با ۰/۲۱، فسفر برابر با ۰/۶۵، گوگرد برابر با ۰/۴۰ و منگنز برابر با ۰/۳۵ درصد وزنی و مابقی آهن تهیه شدند. ابتدا نمونه‌ها با روش سنباده‌زنی مکانیکی و با کاغذ سنباده‌های متوسط تا شماره ۱۲۰۰ مورد عملیات پرداخت قرار گرفتند. قبل از شروع پوشش دهی جهت آماده سازی، نمونه‌ها در استون شستشو داده شده و سپس به مدت ۵ دقیقه در محلول NaOH قرار داده شدند. در پایان برای اکسید زدایی و فعال سازی به مدت ۱ دقیقه در محلول اسید سولفوریک ۵۰٪ قرار داده شدند. بعد از هر مرحله نمونه‌ها برای حذف مایع باقی مانده از مرحله قبل به مدت ۱ دقیقه

## ۲-۵- آنالیز FTIR

آنالیز FTIR (Fourier Transform Infrared) روشی سودمند برای شناسایی ترکیبات آلی و گروه‌های عاملی آن‌ها می‌باشد. از این روش برای تعیین طول موج‌های مختلف نور پیوندهای شیمیایی استفاده می‌شود. این آنالیز برای هر ماده‌ای طول موج متفاوتی را ارائه می‌دهد. بررسی‌های FTIR بر روی سل تهیه شده با استفاده از دستگاه TENSOR ۲۷ ساخت کشور آلمان انجام شد.

## ۲-۶- آنالیز DLS

پراکندگی دینامیکی نور (Dynamic Light Scattering) به عنوان یک روش مفید به طور وسیعی برای تعیین میانگین اندازه ذرات براونی در سوسپانسیون‌های کلوئیدی بکار می‌رود [۱۷]. در این روش ابتدا ضریب نفوذ نانوذرات تعیین شده و سپس میانگین قطر ذرات با استفاده از این ضریب و با بکارگیری رابطه Stokes-Einstein محاسبه می‌شود:

$$d_l = \frac{k_B T}{3\pi\eta D} \quad 1-1$$

که در آن  $k_B$  ثابت بولتزمن،  $T$  دمای مطلق،  $\eta$  گرانیوی حلال،  $D$  ضریب نفوذ انتقالی و  $d$  قطر هیدرودینامیکی محاسبه شده نانوذرات است. به منظور تعیین اندازه ذرات SiO<sub>2</sub> در سل تهیه شده، از دستگاه زتا سایزر Nano-Zs ساخت شرکت Malvern انگلستان استفاده شد.

جدول ۲: ترکیب حمام و پارامترهای آبکاری الکترولس

| ترکیب حمام و پارامترهای آن | مقدار | ترکیب حمام و پارامترهای آن | مقدار   |
|----------------------------|-------|----------------------------|---------|
| سولفات نیکل                | ۲۱g/L | سرفکتانت (SDS)             | ۱g/L    |
| هیوفنید سدیم               | ۲۴g/L | سل SiO <sub>2</sub>        | ۸۰mL/L  |
| اسید لاکتیک                | ۲۵g/L | دما                        | ۸۷±۲ °C |
| اسید پروپوئیک              | ۳g/L  | مقدار pH                   | ۰/۵±۰/۱ |
| استات سرب                  | ۳ppm  | زمان                       | ۵۰min   |

در آب مقطر شستشو داده شده تا مرحله بعدی را تحت تأثیر قرار ندهند. پس از شستشو بلافاصله نمونه‌ها برای اعمال پوشش مورد نظر به محلول آبکاری انتقال داده شدند.

۲-۲- تهیه سل SiO<sub>2</sub>

به منظور تهیه سل حاوی نانوذرات SiO<sub>2</sub> از تترااتیل اورتوسیلیکات (EtOH/۹۹,۹, Merck)، اتانول خالص (۹۹,۹, TEOS; Merck)، اسید استیک (۹۹,۸, Merck) و آب مقطر استفاده شد. محلول سل در دمای اتاق و با نسبت مولی مشخص شده در جدول ۱ تهیه شد. در ابتدا اتانول، آب مقطر و اسید استیک با نسبت داده شده با هم مخلوط شدند. پس از ۱۰ دقیقه هم زدن با همزن مکانیکی، TEOS به محلول تهیه شده اضافه و به مدت یک ساعت هم زده شد تا در نهایت محلول سل SiO<sub>2</sub> بدست آید.

جدول ۱: نسبت مولی بپینه برای آماده‌سازی سل SiO<sub>2</sub>

| تترااتیل اورتوسیلیکات | اتانول | آب | اسید استیک |
|-----------------------|--------|----|------------|
| ۲/۱                   | ۷/۷    | ۲  | ۱/۴        |

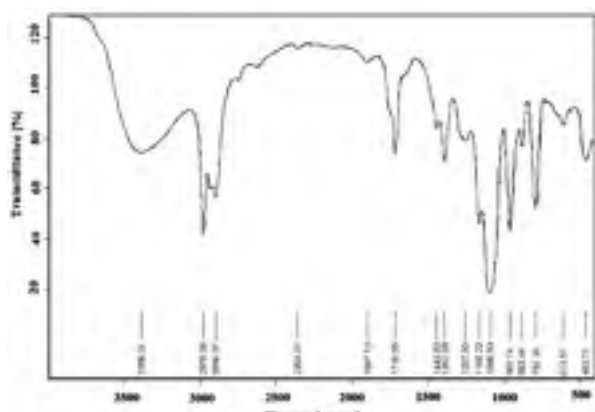
۲-۳- اعمال پوشش کامپوزیتی الکترولس Ni-P/SiO<sub>2</sub>

جهت اعمال پوشش کامپوزیتی، سل حاوی SiO<sub>2</sub>، به صورت متناوب در سه مرحله شامل قبل و همزمان با پوشش‌گیری نمونه به حمام الکترولس اضافه شد. در مرحله اول، سل، قبل از انتقال نمونه به داخل حمام الکترولس اضافه شد و پس از ۱۵ دقیقه پوشش‌گیری، مرحله دوم افزودن سل به حمام انجام شد و پس از ۳۰ دقیقه آخرین مرحله افزودن سل انجام شد. هم‌زمان، محلول به وسیله هم زدن مغناطیسی با دور ۱۰۰rpm همگن نگه داشته شد. ترکیب حمام آبکاری الکترولس نیکل - فسفر و شرایط عملکرد آن در جدول ۲ ذکر شده است. pH حمام آبکاری با افزودن محلول آمونیاک در محدوده ۵±۰/۱ نگه داشته شد.

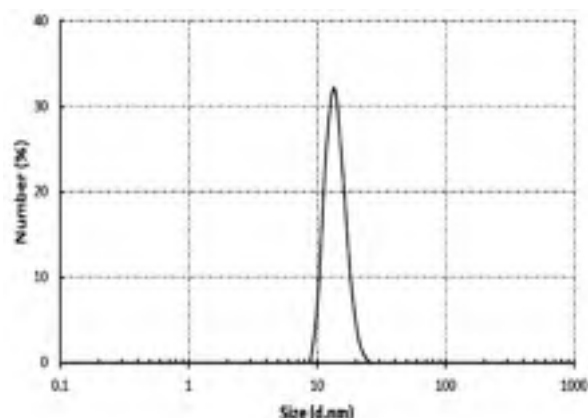
## ۲-۴- بررسی مورفولوژی و ساختار پوشش‌ها

مورفولوژی، میکروساختار و ترکیب شیمیایی پوشش‌ها به وسیله میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مدل ۲۳۰۰ MV CamScan مجهز به دستگاه طیف نگاری تفرق اشعه (EDS) در ولتاژ کاری ۲۰ KeV بررسی شد. در تصاویر با بزرگنمایی ۱۰۰۰۰ برابر در ولتاژ کاری ۵ KeV و با زاویه چرخش ۵ درجه جهت وضوح بیشتر استفاده شد. جهت بررسی سطح مقطع پوشش، ابتدا نمونه‌های پوشش دار برش داده شدند و سپس مانت شدند.

ارتعاشی C=H منطبق است. محدوده  $1090\text{ cm}^{-1}$  بر دامنه ارتعاش کششی نامتقارن Si-O-Si، که اتم اکسیژن به موازات خطوط Si-Si و در جهت مخالف دو همسایه Si پل زده است انطباق دارد. نوار حدود  $729\text{ cm}^{-1}$  با پیوند ارتعاش خمشی Si-O که اکسیژن به زاویه قائم خطوط پیوند Si-Si در صفحه Si-O-Si حرکت کرده مربوط است. نوار  $463\text{ cm}^{-1}$  منطبق با ارتعاش تکانه‌ای Si-O است که اتم اکسیژن عمود بر صفحه Si-O-Si حرکت کرده است [۱۸]. بررسی نتایج حاصل نشان می‌دهد با توجه به اینکه طیف‌های مختص به نانو ذرات سیلیکا به طور مشخص مشاهده می‌شوند بنابراین نانوذرات SiO<sub>2</sub> در محلول سل تشکیل شده‌اند.



شکل ۱: آنالیز FTIR در نانوذرات SiO<sub>2</sub> بدست آمده از واکنش مخلوط سل بدست آمده با نسبت‌های مولی جدول ۱.



شکل ۲: توزیع ذرات در سل اولیه

### ۳-۳- آنالیز عنصری پوشش‌های کامپوزیتی

برای بررسی وجود ذرات SiO<sub>2</sub> و موفقیت آمیز بودن وارد شدن این ذرات در پوشش، آنالیز EDS از سطح پوشش‌ها انجام شد. شکل ۳

### ۲-۷- ارزیابی رفتار خوردگی

تست‌های خوردگی الکتروشیمیایی نمونه‌های پوشش داده شده به وسیله دستگاه پتانسیواستات- گالوانواستات EG & G مدل A۲۶۳ در دمای محیط و با الکتروود مرجع کالومل اشباع (SCE) و الکتروود کمکی پلاتین و زیر لایه فلزی پوشش داده شده به عنوان الکتروود کاری در محلول ۳/۵٪ NaCl انجام شد. در این آزمون قسمت‌های مورد نظر نمونه‌ها در معرض محیط خورنده قرار گرفتند و بقیه قسمت‌های آن کاملاً با لاک پوشانده شدند. در آزمون‌های پلاریزاسیون، سرعت روبش پتانسیل ۱ mV/s در محدوده  $\pm 250\text{ mV}$  حول پتانسیل مدار باز انتخاب شد و در آزمون‌های امپدانس الکتروشیمیایی، فرکانس ۱۰ mHz تا ۱۰۰ KHz و مقدار پتانسیل  $\pm 5\text{ mV}$  انتخاب شد. قبل از شروع اندازه‌گیری، به منظور برقراری پتانسیل مدار باز ( $E_{OCP}$ )، نمونه‌ها به مدت یک ساعت در محیط خورنده قرار داده شدند. پس از آنالیز تافل منحنی‌ها و تعیین مقدار پتانسیل خوردگی، از محل تقاطع خطوط آندی و کاتدی، جهت بدست آوردن دانسیته جریان خوردگی از رابطه استرن - گری (Stern-Geary Equation) استفاده شد:

$$i_{corr} = \frac{1}{2.303 R_p} \left( \frac{1}{\beta_a} + \frac{1}{\beta_c} \right)^{-1} \quad 2-1$$

در این رابطه  $R_p$  مقاومت پلاریزاسیون حول پتانسیل مدار باز و  $\beta_a$  و  $\beta_c$  به ترتیب شیب تافل شاخه‌های آندی و کاتدی می‌باشند. مقاومت انتقال بار ( $R_{ct}$ ) و ظرفیت لایه دوگانه ( $C_{dl}$ ) نیز از منحنی‌های نایکوئیست و با استفاده از نرم افزار PowerSuite تعیین شدند و همزمان به منظور مدل‌سازی داده‌های طیف نگاری امپدانس الکتروشیمیایی از نرم افزار ZSimpWin ۳.۲۲ استفاده شد.

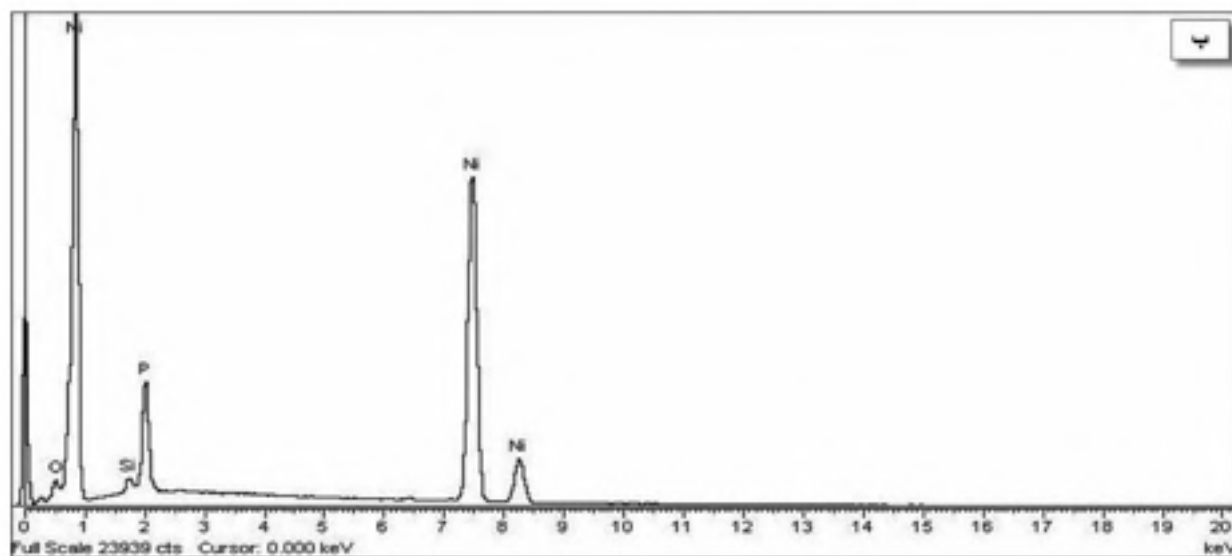
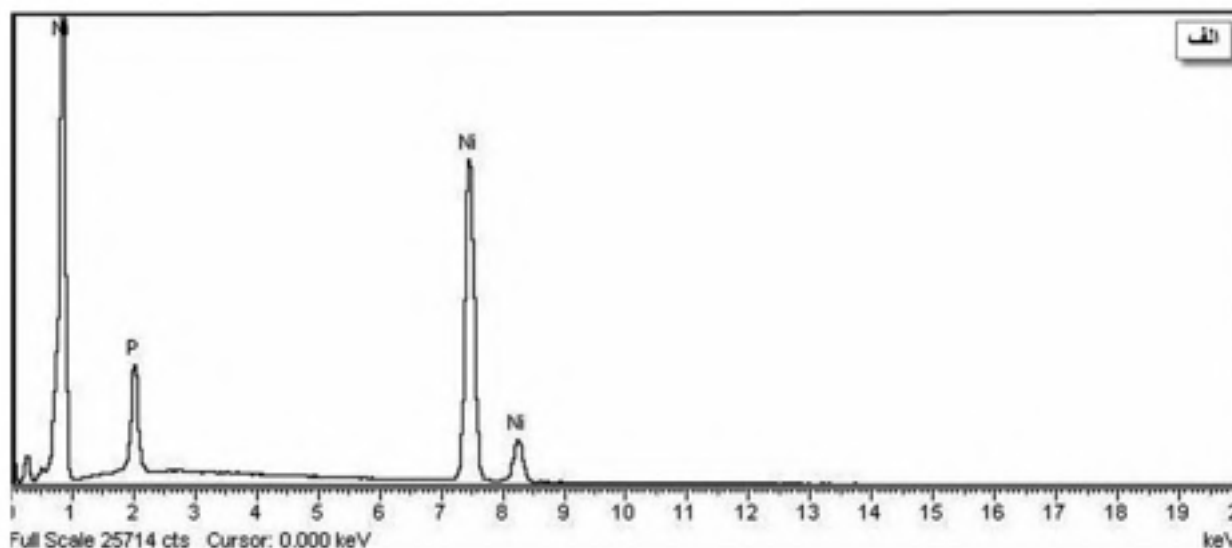
### ۳- نتایج و بحث

#### ۳-۱- آنالیز FTIR

نتایج بررسی سل آماده شده با نسبت‌های مولی ذکر شده در جدول ۱ با استفاده از FTIR در شکل ۱ آورده شده است. محدوده  $1344\text{ cm}^{-1}$  پیوندهای ارتعاش کششی Si-OH هیدروژن رانشان می‌دهد [۱۸]. طیف مادون قرمز نمونه‌ها نشان می‌دهد که در محدوده  $12980\text{ cm}^{-1}$  و  $2930\text{ cm}^{-1}$  دو پیک وجود دارد که می‌تواند مربوط به گروه‌های CH<sub>3</sub> و CH باشد. همچنین پیک جذب شده در محدوده  $1716\text{ cm}^{-1}$  بر پیوند

می‌کند. مقادیر ترکیب شیمیایی نیکل، فسفر و SiO<sub>2</sub> در پوشش ساده نیکل-فسفر و پوشش‌های کامپوزیتی جدید Ni-P/SiO<sub>2</sub> در جدول ۳ آورده شده است.

آنالیز EDS حاصل از پوشش‌های Ni-P و Ni-P/SiO<sub>2</sub> را نشان می‌دهد. آنالیز EDS نشان داده شده در شکل ۳-ب به وضوح وجود عنصر سیلیکون و اکسیژن را در کنار عناصر نیکل و فسفر نشان می‌دهد که وجود فاز ثانویه اکسید سیلیکون را در زمینه Ni-P تأیید

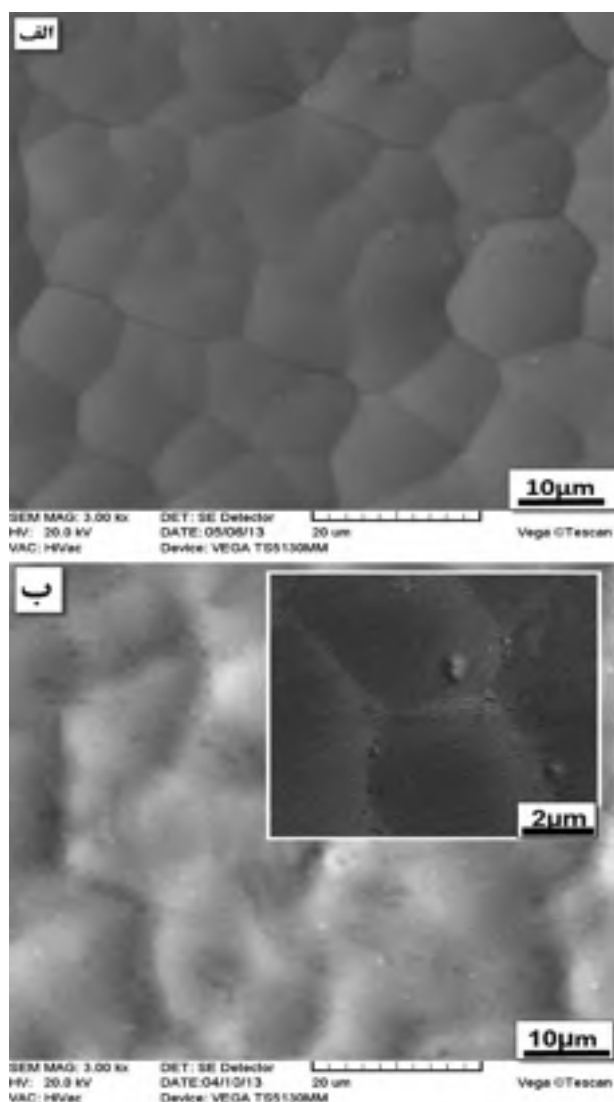


شکل ۳: آنالیز EDS از (الف) پوشش ساده Ni-P و (ب) پوشش جدید Ni-P/SiO<sub>2</sub>

جدول ۳: ترکیب شیمیایی پوشش‌های Ni-P و Ni-P-SiO<sub>2</sub> بدست آمده از آنالیز EDS

| نوع پوشش              | P (wt%) | Ni (wt%) | Si (wt%) |
|-----------------------|---------|----------|----------|
| Ni-P                  | ۶/۲۱    | ۹۳/۷۹    | -        |
| Ni-P/SiO <sub>2</sub> | ۸/۷۰    | ۸۹/۷۲    | ۱/۵۸     |

است و مرز آن به طور مشخص قابل مشاهده است. پوشش توسعه یافته از طریق اضافه کردن سل نانو ذرات SiO<sub>2</sub>، دارای ساختاری همگن و بدون ذرات قابل مشاهده است که این نشان می‌دهد نانوذرات در اندازه اولیه خود در پوشش رسوب کرده‌اند. این ساختار همگن در بزرگنمایی بالاتر نیز مشاهده می‌شود که نشان دهنده توزیع عالی و اندازه کوچک ذرات SiO<sub>2</sub> در زمینه Ni-P است. آنالیز خطی EDS در شکل‌های ۵-ب و ۶-ب توزیع نسبتاً همگن Ni و P را در مقطع پوشش نشان می‌دهد. شکل ۶-ب مقدار کم اما توزیع بسیار همگن عنصر Si را در مقطع پوشش کامپوزیتی Ni-P/SiO<sub>2</sub> نمایش می‌دهد.



شکل ۴: مورفولوژی سطح پوشش‌های الکتروکاتالیز (الف) Ni-P و (ب) Ni-P/SiO<sub>2</sub> دارای ذرات سرامیکی فراهم شده از سل

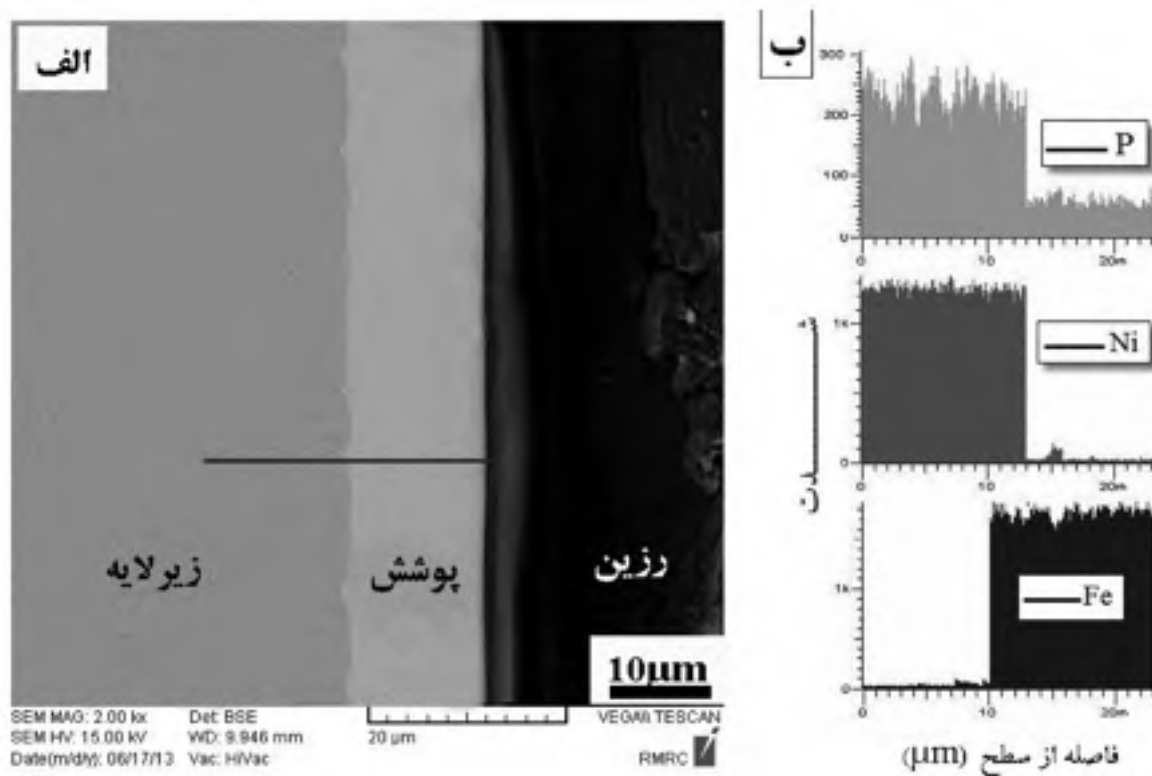
### ۳-۴- مورفولوژی سطح و مقطع پوشش‌ها

شکل ۴ مورفولوژی سطح پوشش‌های الکتروکاتالیز Ni-P و پوشش‌های کامپوزیتی Ni-P/SiO<sub>2</sub> را نشان می‌دهد. سطح این پوشش یک طرح کروی گل کلمی را نشان می‌دهد. همان‌طور که در شکل ۴-ب مشاهده می‌شود پوشش Ni-P/SiO<sub>2</sub> دارای مرزهای کم عمقی در محل برخورد کره‌ها بایکدیگر است که به همین دلیل تصاویر حاصل وضوح کمتری دارند. همچنین در پوشش Ni-P-SiO<sub>2</sub>، نانوذرات SiO<sub>2</sub> رسوب کرده در زمینه نیکل-فسفر به وضوح قابل مشاهده نیستند و پوشش دارای سطحی تمیز و بدون توده و کلوخه شدن ذرات SiO<sub>2</sub> است.

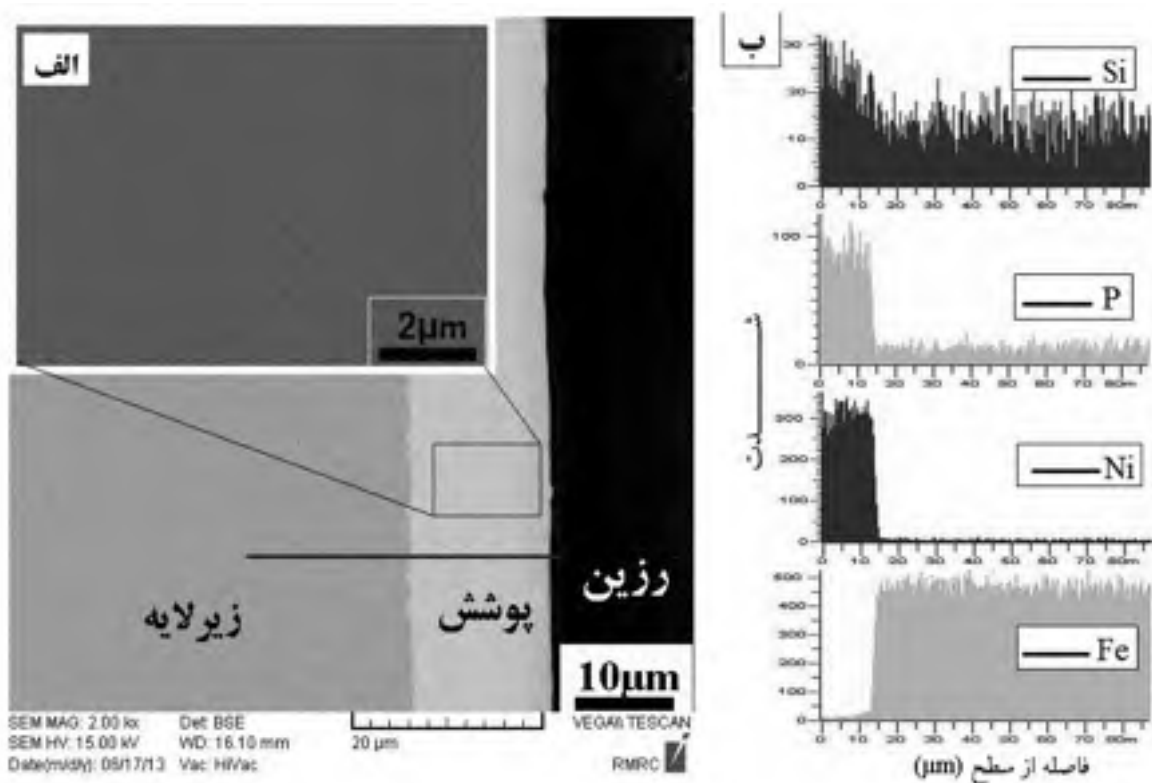
این در حالی است که طبق گزارشات برخی محققان، رسوب نانوذرات سیلیکون در پوشش‌دهی به روش سوسپانسیون حاوی ذرات سرامیکی، با کلوخه ای شدن و به هم چسبیدن نانوذرات همراه بوده و توزیع ناهمگنی در سطح دارند [۱۰-۲۰]. هنگامی که محلول سل به حمام الکتروکاتالیز نیکل-فسفر رایج در مراحل منظم اضافه می‌شود یون‌های موجود در حمام الکتروکاتالیز، بلافاصله سل را ناپایدار نمی‌کنند بنابراین سل وارد شده در ابتدا شفاف است. هنگامی که سل در مراحل بعدی به حمام اضافه می‌شود غلظت نسبتاً بالای سل باعث برخورد متقابل ماکرومولکول‌های SiO<sub>2</sub> شده و منجر به فرآیند پلیمریزاسیون آرام تحت تأثیر شرایط حاکم در حمام الکتروکاتالیز می‌شود. در شرایط طبیعی و اولیه، فرآیند تراکم ماکرومولکولی سیلیکا قبل از پایان هیدرولیز شروع شده و از تشکیل ساختار منظم مانع می‌کند و منجر به تشکیل درجای نانوذرات آمورف SiO<sub>2</sub> می‌شود.

زمانی که نانوذرات در حال شکل گرفتن می‌باشند احتمالاً بلافاصله توسط یک یونسفر (ابر یونی) در بر گرفته شده و سپس همزمان با احیای کاتیون‌های نیکل، روی سطح زیرلایه رسوب می‌کنند. سرانجام زمینه Ni-P حاوی ذرات بسیار ریز SiO<sub>2</sub> تولید و پوشش نانو کامپوزیتی Ni-P/SiO<sub>2</sub> با پراکندگی بسیار خوب از ذرات سرامیکی تشکیل می‌شود.

شکل‌های ۵و ۶ به ترتیب مورفولوژی سطح مقطع و همچنین توزیع عنصری کیفی در عرض پوشش ساده Ni-P و پوشش کامپوزیتی Ni-P-SiO<sub>2</sub> را نشان می‌دهد. رنگ پوشش روشن‌تر از زیرلایه



شکل ۵: الف) تصویر SEM از سطح مقطع پوشش ساده Ni-P (ب) آنالیز خطی EDS از توزیع عناصر در مقطع پوشش الکتروکلس Ni-P

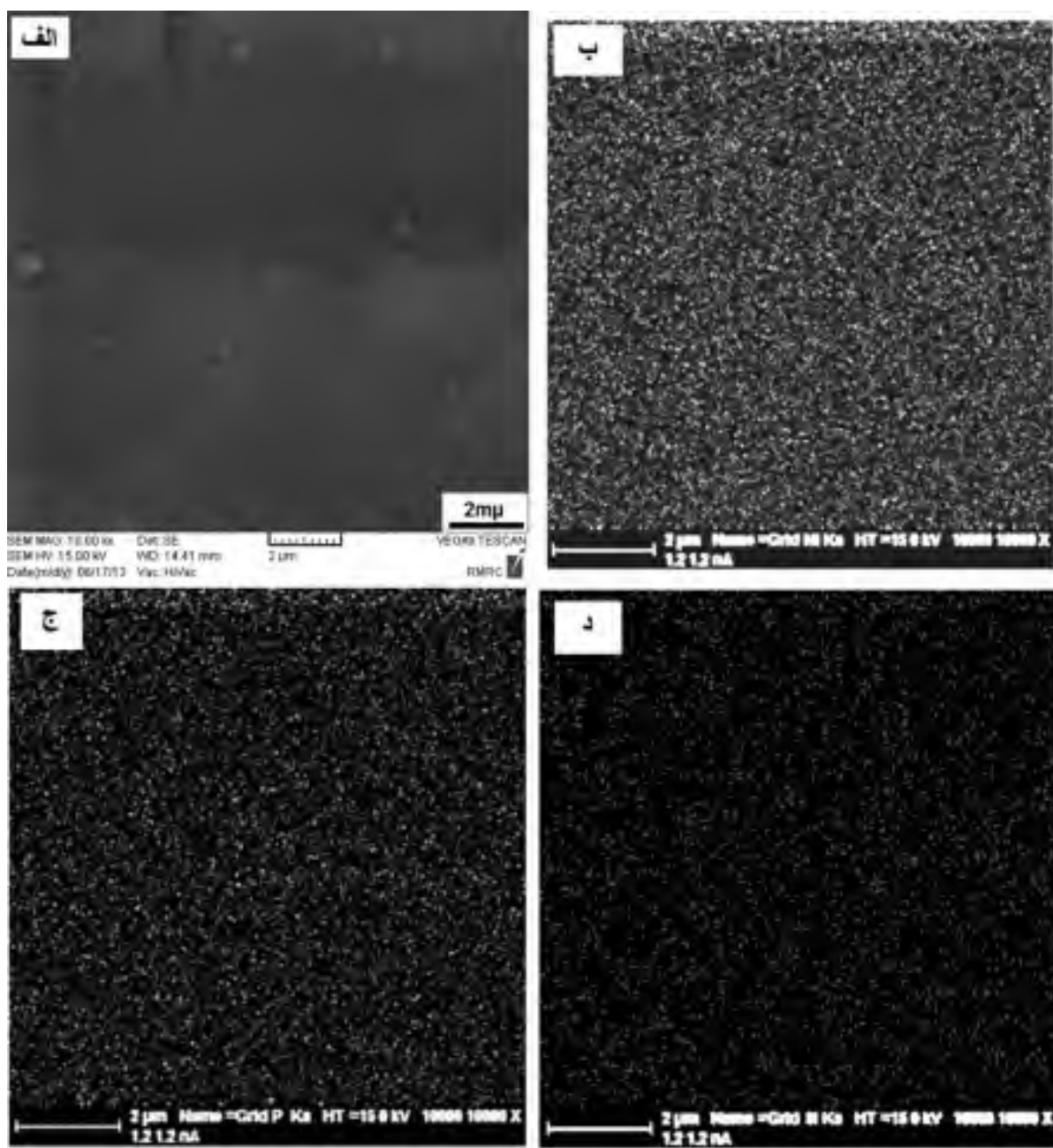


شکل ۶: تصویر SEM از سطح مقطع پوشش الکتروکلس نانوکامپوزیتی Ni-P/SiO<sub>2</sub> (ب) آنالیز خطی EDS از توزیع عناصر در آن

نشان شده است و حاکی از آن است این عناصر به طور یکنواخت و همگن توزیع شده‌اند و با درصد وزنی ذکر شده در آنالیز کمی کاملاً متناسب می‌باشند. در شکل ۷-د نگاشت عنصری سیلیسیم آورده شده است و با توجه به بزرگنمایی بالا حاکی از آن است توزیع این عنصر به طور قابل توجهی همگن و با پراکندگی عالی بوده و اثری از کلوخه شدن و توده شدن این عنصر در منطقه خاصی وجود ندارد. این نتیجه، نتایج بدست آمده در بخش‌های قبلی را تأیید می‌کند.

### ۳-۵- توزیع ذرات $\text{SiO}_2$ در زمینه Ni-P

توزیع ذرات در زمینه Ni-P به علت تأثیر آن بر روی خواص پوشش بسیار مهم است. در شکل ۷-ب، نگاشت عنصری از توزیع نیکل، فسفر و سیلیسیم در پوشش کامپوزیتی جدید  $\text{Ni-P/SiO}_2$  اعمال شده به کمک سل نشان داده شده است. شکل ۷-الف تصویر SEM در بزرگنمایی ۱۰۰۰۰ برابر را نشان می‌دهد. در شکل‌های ۷-ب و ۷-ج به ترتیب، توزیع عناصر نیکل و فسفر به صورت نقاط درخشان



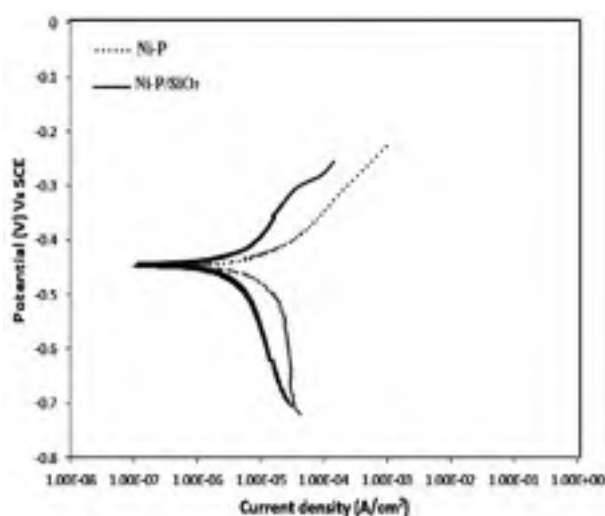
شکل ۷: نگاشت عنصری: الف) تصویر SEM ب) توزیع عنصر نیکل، ج) توزیع عنصر فسفر، د) توزیع عنصر سیلیسیم

## ۳-۶- نتایج بررسی رفتار خوردگی

## ۳-۶-۱- آزمون الکتروشیمیایی پلاریزاسیون

منحنی‌های پلاریزاسیون پتانسیودینامیک پوشش‌های کامپوزیتی الکتروکولس Ni-P و Ni-P/SiO<sub>2</sub> در محلول ۳/۵٪ NaCl، در شکل ۸ مشاهده می‌شود. مقادیر پتانسیل خوردگی ( $E_{corr}$ ) و دانسیته جریان خوردگی ( $i_{corr}$ ) بدست آمده در جدول ۴ آورده شده‌اند. شیف‌ت قابل ملاحظه‌ای در پتانسیل خوردگی رخ نداد ( $-448/4mV$  در مقابل  $-444/76mV$ ) اما چگالی جریان خوردگی پس از وارد شدن ذرات اکسید سیلیکون در پوشش کاهش یافت. چگالی جریان خوردگی ( $i_{corr}$ ) برای پوشش‌های Ni-P برابر با  $9/5 mA.(cm)^{-2}$  است در حالیکه  $i_{corr}$  برای پوشش‌های Ni-P/SiO<sub>2</sub> توسعه یافته از طریق سل حاوی نانوذرات SiO<sub>2</sub>،  $4/09 \mu A.(cm)^{-2}$  است. این داده‌ها مقاومت بالای پوشش‌های الکتروکولس را نشان می‌دهد که در نتیجه ساختار آمورف و روئین بودن آن‌هاست. بالاتر بودن مقاومت به خوردگی آلیاژهای آمورف در مقایسه با مواد پلی کریستال همسان خود به دلیل آنست که فاقد مرز دانه که نقاط پراثری و مستعد خوردگی می‌باشند هستند [۲۱]. فرآیند روئین شدن بدین صورت است که انحلال ترجیحی نیکل که در پتانسیل مدار باز اتفاق می‌افتد منجر به غنی شدن لایه سطحی از فسفر می‌شود. لایه سطحی غنی از فسفر با آب واکنش داده و لایه‌ای از آنیون‌های هیپوفسفیته ( $H_2PO_2^-$ ) که در سطح پوشش جذب شده‌است را تشکیل می‌دهد [۴ و ۲۲]. این لایه یک مانع بین آلیاژ و الکترولیت تشکیل داده و با جلوگیری از انتقال آب از طریق تشکیل فیلم از هیدراته شدن اتم‌های نیکل در سطح الکتروکود ممانعت می‌کند. همچنین مقایسه چگالی جریان خوردگی نشان می‌دهد که مقاومت به خوردگی پوشش‌های نانوکامپوزیتی Ni-P/SiO<sub>2</sub> بهتر از پوشش‌های Ni-P است. پس حضور نانوذرات SiO<sub>2</sub> در زمینه نیکل - فسفر باعث بهبود مقاومت به خوردگی شده است. نانوذرات به عنوان موانع فیزیکی عمل

کرده و با کاهش سطح فلزی در معرض محیط خورنده از شروع و گسترش خوردگی می‌کاهد [۴۲-۲۳]. همچنین از آنجایی که نانوذرات در پوشش باعث کوچک‌تر شدن کریستال‌های پوشش و فشرده‌تر شدن ساختار می‌شود خوردگی ایجاد شده در سطح برای نفوذ و رسیدن به زیرلایه ملزم به پیمودن مسیر غیر مستقیم و طولانی‌تری خواهد بود و از این طریق فرآیند خوردگی به تأخیر خواهد افتاد [۲۶].



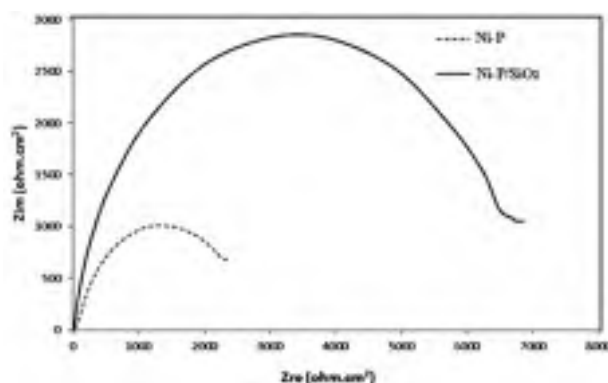
شکل ۸: منحنی‌های پلاریزاسیون پوشش‌های کامپوزیتی Ni-P و Ni-P/SiO<sub>2</sub> (ب) آنالیز خطی EDS از توزیع عناصر در آن

## ۳-۶-۲- آزمون امپدانس الکتروشیمیایی

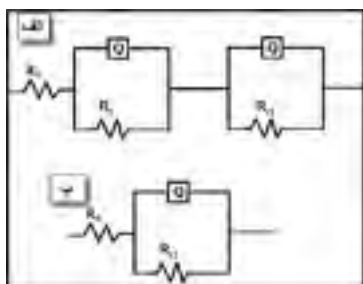
شکل ۹ منحنی نایکوئیست برای پوشش‌های Ni-P و Ni-P/SiO<sub>2</sub> در محلول ۳/۵ wt٪ NaCl نشان می‌دهد. اگر چه منحنی‌ها از نظر شکل مشابه می‌باشند و دارای یک حلقه ظرفیتی تکمی باشند ولی از نظر اندازه کاملاً متفاوتند. از سوی دیگر، منحنی‌های بدو - فاز نشان دهنده وجود دو ظرفیت در پوشش ساده نیکل - فسفر می‌باشند. این امر نشان دهنده یکی از محدودیت‌های منحنی‌های نایکوئیست می‌باشد و لزوم بررسی منحنی‌های بدو - فاز را در کنار منحنی‌های نایکوئیست نشان می‌دهد.

جدول ۴: پارامترهای پلاریزاسیون پوشش‌های کامپوزیتی Ni-P/SiO<sub>2</sub> و Ni-P

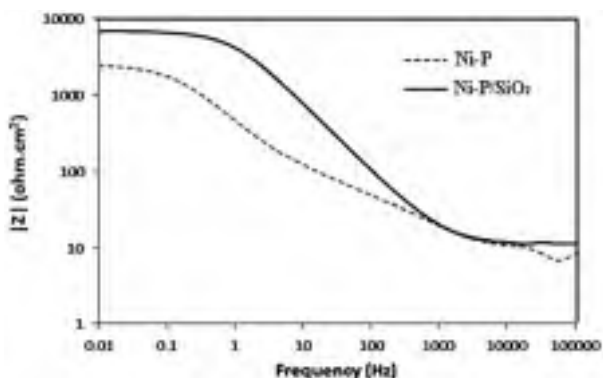
| نوع پوشش              | $\beta_a (mV/decade)$ | $\beta_c (mV/decade)$ | $E_{corr} (mV)$ | $i_{corr} (\mu A.cm^{-2})$ |
|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------|----------------------------|
| Ni-P                  | ۱۸۸/۳۸                | ۲۱۵/۱۰                | -۴۴۸/۴۰         | $9/5 mA.(cm)^{-2}$         |
| Ni-P/SiO <sub>2</sub> | ۱۰۱/۴۲                | ۱۹۳/۸۱                | -۴۴۴/۷۶         | ۴/۰۹                       |



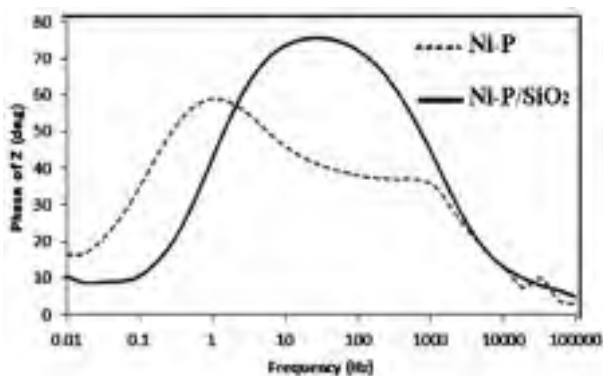
شکل ۹: منحنی‌های نایکوئیست پوشش‌های Ni-P/SiO<sub>2</sub> و Ni-P در محلول ۳/۵٪ کلرید سدیم



شکل ۱۰: مدل مدار معادل بکار رفته جهت مدلسازی داده‌های EIS برای پوشش‌های الف) Ni-P و ب) Ni-P/SiO<sub>2</sub>



شکل ۱۱- منحنی بد پوشش‌های Ni-P/SiO<sub>2</sub> و Ni-P



شکل ۱۲: منحنی‌های بد- فاز پوشش‌های Ni-P/SiO<sub>2</sub> و Ni-P

مقاومت انتقال بار  $R_{ct}$  و ظرفیت لایه دوگانه  $C_{dl}$  و سایر اجزای الکتریکی بدست آمده برای پوشش‌های Ni-P/SiO<sub>2</sub> و Ni-P توسعه یافته از طریق سل در جدول ۵ مشاهده می‌شود. مقاومت انتقال بار ( $R_{ct}$ ) پوشش Ni-P/SiO<sub>2</sub> برابر با ۶۹۸۵ می‌باشد که در مقابل مقدار متناظر آن برای پوشش ساده Ni-P که برابر با ۲۷۲۶ اهم می‌باشد نشان دهنده توانایی بیشتر پوشش Ni-P/SiO<sub>2</sub> در مقابل خوردگی است. مقدار ظرفیت لایه دوگانه می‌تواند به میزانحفرات پوشش مربوط شود. هر چه میزان ظرفیت لایه دوگانه کمتر باشد میزان تخلخل پوشش نیز کمتر است. مقدار پایین ظرفیت لایه دوگانه در این آزمایش نشان می‌دهد که پوشش‌های Ni-P/SiO<sub>2</sub> و Ni-P دارای حفرات کمی هستند [۲۶]. همچنین مقدار ظرفیت لایه دوگانه پوشش‌های دارای نانوذرات SiO<sub>2</sub> پایین‌تر از پوشش‌های معمول است که نشان می‌دهد وارد شدن نانوذرات به داخل پوشش تأثیر زیادی بر کاهش حفرات دارد.

شکل‌های ۱۱ و ۱۲ نشان دهنده منحنی‌های بد (Bode) و بد- فاز (Bode-phase) پوشش ساده و نانوکامپوزیتی نیکل-فسفر می‌باشد. منحنی پوشش Ni-P دارای دو پیک می‌باشد که نشان دهنده دو ثابت زمانی و منحنی پوشش Ni-P/SiO<sub>2</sub> دارای یک پیک است که نشان دهنده یک ثابت زمانی است.

منحنی بد پوشش کامپوزیتی دارای مقدار امپدانس بالاتری متناظر با مقادیر مقاومت پلاریزاسیون منحنی‌های نایکوئیست می‌باشد و حاکی از متراکم‌تر بودن و بیانگر افزایش مقاومت به خوردگی است. در منحنی‌های بد- فاز پوشش کامپوزیتی نیز افزایش زاویه فاز مشاهده می‌شود که نتایج قبلی در مورد افزایش مقاومت به خوردگی را تأیید می‌کند.

به نظر می‌رسد وارد شدن ذرات SiO<sub>2</sub> به پوشش از طریق کاهش دانسیته حفرات موجب افزایش مقاومت به خوردگی شده است. از سوی دیگر، به دلیل ماهیت کاتدی ذرات اکسید سیلیکون، حضور این ذرات شاید بتواند از طریق تشویق نیکل به انحلال و تسريع غنی شدن لایه سطحی از فسفر کمک نماید که این امر نیز به نوبه خود می‌تواند بر تشکیل آنیون‌های هیوفسفیت ( $H_2PO_2^-$ ) همانگونه که در قسمت ۳-۶-۱ بیان شد تأثیر گذارد.

جدول ۵: پارامترهای الکتروشیمیایی بدست آمده از داده‌های EIS از پوشش‌های Ni-P و Ni-P/SiO<sub>2</sub> در محلول ۳/۵٪ کلرید سدیم

| اجزاء الکتریکی   |                                         | Ni-P                  |
|------------------|-----------------------------------------|-----------------------|
| $R_s(\Omega)$    |                                         | ۷/۸۱۹                 |
| $Q_c$            | $Y_{0(c)}R_s(\Omega^{-1}cm^{-2}s^{-n})$ | ۰/۰۰۰۵۰۷۹             |
|                  | $n_{(c)}$                               | ۰/۷۸۴۹                |
|                  | $C_{ld(c)}(Fcm^{-2})$                   | ۰/۰۲۶۵۴               |
| $R_c(\Omega)$    |                                         | ۶۶۷/۴                 |
| $Q_{dl}$         | $Y_{0(dl)}(\Omega^{-1}cm^{-2}s^{-n})$   | ۰/۰۰۰۳۷۷۶             |
|                  | $n_{(dl)}$                              | ۰/۰۰۰۶۱۲              |
|                  | $C_{ld(dl)}(Fcm^{-2})$                  | ۰/۰۲۷۸۰               |
| $R_{ct}(\Omega)$ |                                         | ۲۷۲۶                  |
| اجزاء الکتریکی   |                                         | Ni-P/SiO <sub>2</sub> |
| $R_s(\Omega)$    |                                         | ۱۱/۲۳                 |
| $Q_c$            | $Y_{0(c)}R_s(\Omega^{-1}cm^{-2}s^{-n})$ | ۰/۰۰۰۰۴۱۴             |
|                  | $n_{(c)}$                               | ۰/۸                   |
|                  | $C_{ld(c)}(Fcm^{-2})$                   | ۰/۰۰۰۰۱۹۵۷            |
| $R_{ct}(\Omega)$ |                                         | ۶۹۸۵                  |

### نتیجه‌گیری

نانوذرات SiO<sub>2</sub> با موفقیت در پوشش الکتروکلس Ni-P از طریق اضافه کردن سل شفاف فراهم کننده ی نانوذرات SiO<sub>2</sub> وارد شدند. سنتز نانو ذرات به صورت سل و اضافه کردن آن به حمام الکتروکلس باعث می‌شود که نانو ذرات در اندازه بسیار کوچک و توزیع مناسب در زمینه نیکل- فسفر بدون کلوخه ای شدن که مهمترین مزیت این روش نسبت به روش ها می باشد رسوب داده شوند. تصاویر SEM آنالیز EDS و تصاویرنگاشت عنصری از سطح پوشش‌ها به خوبی توزیع مناسب نیکل و فسفر و نیز توزیع یکنواختی از نانوذرات SiO<sub>2</sub> را در پوشش نشان داد. آنالیز FTIR تشکیل نانوذرات SiO<sub>2</sub> را تأیید کرده و اندازه متوسط ذرات آن نیز در آنالیز DLS برابر با ۱۶ nm مشخص شد. نتایج آزمایشات خوردگی نشان داد که وارد شدن نانو ذرات SiO<sub>2</sub> با روش مذکور باعث افزایش چشمگیر مقاومت به خوردگی پوشش در محلول کلرید سدیم شده است.

- [1] U. Erb, Electrodeposited nanocrystals: synthesis, properties and industrial applications, *Nanostructured Mater.*, Vol. 6, no. 5, 1995, Pp. 533–538.
- [2] Q. Zhao, Y. Liu, H. Müller-Steinhagen, and G. Liu, Graded Ni–P–PTFE coatings and their potential applications, *Surf. Coatings Technol.*, Vol. 155, no. 2, 2002, Pp. 279–284.
- [3] A. Abdel Aal, H. B. Hassan, and M. A. Abdel Rahim, Nanostructured Ni–P–TiO<sub>2</sub> composite coatings for electrocatalytic oxidation of small organic molecules, *J. Electroanal. Chem.*, Vol. 619, 2008, Pp. 17–25.
- [4] S. R. Allahkaram, M. H. Nazari, S. Mamaghani, and A. Zarebidaki, Characterization and corrosion behavior of electroless Ni-P/nano-SiC coating inside the CO<sub>2</sub> containing media in the presence of acetic acid, *Mater. Des.*, Vol. 32, no. 2, 2011, Pp. 750–755.
- [5] H. Li, W. Wang, H. Li, and J.-F. Deng, Crystallization Deactivation of Ni–P/SiO<sub>2</sub> Amorphous Catalyst and the Stabilizing Effect of Silica Support on the Ni–P Amorphous Structure, *J. Catal.*, Vol. 194, no. 2, 2000, Pp. 211–221.
- [6] S. B. Sharma, R. C. Agarwala, V. Agarwala, and K. G. Satyanarayana, Characterization of carbon fabric coated with Ni-P and Ni-P-ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> by electroless technique, *J. Mater. Sci.*, Vol. 37, no. 24, 2002, Pp. 5247–5254.
- [7] G. Jiaqiang, W. Yating, L. Lei, and H. Wenbin, Crystallization behavior of nanometer-sized Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composite coatings prepared by electroless deposition, *Mater. Lett.*, Vol. 59, no. 2, 2005, Pp. 391–394.
- [8] T. Rabizadeh, S. R. Allahkaram, and A. Zarebidaki, An investigation on effects of heat treatment on corrosion properties of Ni–P electroless nano-coatings, *Mater. Des.*, Vol. 31, no. 7, 2010, Pp. 3174–3179.
- [9] a. Farzaneh, M. Ehteshamzadeh, M. Ghorbani, and J. V. Mehrabani, Investigation and optimization of SDS and key parameters effect on the nickel electroless coatings properties by Taguchi method, *J. Coatings Technol. Res.*, Vol. 7, no. 5, 2010, Pp. 547–555.
- [10] T. Rabizadeh and S. R. Allahkaram, Corrosion resistance enhancement of Ni–P electroless coatings by incorporation of nano-SiO<sub>2</sub> particles, *Mater. Des.*, Vol. 32, no. 1, 2011, Pp. 133–138.
- [11] S. Ranganatha, T. V. Venkatesha, and K. Vathsala, Development of electroless Ni–Zn–P/nano-TiO<sub>2</sub> composite coatings and their properties, *Appl. Surf. Sci.*, Vol. 256, no. 24, 2010, Pp. 7377–7383.
- [12] L. Chen, L. Wang, Z. Zeng, and J. Zhang, Effect of surfactant on the electrodeposition and wear resistance of Ni–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composite coatings, *Mater. Sci. Eng. A*, Vol. 434, no. 1, 2006, Pp. 319–325.
- [13] S. Alirezaei, S. M. Monirvaghefi, M. Salehi, and A. Saatchi, Wear behavior of Ni–P and Ni–P–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> electroless coatings, *Wear*, Vol. 262, no. 7, 2007, Pp. 978–985.
- [14] W. Riedel, *Electroless nickel plating*. Ohio: ASM International, 1991.
- [15] D. Dong, X. H. Chen, W. T. Xiao, G. B. Yang, and P. Y. Zhang, Preparation and properties of electroless Ni–P/SiO<sub>2</sub> composite coatings, *Appl. Surf. Sci.*, Vol. 255, no. 15, 2009, Pp. 7051–7055.
- [16] W. Chen, W. Gao, and Y. He, A novel electroless plating of Ni–P–TiO<sub>2</sub> nano-composite coatings, *Surf. Coatings Technol.*, Vol. 204, no. 15, 2010, Pp. 2493–2498.

- [17] B. Berne and R. Pecora, Dynamic light scattering: with applications to chemistry, biology and physics. 2000, Mineola, NY Dover Publ.
- [18] A. Beganskienė, V. Sirutkaitis, M. Kurtinaitienė, R. Juškėnas, and A. Kareiva, FTIR, TEM and NMR investigations of Stöber silica nanoparticles, Mater Sci, Vol. 10, 2004, Pp. 287–290.
- [19] N. D. Singho and M. R. Johan, Complex Impedance Spectroscopy Study of Silica Nanoparticles Via Sol-Gel Method, Int. J. Electrochem. Sci, Vol. 7, 2012, Pp. 5604–5615.
- [20] Y. de Hazan, D. Zimmermann, M. Z'graggen, S. Roos, C. Aneziris, H. Bollier, P. Fehr, and T. Graule, Homogeneous electroless Ni-P/SiO<sub>2</sub> nanocomposite coatings with improved wear resistance and modified wear behavior, Surf. Coatings Technol., Vol. 204, no. 21, 2010, Pp. 3464–3470.
- [21] R. M. Abdel Hameed and A. M. Fekry, Electrochemical impedance studies of modified Ni-P and Ni-Cu-P deposits in alkaline medium, Electrochim. Acta, Vol. 55, no. 20, 2010, Pp. 5922–5929.
- [22] R. B. Diegle, N. R. Sorensen, C. R. Clayton, M. A. Helfand, and Y. C. Yu, An XPS Investigation into the Passivity of an Amorphous Ni-20P Alloy, J. Electrochem. Soc., Vol. 135, no. 5, 1988, Pp. 1085–1092.
- [23] J. Balaraju, T. S. Narayanan, and S. Seshadri, Evaluation of the corrosion resistance of electroless Ni-P and Ni-P composite coatings by electrochemical impedance spectroscopy, J. Solid State Electrochem., Vol. 5, no. 5, 2001, Pp. 334–338.
- [24] G. N. K. Ramesh Babu and S. Jayakrishnan, Development and characterization of electro deposited Nickel-TitaniumCarboNitride(TiCN)metalmatrixnanocompositedevelops, Surf. Coatings Technol., Vol. 206, no. 8, 2012, Pp. 2330–2336.
- [25] R. Sen, S. Das, and K. Das, Effect of stirring rate on the microstructure and microhardness of Ni-CeO<sub>2</sub> nanocomposite coating and investigation of the corrosion property, Surf. Coatings Technol., Vol. 205, no. 13, 2011, Pp. 3847–3855.
- [26] F. B. Growcock and R. J. Jasinski, Time-resolved impedance spectroscopy of mild steel in concentrated hydrochloric acid, J. Electrochem. Soc., Vol. 136, no. 8, 1989, Pp. 2310–2314.

# بررسی اثر دانسیته جریان آبکاری الکتریکی بر رفتار خوردگی آندهای Pt/Nb در محیط‌های کلر - قلیا با استفاده از روش امپدانس الکتروشیمیایی

محسن نوری<sup>۱\*</sup>، کوروش جعفرزاده<sup>۲</sup>، ابوالفضل کاشی<sup>۳</sup>، غلامحسین شیرافکن<sup>۳</sup>

<sup>۱</sup> دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی مواد، مجتمع مواد و فناوریهای ساخت، دانشگاه صنعتی مالک اشتر

<sup>۲</sup> استادیار، مجتمع مواد و فناوریهای ساخت، دانشگاه صنعتی مالک اشتر

<sup>۳</sup> محقق، مجتمع مواد و فناوریهای ساخت، دانشگاه صنعتی مالک اشتر

\* نویسنده مسئول: mohsen1113@gmail.com

تاریخ دریافت: ۱۳۹۲/۰۷/۱۲ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۲/۱۲/۰۴

## چکیده:

از پوشش‌های پلاتینی در صنایع کلر - قلیا به عنوان آند استفاده می‌شود و در نتیجه افزایش طول عمر و بهبود مقاومت به خوردگی آنها یکی از مسائل اصلی و مهم در این زمینه می‌باشد. هدف از این پژوهش، بهبود مقاومت به خوردگی آندهای نیوبیومی پوشیده شده با پلاتین است. برای بررسی اثر دانسیته جریان آبکاری، پوشش پلاتین در دمای ۹۳ درجه سانتیگراد و دانسیته جریانهای ۳، ۵ و ۸ mA.cm<sup>-۲</sup> روی نیوبیوم آبکاری شد. به دلیل بالا بودن مقاومت پلاتین و برای بررسی دقیق تر رفتار خوردگی پوشش پلاتین، از آزمون تعیین عمر تشدید شده به منظور الکترولیز نمونه‌ها در محلول کلرات سدیم و در زمانهای کاری ۱، ۱۰، ۳۰ و ۶۰ ساعت استفاده شد. پس از هر بازه زمانی، آزمون امپدانس الکتروشیمیایی در محیط کلرات سدیم و در ولتاژ متناوب ۱۰± میلی‌ولت، محدوده فرکانس ۱۰۰ کیلوهرتز تا ۱۰ میلی‌هرتز انجام شد. نتایج نشان داد که نمونه آبکاری شده با دانسیته جریان ۵ میلی‌آمپر بر سانتی متر مربع بهترین مقاومت به خوردگی را از خود نشان می‌دهد. در این نمونه پس از ۶۰ ساعت الکترولیز، گسترش ترک‌ها کمتر بود و یکنواختی ساختار حفظ شده بود. همچنین این نمونه به دلیل ضخامت کمتر لایه پسیو تشکیل شده روی زیرلایه که به جهت نفوذ کمتر محلول کلرات سدیم از میان پوشش بود دارای طول عمر بیشتری نسبت به دیگر نمونه‌ها است.

**کلمات کلیدی:** آند، پلاتین، آبکاری الکتریکی، کلرات سدیم، آزمون تعیین عمر تشدید شده، امپدانس الکتروشیمیایی.

# An Investigation on the Effect of Electroplating Current Density on Corrosion Behavior of Pt/Nb Anodes in Chlor-alkali Solutions by Electrochemical Impedance Spectroscopy

M. Noori<sup>1\*</sup>, K. Jafarzadeh<sup>2</sup>, A. Kashi<sup>3</sup>, Gh. Shirafkan<sup>3</sup>

<sup>1</sup> M.Sc. Student, Faculty of Materials & Manufacturing Processes, Malek-e-Ashtar University

<sup>2</sup> Assistant of Professor, Faculty of Materials & Manufacturing Processes, Malek-e-Ashtar University

<sup>3</sup> Researcher, Faculty of Materials & Manufacturing Processes, Malek-e-Ashtar University

\*Corresponding Author: mohsen1113@gmail.com

Submission: 2013,10,04      Acceptance: 2014,02,23

## Abstract:

Platinum anodes which are manufactured by electroplating process, are widely used in chlor-alkali industries due to their electrocatalytic properties. Their corrosion resistance, and subsequently their life time is an important parameter because of their high price. In this research, the samples of platinum coating on niobium were electroplated in current densities of 3, 5 and 8 mA.cm<sup>-2</sup>. After electroplating, Accelerated life test (ALT) on the samples was conducted in a solution composed of sodium chlorate for time durations of 1, 10, 30 and 60 hours. Then electrochemical impedance spectroscopy (EIS) studies were conducted in the solution mentioned for ALT in frequency range of 100 kHz to 0.01 Hz and voltage amplitude of  $\pm 10$  mV. The results showed that the electroplated sample in current density of 5 mA.cm<sup>-2</sup> has the best corrosion resistance after 60 hours of ALT in which the passive layer of Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> has the least thickness and more platinum is exposed to the electrolyte due to its high corrosion resistance.

**Keywords:** Anode, Platinum, Electroplating, Sodium chlorate, Accelerated Life Test, Electrochemical impedance spectroscopy.

## ۱- مقدمه

پلاتین جزء فلزات ارزشمند و گرانبه‌است. پلاتین خالص سفید رنگ، نرم، انعطاف‌پذیر و دارای مقاومت بالایی در برابر حملات خوردگی و شیمیایی است. منابع این فلز بسیار محدود است و از اینرو این فلز را جزء فلزات کمیاب و گرانبها نامیده‌اند [۱]. در دمای بالا و تحت شرایط الکتروشیمیایی آندی، پلاتین به آسانی تشکیل اکسید می‌دهد و به بیان ساده‌تر مقاومت به خوردگی بالای پلاتین مربوط به حضور لایه پسیو اکسیدی روی آن است. این لایه بسیار نازک بوده و با گذر زمان ضخیم نمی‌شود [۲]. رسوبات فلزات گرانبها چه به صورت شیمیایی و یا الکتروشیمیایی، در توسعه تکنولوژی‌هایی که از این فلزات استفاده می‌کنند، نقش مهمی دارند. از آنجایی که فلزات گروه پلاتین (Platinum group metals) (PGMS) به عنوان بهترین کاتالیست برای واکنشهای شیمیایی و الکتروشیمیایی متفاوت شناخته شده هستند، لذا تولید چنین سطح‌های کاتالیستی با یک محدوده از اندازه دانه و سطح از اهمیت بسیار برخوردار است [۳]. از پلاتین در ساخت آندهای تیتانیوم یا نیوبیوم آبکاری شده با پلاتین استفاده می‌شود. این آندها دارای کاربردهای فراوانی در صنایع الکتروشیمیایی از جمله سل جیوه برای تولید کلر و سود، پیل‌های سوختی، تولید هیپوکلریت سدیم، پرکلرات سدیم و.... می‌باشند. این آندها باید دارای انرژی واکنش کاتالیستی بالا و پایداری الکتروشیمیایی باشند [۴].

برای رسوب پلاتین روی زیرلایه نیوبیومی و تیتانیومی، می‌توان از روشهای مختلفی از جمله کاشت یونی، آبکاری الکتریکی و الکترولس، تجزیه حرارتی، رسوب شیمیایی بخار (CVD) (Chemical vapor deposition) و رسوب فیزیکی بخار (PVD) استفاده کرد. همچنین پوشش پلاتین را می‌توان با استفاده از الکترولیت‌های نمک مذاب تولید کرد [۵، ۶]. پوشش‌دهی توسط آبکاری الکتریکی، ساده‌ترین روشی است که با آن می‌توان فلزاتی با دمای ذوب بالا مثل پلاتین را پوشش‌دهی کرد. پوشش‌های آبکاری شده، ساختاری ریز و خواص فیزیکی ارزشمندی مثل سختی بالا، قابلیت انعکاس بالا و غیره دارند [۷]. برای دستیابی به پوشش ضخیم پلاتین بر روی بسترهایی چون نیوبیوم، عمدتاً از محلول تتر آمین پلاتین (Tetramineplatinum) با بافر فسفاتی (محلول Q) استفاده می‌شود. محدوده دمای کاری بهینه در

این حمام بالای ۹۰ درجه سانتیگراد است. استفاده از دمای بیشتر از ۹۵ درجه سانتیگراد به دلیل افزایش میزان تبخیر محلول، مناسب نمی‌باشد [۸-۱۰].

از آنجایی که آبکاری الکتریکی پلاتین با استفاده از حمام‌هایی که قبل از محلول Q استفاده می‌شده است، دارای محدودیتهایی از قبیل بازدهی جریان پایین و نوسان شرایط کار می‌باشد، استفاده از محلول Q باعث حذف این مشکلات می‌شود. همچنین این محلول در غلظت‌های پایین پلاتین هم قابلیت رسوب‌دهی پلاتین را دارد. بر خلاف محلول‌های آبکاری دیگر پلاتین، محلول Q این قابلیت را دارد تا با بازیابی مجدد، قابلیت رسوب‌دهی را داشته باشد [۱۱].

عواملی چون دانسیته جریان، دما، زمان، غلظت فلز در حمام و نوع حمام روی ماهیت رسوب اثر می‌گذارد. در دانسیته جریان پایین، فلز خیلی آرام رسوب می‌کند. به عبارتی روند احیای یونها در کاتد که به تشکیل رسوب منجر می‌شود، آرام است. در این شرایط برای رشد هسته‌های فلزی فرصت کافی وجود دارد، ولی دامنه تشکیل هسته‌های جدید کوچک است. به این ترتیب رسوبی دانه درشت تشکیل می‌شود. با افزایش دانسیته جریان، سرعت تخلیه یونها در کاتد افزایش یافته و در نتیجه دامنه تشکیل هسته‌های جدید توسعه می‌یابد. در این حالت رسوبی دانه ریز تشکیل می‌شود ولی باید توجه کرد که دانسیته جریان از دانسیته حدی تجاوز نکند [۱۲]. افزایش در متغیرهای دما یا زمان آبکاری می‌تواند تشکیل یک پوشش با حجم بیشتر را شتاب دهد تا به اندازه کافی زیرلایه را بپوشاند. در طی مدت اولیه رسوب‌دهی، سرعت رسوب‌دهی با افزایش در مقادیر بالا زیاد می‌شود. هرچند که سرعت رسوب‌دهی اضافی تمایل دارد که تعدادی حفره ایجاد و پوشش را سست تر کند. بنابراین افزایش بیش از اندازه متغیرهای دما و زمان آبکاری، مقاومت به خوردگی را کاهش می‌دهد [۱۳].

تولید کلرات سدیم یکی از مهمترین تولیدات در دنیا است که با استفاده از روش الکترولیز انجام می‌شود. دلیل اصلی افزایش تولید این ماده در دنیا، استفاده از آن در تهیه موادی مانند دی اکسید کلر، کلرات پتاسیم، پرکلرات سدیم، پرکلرات آمونیوم و غیره است. پرکلرات سدیم نیز یکی از مواد شیمیایی است که به وسیله فرآیند الکترولیز تولید می‌شود و دارای کاربردهای زیادی در صنایع شیمیایی است [۱۴]. به طور کلی در آندهای پلاتین که تشکیل شده

از یک زیرلایه نیوبوم یا تیتانیوم هستند، علت اصلی تجزیه پوشش پلاتین، مصرف و خوردگی پلاتین و تشکیل لایه اکسیدی عایق  $TiO_2$  روی تیتانیوم و یا  $Nb_2O_5$  روی نیوبوم است. مشکل اصلی زیرلایه در آندهای پلاتین، تشکیل لایه پسیو روی سطح آن، ضخیم شدن آن با افزایش ولتاژ و در نتیجه تخریب موضعی این لایه می‌باشد. این لایه اکسیدی دارای مقاومت الکتریکی بالایی است که باعث کاهش راندمان آند در سل حاوی یونهای کلر می‌شود [۱۵].

بررسی رفتار خوردگی آندهای تیتانیومی یا نیوبومی پوشیده شده با پلاتین در محیط‌های کلر - قلیا نشان می‌دهد که لایه پلاتینی به دلیل ساختار زبر و یا محفظه‌هایی که در حین پوشش‌دهی روی لایه تشکیل می‌شود، به طور کامل زیرلایه را نمی‌پوشاند [۱۶]. وقتی که محلول خوردگی از میان پوشش عبور می‌کند، پلاتین و زیرلایه تشکیل یک زوج گالوانیک می‌دهند. تشکیل زوج گالوانیک منجر به افزایش سرعت حل شدن فلز نسبتاً فعال در تماس با فلز نجیب و بزرگتر شدن لایه پسیو می‌شود. این پدیده زمانی اهمیت بیشتری می‌یابد که تفاوت بین پتانسیل‌های خوردگی دو فلز بزرگتر باشد [۱۷]. در آندهای پلاتینی ضخامت لایه پسیو روی زیرلایه افزایش می‌یابد تا جایی که افزایش ضخامت منجر به بالا رفتن پتانسیل شده و در نهایت در مقدار مشخصی از پتانسیل، شکست لایه پسیو با خوردگی حفره‌ای اتفاق می‌افتد و منجر به از بین رفتن پوشش پلاتین می‌شود [۱۸].

در زمینه بررسی و ارزیابی خوردگی و غیرفعال شدن آندهای پوشیده شده با پلاتین به وسیله روش امپدانس الکتروشیمیایی، تحقیقات کمی انجام شده است و فقط چندین نفر از جمله آلوز (Alves)، پانیک (Panic) و هو (Hu) تحقیقاتی در زمینه بررسی رفتار تجزیه شدن آندهای MMO (Mixed metal oxide) انجام داده‌اند. در تحقیقی که توسط یانگ (Yang) و همکارانش انجام شده، رفتار خوردگی آندهای Pt/Ti به وسیله روش امپدانس الکتروشیمیایی در پتانسیل تحریک ۱۰ میلی‌ولت، بازه فرکانس ۱۰۰ kHz تا ۱۰ mHz و در محیط NaCl با غلظت ۳/۵٪ بررسی شده است. رفتار امپدانس الکتروشیمیایی این آندها نشان داده که مکانیزم خوردگی این آندها تحت کنترل نفوذ است که اغلب به

عنوان امپدانس واربرگ (Warburg) شناخته می‌شود [۱۹]. در این حالت پوشش ایجاد شده بیشترین مقاومت الکتریکی ( $R_p$ ) را از خود نشان می‌دهد. در تحقیق دیگری که توسط مداحی و همکارانش انجام شده، آزمون EIS آندهای  $TiO_2$  -  $RuO_2$  با زیرلایه تیتانیوم در محلول NaCl با غلظت  $0.5 \text{ mol.dm}^{-3}$ ، در پتانسیل ۱/۱۵ ولت نسبت به الکترود مرجع کالومل اشباع (Saturated calomel electrode) انجام شده است [۲۰]. آندهای پلاتینی به دلیل کاربرد آنها در سل تولید کلرات و پرکلرات سدیم، از اهمیت ویژه‌ای برخوردار هستند. بررسی پارامترهای پوشش‌دهی پلاتین روی زیرلایه و تعیین پارامتر بهینه آبکاری الکتریکی از نظر مقاومت به خوردگی مساله مهمی است که می‌تواند بر رفتار و طول عمر یک آند پلاتین در سل تولید پرکلرات سدیم تاثیر گذار باشد. بررسی‌های مختلف نشان داده که تاکنون تحقیقی در زمینه بررسی اثر پارامترهای آبکاری پلاتین روی نیوبوم بر رفتار خوردگی این آند انجام نشده است. در این پژوهش اثر دانسیته جریان آبکاری بر رفتار خوردگی آند Pt/Nb مورد بررسی قرار گرفته است.

## ۲- روش انجام آزمایش

در ابتدا ورقهای نیوبومی با ضخامت ۳/۷ mm با استفاده از دستگاه گیوتین به صورت قطعات مستطیل شکل با ابعاد ۴۰ mm × ۳۰ mm بریده شدند. سپس عملیات زبرسازی مکانیکی با روش سندبلاست و در ادامه چربی‌گیری نمونه‌ها به صورت اولتراسونیک و با فرکانس kHz ۲۰ به مدت ۳۰ دقیقه در محلول استون انجام شد. در ادامه برای ایجاد زبری مناسب‌تر، از عملیات حکاری الکتروشیمیایی (اچ‌آندی) استفاده شد. برای آبکاری پلاتین روی نیوبوم از محلول Pt 20 Q (غلظت ۲۰ گرم در لیتر) با فرمول شیمیایی  $Pt(NH_3)_4(HPO_4)$  استفاده شد که جهت انجام عملیات پوشش‌دهی توسط آب مقطر به محلول Pt 5 Q (غلظت ۵ گرم در لیتر) تبدیل شد. برای بررسی اثر دانسیته جریان، آبکاری پلاتین روی نیوبوم در دمای ۹۳ درجه سانتیگراد به منظور ایجاد پوشش با ضخامت ۱۰ میکرومتر مطابق شرایط جدول ۱ انجام شد.

جدول ۱: مشخصات لازم برای آبکاری نمونه‌های پلاتینی در مقادیر متفاوت دانسیته جریان.

| زمان آبکاری (min) | دانسیته جریان ( $mA/cm^2$ ) | بازده جریان (%) |
|-------------------|-----------------------------|-----------------|
| ۱۳۰               | ۹۷                          | ۳               |
| ۷۵                | ۹۴                          | ۵               |
| ۸۵                | ۵۴                          | ۸               |

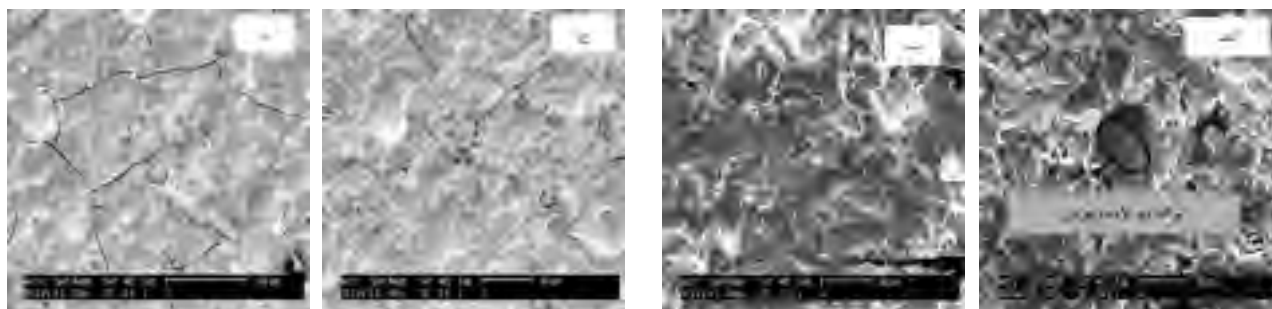
جریان  $3 \text{ mA.cm}^{-2}$  دارای ترک‌هایی در لایه زیرین و در سطح خود دارای حفرات و خلل و فرج است. این امر می‌تواند به یکی از دلایل زیر باشد ۱- پوشش به دلیل تصاعد هیدروژن با تنش داخلی بالایی شکل گرفته است و این باعث ترک خوردگی بیشتر پوشش پس از پایان عملیات پوشش دهی شده است. ۲- احتمال این امر نیز وجود دارد که در زبری سطح زیرلایه به دلیل پایین بودن دانسیته جریان آبکاری، تغییری ایجاد شده باشد. کاهش زبری سطح زیرلایه باعث پتانسیل اضافی تصاعد هیدروژن می‌شود و بنابراین پوشش حاصل دارای مقادیر بیشتری از گاز هیدروژن است و این امر منجر به تشکیل پوشش با تنش داخلی بیشتر می‌شود [۲۱]. با توجه به شکل ۱ مشخص است که با افزایش زمان آزمون تعیین عمر تشدید شده و ورود محلول خورنده الکترولیت از طریق خلل و فرج و ترک‌ها به داخل پوشش، ترک‌های موجود در سطح پوشش رو به افزایش است و ترک‌های درشت‌تر نسبت به زمان ۱ ساعت الکترولیز مشاهده می‌شود. از طرفی با گذشت زمان آزمون تعیین عمر تشدید شده، خوردگی سطح پوشش که همراه با ایجاد حفراتی بر روی پوشش است نیز مشاهده می‌شود. خوردگی حفره‌ای روی سطح پوشش، مربوط به از بین رفتن بخش متخلخل پوشش تحت تاثیر تصاعد شدید گاز کلر است. این مساله در کنار تصاعد اکسیژن روی پوشش باعث از بین رفتن سطح پوشش می‌شود. در شکل ۲ نیز تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نمونه آبکاری شده در دانسیته جریان  $5 \text{ mA.cm}^{-2}$  که در زمان‌های مختلف تحت آزمون تعیین عمر تشدید شده قرار گرفته، نشان داده شده است. با توجه به تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی در شکل ۲ مشخص است که با افزایش دانسیته جریان از  $3$  به  $5 \text{ mA.cm}^{-2}$ ، دانه‌بندی ریزتر شده و ساختار فشرده‌تر و یکنواخت‌تری به خود می‌گیرد. در حالت کلی اعتقاد بر این است که افزایش دانسیته جریان باعث کاهش اندازه دانه و افزایش سرعت جوانه‌زنی می‌شود [۲۲، ۲۳]. در پوشش

با توجه به این که نمونه‌های آبکاری شده به عنوان آند در سل الکترولیز استفاده می‌شوند، بنابراین هر کدام از نمونه‌ها پس از آبکاری تحت آزمون تعیین عمر تشدید شده در محلول شامل کلرات سدیم به میزان  $500$  گرم در لیتر، کلرید سدیم به میزان  $0/1$  گرم در لیتر و بی کرمات سدیم به میزان  $3$  گرم در لیتر، دمای  $35-45$  درجه سانتیگراد و  $\text{pH}=6/8$  قرار گرفتند. در سل ارزیابی عمر آند، از فولاد زنگ‌نزن  $316$  به عنوان کاتد و از نمونه‌های پلاتین آبکاری شده به عنوان آند استفاده شد. همچنین از مگنت مغناطیسی برای ایجاد تلاطم در محلول الکترولیز نیز استفاده شد. فاصله آند و کاتد  $3 \text{ cm}$  و دانسیته جریان اعمالی به سل الکترولیز  $1/2 \text{ A.cm}^{-2}$  بود. این آزمون در زمان‌های  $1$ ،  $10$ ،  $30$  و  $60$  ساعت انجام شد. از میکروسکوپ الکترونی روبشی مدل ESEM, Philips XL30 برای ارزیابی تغییرات مورفولوژی سطح نمونه‌ها استفاده شد. پس از هر مرحله آزمون تعیین عمر تشدید شده، آزمون امپدانس الکتروشیمیایی توسط دستگاه IVIUMSTAT و در ولتاژ متناوب  $\pm 10$  میلی ولت، محدوده فرکانس  $100$  کیلوهرتز تا  $10$  میلی هرتز و در پتانسیل مدار باز انجام شد. در این آزمون که در محلول شامل کلرات سدیم، کلرید سدیم و بی کرمات سدیم انجام شد، از کالومل اشباع به عنوان الکتروود مرجع، ورق پلاتینی به عنوان الکتروود شمارنده و نمونه آبکاری شده پلاتین به عنوان الکتروود کار استفاده شد. برای مدل‌سازی رفتار خوردگی پوشش پلاتین نیز از نرم افزار Zview2 استفاده شد.

### ۳- نتایج و بحث

#### ۳-۱- بررسی‌های میکروسکوپی

تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نمونه آبکاری شده در دانسیته جریان  $3 \text{ mA.cm}^{-2}$  که در زمان‌های مختلف تحت آزمون تعیین عمر تشدید شده قرار گرفته، در شکل ۱ نشان داده شده است. با توجه به تصویر الف در شکل ۱، پوشش آبکاری شده در دانسیته



شکل ۱: تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی پوشش پلاتین آبکاری شده در دانسیته جریان  $3 \text{ mA.cm}^{-2}$  پس از انجام آزمون تعیین عمر تشدید شده در زمان‌های الف) ۱ (ب) ۱۰ (ج) ۳۰ و د) ۶۰ ساعت.

امر باعث افزایش تشکیل دانه‌های با شکل کروی و بدون هیچ گونه خلل و فرجی می‌شود.

در دانسیته جریان  $8 \text{ mA.cm}^{-2}$ ، پوشش حاصل دارای ترک‌هایی است که این امر به دلیل افزایش تصاعد هیدروژن در دانسیته جریان‌های بالاتر و ایجاد پوشش با تنش داخلی است. در اینجا نیز با توجه به شکل ۳ مشخص است که با افزایش زمان الکترولیز، نفوذ محلول خورنده الکترولیت از میان پوشش بیشتر شده که این امر باعث افزایش دانسیته ترک‌ها و رشد آنها می‌شود و از طرفی به دلیل تصاعد گاز کلر و اکسیژن روی سطح پوشش پلاتین، حفراتی روی سطح پوشش شکل گرفته است.

### ۲-۳ بررسی‌های آزمون امپدانس الکتروشیمیایی

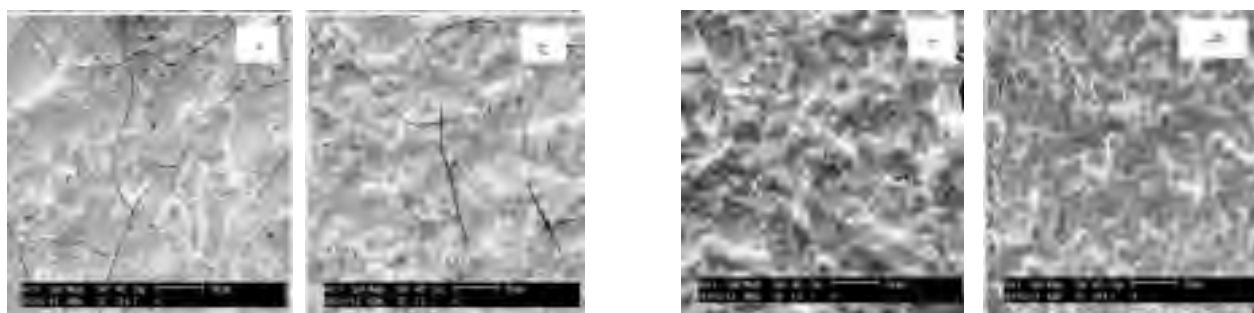
نتایج حاصل از آزمون امپدانس الکتروشیمیایی نمونه آبکاری شده در دانسیته جریان  $3 \text{ mA.cm}^{-2}$  که در زمان‌های مختلف تحت آزمون تعیین عمر تشدید شده قرار گرفته به صورت منحنی‌های نایکویست و بد-فاز در شکل ۴ نشان داده شده است. لایه پلاتینی به دلیل ساختار زبر و یا محفظه‌هایی که در حین پوشش‌دهی روی لایه تشکیل می‌شود، به طور کامل زیر لایه را نمی‌پوشاند. در نتیجه وقتی محلول خورنده که شامل یونهای اکسیژن نیز است از میان پوشش عبور می‌کند، منجر به افزایش سرعت حل شدن فلز نسبتاً فعال در

با دانسیته جریان  $5 \text{ mA.cm}^{-2}$  به دلیل افزایش زبری سطح زیر لایه و کاهش تصاعد هیدروژن، پوشش با ساختار فشرده‌تر و ترک‌های کمتر شکل می‌گیرد.

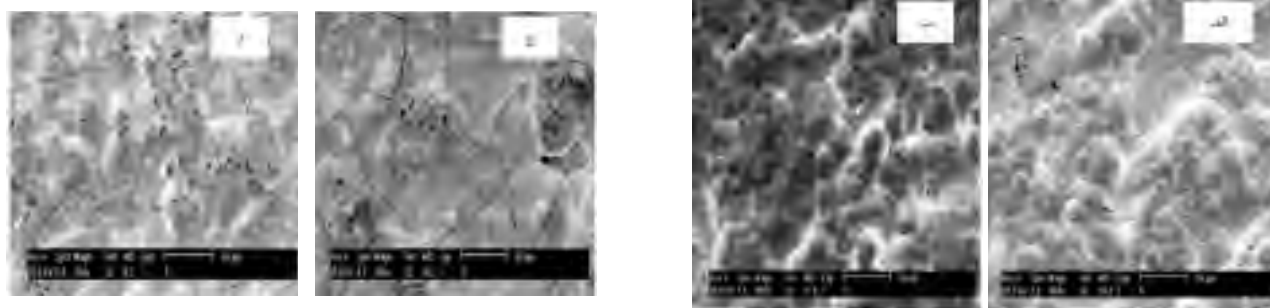
با توجه به شکل ۲ مشخص است که پس از ۶۰ ساعت آزمون تعیین عمر تشدید شده، نمونه با دانسیته جریان  $5 \text{ mA.cm}^{-2}$  به دلیل گسترش کمتر ترک‌ها و تشکیل حفرات کمتر روی سطح پوشش دارای ساختار و مورفولوژی مقاوم‌تری در برابر خوردگی می‌باشد. این مساله باعث می‌شود که نفوذ محلول الکترولیت به درون سطح پوشش کمتر بوده و گسترش و رشد ترک‌ها کمتر باشد.

در شکل ۳ تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نمونه آبکاری شده در دانسیته جریان  $8 \text{ mA.cm}^{-2}$  که در زمان‌های مختلف تحت آزمون تعیین عمر تشدید شده قرار گرفته، نشان داده شده است.

با توجه به تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی در دانسیته جریان‌های مختلف آبکاری، مشخص است که با افزایش دانسیته جریان از  $3$  به  $8 \text{ mA.cm}^{-2}$ ، دانه‌بندی ریزتر شده و ساختار فشرده‌تر و یکنواخت‌تری به خود می‌گیرد، هرچند وقتی که دانسیته جریان از  $5$  به  $8 \text{ mA.cm}^{-2}$  افزایش پیدا کرد، دانه‌ها بیشتر از این ریز نشدند. سرعت جوانه‌زنی یک دانه جدید وقتی که دانسیته جریان افزایش می‌یابد، سریعتر از سرعت رشدش افزایش می‌یابد. در یک دانسیته جریان نسبتاً بالا، سرعت جوانه‌زنی رشد رسوب را کنترل می‌کند. این

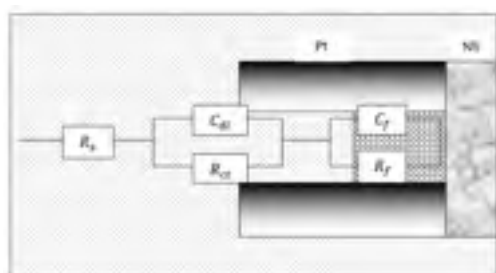


شکل ۲: تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی پوشش پلاتین آبکاری شده در دانسیته جریان  $5 \text{ mA.cm}^{-2}$  پس از انجام آزمون تعیین عمر تشدید شده در زمان‌های الف) ۱ ب) ۱۰ ج) ۳۰ و د) ۶۰ ساعت.

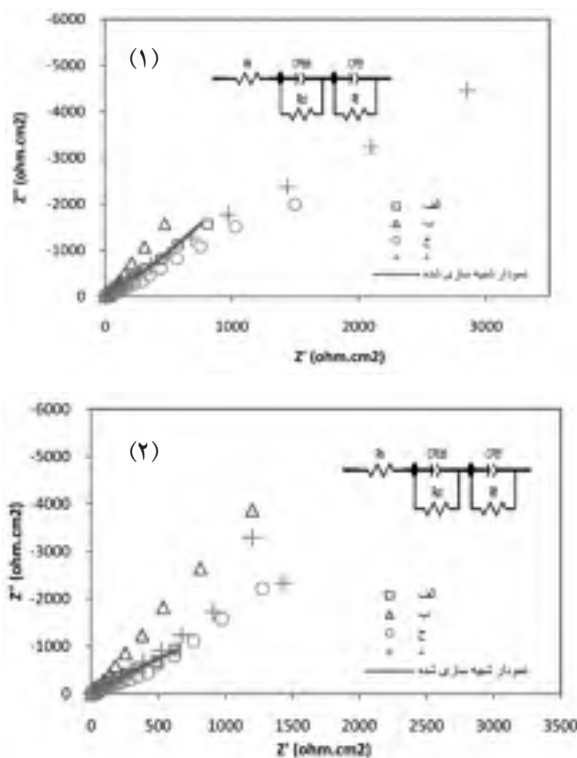


شکل ۳: تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی پوشش پلاتین آبکاری شده در دانسیته جریان  $8 \text{ mA.cm}^{-2}$  پس از انجام آزمون تعیین عمر تشدید شده در زمان‌های الف) ۱ ب) ۱۰ ج) ۳۰ و د) ۶۰ ساعت.

پسیو  $Nb_2O_5$  روی زیرلایه نیویومی تشکیل می‌شود و با گذشت زمان الکترولیز ضخامت این لایه افزایش می‌یابد. تصویر شماتیک قرارگیری اجزای مدار معادل الکتریکی پوشش پلاتین پس از قرار گیری در سل الکترولیز و انجام آزمون تعیین عمر تشدید شده که منجر به تشکیل لایه پسیو می‌شود در شکل ۵ نشان داده شده است. همچنین نتایج حاصل از آزمون امپدانس الکتروشیمیایی نمونه آبکاری شده در دانسیته جریانهای ۵ و  $8 \text{ mA.cm}^{-2}$  که در زمان‌های مختلف تحت آزمون تعیین عمر تشدید شده قرار گرفته به صورت منحنی‌های نایکویست در شکل ۶ نشان داده شده است.



شکل ۵: تصویر شماتیک قرارگیری اجزای مدار معادل الکتریکی روی پوشش پلاتین پس از انجام آزمون تعیین عمر تشدید شده.

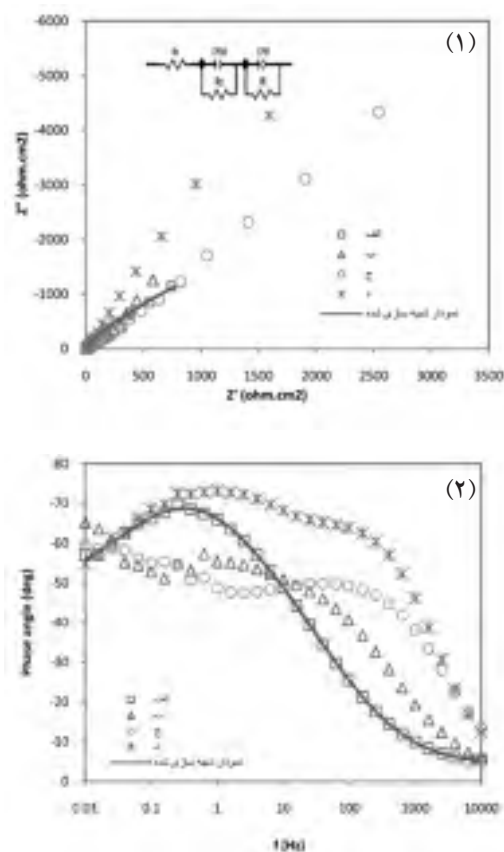


شکل ۶: منحنی‌های نایکویست پوشش پلاتین آبکاری شده دانسیته جریانهای ۵ و ۸ میلی آمپر بر سانتیمتر مربع پس از انجام آزمون تعیین عمر تشدید شده در زمان‌های الف) ۱ (ب) ۱۰ (ج) ۳۰ و د) ۶۰ ساعت.

تماس با فلز نجیب و تشکیل لایه پسیو  $Nb_2O_5$  می‌شود [۱۷]. با توجه به شکل ۴ مشخص است که در سیستم دو ثابت زمانی وجود دارد و با توجه به این که در نمودار زاویه فاز-فرکانس، زاویه فاز به سمت  $-90^\circ$  درجه میل می‌کند ولی به آن نمی‌رسد، می‌توان گفت که در فصل مشترک پوشش و الکترولیت رفتار شبه خازنی وجود دارد. وجود رفتار شبه خازنی به دلیل ناهمگن بودن سطح پوشش (ناهمواری، ترک، تخلخل) است [۲۶-۲۴].

امپدانس عنصر فاز ثابت با استفاده از رابطه ۱ محاسبه می‌شود که در این رابطه  $\omega$  فرکانس زاویه‌ای، CPE عنصر فاز ثابت و n توان CPE می‌باشد. پارامتر CPE نسبت مستقیم با سطح فعال پوشش دارد.

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



شکل ۷: منحنی‌های (۱) نایکویست (۲) بد-فاز پوشش پلاتین آبکاری شده در دانسیته جریان  $3 \text{ mA.cm}^{-2}$  پس از انجام آزمون تعیین عمر تشدید شده در زمان‌های الف) ۱ (ب) ۱۰ (ج) ۳۰ و د) ۶۰ ساعت.

با قرار گرفتن پوشش پلاتین در سل الکترولیز و انجام آزمون تعیین عمر تشدید شده، مطابق مطالب ذکر شده در قسمت قبلی، لایه

نمونه با دانسیته جریان  $5 \text{ mA.cm}^{-2}$  (شکل ۲) دارای ترک‌های کمتر و ساختار فشرده‌تر نسبت به دو نمونه دیگر است و این امر سبب نفوذ کمتر محلول الکترولیت و یون‌های اکسیژن از میان پوشش می‌شود. نفوذ کمتر یون‌های اکسیژن باعث رشد کمتر لایه پسیو شده و طبق رابطه هلمهولتز ظرفیت خازنی لایه پسیو  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  در این نمونه نسبت به دو نمونه دیگر بیشتر است. ظرفیت خازنی بالاتر لایه پسیو، انتقال بار روی لایه پسیو را بیشتر می‌کند. مساله دیگر افزایش مقاومت انتقال بار و کاهش ظرفیت خازنی لایه دوگانه تشکیل شده روی پوشش پلاتین با افزایش زمان آزمون تعیین عمر تشدید شده است. افزایش  $R_{ct}$  با گذشت زمان الکترولیز مربوط به خوردگی حفره‌ای روی سطح پوشش پلاتین می‌باشد. با توجه به تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نمونه‌های آند پلاتین مشخص است که با افزایش زمان آزمون تعیین عمر تشدید شده، خوردگی حفره‌ای روی سطح پوشش پلاتین افزایش می‌یابد که باعث انحلال بخشی از پوشش پلاتین و کاهش سطح موثر در معرض محلول خوردگی می‌شود.

بنابراین طبق رابطه هلمهولتز این کاهش سطح باعث کاهش ظرفیت خازنی لایه دوگانه شکل گرفته روی پوشش پلاتین و در نتیجه افزایش مقاومت انتقال بار می‌شود.

به طور کلی با توجه به شکل ۷ مشخص است که با افزایش زمان آزمون تعیین عمر تشدید شده، مقادیر مقاومت لایه پسیو ( $R_p$ ) و مقامت انتقال بار روی سطح پوشش پلاتین ( $R_{ct}$ ) افزایش یافته است. همچنین مقادیر ظرفیت خازنی لایه پسیو و لایه دوگانه شکل گرفته روی پوشش پلاتین کاهش یافته است. این مساله نشان می‌دهد، ضخامت لایه پسیو افزایش یافته است و همچنین فعالیت کاتالیستی

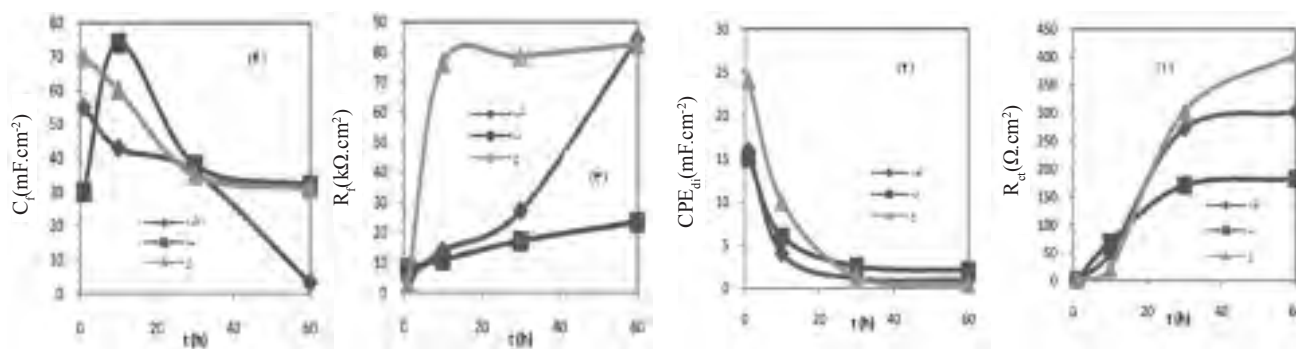
از مدار معادل شکل ۵ برای شبیه سازی رفتار خوردگی نمونه‌های آبکاری شده در دانسیته جریانهای ۵ و  $8 \text{ mA.cm}^{-2}$  نیز استفاده شد. در این مدار،  $R_s$  نشان‌دهنده مقاومت جبران نشده بین الکتروود کار و الکتروود مرجع،  $CPE_{dl}$  ظرفیت خازنی لایه دوگانه در فصل مشترک پوشش پلاتین و الکترولیت،  $R_{ct}$  مقاومت انتقال بار لایه دوگانه در فصل مشترک پوشش پلاتین و الکترولیت،  $CPE_p$  ظرفیت خازنی لایه و فیلم تشکیل شده روی زیر لایه نیوبومی و  $R_p$  مقاومت این لایه است. در یک مدار شامل عنصر فاز ثابت (CPE)، برای محاسبه ظرفیت خازنی لایه پسیو ( $C_p$ ) می‌توان از رابطه ۲ استفاده کرد:

$$C_f = \frac{CPE(R)^{1/n}}{R} \quad (2)$$

در این رابطه  $R$  مقاومت خوردگی و  $n$  توان عنصر فاز ثابت (CPE) مربوطه است. ظرفیت خازنی لایه پسیو و عایق  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  ( $C_p$ ) طبق رابطه هلمهولتز (Helmholtz) با سطح موثر خوردگی لایه پسیو نسبت مستقیم و با ضخامت لایه پسیو نسبت عکس دارد [۲۷، ۲۸].

$$C = \frac{\epsilon \epsilon_0 A}{d} \quad (3)$$

منحنی تغییرات مقاومت لایه پسیو، مقاومت انتقال بار لایه دوگانه شکل گرفته روی پوشش پلاتین، ظرفیت خازنی لایه پسیو و ظرفیت خازنی لایه دوگانه شکل گرفته روی پوشش پلاتین نسبت به زمان آزمون تعیین عمر تشدید شده در شکل ۷ نشان داده شده است. با توجه به شکل ۷ مشخص است که مقاومت لایه پسیو در دانسیته جریان  $5 \text{ mA.cm}^{-2}$  نسبت به دو نمونه دیگر کمتر و ظرفیت خازنی لایه پسیو بیشتر است. این بدین علت است که سطح پوشش



شکل ۷: منحنی تغییرات (۱) مقاومت انتقال بار لایه دوگانه (۲) ظرفیت خازنی لایه دوگانه (۳) مقاومت لایه پسیو (۴) ظرفیت خازنی لایه پسیو نسبت به زمان در دانسیته جریانهای آبکاری الکتریکی الف) ۳ ب) ۵ و ج) ۸ میلی آمپر بر سانتی متر مربع پس از ۶۰ ساعت آزمون تعیین عمر تشدید شده.

پوشش به دلیل کم شدن ماده فعال پوشش (پلاتین) کاهش یافته است. مقادیر  $C_{dl}$  نیز نشان می‌دهد که کاهش در مقدار  $C_{dl}$  با توجه به رابطه ۳، نشان‌دهنده کاهش سطح ماده فعال روی پوشش پلاتین است. در بین این نمونه‌ها پوشش پلاتین با دانسیته جریان  $5 \text{ mA.cm}^{-2}$  به دلیل ظرفیت خازنی لایه پسیو بزرگتر نسبت به دو نمونه دیگر که ناشی از ضخامت کمتر لایه پسیو است، دارای فعالیت کاتالیستی بیشتر و مقاومت به خوردگی بهتر است.

### نتیجه‌گیری

در آند Pt/Nb پسیو شدن در نتیجه ظهور و رشد لایه مانع  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  بین زیرلایه نیوبومی و پوشش پلاتین است که منجر به از دست دادن رسانایی در فصل مشترک زیرلایه و پوشش می‌شود. به طور کلی مشخص است که با افزایش زمان آزمون تعیین عمر تشدید شده، مقادیر مقاومت لایه پسیو ( $R_p$ ) و مقامات انتقال بار روی سطح پوشش پلاتین ( $R_{ct}$ ) افزایش و مقادیر ظرفیت خازنی لایه پسیو و لایه دوگانه

شکل گرفته روی پوشش پلاتین کاهش یافته است. این مساله نشان می‌دهد، ضخامت لایه پسیو افزایش یافته است و همچنین فعالیت کاتالیستی پوشش به دلیل کم شدن ماده فعال پوشش (پلاتین) کاهش یافته است. با افزایش بیشتر زمان الکترولیز و در زمانهای نزدیک به انتهای عمر آند، عدم وجود ماده فعال کافی در پوشش و همچنین پسیواسیون زیرلایه مشاهده می‌شود که این امر همراه با افزایش  $R_{ct}$  است. به طور کلی و با توجه به مطالب قبلی مشخص شد که انحلال پوشش پلاتین دلیل از بین رفتن آند نیست بلکه رشد لایه پسیو و عایق  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  در فصل مشترک زیرلایه - پوشش، مکانیزم و دلیل اصلی از بین رفتن آندهای پلاتین در محلول‌های کلرات سدیم است. بنابراین تجزیه و از بین رفتن پوشش پلاتین، نقش اصلی را در غیرفعال کردن آندها در محیط کلرات سدیم ندارد. با توجه به نتایج به دست آمده، آند پلاتین آبکاری شده در دانسیته جریان  $5 \text{ mA.cm}^{-2}$ ، دارای بهترین شرایط از نظر مقاومت به خوردگی است.

### منابع

- [1] N. Kanani, Electroplating – Basic principles, processes and practice, Berlin – Germany, 2004.
- [2] R. F. Vines, R. H. Atkinson, Modern electroplating, part13, characterization of platinum metals, 1975.
- [3] S. Pathak, M. Guinard, M. G. C. Vernooij, B. Cousin, Z. Wang, J. Michler, L. Philippe, Influence of lower current densities on the residual stress and structure of thic nickel electrodeposites, Surface and coating technology, Vol. 205, 2011, Pp. 3651-3657.
- [4] A. Cornell, Electrode reactions in the chlorate process, Department of chemical engineering and technology, Phd thesis, Stockholm, 2002.
- [5] R. Bunshah, Handbook of deposition technologies for film and coatings, second Edition, University of California, 1994, Pp. 157-169.
- [6] R. Bunshah, Handbook of deposition technologies for film and coatings, second Edition, University of California, 1994, Pp. 405-423.
- [7] E. Raub, K. Muller, Fundamentals of electrodeposition, Elsevier, 1967, Pp. 60.
- [8] D. Gamborg, G. Zangari, Theory and practice of metal electrodeposition, New York, 2011.
- [9] P. E. Skinner, Improvements in platinum plating, platinum metals review, 1989, Pp. 102-105.
- [10] Johnson Matthey Materials Technology, New platinum Electroplating bath, European, patent, No. 358375, 1989.
- [11] A. J. Gregory, W. Levason, R. E. Nofle, R. L. Penven, Studies of platinum electrodeposition baths, part II, Electroanalytical chemistry, Vol. 399, 1995, Pp. 105-113.
- [12] L. Sherier, Corrosion, Vol. 1, Metal-Environment reactions, 4<sup>th</sup> edition, 2010.
- [13] L. Sherier, Corrosion, Vol. 2, Corrosion control, 4<sup>th</sup> edition, 2010.
- [14] P. Schimittinger, Chlorine, principle and practice, Willy publication, 2000.

- [15] T. F. Obrien, T. V. Bommaraju, F. Hine, Handbook of chlor alkali technology, Springer, New York, Vol. 1 and V, 2005.
- [16] S. Rehim, H. Hassan, M. Ibrahim, Perchlorate pitting corrosion of a passivated silver electrode, Monatshefte fur chemie, Vol. 130, 1999, Pp. 1207-1216.
- [17] S. Salunke, K. A. Bidaye, J. Goswami, Studies testing and evaluation of platinum plated titanium electrode for production of uranous nitrate, J Radioanal nucl chem, Vol. 294, 2012, Pp. 49-52.
- [18] P. Novak, Sherier 's Corrosion, Anodic protection, 4<sup>th</sup>, Vol. 4, 2010.
- [19] W. H. Wu, C. Lin, Fabrication and corrosion behaviour of platinum-coated titanium electrodes from low temperature molten salt electrolytes, Journal of applied electrochemistry, Vol. 34, 2004, Pp. 525-531.
- [20] M. H. Maddahi, S. M. Hoseinie, F. Ashrafizadeh, Increasing the service lifetime of coated titanium anodes, SPE 130418, 2010, Pp. 1-7.
- [21] Y. Gamburg, G. Zangari, Theory and practice of metal electrodeposition, New York, 2011.
- [22] Z. Xubei, C. Chao, Z. Guoqu, Z. Zhao, L. Jinfeng, Electrodeposition and corrosion behavior of nanostructures Ni-TiN composit films, Trans.nonferrous Met.soc.china, Vol. 21, 2011, Pp. 2216-2224.
- [23] T. Sankara, S. Seshadri, Electro-and Electroless plated coating for corrosion protection, India, 2007.
- [24] A. Lasia, Electrochemical impedance spectroscopy and its applications, New York, 1999.
- [25] J. B. Jorcin, M. E. Orazem, CPE analysis by local electrochemical impedance spectroscopy, Electrochimica Acta, Vol. 51, 2006, Pp. 1473-1479.
- [26] B. E. Conway, Impedance spectroscopy theory-experiment and applications, Edits, A John Wiley and sons, Inc, Publication, 2005, Pp. 494-496.
- [27] M. Noori, M. Momeni, M. H. Moayed, Inhibitive assesment of stearamide as a corrosion inhibitor for mild steel in HCl solution, IJE, Vol. 25, No. 2, 2012, Pp. 119-125.
- [28] V. N. Tsygankov, V. V. Safonov, Electrical properties of the Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> - NiO system, Inorganic materials, Vol. 41, No. 12, 2005, Pp. 1480-1482.

# بررسی اثر سطوح نانوبلوری بر رفتار خوردگی پوشش تشکیل شده به روش اکسیداسیون ریزجرقه بر روی آلیاژ منیزیم AZ31B

حمیدرضا باقری<sup>۱</sup>، حمیدرضا مسیحا<sup>۱</sup>، مرتضی قیطانی<sup>۱</sup>، محمود علی اف خضرائی<sup>۲\*</sup>، تقی شهبابی فراهانی<sup>۳</sup>،  
علیرضا صبور روح اقدم<sup>۴</sup>

<sup>۱</sup> دانشجوی کارشناسی ارشد خوردگی و حفاظت از مواد، دانشگاه تربیت مدرس

<sup>۲</sup> استادیار، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه تربیت مدرس

<sup>۳</sup> استاد، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه تربیت مدرس

<sup>۴</sup> دانشیار، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه تربیت مدرس

\* نویسنده مسئول: khazraei@modares.ac.ir

تاریخ دریافت: ۱۳۹۲/۰۶/۰۴ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۲/۱۱/۲۰

## چکیده:

عملیات سایش مکانیکی سطحی (Surface mechanical attrition treatment) به عنوان پیش عملیات برای فرآیند پوشش دهی اکسیداسیون ریزجرقه (Micro arc oxidation) در سوسپانسیون نانوذرات تیتانیا بر روی آلیاژ منیزیم AZ31B انجام شد. تغییر شکل پلاستیک شدید باعث تولید ساختار نانوبلوری در سطح آلیاژ زمینه شده و بر روی عملیات اکسیداسیون بعدی تاثیرگذار است. در این مطالعه وزن، حضور نانوذرات و همچنین مورفولوژی پوشش ایجاد شده به منظور مقایسه پوشش تولیدی بر سطح نانوبلوری و سطح درشت دانه مورد بررسی قرار گرفت. مورفولوژی سطح پوشش توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی مورد ارزیابی قرار گرفت. همچنین مقاومت به خوردگی نمونه های پوشش داده شده در محلول شبیه سازی شده بدن (محلول رینگر) ارزیابی شد. نتایج نشان داد که پیش عملیات سایش مکانیکی سطحی باعث تغییر تخلخل و مورفولوژی سطح پوشش شده است همچنین باعث افزایش مقاومت به خوردگی پوشش ایجاد شده به روش اکسیداسیون ریزجرقه شده است.

**کلمات کلیدی:** خوردگی، اکسیداسیون ریزجرقه، پوشش نانو کامپوزیت، سطح نانوبلوری، منیزیم.

# Effect of Nanocrystalline Layer on Corrosion Behavior of Micro-arc Oxidized AZ31B Mg Alloy

H.R. Bagheri<sup>1</sup>, H.R. Masiha<sup>1</sup>, M. Gheyhani<sup>1</sup>, M. Aliofkhazraei<sup>2\*</sup>, T. Shahrabi<sup>3</sup>, A. Sabour Rouhaghdam<sup>4</sup>

<sup>1</sup> M.Sc., Corrosion and Protection of Materials, Tarbiat Modares University

<sup>2</sup> Assistant Professor, Faculty of Engineering, Tarbiat Modares University

<sup>3</sup> Professor, Faculty of Engineering, Tarbiat Modares University

<sup>4</sup> Associate Professor, Faculty of Engineering, Tarbiat Modares University

\* Corresponding Author: khazraei@modares.ac.ir

Submission: 2013,09,26      Acceptance: 2014,02,09

## Abstract:

Surface mechanical attrition treatment (SMAT) done on MgAZ31B alloy as the pretreatment process for subsequent micro arc oxidation (MAO) coating on titania nanoparticle suspension. severe plastic deformation creates nanostructured surface that effective on subsequent oxidation. In order to compared nanocrystalline and coarse-grained surface, weight, morphology and potentiodynamic polarization test were examined. Surface morphology was analyzed by scanning electron microscopy. The corrosion resistance of coated samples in a simulated body solution (Ringer's solution) was evaluated. The results showed that the surface mechanical attrition treatment not only changed the porosity and surface morphology of coating but also increased corrosion resistance of MgAZ31B alloy.

**Keywords:** SMAT, MAO, Nanocomposite coating, nanocrystalline surface, Mg, corrosion.

## ۱- مقدمه

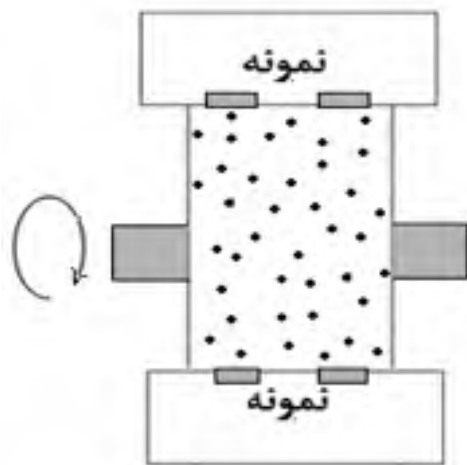
منیزیم سبک‌ترین فلز و هشتمین عنصر فراوان است که تقریباً ۲/۷ درصد پخته زمین را تشکیل می‌دهد [۱]. منیزیم و آلیاژهای آن خصوصیات منحصر به فردی نسبت به سایر فلزات دارند. چگالی کم آن‌ها که حدود دو سوم چگالی آلومینیم و آلیاژهای آن است، نسبت استحکام به وزن بالا، چقرمگی بالا و قابلیت ریخته‌گری مکانیکی (مانند روش‌هایی چون دایکاست، اکستروژن و ...) از سایر خصوصیات بارز منیزیم و آلیاژهای آن است. علاوه بر این منیزیم عنصری فراوان است که در آب دریا به وفور یافت می‌شود و بنابراین فلزی نسبتاً ارزان است [۲]. به خاطر خصوصیات قابل توجه آن‌ها، آلیاژهای منیزیم به طور وسیعی در انواع اهداف ساختاری مانند اتومبیل‌سازی، تجهیزات هوافضا و نظامی، تجهیزات الکترونیکی و الکترونیکی و غیرساختاری مورد استفاده قرار می‌گیرند. با وجود تاریخچه چندین ساله آلیاژهای منیزیم، بهبود مقاومت به خوردگی آن‌ها هنوز هم به عنوان یک مشکل قابل تامل است. مقاومت به خوردگی پایین منیزیم و آلیاژهای آن، استفاده از آن‌ها را به شدت محدود کرده است، به خصوص وقتی این آلیاژها در محیط‌های حاوی عوامل خوردنده مانند یون‌های کلر و سولفات قرار می‌گیرند [۳].

امروزه در مهندسی سطح، ایجاد پوشش‌های سرامیکی بر روی زیرلایه‌های فلزی و به کارگیری خواص مطلوب این پوشش‌ها شدیداً مورد توجه قرار گرفته است. یکی از روش‌های جدیدی که توانایی بالایی در ایجاد پوشش‌های سرامیکی بر روی فلزات دارد روش اکسیداسیون ریزجرقه است [۴]. در این روش مانند سایر روش‌های متداول پوشش‌دهی (آندایزینگ)، از اعمال اختلاف پتانسیل متغیر بین آند و کاتد استفاده می‌شود اما نکته‌ای که این روش را از سایر روش‌های متداول پوشش‌دهی متمایز می‌کند ایجاد کانال تخلیه الکتریکی در مجاورت سطح نمونه است. تاکنون توانایی فرآیند اکسیداسیون ریزجرقه در ایجاد پوشش سرامیکی بر روی زیرلایه‌های فلزی از جنس آلومینیم و تیتانیم به خوبی مشاهده شده است [۵]. منیزیم و آلیاژهای آن نیز (با توجه به فعالیت شیمیایی بالا در تشکیل لایه اکسیدی) دسته دیگری از مواد هستند که می‌توانند تحت فرآیند اکسیداسیون ریزجرقه پوشش داده شوند. مطالعات اخیر نشان داده است با فرآیند اکسیداسیون ریزجرقه پوشش سرامیکی نسبتاً ضخیم و متراکم بر روی زیرلایه آلیاژ منیزیم تشکیل می‌شود و می‌تواند خواص خوردگی و سایشی آن را شدیداً بهبود بخشد [۶]. با توجه به مبانی فیزیکی و شیمیایی فرآیند پارامترهایی از قبیل اختلاف پتانسیل اعمالی، دانسیته جریان، مدت زمان فرآیند و ترکیب الکترولیت بر روی کیفیت و خواص پوشش بسیار تاثیر گذار است. آماده سازی سطحی پارامتر دیگری است

که می‌تواند در تشکیل پوشش تاثیر به سزایی داشته باشد. از طرفی فرآیند سایش مکانیکی سطحی از جمله روش‌های تغییر شکل پلاستیک شدید سطحی است که در اثر اعمال کرنش پلاستیک شدید به سطح فلز یا آلیاژ و تجمع نابجایی‌ها بر روی مرزهای دانه و تقسیم آن‌ها به صورت متوالی باعث نانوبلوری شدن سطح آلیاژ می‌شود. به علاوه پارامترهای فرآیند مانند ابعاد و جنس ساچمه و زمان ساچمه‌زنی می‌تواند اثرات زیادی بر سطح نهایی داشته باشد [۷]. به طور کلی نانوبلوری شدن سطح آلیاژ باعث بهبود خواص مکانیکی مانند استحکام، سختی، خستگی و مقاومت به سایش می‌شود. همچنین عملیات مکانیکی سطح از روش‌های آماده سازی سطح برای اعمال پوشش بعدی می‌باشد که در سال‌های اخیر کاربرد زیادی یافته است. هدف از این پژوهش، بررسی خواص خوردگی پوشش‌های نانو ساختار ایجاد شده به روش اکسیداسیون ریزجرقه بر روی قطعات آلیاژ منیزیم که سطوح آن‌ها قبلاً با استفاده از برخورد گلوله‌های سخت، نانو بلوری شده و قطعانی که سطوح آن‌ها نانوبلوری نشده است، می‌باشد.

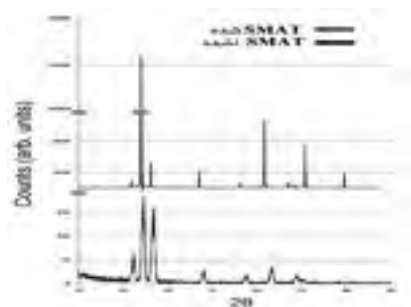
## ۲- روش آزمایش

قطعات آلیاژ منیزیمی AZ31B با ترکیب شیمیایی (به درصد وزنی)  $3.5\text{Al}, 0.93\text{Zn}, 0.046\text{Cu}, 0.003\text{Fe}, 0.2\text{Mn}, 0.022\text{Si}$  و بقیه منیزیم می‌باشد به عنوان ماده پایه استفاده شد. نمونه‌ها از سنباده شماره ۱۸۰ تا ۲۵۰۰ به ترتیب سنباده و سپس توسط نمد پولیش زده ( $R_a \leq 0.3\mu\text{m}$ ) شدند. نمونه‌ها توسط استون چربی‌گیری و سپس توسط آب مقطر شستشو شدند. فرآیند سایش مکانیکی سطحی آلیاژ AZ31B با استفاده از دستگاه نانوبلوری کردن سطح که شمایی از آن در شکل ۱ نشان داده شده است انجام شد.

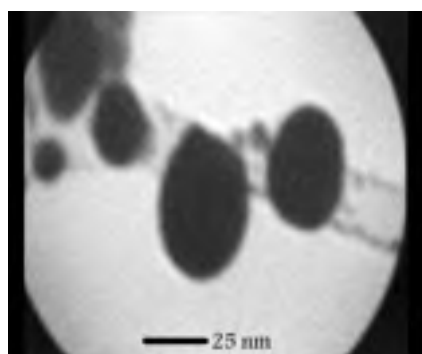


شکل ۱: شمایی از نمای بالا دستگاه سایش مکانیکی سطحی.

بعضی از الکترولیت‌ها از نانوذرات ( $\text{TiO}_2$  5g/l) استفاده شد که تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری (مدل Phillips CM120) نانوذرات در شکل ۳ نشان داده شده است. فرآیند پوشش‌دهی در مدت زمان‌های ۱ و ۴ دقیقه و تحت دانسیته جریان ثابت ( $\sim 55 \text{ mA/cm}^2$ ) توسط دو الکترود به کمک رکتیفایر (یکسو کننده جریان) انجام گرفت.



شکل ۲: پراش اشعه ایکس نمونه‌های نانوبلوری شده و درشت دانه.



شکل ۳: تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری نانوذرات تیتانیا.

بدنه این دستگاه شامل یک استوانه فلزی و یک موتور می‌باشد که قابلیت چرخش با سرعت‌های مشخص با مدت زمان طولانی را داراست. دو طرف استوانه توسط درپوش بسته شده و در درپوش‌ها مکان‌هایی برای قرار دادن نمونه در نظر گرفته شده است.

ساقچه‌هایی با ابعاد و جنس مشخص در داخل استوانه ریخته شد و استوانه شروع به چرخش می‌کند و در اثر چرخیدن استوانه، ساقچه‌ها به حرکت در آمده و سطح نمونه بوسیله ضربه‌های پی در پی توسط ساقچه‌های معلق مورد حمله قرار می‌گیرد. فرآیند سایش مکانیکی سطحی توسط ساقچه‌هایی با قطر ۲/۵ و ۴/۶ میلی‌متر و در مدت زمان‌های ۹ ساعت بر روی نمونه‌ها اعمال شد که جدول ۱ به صورت خلاصه شرایط نمونه‌ها را نشان می‌دهد.

پس از این فرآیند نمونه‌ها به دقت از دستگاه خارج شدند و نمونه‌ها با استفاده از استیک اسید ۵ درصد حجمی چربی‌گیری شدند. اندازه دانه توسط آزمون اشعه ایکس Philips Xpert ( $\lambda_{\text{Cu}} = 1.54178 \text{ \AA}$ ) اندازه‌گیری شد. شکل ۲ الگوی پراش نمونه‌های فرآیند سایش مکانیکی سطحی شده و نمونه‌های فرآیند سایش مکانیکی سطحی نشده را نشان می‌دهد که میانگین اندازه دانه توسط روش ویلیامسون - هال در حدود ۷ نانومتر محاسبه شد.

فرآیند پوشش‌دهی اکسیداسیون ریز جرقه در حمام فسفاتی با ترکیب  $4 \text{ g/l Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  و  $0.5 \text{ g/l NaOH}$  و آب دیونیزه و در

جدول ۱: خلاصه شرایط فرآیند سایش مکانیکی سطحی و اکسیداسیون ریز جرقه برای نمونه‌های مختلف

| نمونه‌ها | شرایط عملیات سطحی   |                       | شرایط پوشش‌دهی به روش اکسیداسیون ریز جرقه |                               |
|----------|---------------------|-----------------------|-------------------------------------------|-------------------------------|
|          | ظرف ساقچه (میلیمتر) | زمان ساقچه‌زنی (ساعت) | زمان پوشش‌دهی (میلیمتر)                   | نانوذرات تیتانیا (گرم / لیتر) |
| ۱        | ---                 | ---                   | ۱                                         | ۰                             |
| ۲        | ---                 | ---                   | ۱                                         | ۵                             |
| ۳        | ۲/۵                 | ۹                     | ۱                                         | ۰                             |
| ۴        | ۲/۵                 | ۹                     | ۱                                         | ۵                             |
| ۵        | ۴/۶                 | ۹                     | ۱                                         | ۰                             |
| ۶        | ۴/۶                 | ۹                     | ۱                                         | ۵                             |
| ۷        | ---                 | ---                   | ۴                                         | ۰                             |
| ۸        | ---                 | ---                   | ۴                                         | ۵                             |
| ۹        | ۲/۵                 | ۹                     | ۴                                         | ۰                             |
| ۱۰       | ۲/۵                 | ۹                     | ۴                                         | ۵                             |
| ۱۱       | ۴/۶                 | ۹                     | ۴                                         | ۰                             |
| ۱۲       | ۴/۶                 | ۹                     | ۴                                         | ۵                             |

الکتروود مرجع کالومل و الکتروود پلاتین به ترتیب عنوان الکتروود مرجع و الکتروود کانترا استفاده شدند. این سه الکتروود در داخل یک سل قرار داده شدند و سطح دایره‌ای شکل به شعاع 0.5cm (معادل  $0.1963\text{cm}^2$ ) از نمونه در تماس با الکتروولیت قرار گرفت. اندازه‌گیری‌های پلاریزاسیون پتانسیودینامیک در دامنه پتانسیل‌های 200- میلی‌ولت نسبت به پتانسیل مدار باز در شاخه کاتدی و 500+ میلی‌ولت در جهت آنودی نسبت به پتانسیل مدار باز با نرخ اسکن  $1\text{mV/s}$  انجام شد. پتانسیل خوردگی و دانسیته جریان خوردگی توسط روش تافل تعیین شدند. این مقادیر با استفاده از قسمت  $R_p\text{-Calc}$  نرم‌افزار SoftCorr III بدست آمدند. همانطور که می‌دانیم پوشش‌هایی که به روش اکسیداسیون ریزجرقه ایجاد می‌شود تخلخل‌های زیادی را داراست. خوردگی زمانی اتفاق می‌افتد که محلول از داخل این حفرات به سطح فلز نفوذ کند بنابراین اندازه‌گیری تخلخل‌های اولیه سطح برای تعیین مقاومت به خوردگی لازم است. میزان تخلخل را می‌توان توسط اطلاعاتی که از نمودارهای پلاریزاسیون پتانسیودینامیک بدست آورده می‌شود محاسبه کرد. میزان تخلخل پوشش ( $F$ ) از معادله زیر و توسط نتایج آزمون‌های پلاریزاسیون جداگانه که یک بار برای نمونه بدون پوشش و یک بار برای نمونه پوشش داده شده انجام می‌گیرد، قابل محاسبه است [۸-۱۰]:

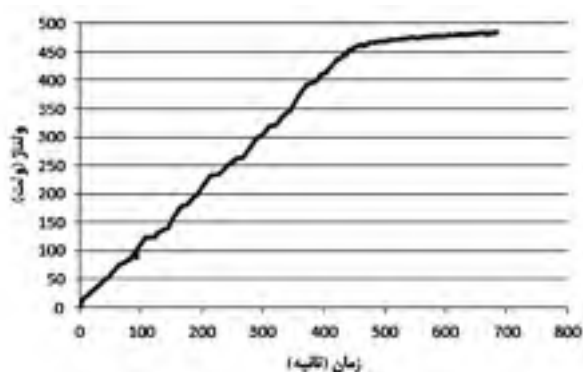
$$F = \left( \frac{R_{pm}}{R_p} \right) \times 10^{-(\Delta E_{corr}/\beta_a)}$$

که  $R_p$  و  $R_{pm}$  مقاومت پلاریزاسیون نمونه‌های بدون پوشش و پوشش داده شده می‌باشند،  $\Delta E_{corr}$  اختلاف پتانسیل خوردگی بین نمونه‌های پوشش داده شده و بدون پوشش می‌باشند، و  $\beta_a$  شیب تافل آنودی نمونه بدون پوشش است. مقاومت پلاریزاسیون ( $R_p$ ) می‌تواند توسط معادله استرن‌گری محاسبه می‌شود:

$$R_p = \frac{\beta_a \beta_c}{2.3 i_{corr} (\beta_a + \beta_c)}$$

که در این معادله  $i_{corr}$  دانسیته جریان خوردگی،  $\beta_a$  و  $\beta_c$  شیب تافل کاتدی و آنودی می‌باشند. این رابطه از استاندارد ASTM G-3 استخراج شده است که طبق آن می‌توان مقاومت پلاریزاسیون را با توجه به شیب خطوط تافل آنودی و کاتدی و دانسیته جریان خوردگی (در منحنی پتانسیل بر حسب لگاریتم دانسیته جریان) نیز محاسبه نمود. از طرفی طبق استاندارد ASTM G-15 که به تعریف کمیت‌های مورد استفاده در خوردگی می‌پردازد،

الکتروود آند به نمونه وصل شده و الکتروود کاتد از جنس فولاد زنگ نزن ۳۱۶ بود و طراحی الکتروود کاتد طوری بود که به صورت یک سیستم آبگرد نیز عمل می‌کرد. به طور کلی تجهیزات اکسیداسیون ریزجرقه شامل کاتد آبگرد از جنس فولاد زنگ‌نزن ۳۱۶، آند (نمونه)، یکسوکننده، همزن برای یکنواخت کردن محلول و یک محفظه برای قرار گرفتن الکتروولیت داخل آن می‌شد. در شکل ۴ یک نمونه از تغییرات پتانسیل الکتروود آنودی (نمونه منیزیمی) آورده شده است. همانطور که در شکل ۴ مشاهده می‌شود، پوشش اکسیدی تشکیل شده بر روی منیزیم از چنان مقاومتی برخوردار بوده که با وجود اعمال ولتاژهای بالا در حدود ۵۰۰ ولت، جریان ناچیزی (حدود ۱ آمپر) از آند عبور کرده است.



شکل ۴: نمودار ولتاژ - زمان نمونه ۵ در حین فرآیند پوشش دهی

تمام نمونه‌های پوشش داده شده توسط آب مقطر شسته و در دمای اتاق خشک شدند و وزن آن‌ها توسط ترازوی AND - GR202 با دقت  $50\mu\text{g}$  به طور دقیق اندازه‌گیری شد. مورفولوژی پوشش نمونه‌های مختلف و همچنین توزیع عناصر در ضخامت پوشش (نقشه آنالیز عنصری) توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی مدل Phillips - XL30 و ZEISS Inc. - model: SIGMA/VP بررسی شد. همچنین میانگین قطر حفرات سطح نمونه‌های مختلف (در روی سطح آزاد پوشش) توسط نرم‌افزار ImageJ اندازه‌گیری شد. رفتار خوردگی نمونه‌های پوشش داده شده بر روی سطح نانوبلوری و درشت دانه در محلول رینگر شبیه‌سازی شده بدن با ترکیب:



و دمای  $37 \pm 1$  درجه سانتی‌گراد انجام شد.

تست پلاریزاسیون پتانسیودینامیک توسط دستگاه EG&G - 273A انجام شد. نمونه‌های پوشش داده شده به عنوان الکتروود کار و

شیب تافلی را ناحیه خطی (چه در قسمت کاتدی و چه در قسمت آنودی) از منحنی پلاریزاسیون معرفی می‌کند که غالباً بیش از ۵۰ میلی‌ولت از پتانسیل خوردگی فاصله دارد. در واقع در پژوهش انجام شده نیز به این نکته توجه شده است؛ چرا که از برنامه ی نرم افزاری SoftCorr III که همراه با دستگاه پتانسیواستات EG&G عرضه شده بود، استفاده شد. در قسمت Help این نرم‌افزار توضیحات لازم جهت اندازه‌گیری شیب خط تافلی و مقاومت پلاریزاسیون آورده شده است که تمامی این دستورالعمل‌ها در پژوهش انجام شده لحاظ شده‌اند. فرمول  $F$  نیز که در بالا آمده است، در واقع پس از محاسبه مقاومت پلاریزاسیون برای هر دو نمونه پوشش داده شده و بدون پوشش، مورد استفاده قرار می‌گیرد. تست غوطه‌وری نیز به مدت ۵۵ ساعت و برای بررسی تغییرات پتانسیل مدار باز نمونه‌های مختلف و مقایسه آن‌ها با یکدیگر در دمای  $37 \pm 1$  درجه سانتی‌گراد در حمام دما ثابت بن ماری انجام شد. پتانسیل نمونه‌ها نسبت به الکترومد مرجع کالومل و توسط آوومتر مدل APPA503 در زمان‌های مختلف اندازه‌گیری شد.

### ۳- نتایج و بحث

#### ۳-۱- الف) مورفولوژی

در پوشش‌های ایجاد شده به روش اکسیداسیون ریز جرقه در اثر شکست دی الکتریک جرقه‌زنی بر روی سطح نمونه اتفاق می‌افتد جرقه‌های ایجاد شده باعث رسوب مواد از الکترولیت به سطح پوشش می‌شوند. جرقه‌های تولید شده باعث ایجاد حفرات زیادی در سطح پوشش تولیدی می‌شوند. حفرات ایجاد شده روی سطح را ریز کانال‌های تخلیه می‌نامند. مورفولوژی متفاوت سطح

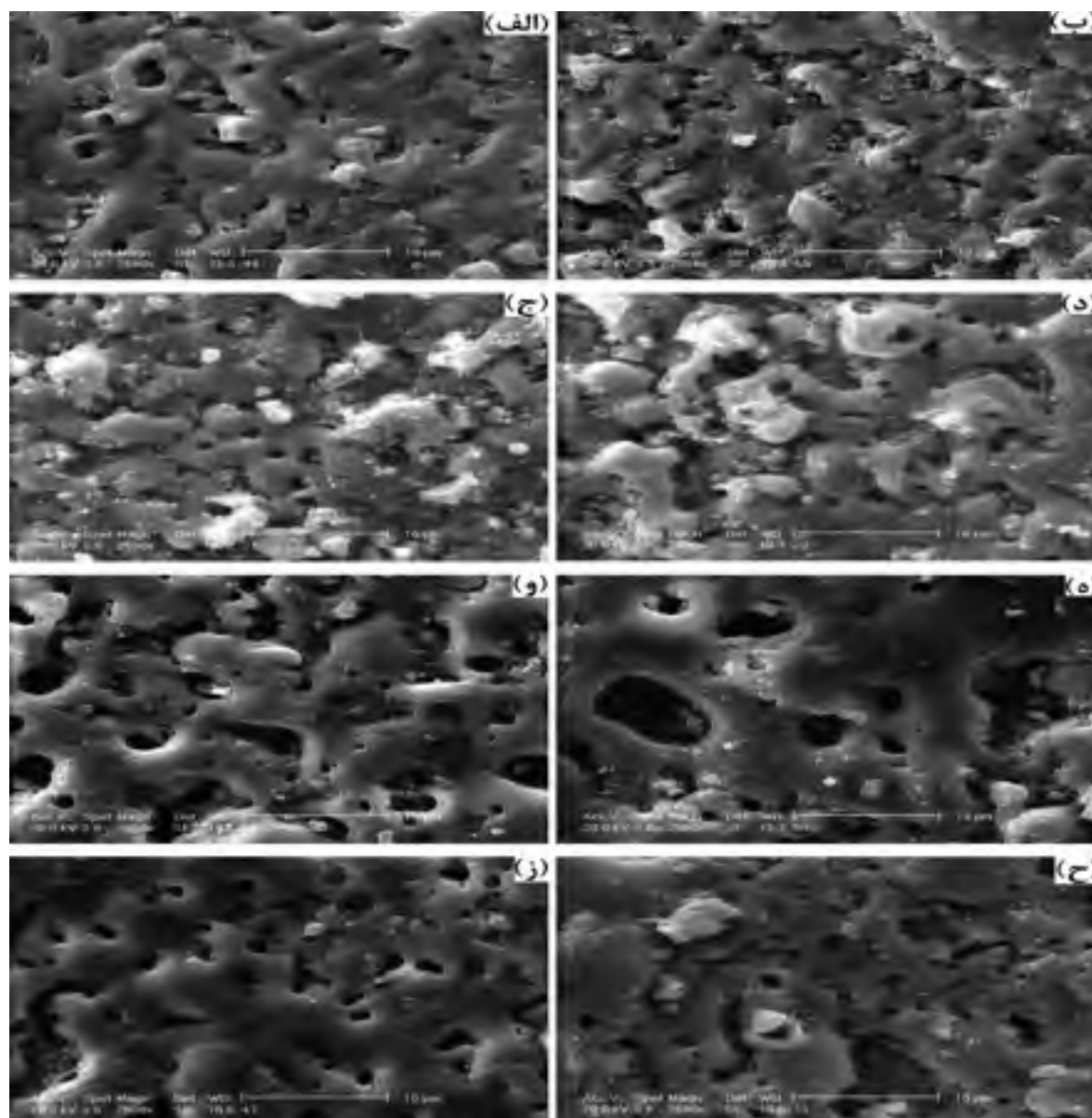
پوشش‌ها به ویژگی متفاوت ریز جرقه مانند اندازه و تعداد جرقه‌ها در حین فرآیند اکسیداسیون ریز جرقه بستگی دارد [۱۱]. در شکل ۵ تصویر سطح نمونه‌های مختلف برای مقایسه اثر پیش‌فرآیند سایش مکانیکی سطحی بر روی زمینه آمده است.

همچنین جدول ۲ میانگین قطر حفرات را نشان می‌دهد. مقایسه نمونه‌هایی که در الکترولیت آن‌ها از نانوذرات تیتانیا استفاده نشده است نشان می‌دهد که تقریباً در تمام نمونه‌ها پیش‌فرآیند سایش مکانیکی سطحی (با هر دو ساچمه) باعث کاهش میانگین قطر حفرات و افزایش تعداد حفرات ایجاد شده بر روی سطح پوشش شده است که می‌تواند به علت ریزدانه شدن سطح آلیاژ در اثر فرآیند سایش مکانیکی سطحی باشد که باعث ایجاد عیوب بیشتری بر روی سطح می‌شود و در نتیجه مکان‌های فعال روی سطح را افزایش داده و امکان تخلیه جریان را افزایش می‌دهد [۱۲-۱۴]. ترکیب و نوع فاز پوششی که در الکترولیت مورد استفاده در این پژوهش تشکیل می‌شود، قبلاً توسط سایر محققین، با استفاده از آنالیز پراش اشعه ایکس شناسایی شده است. در بررسی‌های انجام گرفته مشخص گردیده که پوشش بدست آمده عمدتاً از دو ترکیب  $MgO$  یا  $Mg(OH)_2$  تشکیل یافته است.

همچنین افزایش زمان پوشش دهی از یک دقیقه به چهار دقیقه باعث افزایش میانگین قطر حفرات ایجاد شده بر روی سطح شده است که این امر به دلیل بزرگتر شدن جرقه‌های ایجاد شده روی سطح در حین فرآیند پوشش دهی است [۱۵-۱۷]. در پوشش‌های بدون نانوذرات تیتانیا افزایش قطر ساچمه در زمان یک دقیقه پوشش دهی باعث کاهش میانگین قطر حفرات (نمونه ۳ و ۵) شده است که احتمالاً به دلیل افزایش عیوب ایجاد شده بر روی سطح در اثر فرآیند سایش

جدول ۲: میانگین قطر حفرات نمونه‌های مختلف.

| زمان پوشش دهی        | کد نمونه‌ها |      |      |      |      |      |
|----------------------|-------------|------|------|------|------|------|
|                      | ۱ دقیقه     | ۱    | ۲    | ۳    | ۴    | ۵    |
| میانگین قطر کانال‌ها |             | ۰/۹۲ | ۰/۷۸ | ۱/۱۵ | ۰/۸۴ | ۰/۷۲ |
|                      |             |      |      |      |      | ۱/۰۸ |
|                      | ۴ دقیقه     | ۷    | ۸    | ۹    | ۱۰   | ۱۱   |
| میانگین قطر کانال‌ها |             | ۱/۴۵ | ۱/۴  | ۱/۱۸ | ۱/۲۷ | ۱/۲۰ |
|                      |             |      |      |      |      | ۱/۲۵ |



شکل ۵: مورفولوژی سطح آزاد پوشش‌های مختلف. (الف) نمونه ۱ (ب) نمونه ۲ (ج) نمونه ۴ (د) نمونه ۶ (و) نمونه ۷ (ه) نمونه ۸ (ز) نمونه ۱۱ (ح) نمونه ۱۲. (تصاویر در بزرگنمایی ۲۵۰۰ گرفته شده است).

ریزجرقه افزایش وزن داشته‌اند از آنجا که اختلاف وزن نمونه‌ها بعد و قبل از فرآیند اکسیداسیون ریزجرقه نشان دهنده وزن پوشش بدست آمده منهای وزن زمینه حل شده است (واکنش کرده) است بنابراین وزن پوشش بدست آمده بیشتر از زمینه حل شده یا واکنش کرده است.

همچنین نتایج بدست آمده نشان می‌دهد که در اثر فرآیند سایش مکانیکی سطحی در نمونه‌هایی که در الکترولیت بدون نانوپودر پوشش داده شده‌اند در زمان یک دقیقه پوشش دهی اکسیداسیون ریزجرقه درصد نسبی اختلاف وزن در نمونه‌های نانوبلوری شده بیشتر است که نمونه ۳ که تحت ساچمه‌زنی با قطر ۲/۵ میلیمتر بوده

مکانیکی سطحی است و در پوشش‌های حاوی نانوذرات تیتانیا افزایش قطر ساچمه باعث افزایش میانگین قطر حفرات شده است و در زمان ۴ دقیقه پوشش دهی افزایش قطر ساچمه تفاوت محسوسی را نشان نمی‌دهد. بنابراین به نظر می‌رسد تاثیر نانوبلوری شدن سطح آلیاژ در زمان ابتدایی (یک دقیقه) اثر خود را نشان می‌دهد و با افزایش زمان پوشش دهی اثر پیش فرآیند سایش مکانیکی سطحی کم می‌شود که به دلیل مصرف شدن لایه رویی نانوبلوری شده در اثر فرآیند پوشش دهی اکسیداسیون ریزجرقه است.

#### (ب) وزن پوشش

نتایج جدول ۳ نشان می‌دهد که نمونه‌ها بعد از فرآیند اکسیداسیون

واکنش داده و به لایه‌های زیرین بلوری میکرونی می‌رسد که رفتار متفاوتی را از خود نشان می‌دهد. به عبارت دیگر این فرضیه که در مکانیزم روش اکسیداسیون ریزجرقه قبلاً نیز مطرح شده است، که هر جرقه کانالی را در طول پوشش از سمت الکترولیت به زمینه باز می‌کند و این جریان حتی تا زمان‌های انتهایی پوشش‌دهی (یعنی جرقه‌های نهایی بر روی پوشش ضخیم تشکیل شده) ادامه می‌یابد را تایید می‌کند [۱۱، ۱۴، ۱۸].

### ۳-۲- مطالعات الکتروشیمیایی

شکل ۶ پتانسل نمونه‌های مختلف در مدت زمان ۲۵۰۰ دقیقه غوطه‌وری در محلول شبیه‌سازی شده بدن (رینگر) را نشان می‌دهد. تقریباً تمام نمونه‌ها رفتاری مشابه را از خود نشان می‌دهند. در دقایق ابتدایی نوسانات زیادی در پتانسیل نمونه‌ها مشاهده می‌شود و بعد از مدت زمانی پتانسیل نمونه‌ها ثابت می‌شود که احتمالاً به علت پسیو شدن نمونه‌ها بعد از قرار گیری درمحلول رینگر است. همچنین نمونه‌هایی که تحت پیش فرآیند سایش مکانیکی سطحی قرار گرفته‌اند نوسانات شدیدتری را از

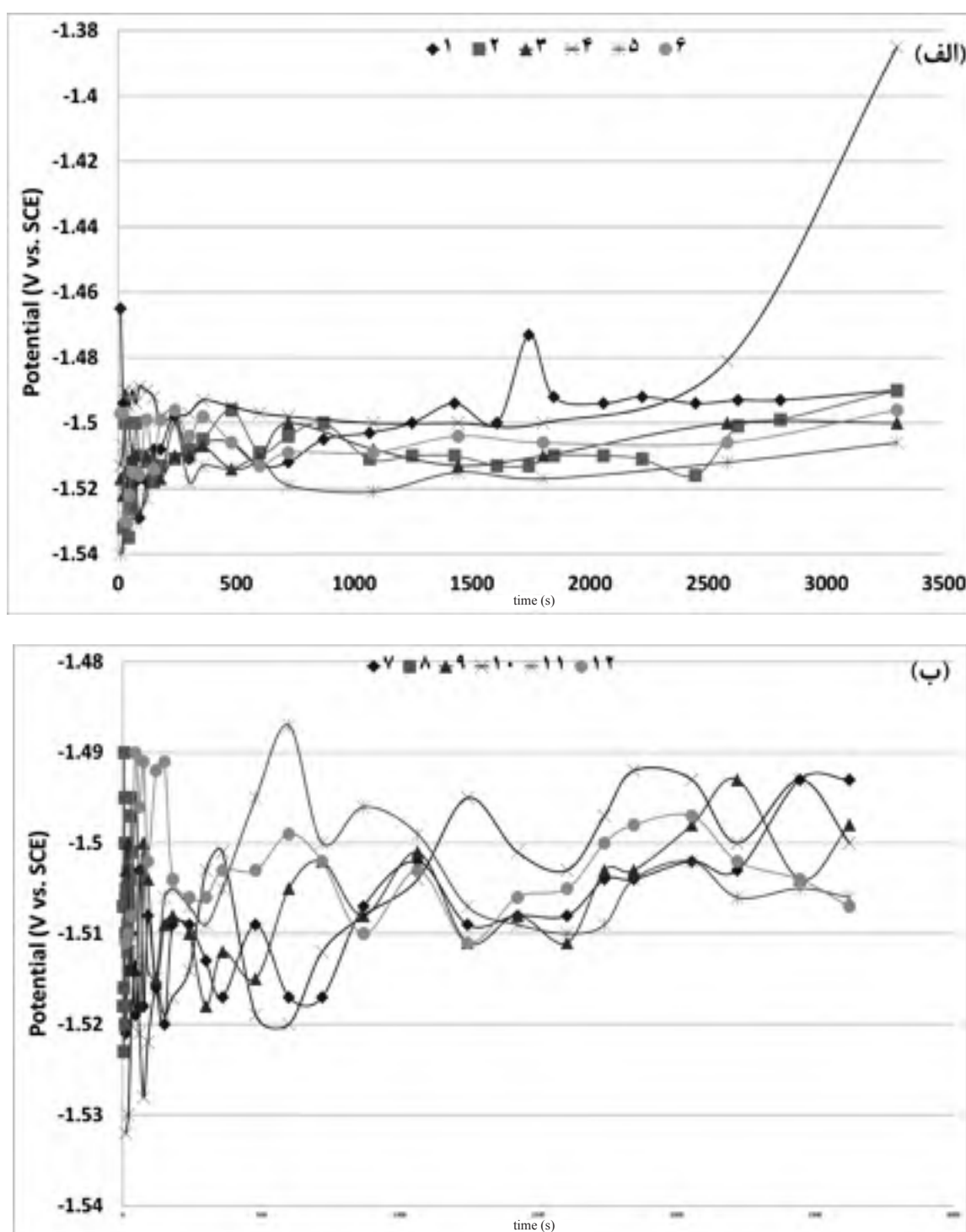
است، بیشترین اختلاف وزن را از خود نشان می‌دهد. ولی در زمان چهار دقیقه پوشش‌دهی افزایش کمتری در درصد نسبی اختلاف وزن نمونه‌های نانوبلوری نسبت به درشت دانه دیده می‌شود به طوری که حتی نمونه ۱۱ اختلاف وزن کمتری نسبت به درشت دانه را نشان می‌دهد. در نمونه‌هایی که الکترولیت آنها حاوی نانوپودر می‌باشند در زمان یک دقیقه پوشش‌دهی پوشش‌هایی که روی سطح نانوبلوری اعمال شده‌اند افزایش وزن بیشتری را نسبت به سطح درشت دانه از خود نشان می‌دهند. ولی افزایش وزن آنها نسبت به نمونه‌های مشابه فاقد نانوپودر کمتر است. در زمان ۴ دقیقه پوشش‌دهی افزایش وزن محسوسی دیده نمی‌شود و حتی میزان افزایش وزن در نمونه ۱۰ که توسط ساچمه با قطر ۲/۵ میلیمتر نانوبلوری شده است از نمونه دانه درشت کمتر است. مجدداً نتایج بدست آمده حاکی از آن است که فرآیند سایش مکانیکی سطحی ارتباط تنگاتنگی با زمان فرآیند اکسیداسیون ریزجرقه دارد و این قضیه که در این خصوص (وزن پوشش و درصد تغییرات آن) به انحلال زمینه ربط داده می‌شود موید آن است که لایه سطحی زمینه نانو ساختار شده در اثر گذشت زمان فرآیند اکسیداسیون ریزجرقه

جدول ۳: درصد نسبی وزن پوشش و همچنین وزن قبل و بعد از فرآیند پوشش‌دهی.

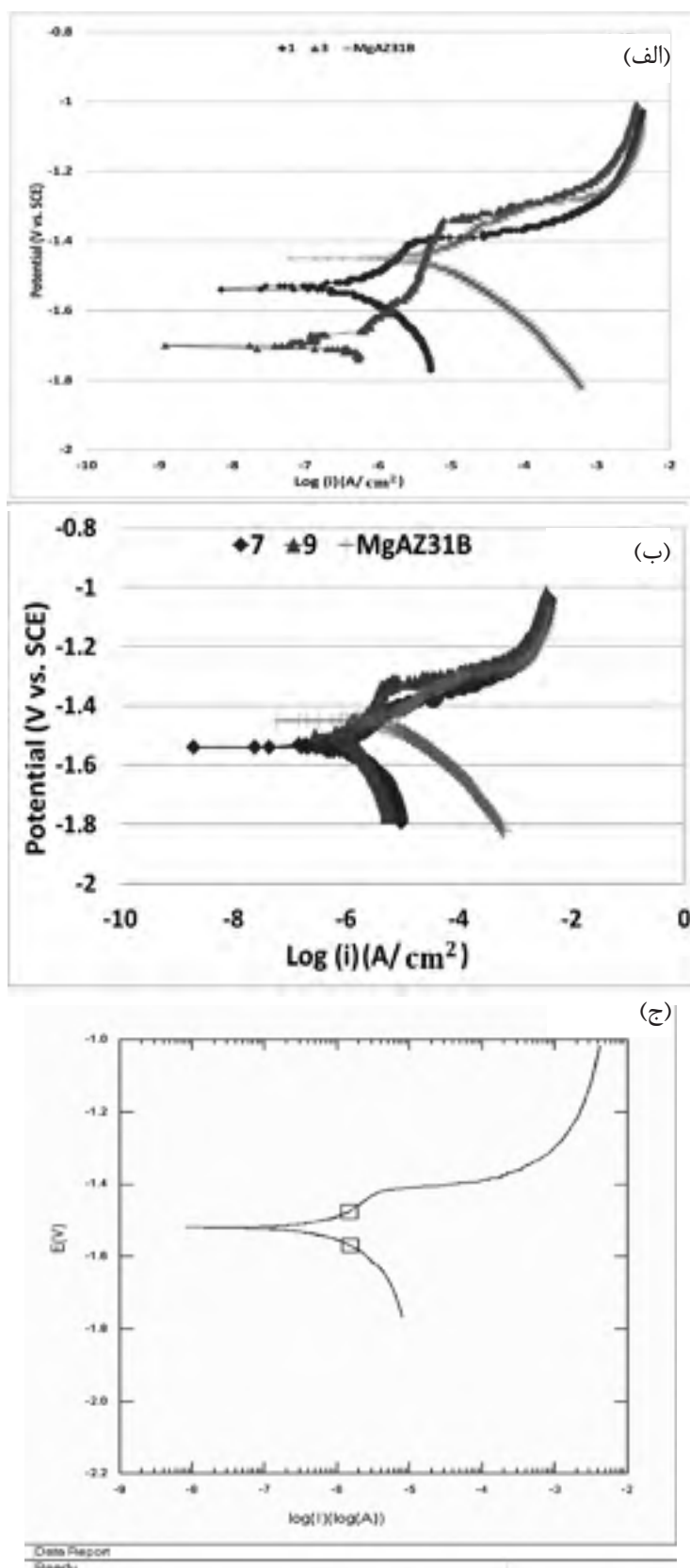
| نمونه | وزن بعد از پوشش‌دهی g<br>(m <sub>2</sub> ) | وزن قبل از پوشش‌دهی g<br>(m <sub>1</sub> ) | درصد نسبی وزن پوشش<br>$(\frac{m_2 - m_1}{m_1} \times 100)$ |
|-------|--------------------------------------------|--------------------------------------------|------------------------------------------------------------|
| ۱     | ۲/۳۵۵۴۸                                    | ۲/۳۵۲۰۸                                    | ۰/۱۴۴                                                      |
| ۲     | ۲/۳۶۸۰۴                                    | ۲/۳۶۲۹۶                                    | ۰/۲۱۵                                                      |
| ۳     | ۳/۰۳۴۹۵                                    | ۳/۰۲۴۴۴                                    | ۰/۳۴۷                                                      |
| ۴     | ۲/۸۹۶۵۴                                    | ۲/۸۸۹۴۹                                    | ۰/۲۴۴                                                      |
| ۵     | ۴/۹۲۴۶۳                                    | ۴/۹۱۴۴۷                                    | ۰/۲۰۷                                                      |
| ۶     | ۴/۵۲۳۰۲                                    | ۴/۵۱۱۲۴                                    | ۰/۲۶۱                                                      |
| ۷     | ۲/۲۹۵۶۵                                    | ۲/۲۸۸۷۵                                    | ۰/۳۰۱                                                      |
| ۸     | ۲/۰۵۹۳۷                                    | ۲/۰۵۱۵۵                                    | ۰/۳۸۱                                                      |
| ۹     | ۲/۸۳۴۲۹                                    | ۲/۸۲۴۹۴                                    | ۰/۳۳۱                                                      |
| ۱۰    | ۳/۳۹۱۵۳                                    | ۳/۳۸۱۸۷                                    | ۰/۲۸۶                                                      |
| ۱۱    | ۴/۷۸۲۷۷                                    | ۴/۷۶۹۷۹                                    | ۰/۲۷۲                                                      |
| ۱۲    | ۴/۵۲۰۳۶                                    | ۴/۵۰۳۰۱                                    | ۰/۳۸۵                                                      |

شکل ۷ نمودار پلاریزاسیون پتانشیودینامیک نمونه‌های مختلف را نشان می‌دهد. همچنین در جدول ۴ نتایج داده‌های پلاریزاسیون آورده شده است.

خود نشان می‌دهند که احتمالاً به دلیل عیوب و نقاط فعال ایجاد شده روی سطح می‌باشد [۱۹-۲۱]. برای مقایسه بهتر رفتار خوردگی پوشش‌های ایجاد شده، آزمون پلاریزاسیون پتانشیودینامیک بر روی نمونه‌ها انجام شد.



شکل ۶: نمودار تست غوطه‌وری به مدت ۵۵ ساعت در محلول رینگر. الف) یک دقیقه پوشش دهی و ب) ۴ دقیقه پوشش دهی.



شکل ۷: نمودار پلاریزاسیون پتانسیودینامیک نمونه‌های مختلف در محلول رینگر.  
 (الف) ۱ دقیقه پوشش دهی، (ب) ۴ دقیقه پوشش دهی، (ج) نمونه‌ای از نحوه محاسبه شیب آنودی و کاتدی با استفاده از نرم افزار (نمونه ۵).

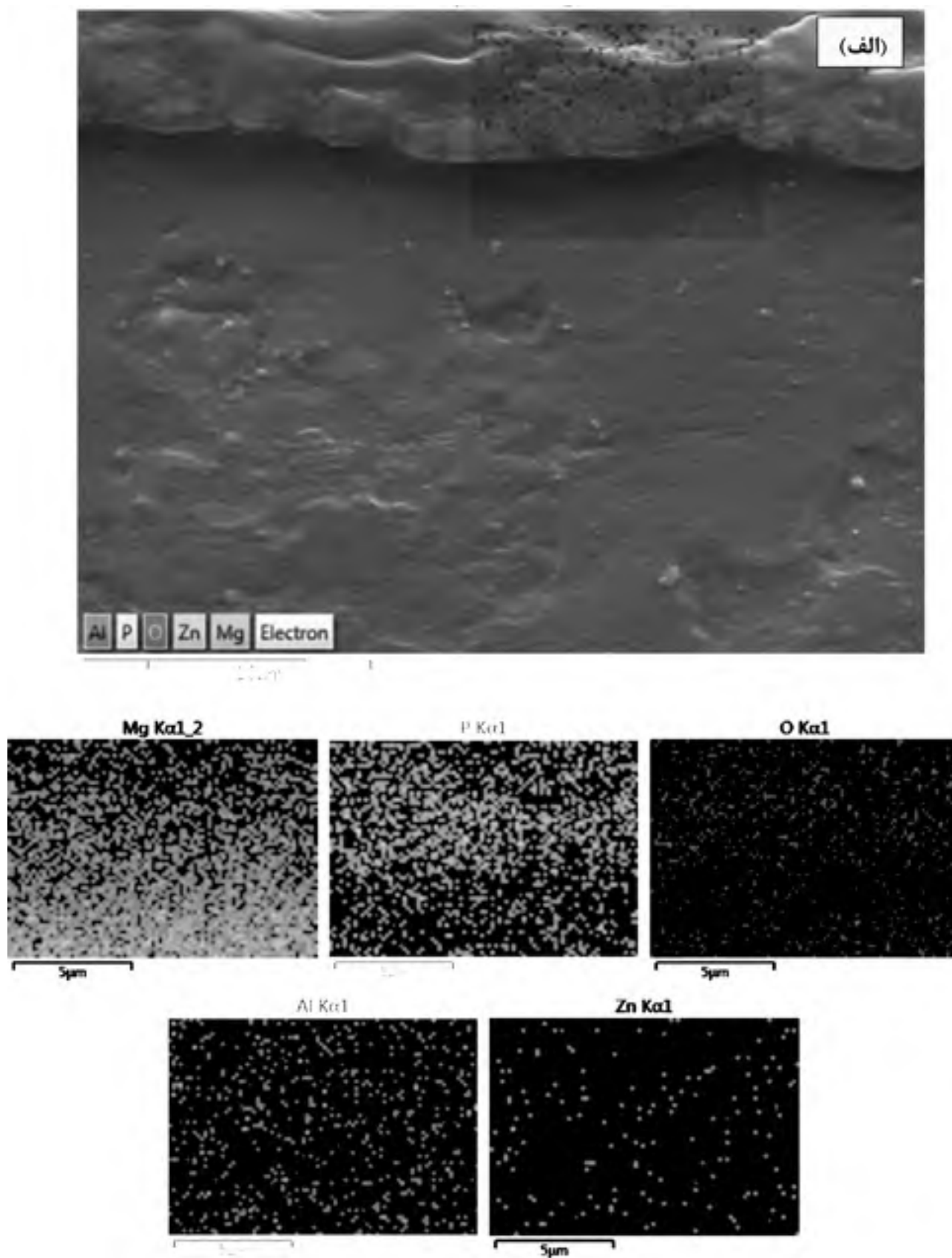
جدول ۴: داده‌های بدست آمده از تست پلاریزاسیون در محلول رینگر.

| نمونه   | $i_{corr}$<br>$\frac{nA}{cm^2}$ | Beta Anodic<br>(mV/decade) | Beta Cathodic<br>(mV/decade) | $E_{corr}$<br>(V) vs<br>SCE | Corrosion Rate<br>(mpy) |
|---------|---------------------------------|----------------------------|------------------------------|-----------------------------|-------------------------|
| 1       | 2290                            | 687                        | 394                          | -1.536                      | 10.36                   |
| 2       | 2447                            | 486                        | 248                          | -1.502                      | 11.07                   |
| 3       | 155.9                           | 748                        | 26                           | -1.702                      | 0.705                   |
| 4       | 1170                            | 929                        | 313                          | -1.498                      | 5.296                   |
| 5       | 827.1                           | 122                        | 146                          | -1.521                      | 3.743                   |
| 6       | 635.2                           | 480                        | 151                          | -1.500                      | 2.875                   |
| 7       | 6700                            | 886                        | 339                          | -1.538                      | 30.33                   |
| 8       | 1157                            | 81                         | 139                          | -1.449                      | 5.236                   |
| 9       | 5904                            | 348                        | 189                          | -1.497                      | 26.72                   |
| 10      | 3539                            | 218                        | 157                          | -1.514                      | 16.02                   |
| 11      | 2505                            | 246                        | 129                          | -1.435                      | 11.34                   |
| 12      | 3465                            | 604                        | 396                          | -1.501                      | 15.68                   |
| MgAZ31B | 9309                            | 163                        | 176                          | -1.451                      | 42.13                   |

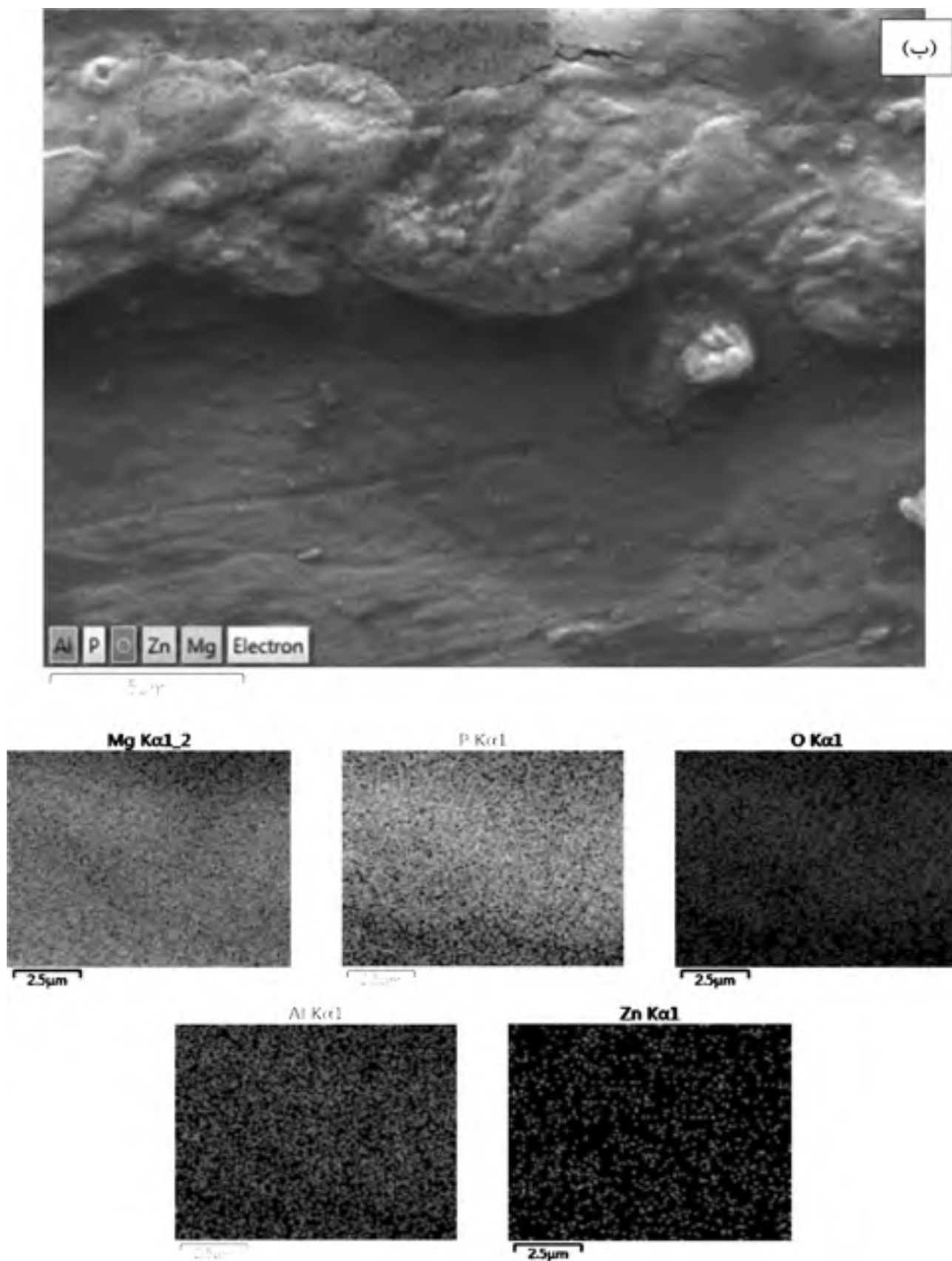
خوردگی کمتری از خود نشان می‌دهند ولی در زمان بالا استفاده از نانوذره در نمونه‌های پوشش داده شده بر روی سطح نانوبلوری باعث کاهش مقاومت به خوردگی شده است. به طور کلی در زمان بالای پوشش‌دهی (چهار دقیقه) پوشش‌های حاوی نانوذره رفتار خوردگی نامطلوب‌تری نسبت به زمان پایین پوشش‌دهی (یک دقیقه) از خود نشان می‌دهد که احتمالاً به دلیل بیشتر هم خوردن لایه اکسیدی (در اثر تعداد جرعه‌های بیشتر و فوران اکسید مذاب از میان پوشش) است که باعث می‌شود نانوذرات جذب شده در دقایق ابتدایی نیز بیشتر هم زده و واکنش دهند و همچنین می‌توانند در داخل زمینه اکسیدی حل شده و اثر آن‌ها کمتر شود.

با مشاهده نمودار پلاریزاسیون پتانسیودینامیک در شکل ۷ مشاهده می‌شود که نمونه‌های ۳ و ۱۱ رفتار متفاوتی را از خود نشان می‌دهند که برای بررسی بیشتر از سطح مقطع پوشش تشکیل شده بر روی این نمونه‌ها آنالیز نقشه عنصری گرفته شد که در شکل ۸ آورده شده است. همانطور که از شکل ۸ الف مشاهده می‌شود عناصر کمتری در سطح پوشش نمونه ۳ جذب شده‌اند و پوشش تشکیل شده بر روی آلیاژ دارای زبری و تخلخل کمتری است ولی توزیع عناصر در نمونه ۱۱ بیشتر است و سطح پوشش دارای تخلخل بیشتر و همچنین زبری بیشتری است. که محاسبه تخلخل پوشش با استفاده از منحنی پلاریزاسیون پتانسیودینامیک که در جدول ۵ آمده است این موضوع را تایید می‌کند.

نتایج حاصل از جدول ۴ و شکل ۷ نشان می‌دهد که تمام نمونه‌های پوشش داده شده بر روی زمینه نانوبلوری و بر روی زمینه درشت دانه سرعت خوردگی کمتری نسبت به آلیاژ منیزیم AZ31B دارد. نتایج نشان می‌دهد که در پوشش‌های فاقد نانوذره سرعت خوردگی نمونه‌های پوشش داده شده بر روی سطح نانوبلوری شده از نمونه‌های پوشش داده شده بر روی سطح درشت دانه شده کمتر است. بهبود مقاومت به خوردگی احتمالاً به تشکیل فیلم پسیو متراکم در ناحیه آسیب‌دیده در تماس با لایه نانوبلوری شده مربوط می‌شود [۱۴، ۲۲]. زمانی که قسمت بالای پوشش سرامیکی از مکان‌های ضعیف توسط یون‌های خورنده مورد حمله قرار می‌گیرد دچار شکست می‌شود و در نتیجه باعث می‌شود یون‌های فعال از محیط خورنده وارد پوشش شده و در فصل مشترک لایه نانوبلوری شده قرار گیرد. از آنجایی که لایه نانوبلوری دارای مکان‌های فعال بسیاری برای جوانه‌زنی فیلم پسیو وجود دارد منجر به تشکیل فیلم پسیو شده و باعث کاهش سرعت خوردگی می‌شود [۲۳-۲۵]. علاوه بر این اندازه کوچک دانه‌ها در آلیاژ باعث کاهش مقدار یون کلر جذب شده بر روی سطح شده و تشکیل لایه فشرده پسیو را تشویق می‌کند، که در نهایت باعث افزایش مقاومت به خوردگی می‌شود. در پوشش‌های حاوی نانوذره تیتانیا در زمان یک دقیقه پوشش‌دهی تمام نمونه‌های پوشش داده شده بر روی سطح نانوبلوری از نمونه‌های پوشش داده شده بر روی سطح درشت دانه شده سرعت



شکل ۸: آنالیز نقشه عنصری الف) نمونه ۳



شکل ۸: (ب) نمونه ۱۱

جدول ۵: درصد تخلخل بدست آمده از داده های تست پلاریزاسیون.

| زمان<br>پوشش دهی | کد نمونه ها |      |       |      |      |       |
|------------------|-------------|------|-------|------|------|-------|
|                  | ۱ دقیقه     | ۱    | ۲     | ۳    | ۴    | ۵     |
| درصد تخلخل       |             | ۲/۵۲ | ۶/۶۲  | ۰/۱۶ | ۱/۸۱ | ۴/۲۳  |
|                  | ۴ دقیقه     | ۷    | ۸     | ۹    | ۱۰   | ۱۱    |
| درصد تخلخل       |             | ۵/۵۰ | ۱۹/۹۸ | ۸/۱۱ | ۶/۹۴ | ۲۱/۵۴ |
|                  |             |      |       |      |      | ۶/۹۳  |

### نتیجه گیری

میانگین قطر حفرات ایجاد شده بر روی سطح شده است که این امر به دلیل بزرگتر شدن جرقه های ایجاد شده روی سطح در حین فرآیند پوشش دهی است. همچنین نتایج تست خوردگی نشان داد که فرآیند سایش مکانیکی سطحی قبل از پوشش دهی باعث کاهش سرعت خوردگی تا حدود ۱۰ برابر می شود. در مجموع پیش فرآیند سایش مکانیکی سطحی باعث بهبود پوشش اکسیداسیون ریز جرقه تشکیل شده بر روی سطح آلیاژ منیزیم می شود.

نتایج نشان داد که استفاده از پیش فرآیند سایش مکانیکی سطحی قبل از پوشش دهی باعث کاهش میانگین قطر حفرات و افزایش تعداد حفرات ایجاد شده بر روی سطح پوشش شد که می تواند به علت ریزدانه شدن سطح آلیاژ در اثر فرآیند سایش مکانیکی سطحی باشد که باعث ایجاد عیوب بیشتری بر روی سطح می شود و در نتیجه مکان های فعال روی سطح را افزایش داده و امکان تخلیه جریان را افزایش می دهد همچنین افزایش زمان پوشش دهی از یک دقیقه به چهار دقیقه باعث افزایش

### منابع

- [1] R.M. Asmussen, P. Jakupi, M. Danaie, G.A. Botton, D.W. Shoesmith, Tracking the corrosion of magnesium sand cast AM50 alloy in chloride environments, Corrosion Science 75 ,2013, Pp. 114-122.
- [2] N.I. Zainal Abidin, B. Rolfe, H. Owen, J. Malisano, D. Martin, J. Hofstetter, P.J. Uggowitzer, A. Atrens, The in vivo and in vitro corrosion of high-purity magnesium and magnesium alloys WZ21 and AZ91, Corrosion Science 75 ,2013, Pp.354-366.
- [3] F. Cao, Z. Shi, J. Hofstetter, P.J. Uggowitzer, G. Song, M. Liu, A. Atrens, Corrosion of ultra-high-purity Mg in 3.5% NaCl solution saturated with Mg(OH)<sub>2</sub>, Corrosion Science 75 ,2013, Pp.78-99.
- [4] Y.L. Song, X.Y. Sun, Y.H. Liu, Effect of TiO<sub>2</sub> nanoparticles on the microstructure and corrosion behavior of MAO coatings on magnesium alloy, Materials and Corrosion 63 (9) ,2012, Pp.813-818.
- [5] L. Zhao, C. Cui, Q. Wang, S. Bu, Growth characteristics and corrosion resistance of micro-arc oxidation coating on pure magnesium for biomedical applications, Corrosion Science 52 (7) ,2010, Pp.2228-2234.
- [6] R.F. Zhang, S.F. Zhang, Formation of micro-arc oxidation coatings on AZ91HP magnesium alloys, Corrosion Science 51 (12) ,2009, Pp.2820-2825.
- [7] M. Wen, C. Wen, P. Hodgson, Y. Li, Thermal oxidation behaviour of bulk titanium with nanocrystalline surface layer, Corrosion Science 59 ,2012, Pp.352-359.

- [8] V. Barranco, S. Feliu Jr, S. Feliu, EIS study of the corrosion behaviour of zinc-based coatings on steel in quiescent 3% NaCl solution. Part 1: directly exposed coatings, *Corrosion Science* 46 (9) ,2004, Pp.2203-2220.
- [9] C. Liu, Q. Bi, A. Leyland, A. Matthews, An electrochemical impedance spectroscopy study of the corrosion behaviour of PVD coated steels in 0.5 N NaCl aqueous solution: Part I. Establishment of equivalent circuits for EIS data modelling, *Corrosion Science* 45 (6) ,2003, Pp.1243-1256.
- [10] A.P. Yadav, F. Suzuki, A. Nishikata, T. Tsuru, Investigation of atmospheric corrosion of Zn using ac impedance and differential pressure meter, *Electrochimica Acta* 49 (17&€18) ,2004, Pp.2725-2729.
- [11] P.Y. Guo, X.F. Wang, Y. Shao, Formation mechanism and corrosion behavior of micro-arc oxidation ceramic layers on 1050 pure aluminum, *Corrosion Science and Protection Technology* 23 (6) ,2011, Pp.490-494.
- [12] Y. Li, W. Lin, Y. Wei, L. Hou, H. Du, Electrochemical corrosion behavior of mechanical attrition treated surface layer with nanocrystallines on Cu-10Ni alloy, *Corrosion Science and Protection Technology* 24 (5) ,2012, Pp.397-400.
- [13] L. Wen, Y.M. Wang, Y. Liu, Y. Zhou, L.X. Guo, J.H. Ouyang, D.C. Jia, EIS study of a self-repairing microarc oxidation coating, *Corrosion Science* 53 (2) ,2011, Pp.618-623.
- [14] L. Wen, Y. Wang, Y. Zhou, L. Guo, J.H. Ouyang, Microstructure and corrosion resistance of modified 2024 Al alloy using surface mechanical attrition treatment combined with microarc oxidation process, *Corrosion Science* 53 (1) ,2011, Pp.473-480.
- [15] L. Chang, L. Tian, W. Liu, X. Duan, Formation of dicalcium phosphate dihydrate on magnesium alloy by micro-arc oxidation coupled with hydrothermal treatment, *Corrosion Science* 72 ,2013, Pp.118-124.
- [16] J.G. Li, Y. Lv, H.W. Wang, Z.J. Zhu, Z.J. Wei, X.C. Meng, Corrosion characterization of microarc oxidation coatings formed on Mg-7Li alloy, *Materials and Corrosion* 64 (5) ,2013, Pp.426-432.
- [17] J.r. Zhen, Y.c. Lu, Influencing factors of AZ91D magnesium alloy MAO film properties, *Corrosion and Protection* 33 (7) ,2012, Pp.567-570.
- [18] Y.L. Cheng, T.W. Qin, L.L. Li, H.M. Wang, Z. Zhang, Comparison of corrosion resistance of microarc oxidation coatings prepared with different electrolyte concentrations on AM60 magnesium alloy, *Corrosion Engineering Science and Technology* 46 (1) ,2011, Pp.17-23.
- [19] T. Balusamy, T.S.N. Sankara Narayanan, K. Ravichandran, I.S. Park, M.H. Lee, Influence of surface mechanical attrition treatment (SMAT) on the corrosion behaviour of AISI 304 stainless steel, *Corrosion Science* 74 ,2013,Pp.332-344.
- [20] D. Fabijanic, A. Taylor, K.D. Ralston, M.X. Zhang, N. Birbilis, Influence of surface mechanical attrition treatment attrition media on the surface contamination and corrosion of magnesium, *Corrosion* 69 (6) ,2013, Pp.527-535.
- [21] C.H. Xu, C.S. Wen, S.Q. Shi, J. Lu, Oxidation behavior of Cu-38at%Zn foils after surface mechanical attrition treatment, *Corrosion* 68 (3) (2012).
- [22] T. Balusamy, S. Kumar, T.S.N. Sankara Narayanan, Effect of surface nanocrystallization on the corrosion behaviour of AISI 409 stainless steel, *Corrosion Science* 52 (11) ,2010, Pp.3826-3834.
- [23] C. Pan, L. Liu, Y. Li, F. Wang, Pitting corrosion of 304ss nanocrystalline thin film, *Corrosion Science* 73 ,2013, 32-43.
- [24] L. Zhang, Y. Zou, J. Wang, Q. Bai, X. Kong, Progress of corrosion research for nanocrystallized metals, *Corrosion Science and Protection Technology* 24 (3) ,2012, Pp.187-191.
- [25] Z.J. Zheng, Y. Gao, Y. Gui, M. Zhu, Corrosion behaviour of nanocrystalline 304 stainless steel prepared by equal channel angular pressing, *Corrosion Science* 54 (1) ,2012, Pp.60-67.



# بررسی رفتار خوردگی و مورفولوژی لایه نازک نانوکامپوزیت Zn-SiC تولید شده تحت جریان پالسی

محمد سجادنژاد<sup>۱\*</sup>، علی یزدانی<sup>۲</sup>، حمید امیدوار<sup>۳</sup>، علی مظفری<sup>۴</sup>

<sup>۱</sup> باشگاه پژوهشگران جوان و نخبگان، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد شیراز

<sup>۲</sup> مربی، دانشگاه صنعتی مالک اشتر

<sup>۳</sup> استادیار، دانشکده مهندسی معدن و متالورژی، دانشگاه صنعتی امیرکبیر

<sup>۴</sup> کارشناسی ارشد مهندسی و علم مواد، دانشکده مهندسی و علم مواد، دانشگاه صنعتی شریف

\* نویسنده مسئول: mohammadsajjadnejad@yahoo.com

تاریخ دریافت: ۱۳۹۲/۰۳/۱۴ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۲/۱۲/۱۰

## چکیده:

پوشش های نانو کامپوزیتی Zn-SiC به روش رسوب دهی الکتریکی جریان پالسی از یک حمام پایه سولفاتی تهیه شدند. در این روش، پارامترهای فرکانس و چرخه کاری مورد بررسی قرار گرفتند. خواص مورفولوژی این پوشش ها توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی و خواص خوردگی آن ها توسط آزمون پلاریزاسیون پتانسیودینامیک در محلول ۱M NaCl مورد بررسی قرار گرفت. در بخش بررسی اثر فرکانس، مشاهده شد که با افزایش فرکانس از ۱۰ تا ۱۰۰ هرتز، درصد حجمی ذرات رسوب کرده در داخل پوشش ابتدا کاهش و سپس افزایش می یابد. با افزایش چرخه کاری از ۱۰ تا ۷۵٪، ابتدا تا ۵۰٪، درصد ذرات رسوبی افزایش و سپس کاهش پیدا می کند. همچنین با افزایش دانسیته جریان بیشینه، یک مقدار بیشینه از درصد نانوذرات وارد شده به درون پوشش در محدوده مورد بررسی مشاهده می شود. این تغییرات تابع شرایط زمان روشنی و خاموشی در جریان پالس است.

**کلمات کلیدی:** لایه نازک نانو کامپوزیت، رسوب دهی الکتروشیمیایی، نانوذرات کاربید سیلیسیم، جریان پالسی.

# Investigation of Corrosion and Morphological Behavior of Zn-SiC Nanocomposite Thin Films Produced by Pulse Current

M. Sajjadnejad<sup>1\*</sup>, A. Yazdani<sup>2</sup>, H. Omidvar<sup>3</sup>, A. Mozafari<sup>4</sup>

<sup>1</sup> Young Researchers and Elite Club, Shiraz Branch, Islamic Azad University

<sup>2</sup> Lecturer, Malek Ashtar University of Technology

<sup>3</sup> Assistant Professor, Department of Mining and Metallurgical Engineering, Amirkabir University of Technology

<sup>4</sup> MSc student, Department of Materials Science and Engineering, Sharif University of Technology

\* Corresponding Author: mohammadsajjadnejad@yahoo.com

Submission: 2013,07,04      Acceptance: 2014,03,01

## Abstract:

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

**Keywords:** nanocomposite thin film, electrochemical deposition, SiC nanoparticles, pulse current.

## ۱- مقدمه

پوشش روی در فولادها به دلیل ماهیت فداشوندگی این فلز نسبت به فولاد، برای افزایش مقاومت به خوردگی استفاده می شود. لذا برای افزایش عمر سیستم بایستی که از فلز روی مانند فولاد محافظت شود. این خواسته با استفاده از پوشش تبدیلی کروماته روی-کرم بر آورده می شود که البته در دماهای بالاتر از  $70^{\circ}\text{C}$  دچار ناپایداری می شود [۱]. روش دیگر برای افزایش عمر مواد پوشش داده شده با روی، اصلاح سطح با استفاده از ممانعت کننده های خوردگی است [۲،۳]. این مواد یک لایه مانع بین فلز و محیط خورنده ایجاد می کنند. لذا تماس بین فلز و محیط اطراف کم می شود و همچنین تشکیل محصولات خوردگی کنترل می شود. با این وجود یون های کرم و ممانعت کننده های آلی در حین خوردگی وارد محیط اطراف می شوند. این مواد در طبیعت سمی هستند و موجب آلودگی های زیست محیطی می شوند. بعلاوه در فرایند خوردگی لایه محافظ خسارت می بیند. مشکل عمده در اینجا، روش اجرای پسپواسیون کرم است که نیاز به مهارت خاصی دارد [۴].

پوشش دهی نانوکامپوزیت ها، یک روش بسیار مفید دیگر است که در آن ذرات سرامیکی با ابعاد نانو از یک الکترولیت، به طور همزمان با فلز روی رسوب داده می شوند. این دسته از نانوکامپوزیت ها خواص مطلوبی دارند که از جمله آن ها می توان به استحکام ناشی از پراکندگی، خود روانکاری، نجیب بودن در دمای بالا، مقاومت به خوردگی و سایش مناسب و سازگاری شیمیایی و بیولوژیکی نام برد [۵-۹].

پارامترهای زیادی مانند پروفایل جریان، ترکیب حمام، pH، غلظت نانوذرات، دما، سرعت هم زدن، حضور افزودنی ها و غیره بر روی خواص پوشش های نانوکامپوزیتی تأثیر می گذارند [۱۰]. تاکنون تأثیر این عوامل بر روی خواص پوشش هایی همچون  $\text{Ni-W-Al}_2\text{O}_3$  [۱۱]،  $\text{Ni-TiO}_2$  [۱۲] و  $\text{Ni-Al}_2\text{O}_3$  [۱۳] بررسی شده است. با این وجود به علت پیچیدگی فرایند تولید نانوکامپوزیت ها به روش آبکاری الکتریکی، هنوز جنبه های زیادی از آن ناشناخته مانده است و آنچه که در منابع درباره تأثیرات این عوامل ذکر شده است بعضاً با یکدیگر متناقض است. همین مسئله اهمیت پژوهش های بیشتر بر روی آبکاری پوشش های کامپوزیتی را مشخص می کند.

در پژوهش های قبلی تأثیر حضور ذرات SiC در حمام کلریدی بر روی واکنش های حمام و مورفولوژی پوشش مورد بررسی قرار گرفته است [۱۴ و ۱۵]. با این وجود تأثیر حضور نانوذرات SiC بر روی خواص خوردگی روی مشخص نیست. اهمیت پژوهش در این خصوص وقتی مشخص می شود که توجه کنیم که کاربرد پوشش های روی عمدتاً در حفاظت از فولاد در مقابل خوردگی به روش فداشونده است. همچنین تاکنون حمام سولفاتی برای پوشش دهی کامپوزیت Zn-SiC مورد استفاده قرار نگرفته است و پژوهش های قبلی بر رو تولید این نانوکامپوزیت ها از حمام کلریدی متمرکز شده است. این درحالی است که مزیت های حمام سولفاتی همچون سرعت پوشش دهی بالا باعث کاربرد گسترده این حمام در پوشش دهی روی شده است. نویسندگان این مقاله اخیراً نانوکامپوزیت های Zn-SiC را تحت جریان مستقیم تولید نموده اند. در این تحقیق تولید پوشش Zn-SiC تحت جریان پالسی مورد بررسی قرار گرفته و تأثیر پارامترهای پالس یعنی فرکانس، چرخه کاری و دانسیته جریان ماکزیمم بر روی رفتار خوردگی و مورفولوژی نانوکامپوزیت Zn-SiC بررسی شده است.

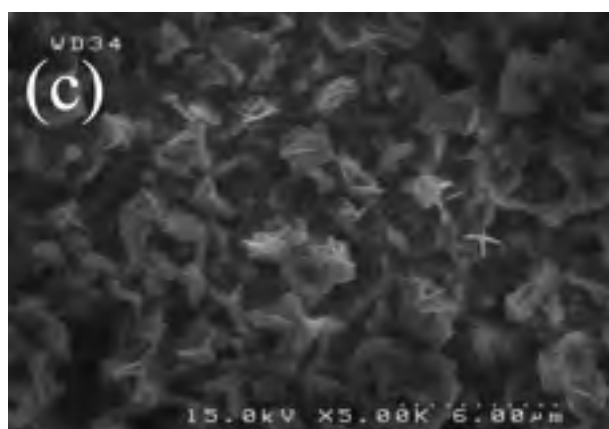
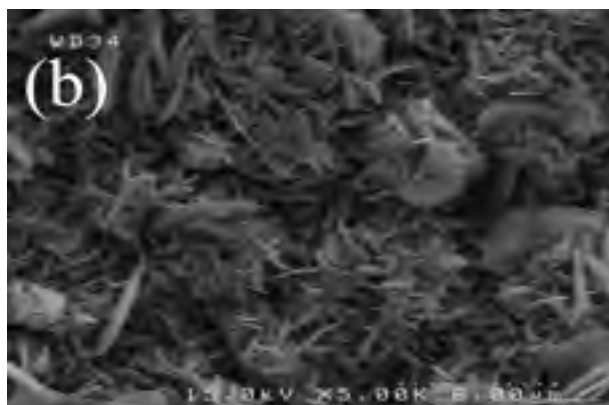
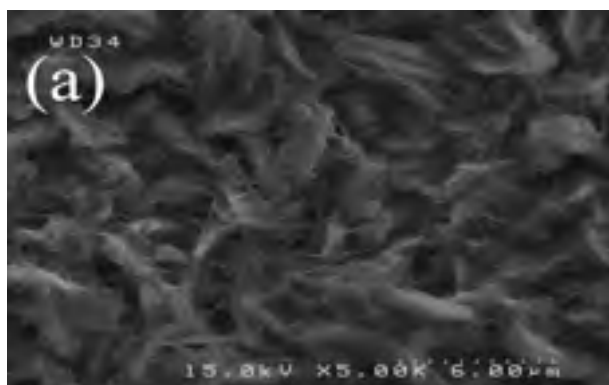
## ۲- مواد و روش تحقیق

پوشش های نانوکامپوزیتی Zn-SiC از طریق رسوب دهی الکتروشیمیایی و تحت جریان پالسی از یک حمام سولفاتی تهیه شدند. جهت بررسی اثر فرکانس پوشش دهی بر روی خواص خوردگی و مورفولوژی پوشش ها، تعدادی از نمونه ها در سه فرکانس ۱۰، ۵۰ و ۱۰۰ هرتز و چرخه کاری ۵۰٪ تحت پوشش دهی قرار گرفتند. همچنین برای بررسی اثرات چرخه کاری بر مورفولوژی و مقاومت به خوردگی پوشش ها تعدادی از نمونه ها در چهار چرخه کاری ۱۰، ۲۵، ۵۰ و ۷۵٪ و فرکانس ۱۰ هرتز تهیه شدند. تمامی نمونه ها تحت شرایط تلاطم توسط هم زن مغناطیسی در ۲۵۰ rpm و جریان ماکزیمم  $12\text{ A/cm}^2$  تهیه شدند. زمان پوشش دهی برای همه نمونه ها ثابت و برابر ۱۰ دقیقه است.

اجزای حمام سولفاتی عبارتند از سولفات روی  $200\text{ g/L}$ ، اسید بوریک  $20\text{ g/L}$ ، سدیم دودسیل سولفات (SDS)  $0.3\text{ g/L}$  و نانوذرات کاربید سیلیسیم (فاز  $\beta$ )  $5\text{ g/L}$  با اندازه میانگین ذرات  $50\text{ nm}$ . سدیم دودسیل سولفات یک فعال کننده سطح آنیونی است و باعث

کریستال‌ها و حتی تغییر مورفولوژی پوشش نانوکامپوزیت به حالت تیغه‌ای می‌شود. توزیع غیریکنواخت ذرات درون پوشش نانوکامپوزیتی به دو عامل مهم بستگی دارد:

۱. پایداری سوسپانسیون ذرات و شرایط هم‌زدن حمام.
  ۲. یکنواختی در توزیع عیوبی همچون حفره، شیار و غیره در سطح فلز زمینه.
- تأثیر این پارامترها بر روی مقاومت به خوردگی نیز قابل بررسی است که در ادامه ذکر می‌شود.



شکل ۱: تصاویر FESEM مربوط به پوشش نانوکامپوزیتی (Zn-SiC) در چرخه کاری ۵۰٪ و دانسیته جریان ماکزیمم  $0.12 \text{ A/cm}^2$  در فرکانس‌های (a) ۱۰، (b) ۵۰ و (c) ۱۰۰ هرتز.

پراکندگی و جلوگیری از آگلومره شدن ذرات می‌شود. علت انتخاب حمام سولفاتی سرعت بالا و استفاده گسترده آن در صنعت برای آبکاری روی است. غلظت اجزای حمام و پارامترهای پوشش‌دهی در محدوده‌های توصیه شده برای حمام سولفاتی در مراجع قرار دارد. قبل از انجام آبکاری، نانوذرات کاربید سیلیسیم در الکترولیت معلق سازی شدند.

مورفولوژی سطح و ترکیب پوشش‌ها از طریق FE-SEM و EDX مورد بررسی قرار گرفت. آنالیز ترکیب پوشش‌ها از طریق آنالیز سطحی بوهرلر مورد تایید قرار گرفت. لازم به ذکر است که مقادیر بدست آمده از آنالیز سطحی بوهرلر درصد سطحی ذرات می‌باشد که با فرض کروی بودن ذرات، می‌توان معادل با درصد حجمی در نظر گرفت. برای بررسی‌های خوردگی از آزمون پلاریزاسیون پتانسیودینامیک در محلول ۱M NaCl استفاده شد. تست‌های خوردگی با استفاده از یک سل ۳ الکترودی شامل میله گرافیتی به عنوان الکتروود کمکی، الکتروود کالومل اشباع (SCE) به عنوان الکتروود مرجع و نمونه با مساحت ۱ سانتیمتر مربع به عنوان الکتروود کاری صورت پذیرفت. تمامی آزمایش‌ها در دمای محیط، در محلول غیر هوازدایی شده و با سرعت روبش  $1 \text{ mV/sec}$  انجام گرفت. جهت انجام تست پلاریزاسیون پتانسیودینامیک از دستگاه پتانسیواستات/گالوانواستات (Autolab 302 N) استفاده گردید.

### ۳- نتایج و بحث

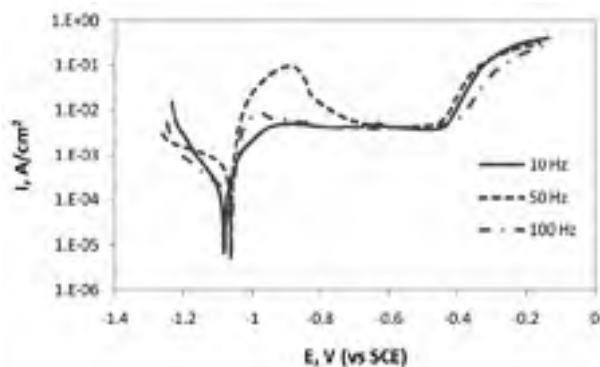
#### ۳-۱- بررسی اثر فرکانس

در شکل ۱ تصاویر FESEM از پوشش‌های نانوکامپوزیتی روی در فرکانس‌های متفاوت فرایند آبکاری پالسی مشاهده می‌شود. همانطور که در شکل ۱ مشاهده می‌شود، با ورود ذرات SiC به زمینه فلز روی و افزایش فرکانس اندازه کریستال‌های روی کاهش می‌یابد. البته در شکل C فاصله میان کریستال‌ها با نانوذرات SiC پر شده است و به همین علت کریستال‌ها از یکدیگر قابل تشخیص نیستند. با توجه به شکل ۲ و نتایج آنالیز حجمی مشخص است که با افزایش فرکانس، درصد ذرات درون پوشش ابتدا کاهش و سپس افزایش یافته است. در اینجا دو عامل بر روی کوچک شدن کریستال‌ها تأثیر می‌گذارد: افزایش فرکانس و افزایش میزان ذرات رسوبی. لذا همانطور که در شکل ۱ مشاهده می‌شود، این دو اثر باعث کوچک شدن

اعمال جریان (زمان روشنی) وابسته است. در حقیقت در یک چرخه کاری ثابت، زمان کلی که جریان اعمال می شود در تمامی فرکانس ها ثابت است و افزایش فرکانس، تنها موجب کوچک شدن زمان های روشنی و خاموشی و افزایش تعداد سیکل های اعمال جریان می شود.

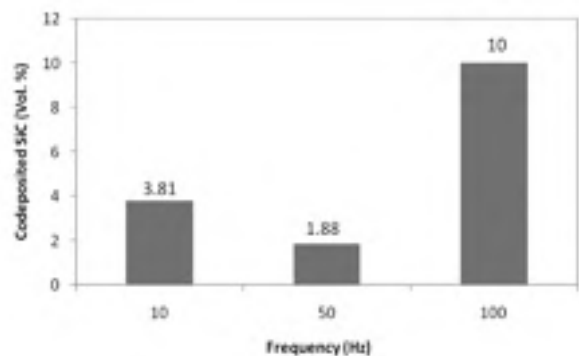
با توجه به نتایج منتشر شده از همین محقق [۱۶]، مشاهده می شود میزان نانوذرات رسوبی در تمام فرکانس های پالس از میزان نانوذرات رسوبی در شرایط مشابه DC بیشتر می باشد که این مسئله با توجه به مبانی آبکاری پالسی، امری بدیهی است.

شکل ۳ منحنی های پلاریزاسیون پتانسیودینامیک پوشش های نانو کامپوزیتی را در محلول ۱M کلرید سدیم نشان می دهد. نتایج حاصل از این منحنی ها در جدول ۱ آمده است.



شکل ۳: منحنی پلاریزاسیون پتانسیودینامیک پوشش نانوکامپوزیتی Zn-SiC (5g/l) در چرخه کاری ۵۰٪ و دانسیته جریان ماکزیمم ۰.۱۲A/cm² در سه فرکانس مختلف، در محلول ۱M کلرید سدیم بعد از غوطه وری.

همانطور که مشاهده می شود با افزایش فرکانس از ۱۰ به ۵۰ هرتز دانسیته جریان خوردگی افزایش می یابد. جریان خوردگی در این شرایط تابعی از میزان ذرات رسوب کرده به درون پوشش است و چون با افزایش فرکانس در این محدوده، درصد نانوذرات رسوب کرده کاهش می یابد، لذا مقاومت به خوردگی در این محدوده کاهش می یابد. البته همانطور که در شکل ۱ مشاهده می شود، شکل ۱-a دارای ساختاری یکنواخت تر و هموارتر نسبت به شکل ۱-b می باشد، که این مسئله می تواند تأیید کننده ی مقاومت به خوردگی بیشتر آن باشد.



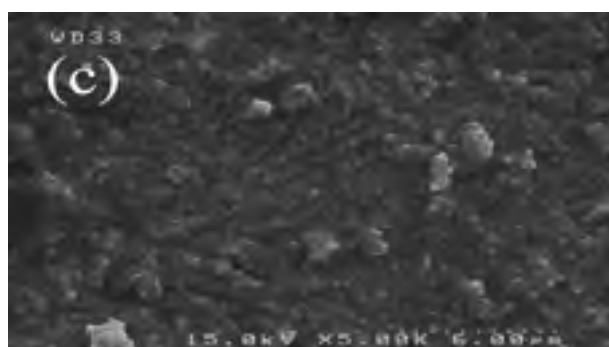
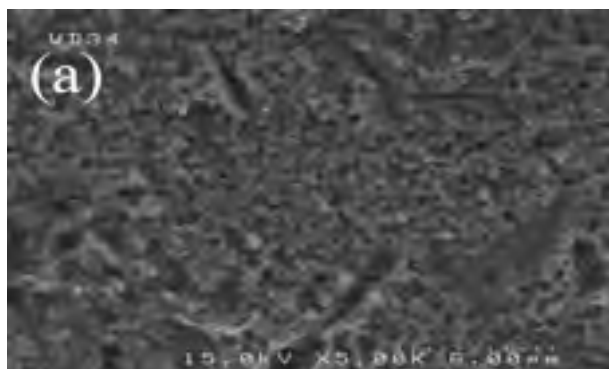
شکل ۴: تأثیر فرکانس بر روی درصد حجمی نانوذرات SiC رسوب کرده درون پوشش نانوکامپوزیتی Zn-SiC (5g/l) در چرخه کاری ۵۰٪ و دانسیته جریان پایشینه ۰.۱۲A/cm².

در چرخه های کاری ثابت ۵۰٪، با افزایش فرکانس از ۱۰ تا ۱۰۰ هرتز، درصد حجمی ذرات کاربید سیلیسیم که در داخل پوشش رسوب کرده اند، ابتدا کاهش و سپس افزایش یافته است. بطور کلی انتظار می رود با افزایش فرکانس و کوچک شدن زمان روشنی ( $T_{ON}$ )، زمان کافی برای نانوذرات وجود دارد که خود را به سطح کاتد برسانند و دوباره سطح کاتد از نانوذرات پر شود، که این امر موجب افزایش درصد حجمی آنها در داخل پوشش می شود. در عین حال در سیکل های خاموشی نانوذراتی که به صورت ضعیف جذب سطح شده اند ممکن است از سطح کنده شوند و به محلول برگردند [۱۱]. کاهش مقدار نانوذرات در فرکانس ۵۰ هرتز را می توان به جذب ضعیف ذرات در سیکل کوتاه روشنی و سپس کنده شدن نانوذرات در سیکل های خاموشی نسبت داد. در عین حال به نظر می رسد در فرکانس ۱۰۰ هرتز مدت زمان سیکل های روشنی و خاموشی به یک حالت بهینه رسیده، بطوری که هم مقدار ذرات در سطح به اندازه کافی بوده است و هم اینکه سیکل خاموشی آنقدر کوتاه است که ذرات دارای جذب ضعیف کنده نمی شوند.

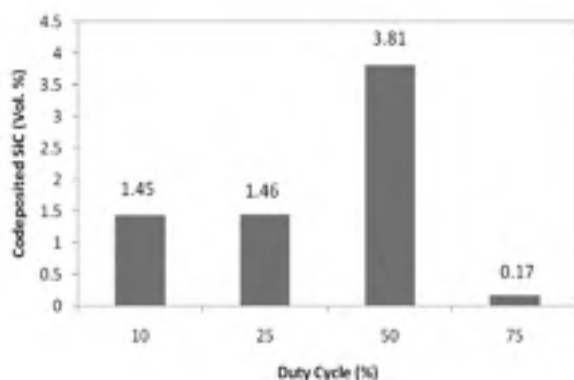
رسوب الکتریکی پوشش های نانوکامپوزیتی از حمام آبکاری روی و نانوذرات معلق کاربید سیلیسیم، شامل انتقال و جذب الکتروشیمیایی نانوذرات کاربید سیلیسیم و به دام انداختن این نانوذرات توسط فلز زمینه می باشد. حرکت و جذب این نانوذرات معلق، به صورت مستقیم به زمان

جدول ۱: نتایج حاصل از منحنی پلاریزاسیون پتانسیودینامیک پوشش های نانوکامپوزیتی Zn-SiC (5g/l) در چرخه کاری ۵۰٪ و دانسیته جریان ماکزیمم ۰.۱۲A/cm².

| فرکانس (Hz) | $E_{corr}$ (mV vs SCE) | $i_{corr}$ ( $\mu A/cm^2$ ) |
|-------------|------------------------|-----------------------------|
| 10          | -1.08                  | 46.7                        |
| 50          | -1.06                  | 247                         |
| 100         | -1.06                  | 70.5                        |



شکل ۴: تصاویر FESEM مربوط به پوشش نانوکامپوزیتی Zn-SiC (5g/l) در فرکانس ۱۰ هرتز و دانسیته جریان ماکزیمم  $0.12 \text{ A/cm}^2$  در چرخه های کاری (a) ۱۰، (b) ۲۵ و (c) ۷۵٪.



شکل ۵: تأثیر چرخه کاری بر روی درصد حجمی ذرات SiC رسوب کرده درون پوشش در دانسیته جریان ماکزیمم  $0.12 \text{ A/cm}^2$  و فرکانس ۱۰ هرتز.

همچنین با افزایش فرکانس از ۵۰ به ۱۰۰ هرتز و افزایش همزمان میزان نانوذرات رسوبی، مقاومت به خوردگی نیز افزایش می یابد که در این شرایط نیز بهبود مقاومت به خوردگی تابعی از میزان نانوذرات رسوبی است.

همچنین از مقایسه مقاومت به خوردگی پوشش های نانوکامپوزیتی در بخش بررسی اثر فرکانس با حالت مشابه این پوشش ها در جریان مستقیم در نتایج منتشر شده [۱۶]، مشاهده می شود در دانسیته جریان ماکزیمم یکسان، پوشش های نانوکامپوزیتی تولید شده به روش پالس در تمامی فرکانس ها دارای دانسیته جریان خوردگی بیشتری نسبت به پوشش نانوکامپوزیتی تولید شده در دانسیته جریان  $0.12 \text{ A/cm}^2$  و تحت شرایط DC می باشد. این مسئله می تواند به دلیل توزیع غیر یکنواخت نانوذرات در پوشش، افزایش عیوب کریستالی در سطح، کوچکتر بودن زمان خاموشی ( $T_{OFF}$ ) از زمان شارژ لایه دوگانه و یا بیشتر بودن زمان روشنی ( $T_{ON}$ ) از زمان دشارژ لایه دوگانه مربوط باشد.

### ۲-۳- بررسی اثر چرخه کاری

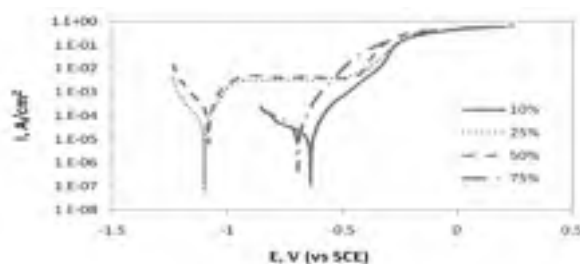
به طور کلی با توجه به فرمول  $I_{avg} = I_p \gamma$ ، با افزایش چرخه کاری در دانسیته جریان ماکزیمم یکسان، دانسیته جریان متوسط برای نمونه ها افزایش می یابد. در این فرمول  $I_{avg}$  دانسیته جریان متوسط،  $I_p$  دانسیته جریان ماکزیمم و  $\gamma$  چرخه کاری است. افزایش دانسیته جریان متوسط به عنوان نیروی محرکه و سرعت احیای یون ها در نمونه ها باعث افزایش سرعت احیا شده و در نتیجه اندازه کریستال ها کاهش می یابد. در شکل ۴ تصاویر FE-SEM پوشش های نانوکامپوزیتی روی تولید شده در چرخه های کاری ۱۰، ۲۵ و ۷۵ درصد و تحت جریان ماکزیمم  $0.12 \text{ A/cm}^2$  مشاهده می شود (تصویر مربوط به پوشش تهیه شده در چرخه کاری ۵۰ درصد در شکل ۵ آمده است). همانطور که در شکل ۴ مشاهده می شود، در پوشش های نانوکامپوزیتی روی، با افزایش چرخه کاری به دلیل افزایش دانسیته جریان میانگین برای نمونه ها، اندازه کریستال های روی را از شکل ۴-۵ به شکل ۴-۶ (علیرغم کاهش میزان ذرات رسوبی نسبت به حالت ۱۰٪) کاهش می دهد. البته لازم به ذکر است که ورود نانوذرات نیز به ساختار بر روی اندازه ی کریستال ها و کوچکتر شدن آن ها به دلیل ایجاد مکان های جوانه زنی بیشتر، تأثیر گذار است.

همچنین در شکل ۵، اثر چرخه کاری بر روی آنالیز حجمی پوشش نانوکامپوزیتی و میزان نانوذرات SiC رسوب کرده به درون پوشش مشاهده می شود.

با افزایش چرخه کاری از ۱۰ به ۵۰٪ دانسیته جریان خوردگی افزایش می یابد. دانسیته جریان خوردگی بالا احتمالاً به دلیل توزیع غیر یکنواخت ذرات، علیرغم افزایش درصد نانوذرات رسوبی درون پوشش می باشد. همچنین این مسئله می تواند به این دلیل باشد که با افزایش چرخه کاری در این محدوده، به دلیل افزایش دانسیته جریان متوسط اندازه کریستال ها کوچکتر شده و دانسیته مرزانه افزایش پیدا کرده است. افزایش میزان مرزانه ها به عنوان نقاط مستعد به خوردگی باعث کاهش مقاومت به خوردگی می شود.

با افزایش چرخه کاری از ۵۰ به ۷۵٪، مقاومت به خوردگی در اثر کاهش دانسیته جریان خوردگی افزایش می یابد. همانطور که مشخص است علیرغم کاهش میزان ذرات رسوبی درون پوشش، با افزایش چرخه کاری، دانسیته جریان موثر افزایش پیدا کرده و با ایجاد ساختاری یکنواخت تر و فشرده تر، باعث کاهش دانسیته جریان خوردگی می شود.

با مقایسه مقاومت به خوردگی پوشش های نانوکامپوزیتی در بخش بررسی اثر چرخه کاری با حالات مشابه این پوشش ها در جریان مستقیم [۱۶]، می توان دید که در دانسیته جریان ماکزیم یکسان، پوشش های نانوکامپوزیتی تولید شده به روش پالس در تمامی چرخه های کاری دارای دانسیته جریان خوردگی بیشتری نسبت به پوشش نانوکامپوزیتی تولید شده تحت جریان DC است که دلایل کاهش میزان مقاومت به خوردگی در حالت پالسی نسبت به حالت مستقیم در قسمت قبلی نیز ذکر شد.



شکل ۶: تأثیر چرخه کاری بر روی منحنی پلاریزاسیون پتانسیودینامیک پوشش های نانوکامپوزیتی Zn-SiC (5g/l) در دانسیته جریان  $0.12 \text{ A/cm}^2$  ماکزیم و فرکانس ۱۰ هرتز.

با توجه به شکل ۵ و تأثیر چرخه کاری بر روی درصد نانوذرات رسوبی، می توان عنوان کرد که با افزایش چرخه کاری از ۱۰ تا ۵۰٪، درصد نانوذرات رسوبی درون پوشش افزایش می یابد. در این محدوده، اثر افزایش دانسیته جریان متوسط در اثر افزایش چرخه کاری بیشتر از پارامتر افزایش  $T_{ON}$  و کاهش  $T_{OFF}$  بوده و لذا این مسئله موجب افزایش درصد ذرات رسوبی در این محدوده چرخه کاری شده است. همچنین در زمان های خاموشی طولانی ذراتی که در سطح به صورت ضعیف جذب شده اند در اثر نیروهای هیدروپنماتیک از سطح الکتروود کنده می شود [۱۱].

همچنین با افزایش چرخه کاری از ۵۰ به ۷۵٪ مشاهده می شود که درصد نانوذرات رسوبی، کاهش می یابد. به طور کلی در اثر افزایش چرخه کاری، زمان روشنی ( $T_{ON}$ ) افزایش می یابد و همچنین زمان خاموشی کاهش می یابد. این مسئله به این معناست که دوره زمانی که در آن سطح کاتد از یونها فقیر می شود ( $T_{ON}$ ) افزایش یافته و دوره زمانی که در طی آن کاهش غلظت یونها در اثر رسوب دهی ( $T_{OFF}$ ) جبران می شود، کاهش می یابد. لذا بدیهی است که درصد نانوذرات رسوبی در این محدوده از چرخه کاری کاهش یابد. کاهش درصد نانوذرات رسوبی در اثر افزایش چرخه کاری قبلاً هم مشاهده شده است [۱۱].

مقایسه درصد نانوذرات رسوبی در این تحقیق با درصد نانوذرات رسوبی در جریان DC که نتایج آن قبلاً منتشر شده [۱۶]، نشان می دهد که تنها در چرخه کاری ۷۵٪، درصد نانوذرات رسوبی، کمتر از درصد نانوذرات در شرایط مشابه با جریان DC می باشد. این مسئله می تواند به این دلیل باشد که زمان خاموشی ( $T_{OFF}$ ) کوچکتر از زمان شارژ لایه دوگانه بوده و یا اینکه زمان روشنی ( $T_{ON}$ ) بزرگتر از زمان دشارژ لایه ای دوگانه بوده است. این شرایط موجب کاهش درصد ذرات رسوبی در فرآیند پالسی نسبت به حالت جریان مستقیم می شود.

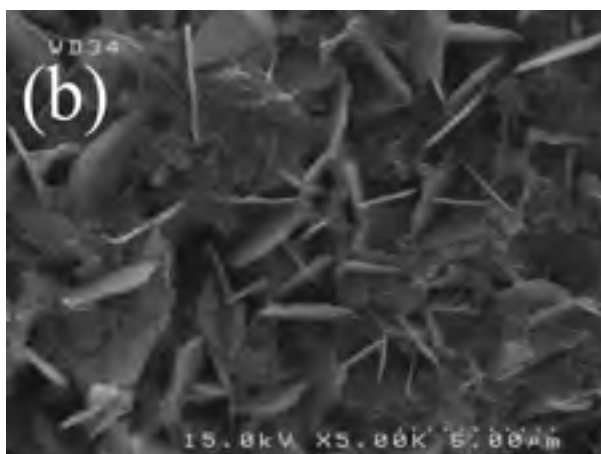
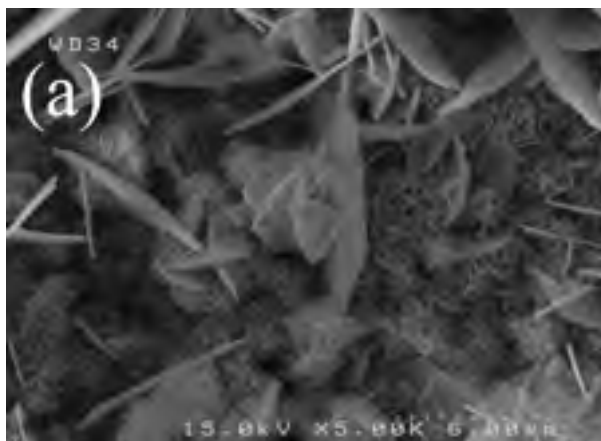
منحنی های پلاریزاسیون پتانسیودینامیک برای پوشش های نانوکامپوزیتی در چرخه های کاری مختلف و فرکانس ۱۰ هرتز در شکل ۶ نشان داده شده است. نتایج حاصل از این منحنی ها در جدول ۲ آمده است.

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

| چرخه کاری (%) | $E_{corr} (\text{V vs SCE})$ | $i_{corr} (\mu\text{A/cm}^2)$ |
|---------------|------------------------------|-------------------------------|
| 10            | -0.64                        | 2.5                           |
| 25            | -1.10                        | 24.8                          |
| 50            | -1.08                        | 46.7                          |
| 75            | -0.70                        | 6.8                           |

### ۳-۳- بررسی اثر دانسیته جریان ماکزیمم

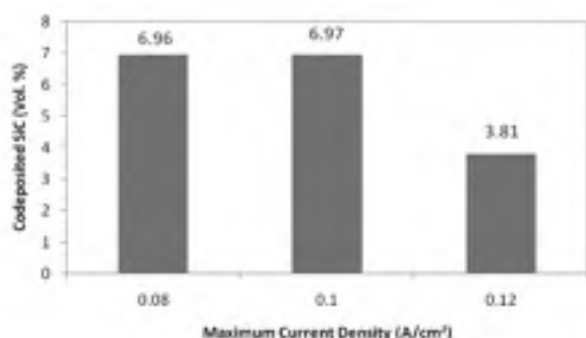
در شکل ۷ تصاویر FESEM از پوشش‌های نانوکامپوزیتی روی در دانسیته جریان‌های ماکزیمم متفاوت فرایند آبکاری پالسی مشاهده می‌شود. (تصویر مربوط به پوشش تهیه شده در دانسیته جریان  $0.12 \text{ A/cm}^2$  و فرکانس ۱۰ هرتز در شکل a آمده است).



شکل ۷: تصاویر FESEM مربوط به پوشش نانوکامپوزیتی Zn-SiC (5g/l) در چرخه کاری ۵۰٪ و فرکانس ۱۰ هرتز در دانسیته جریان‌های ماکزیمم (a) ۰/۰۸ و (b) ۰/۱.

همانطور که در شکل ۷ مشاهده می‌شود، مطابق با نتایج تحقیقات منتشر شده قبلی [۱۶]، در شرایط اعمال جریان پالسی همانند جریان مستقیم، با ورود نانوذرات SiC به درون ساختار فلز روی، مورفولوژی روی از ورقه‌های هگزاگونال به یک ساختار تیغه‌ای تغییر میکند. این مساله می‌تواند به این دلیل باشد که با ورود نانوذرات به درون ساختار فلز روی، با توجه به اینکه این نانوذرات در درون پوشش مکان‌های جوانه‌زنی جدید محسوب می‌شوند، حضور آن‌ها باعث افزایش میزان ورود نانوذرات، اندازه کریستال‌ها به قدری کاهش می‌یابد که ناگزیر برای این کاهش اندازه، ساختار از حالت هگزاگونال به تیغه‌ای تغییر

می‌کند. با افزایش دانسیته جریان ماکزیمم، میزان انرژی اعمالی به یون‌ها افزایش یافته و سرعت احیای یون‌ها بیشتر می‌شود. همچنین با توجه به نتایج آنالیز حجمی مربوط به درصد نانوذرات رسوب کرده به درون پوشش در شکل ۸ می‌توان گفت که تغییر مورفولوژی در اثر تغییر دانسیته جریان، به میزان نانوذرات رسوب کرده به درون پوشش هم ارتباط دارد. لذا می‌توان گفت که میزان حضور نانوذرات درون پوشش هم بر روی میزان کوچک شدن کریستال‌ها و هم بر روی میزان هموارتر و یکنواخت تر شدن سطح تاثیر می‌گذارد. با توجه به شکل ۸، مشاهده می‌شود که با افزایش دانسیته جریان ماکزیمم، میزان نانوذرات رسوبی درون پوشش کاهش می‌یابد. لذا افزایش اندازه تیغه‌ها در شکل ۷ علیرغم افزایش دانسیته جریان ماکزیمم به عنوان نیروی محرکه جوانه‌زنی، می‌تواند به این دلیل باشد که مقدار نانوذرات به عنوان مکان‌های مناسب جوانه زنی در پوشش کاهش یافته است.



شکل ۸: تأثیر تأثیر دانسیته جریان ماکزیمم بر روی درصد حجمی نانوذرات SiC رسوب کرده مربوط به پوشش نانوکامپوزیتی Zn-SiC (5g/l) در چرخه کاری ۵۰٪ و فرکانس ۱۰ هرتز.

با افزایش دانسیته جریان ماکزیمم، درصد نانوذرات رسوبی کاهش می‌یابد. این مساله می‌تواند به این دلیل باشد که با افزایش دانسیته جریان در محدوده ۰/۰۸ تا  $0.12 \text{ A/cm}^2$  به دلیل حرکت سریع تر یون‌ها نسبت به ذرات کاربید سیلیسیم و در نتیجه حضور آنها در غلظت بالا در سطح الکترود، درصد حجمی نانوذرات در پوشش کاهش یافته است. همچنین اگر بخواهیم از جنبه کنترل انتقال بار و جرم بررسی کنیم، در می‌یابیم که کاهش میزان ذرات رسوبی می‌تواند به این دلیل باشد که در این شرایط پوشش دهی پالسی و این محدوده از دانسیته جریان ماکزیمم، مکانیزم رسوب پوشش نانوکامپوزیتی کنترل انتقال جرم می‌باشد، که در این شرایط با افزایش دانسیته جریان ماکزیمم، میزان نانوذرات در داخل پوشش کاهش می‌یابد. بطور کلی در سایر مراجع هم وقتی جریان از یک

می‌شود در دانسیته جریان ماکزیمم  $0.08 \text{ A/cm}^2$  پوشش‌های نانوکامپوزیتی تولید شده به روش پالسی دارای دانسیته جریان خوردگی کمتری نسبت به پوشش نانوکامپوزیتی مشابه تولید شده تحت جریان مستقیم می‌باشد. همچنین در دانسیته جریان ماکزیمم  $0.1$  و  $0.12 \text{ A/cm}^2$  مشاهده می‌شود که پوشش نانوکامپوزیتی تولید شده به روش پالسی دارای دانسیته جریان خوردگی بیشتری نسبت به پوشش کامپوزیتی مشابه تولید شده تحت جریان مستقیم می‌باشد. روند تغییرات خوردگی در این شرایط کاملاً تابع میزان نانوذرات رسوبی درون پوشش به عنوان یک عامل بسیار مهم در تعیین میزان مقاومت به خوردگی می‌باشد.

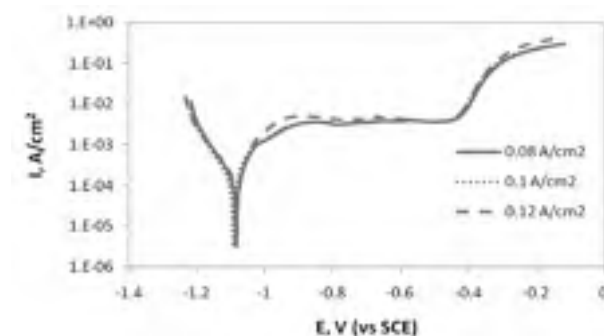
### نتیجه گیری

- در پوشش‌های نانوکامپوزیتی تهیه شده با جریان پالسی، با افزایش فرکانس از ۱۰ تا ۱۰۰ هرتز، درصد حجمی نانوذرات رسوب کرده در داخل پوشش ابتدا کاهش و سپس افزایش پیدا می‌کند که در محدوده افزایشی، این مساله می‌تواند به دلیل افزایش تعداد سیکل‌های اعمالی جریان در اثر کم شدن زمان خاموشی و روشنی باشد.
- با افزایش چرخه کاری از ۱۰ تا ۷۵٪، ابتدا تا ۵۰٪، درصد نانوذرات رسوبی افزایش و سپس کاهش پیدا می‌کند. این تغییرات تابع شرایط زمان روشنی و خاموشی در جریان پالس است.
- با افزایش دانسیته جریان ماکزیمم، درصد نانوذرات درون پوشش ابتدا افزایش و سپس کاهش می‌یابد که در بخش کاهشی، این مساله می‌تواند به دلیل حرکت سریع‌تر یون‌ها و همین‌طور مکانیزم کنترل انتقال جرم واکنش رسوب‌دهی مربوط باشد.
- در فرایند آبکاری پالسی، بیشترین میزان نانوذرات رسوبی به میزان ۱۰٪ در دانسیته جریان ماکزیمم  $0.12 \text{ A/cm}^2$ ، چرخه کاری ۵۰٪ و فرکانس ۱۰۰ هرتز دست یافته شد.
- پوشش‌های نانوکامپوزیت Zn-SiC تولید شده در دانسیته جریان‌های ماکزیمم  $0.08$  و  $0.1 \text{ A/cm}^2$ ، تحت فرکانس ۱۰ هرتز

مقدار مشخص بالاتر بوده است، مقدار نانوذرات رسوبی کاهش پیدا کرده است [۱۲ و ۱۳].

با توجه به نتایج منتشر شده [۱۶]، مشاهده می‌شود که میزان نانوذرات رسوبی تحت شرایط آبکاری پالسی و در دانسیته جریان‌های ماکزیمم  $0.08$  و  $0.1$  و  $0.12 \text{ A/cm}^2$ ، از میزان ذرات رسوبی در شرایط مشابه DC بیشتر می‌باشد که این مسئله از مزایای آبکاری پالسی نسبت به حالت جریان مستقیم می‌باشد.

تأثیرات دانسیته جریان ماکزیمم بر روی منحنی‌های پلاریزاسیون پتانسیودینامیک برای پوشش‌های نانوکامپوزیتی در شکل ۹ نشان داده شده است. نتایج حاصل از این منحنی در جدول ۳ آمده است.



شکل ۹: منحنی پلاریزاسیون پتانسیودینامیک پوشش‌های نانوکامپوزیتی Zn-SiC (5g/l) در دانسیته جریان‌های ماکزیمم متفاوت در چرخه کاری ۵۰٪ و فرکانس ۱۰ هرتز در محلول ۱M کلرید سدیم بعد از غوطه‌وری.

همان‌طور که در جدول ۳ مشاهده می‌شود، با افزایش دانسیته جریان ماکزیمم، دانسیته جریان خوردگی افزایش و مقاومت به خوردگی کاهش می‌یابد. با توجه به کاهش میزان ذرات رسوبی به عنوان یک عامل بسیار مهم در تعیین میزان مقاومت به خوردگی پوشش‌های نانوکامپوزیتی، افزایش دانسیته جریان ماکزیمم در حین اعمال جریان پالسی، موجب کاهش مقاومت به خوردگی پوشش می‌شود. همچنین از مقایسه مقاومت به خوردگی پوشش‌های نانوکامپوزیتی در بخش بررسی اثر دانسیته جریان ماکزیمم با حالت مشابه این پوشش‌ها در جریان مستقیم در نتایج تحقیقات منتشر شده [۱۶]، مشاهده

جدول ۳: نتایج حاصل از منحنی پلاریزاسیون پتانسیودینامیک پوشش نانوکامپوزیتی Zn-SiC (5g/l) در دانسیته جریان‌های ماکزیمم متفاوت در فرایند آبکاری پالسی.

| دانسیته جریان ماکزیمم<br>( $\text{A/cm}^2$ ) | $E_{\text{corr}}$ (V vs SCE) | $i_{\text{corr}}$ ( $\mu\text{A/cm}^2$ ) |
|----------------------------------------------|------------------------------|------------------------------------------|
| 0.08                                         | -1.08                        | 22.1                                     |
| 0.1                                          | -1.09                        | 22.1                                     |
| 0.12                                         | -1.08                        | 46.7                                     |

خالص، ساختار به صورت ورقه‌های هگزاگونال و در اغلب پوشش‌های نانوکامپوزیتی ساختار تیغه‌ای است که این مسأله نشان دهنده تأثیر ورود این نانوذرات بر روی مورفولوژی فلز زمینه می باشد. همچنین از این مسأله می توان فهمید که در تحت شرایط مختلف، اندازه کریستال‌های هگزاگونال روی از یک مقدار بحرانی بیشتر کاهش نمی یابد و کوچک تر شدن اندازه آن‌ها منجر به ایجاد یک ساختار تیغه‌ای می شود.

و چرخه کاری ۵۰٪، پوشش تولیدی در دانسیته جریان ماکزیمم  $0/12 \text{ A/cm}^2$ ، چرخه کاری ۱۰٪ و فرکانس ۱۰ هرتز و همچنین پوشش تولیدی در دانسیته جریان ماکزیمم  $0/12 \text{ A/cm}^2$ ، چرخه کاری ۷۵٪ و فرکانس ۱۰ هرتز دارای مقاومت به خوردگی بهتری نسبت به پوشش‌های خالص روی تولید شده تحت شرایط مشابه است.  
 • در مورد مورفولوژی پوشش‌ها مشاهده شد که در اغلب پوشش‌های

## منابع

- [1] Michal, T. Electrical conductivity of chromate conversioncoating on electrodeposited zinc. Appl. Surf. Sci. 2006, 252, Pp. 8229–8234.
- [2] Tamil Selvi, S.; Raman, V.; Rajendran, N. Corrosion inhibition of mild steel by benzotriazole derivatives in acidic medium. J. Appl. Electrochem. 2003, 33, Pp. 1175–1182.
- [3] Rajappa, S. K.; Arthoba, N. Y.; Venkatesha, T. V., A study on the corrosion of steel and zinc in an electroplating acid baths. Bull. Electrochem. 2001, 17, Pp. 489–494.
- [4] Praveen, B.M.; Venkatesha, T.V.; Arthoba Naik, Y.; Prashantha, K., Corrosion studies of carbon nanotubes-Zn composite coating. Surf. Coat. Technol. 2007, 201, Pp. 5836–5842.
- [5] Pierre-Antoine, G.; Patrice, B.; Jacques, P. Electrodeposition and characterisation of Ag–ZrO<sub>2</sub> electroplated coatings. Surf. Coat. Technol. 2001, 140, Pp. 147–154.
- [6] Grosjean, A.; Rezrazi, M.; Takadoun, J.; Bercot, P. Hardness, friction and wear characteristics of nickel-SiC electroless composite deposits. Surf. Coat. Technol. 2001, 137, Pp. 92–96.
- [7] Hou, K. H.; Ger, M. D.; Wang, L. M.; Ke, S. T. The wear behavior of electrocodeposited Ni-SiC composites. Wear. 2002, 253, Pp. 994–1003.
- [8] Zimmerman, A. F.; Palumbo, G.; Aust, K. T.; Erb U. Mechanical properties of nickel silicon carbide nanocomposites. Mater. Sci. Eng. A 2002, 328, Pp. 137–146.
- [9] Chen, W. X.; Tu, J. P.; Wang, L. Y.; Gan, H. Y.; Xu, Z. D.; Zhang, X. B. Tribological applications of carbon nanotubes in a metal-based composite coating and composites. Carbon. 2003, 41, Pp. 215–222.
- [10] Low CTJ, Wills RGA, Walsh FC (2006) Surf Coat Technol 201:371.
- [11] Kung-Hsu Hou, Yann-Cheng Chen, Preparation and wear resistance of pulse electrodeposited Ni-W/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composite coatings, Applied Surface Science, 257, 2011, Pp. 6340–6346.
- [12] P. Bagheri, M. Farzam, A.B. Mousavi, M. Hosseini, Ni-TiO<sub>2</sub> nanocomposite coating with high resistance to corrosion and wear, Surface & Coatings Technology 204, 2010, Pp. 3804–3810.
- [13] Yingwu Yao, Suwei Yao, Lu Zhang, Hongzhi Wang, Electrodeposition and mechanical and corrosion resistance properties of Ni-W/SiC nanocomposite coatings, Materials Letters 61, 2007, 67–70.
- [14] P. Tulio, I. Carlos, Effect of SiC and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> particles on the electrodeposition of Zn, Co and ZnCo: II. Electrodeposition in the presence of SiC and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and production of ZnCo-SiC and ZnCo-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> coatings, Journal of Applied Electrochemistry 39, 2009, Pp. 1305-1311.
- [15] G. Roventi, T. Bellezze, R. Fratesi, Electrodeposition of Zn-SiC nanocomposite coatings, Journal of Applied Electrochemistry, 2013, Pp. 1-8.
- [16] Sajjadnejad, M.; Yazdani, M.; Omidvar, H. Electrochemical deposition of Zn-SiC Nano composite coating and investigation of its corrosion behavior in marine environments. Journal of Corrosion Science and Engineering. 2012, 4, Pp. 7-16.

# بررسی خوردگی میکروبی در شبکه آب آتش نشانی پتروشیمی فجر

حسن تیرانداز<sup>۱\*</sup>، مصیب چغازدی<sup>۱</sup>، محمدباقر ابراهیم حبیبی<sup>۱</sup>، رضامهدیلویی<sup>۲</sup>، عظیم مجرد<sup>۳</sup>، قاسمعلی محبعلی<sup>۴</sup>، علیرضا رحیمی زیناب<sup>۱</sup>

<sup>۱</sup> پژوهنده ارشد، پژوهشگاه صنعت نفت

<sup>۲</sup> بازرس فنی، پتروشیمی فجر

<sup>۳</sup> مسئول تحقیق و توسعه، پتروشیمی فجر

<sup>۴</sup> استادیار، پژوهشگاه صنعت نفت

\* نویسنده مسئول: tirandazh@ripi.ir

تاریخ دریافت: ۱۳۹۲/۱۰/۱۷ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۲/۱۲/۱۸

## چکیده:

خوردگی میکروبی یکی از عوامل مهم بروز شکست در سامانه‌های صنعتی می‌باشد. در این پژوهش به منظور تشخیص خوردگی میکروبی در شبکه آب آتش‌نشانی پتروشیمی فجر از روش‌های کشت میکروبی، پراش پرتوی ایکس، ریخت‌شناسی خوردگی و بازرسی نقاط مختلف شبکه در مطالعات میدانی و آزمایشگاهی استفاده شد. انواع باکتری‌های درگیر در خوردگی در نقاط مختلف سامانه مشاهده شد. تعداد باکتری‌های احیاکننده سولفات در قسمت‌هایی از سامانه همچون خروجی مخزن آب خام و یکی از هایدرانت‌ها به ترتیب هزار و ده‌هزار باکتری در هر میلی‌لیتر بود. تعداد باکتری‌های تولیدکننده اسید در برخی نقاط همچون خروجی مخزن آب خام، ده‌هزار باکتری در هر میلی‌لیتر بود. باکتری‌های هتروتروف در تمامی نقاط نمونه‌برداری حضور داشت و تعداد آنها تا چهارصد هزار باکتری در هر میلی‌لیتر از آب یکی از هایدرانت‌ها رسیده بود. همچنین در محصولات خوردگی درون خط لوله نیز انواع باکتری‌ها تشخیص داده شد. باکتری‌های احیاکننده سولفات و هتروتروف به ترتیب تا ده‌هزار و پانصد هزار در هر گرم رسوب خوردگی وجود داشتند. در محصولات خوردگی باکتری‌های آهن نیز مشاهده شد. آنالیز رسوبات به کمک پراش پرتوی ایکس بیانگر حضور  $Fe_2O_3$ ،  $FeO(OH)$  و  $FeS$  در محصولات خوردگی بود. انواع مختلفی از حفره‌ها با شکل‌های مختلف از جمله حفره‌های گلابی‌شکل در محل‌های خورده شده وجود داشت. در بررسی‌های ظاهری نقاط مختلف شبکه نیز تشکیل رسوبات برآمده و مجزا به میزان زیاد مشاهده شد. نتایج بررسی‌های انجام شده بیانگر وجود خوردگی میکروبی در شبکه آب آتش‌نشانی این واحد صنعتی بود. از این رو بایستی پایش و تعدیل خوردگی میکروبی در شبکه‌های آب آتش‌نشانی را مد نظر قرار داد.

**کلمات کلیدی:** خوردگی میکروبی، شبکه آب آتش‌نشانی پتروشیمی، باکتری‌های شاخص خوردگی

# Microbiologically Influenced Corrosion Investigation in Fire-fighting System of Fajr Petrochemical Company

H.Tirandaz<sup>1\*</sup>, M. Choghazardi<sup>1</sup>, M. B. Ebrahim-Habibi<sup>1</sup>, R. Mehdiloui<sup>2</sup>, A. Mojarad<sup>3</sup>, Gh. Mohebbi<sup>4</sup>, A. Rahimi Zeinab<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Researcher, Research Institute of Petroleum Industry

<sup>2</sup> Technical Inspector, Fajr Petrochemical Company

<sup>3</sup> Head of Research and Development Department, Fajr Petrochemical Company

<sup>4</sup> Assistant professor, Research Institute of Petroleum Industry

\* Corresponding Author: tirandazh@ripi.ir

Submission: 2014,01,07      Acceptance: 2014,03,09

## Abstract:

Microbiologically influenced corrosion is a major cause of industrial system failures. In the present study, for investigation of microbiologically influenced corrosion in fire-fighting system of Fajr petrochemical company, a variety of methods, including microbial cultivation, X-Ray diffraction, corrosion morphology and inspection of selected points of lines were employed. Different groups of corrosion-causing bacteria were observed in fire-fighting system. Sulfate reducing bacterial count in different parts of the system such as outlet of raw water tank and one hydrant were  $10^3$  and  $10^4$  per ml, respectively. Also producing bacterial count in some system parts such as outlet of raw water tank was  $10^4$  per ml. Heterotrophic bacteria were distributed throughout the system and their count in one hydrant reached  $4 \times 10^5$  per ml. Furthermore, different groups of bacteria were observed in corrosion product deposits. Sulfate reducing and heterotrophic bacterial count were  $10^4$  and  $5 \times 10^5$  per gram of deposits, respectively. Iron bacteria were also detected in corrosion products. Additionally, analysis of corrosion product deposits using XRD technique demonstrated the presence of  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{FeO}(\text{OH})$  and  $\text{FeS}$ . In addition, a variety of pit structures with different shapes, particularly pear-shaped pit, were observed. Pipelines inspection obviously proved formation of discrete deposits, including nodules and tubercles. These results indicated that microbiologically influenced corrosion occurred in fire-fighting system of this industrial unit. Thus, monitoring and mitigation of microbiologically influenced corrosion in fire-fighting systems must be fully considered.

**Keywords:** Microbiologically influenced corrosion, Petrochemical fire-fighting system, Corrosion-causing bacteria.

## ۱- مقدمه

خوردگی مشکلات بسیار زیادی را در محیط‌ها و صنایع مختلف به وجود آورده و اغلب با آسیب‌های اقتصادی و پیامدهای ویرانگر گسترده‌ای همراه است. عوامل متعددی موجب بروز خوردگی می‌شوند که یکی از مهمترین آنها میکروب‌ها هستند. خوردگی ناشی از حضور و یا فعالیت میکروب‌ها را اصطلاحاً خوردگی میکروبی می‌نامند [۱ و ۲]. میکروب‌ها نقش‌های متعدد و متنوعی را بر روی کره زمین ایفا می‌کنند. آنها در واکنش‌های تجزیه مواد آلی و همچنین در چرخه عناصر نقش‌های حیاتی را دارا هستند. میکروب‌ها با اتصال به سطوح مختلف و تشکیل بیوفیلم بر روی آنها، به طور مستقیم یا غیر مستقیم به ماده تکیه‌گاه آسیب وارد می‌کنند [۳ و ۴]. در مطالعات مختلف سهم خوردگی میکروبی از کل خوردگی به صورت مقادیر متفاوتی تخمین زده شده است. به صورت تخمینی خوردگی میکروبی عامل حدود ۲۰ درصد از کل خوردگی است [۵].

شبکه آب آتش‌نشانی در صنایع پتروشیمی و پالایشگاهی از اهمیت زیادی برخوردارند. این شبکه در مواقع لزوم، آب مورد نیاز برای کنترل آتش‌سوزی را در اختیار واحد آتش‌نشانی قرار می‌دهد و به کمک آن می‌توان از بروز آسیب‌های جانی و مالی جلوگیری بعمل آورده و یا آسیب‌های وارده را کاهش داد. بروز خوردگی و نشئی در شبکه آب آتش‌نشانی، علاوه بر هدر دادن آب موجود در آنها، سبب افت فشار آب شده و در مواقع بحرانی، این شبکه از کارایی لازم برخوردار نخواهد بود. لذا لازم است با شناسایی علت نشئی‌ها، از بروز آنها در شبکه‌های آب آتش‌نشانی جلوگیری کرد. یکی از عوامل مهم بروز نشئی در سامانه‌های آتش‌نشانی خوردگی میکروبی است [۶]. نگرانی‌ها در رابطه با خوردگی میکروبی در سامانه‌های آتش‌نشانی تقریباً از حدود ۲ دهه پیش به دلیل چندین گزارش نشئی ناشی از عوامل زیستی افزایش یافته است. اغلب این نشئی‌ها قبل از اتمام عمر مفید سامانه‌های درگیر و در برخی موارد حتی در کمتر از یکسال پس از در سرویس قرار گرفتن سامانه، ایجاد شده‌اند [۷]. خوردگی میکروبی می‌تواند انواع مختلف سامانه‌های آتش‌نشانی با لوله‌های در اندازه و جنس‌های مختلف و در نقاط جغرافیایی مختلف را تحت تاثیر قرار دهد [۸]. در سال‌های اخیر خوردگی میکروبی به صورت فزاینده‌ای در سامانه‌های آتش‌نشانی گزارش شده است [۱] و این امر موجب شده است که انجمن ملی حفاظت حریق آمریکا، بررسی، تشخیص و تیمار خوردگی میکروبی را در استانداردهای NFPA ۱۳ [۹] و NFPA ۲۵ [۱۰] مد نظر قرار دهد.

بررسی‌های بعمل آمده توسط واحد بازرسی فنی پتروشیمی فجر، نشان داد که در بعضی از نقاط شبکه آب آتش‌نشانی این مجتمع، پس از گذشت هشت سال از در سرویس قرار گرفتن سامانه، نشئی‌هایی بوجود آمده است. با توجه به اهمیت خوردگی میکروبی در شبکه‌های آب آتش‌نشانی، در پژوهش کنونی این نوع خوردگی در شبکه آب آتش‌نشانی پتروشیمی فجر مورد بررسی قرار گرفت.

## ۲- مواد و روش‌ها

## ۲-۱- نقاط نمونه برداری و نحوه نمونه‌گیری

آب استفاده شده در سامانه آتش‌نشانی پتروشیمی فجر از آب کارون تامین می‌شود و پس از انجام تیمارهای فیزیکی و شیمیایی وارد شبکه آتش‌نشانی می‌گردد. با توجه به بررسی‌های انجام شده، از آب خام ورودی تا نقاط مصرف، چندین نقطه انتخاب و نمونه برداری‌های میکروبی از این نقاط انجام گرفت. نقاط نمونه‌برداری که در جدول ۱ نیز آورده شده است عبارت بودند از: آب خام ورودی، خروجی مخزن آب خام، آب موجود در زلال‌کننده (کلاریفایر)، ورودی مخزن آب آتش‌نشانی، خروجی مخزن آب آتش‌نشانی، ۴ نمونه در نقاط مصرف شبکه آتش‌نشانی (هیدرانت‌های شماره ۱ تا ۴)، و دو محل برش داده شده در شبکه (شامل دو نمونه آب و دو نمونه رسوب خوردگی).

نمونه برداری مطابق با APHA ۹۰۶۰ [۱۱] انجام شد. به این منظور ظروف شیشه‌ای تیره پس از تمیز کردن و شستشو با آب مقطر، در دمای ۱۲۱ درجه سانتیگراد به مدت ۱۵ دقیقه استریل شد. به منظور حذف کلر باقیمانده و فلزات سنگین، تیوسولفات سدیم و  $\text{Na}_2\text{EDTA}$  به صورت استریل به ظروف نمونه برداری افزوده شد. در این راستا میزان ۰/۲ میلی‌لیتر محلول تیوسولفات سدیم سه درصد و ۰/۶ میلی‌لیتر محلول  $\text{Na}_2\text{EDTA}$  پانزده درصد به ظروف شیشه‌ای ۲۵۰ میلی‌لیتری اضافه شد. قبل از نمونه‌برداری، در صورت امکان محل مورد نظر با پنبه آغشته به الکل ۷۰ درصد تمیز و پس از خروج آب به مدت دو تا سه دقیقه نمونه‌برداری انجام شد. پس از نمونه برداری، آزمون‌های کشت میکروبی در حداقل زمان ممکن و در محل انجام گرفت.

## ۲-۲- میکروب‌های مورد بررسی و شرایط کشت

میکروب‌ها دارای تنوع بسیار زیادی بوده و به گروه‌های مختلف تقسیم‌بندی می‌شوند. در این پژوهش با توجه به اهمیت گروه‌های مختلف در خوردگی میکروبی، باکتری‌های احیاکننده سولفات (SRB)، باکتری‌های هتروتروف (HB)، باکتری‌های تولیدکننده

وضعیت ظاهری درون خطوط لوله بررسی و از رسوبات خوردگی به منظور انجام آنالیزهای میکروبی نمونه برداری شد. در برخی نقاط نیز با باز کردن هایدرانت‌ها، درون لوله‌ها مورد بررسی قرار گرفت. همچنین قطعات لوله آسیب دیده که قبلاً از شبکه خارج شده بود نیز بررسی شد.

## ۲-۴- آنالیز محصولات خوردگی

به منظور شناسایی محصولات خوردگی پس از برش لوله، از رسوبات و محصولات خوردگی درون لوله نمونه‌گیری به عمل آمد و سپس آزمایش پراش پرتوی ایکس (XRD) بر روی آن انجام شد.

## ۲-۵- بررسی ریخت‌شناسی خوردگی

بررسی‌های میکروسکوپی بر روی قطعات لوله جدا شده از شبکه آتش‌نشانی انجام گرفت. برای این کار از لوله‌های جدا شده از شبکه برش‌های  $1\text{ cm} \times 1\text{ cm}$  تهیه شد و پس از عملیات مانت و اچ کردن، ریخت‌شناسی خوردگی‌های ایجاد شده بوسیله میکروسکوپ نوری مورد بررسی قرار گرفت.

## ۳- نتایج و بحث

تشخیص خوردگی میکروبی به مجموعه‌ای از آنالیزهای میکروبی، شیمیایی و متالورژی نیاز دارد و به طور معمول در تحقیقات مرتبط با خوردگی میکروبی بررسی‌هایی شامل: (۱) تشخیص میکروب‌های عامل خوردگی، (۲) بررسی ریخت‌شناسی خوردگی و (۳) آنالیز محصولات خوردگی انجام می‌شود [۱۷]. در خوردگی میکروبی شبکه‌های آتش‌نشانی علاوه بر موارد فوق شکل ظاهری نقاط خورده شده و بازرسی درون خطوط لوله نیز اهمیت دارد [۱۶]. در پژوهش حاضر به منظور تشخیص خوردگی میکروبی به هر چهار موضوع فوق توجه شده و در ادامه با در نظر گرفتن بررسی‌های انجام شده، به بررسی خوردگی میکروبی در شبکه آب آتش‌نشانی پتروشیمی فجر پرداخته می‌شود.

## ۳-۱- حضور میکروب‌های عامل خوردگی

همانگونه که در جدول ۱ آورده شده است نتایج حاصل از بررسی‌ها نشان داد که باکتری‌های شاخص خوردگی در نقاط مختلف شبکه آتش‌نشانی حضور داشته و در برخی از نقاط تعداد آنها قابل ملاحظه است. آب خام ورودی (آب رودخانه کارون) حاوی میکروب‌های شاخص خوردگی میکروبی بود. باکتری‌های احیاکننده سولفات،

اسید (APB)، باکتری‌های احیاکننده آهن (IRB) و باکتری‌های اکسیدکننده آهن (IOB) انتخاب و حضور آنها در نقاط مختلف سامانه بررسی شد. به منظور کشت باکتری‌های تولیدکننده اسید مطابق با NACE Standard TM 0194 [۱۲] از محیط کشت دارای ترکیبات زیر استفاده شد (g/l): عصاره گوساله ۱، پپتون ۱۰، فنل رد ۰/۱۸، سدیم کلرید ۵ و گلوکز ۰/۵. pH محیط کشت با اسید کلریدریک و یا سود ۱ نرمال در  $7 \pm 0/1$  تنظیم شد. کشت باکتری‌های احیاکننده سولفات مطابق با NACE Standard TM 0194 [۱۲] انجام شد. به این منظور از محیط کشت دارای ترکیبات زیر استفاده شد (g/l): عصاره مخمر ۱، آسکوربیک اسید ۰/۱، فروس آمونیوم سولفات ۶ آب ۰/۲، سدیم کلرید ۱۰، دی‌پتاسیم فسفات ۰/۱، منیزیم سولفات ۷ آب ۰/۲، سدیم استات ۲/۵ و سدیم لاکتات ۰/۴. pH محیط کشت با اسید کلریدریک و یا سود ۱ نرمال در  $7/3 \pm 0/1$  تنظیم شد. به منظور کشت باکتری‌های هتروتروف مطابق با APHA 9215 [۱۳] از محیط کشت دارای ترکیبات زیر استفاده شد (g/l): عصاره مخمر ۰/۵، گلوکز ۰/۵، کاز آمینو اسید ۰/۵، پروتئوز پپتون ۰/۵، نشاسته ۰/۵، سدیم پیروات ۰/۳، دی‌پتاسیم فسفات ۰/۳، منیزیم سولفات ۷ آب ۰/۵ و آگار ۰/۱۵. pH محیط کشت با اسید کلریدریک و یا سود ۱ نرمال در  $7/2 \pm 0/1$  تنظیم شد. کشت باکتری‌های احیاکننده آهن مطابق با NACE Standard TM 0106 [۱۴] انجام شد. به این منظور از محیط کشت دارای ترکیبات زیر استفاده شد (g/l): عصاره مخمر ۰/۰۵، سدیم بی‌کربنات ۲/۵، کلسیم کلرید ۲ آب ۰/۱، سدیم کلرید ۰/۱، پتاسیم کلرید ۰/۱، آمونیوم کلرید ۱/۵، منیزیم سولفات ۷ آب ۰/۱، سدیم فسفات ۱ آب ۰/۶، منیزیم کلرید ۶ آب ۰/۱، منگنز کلرید ۴ آب ۰/۰۰۵، سدیم مولیدات ۲ آب ۰/۰۰۱، فریک سیترات ۳ آب ۰/۸ و سدیم استات ۰/۷. pH محیط کشت با اسید کلریدریک و یا سود ۱ نرمال در  $7/3 \pm 0/1$  تنظیم شد. تشخیص باکتری‌های اکسیدکننده آهن مطابق با ASTM D932 [۱۵] و به کمک میکروسکوپ نوری انجام شد. شمارش باکتری‌های تولیدکننده اسید و باکتری‌های احیاکننده سولفات مطابق با NACE Standard TM 0194 [۱۲] به روش رقت‌سازی و شمارش باکتری‌های هتروتروف مطابق با APHA 9215 [۱۳] به روش شمارش کلنی در بشقاب‌های کشت انجام شد.

## ۲-۳- بازرسی ظاهری درون خطوط لوله

به دلیل اهمیت بازرسی ظاهری درون سامانه [۱۶]، دو نقطه از شبکه آب آتش‌نشانی پس از خروج از سرویس، برش داده شد. پس از برش

باکتری‌های بررسی شده در نقاط مصرف نسبتاً زیاد بوده است و به طور مثال تعداد باکتری‌های احیاکننده سولفات و هتروتروف به ترتیب تا ده هزار و چهارصد هزار عدد در هر میلی‌لیتر از آب وجود داشته است. در محل‌هایی که به منظور بازرسی درون خطوط لوله برش داده شد نیز میکروب‌های شاخص هم در نمونه‌های آب و هم در نمونه‌های رسوب مشاهده شد و به طور مثال در رسوبات خوردگی تعداد باکتری‌های احیاکننده سولفات و هتروتروف به ترتیب تا ده هزار و پانصد هزار عدد در هر گرم وجود داشت.

همچنین در رسوبات خوردگی باکتری‌های اکسیدکننده و احیاکننده آهن نیز مشاهده شد. نقش فعال باکتری‌های اکسیدکننده آهن در ایجاد توبرکل و خوردگی میکروبی در مطالعات دیگری بیان شده‌است [۱۸]. حضور و تنوع قابل ملاحظه باکتری‌های شاخص خوردگی در نقاط مختلف شبکه آب آتش‌نشانی، بیانگر مساعد بودن شرایط در این سامانه جهت رشد و تکثیر آنها بوده است.

گزارش‌هایی وجود دارد که بیانگر سرعت زیاد خوردگی میکروبی در هنگام استفاده از آب رودخانه به عنوان منبع آب شبکه آتش‌نشانی است. به عنوان مثال Olszewski خوردگی میکروبی منجر به بروز نشستی را تنها چند ماه پس از در سرویس قرار گرفتن یک شبکه آب آتش‌نشانی با منبع آب رودخانه گزارش کرده است [۱۹]. نتایج

هتروتروف و تولیدکننده اسید به ترتیب به میزان صد، بیست‌هزار و هزار عدد در هر میلی‌لیتر از آب خام ورودی وجود داشتند. آنالیز میکروبی آب خروجی از مخزن آب خام حاکی از آن بود که تعداد باکتری‌ها در این مخزن افزایش قابل ملاحظه‌ای داشته‌اند. باکتری‌های احیاکننده سولفات، هتروتروف و تولیدکننده اسید به ترتیب به میزان هزار، شصت‌هزار و ده‌هزار عدد در هر میلی‌لیتر از خروجی مخزن آب خام وجود داشتند. افزایش ده برابری تعداد باکتری‌های احیاکننده سولفات و تولیدکننده اسید و همچنین افزایش سه برابری باکتری‌های هتروتروف در خروجی مخزن آب خام، نسبت به آب خام ورودی نشان‌دهنده ایجاد شرایط مناسب در این مخزن برای رشد و تکثیر باکتری‌ها می‌باشد.

تعداد باکتری‌ها در زلال‌کننده به دلیل نامناسب بودن شرایط محیطی برای رشد آنها از جمله افزایش pH به حدود ۱۰، به طور محسوسی کاهش داشت. به طوریکه تعداد باکتری‌های احیاکننده سولفات و تولیدکننده اسید به میزان ۹۹ درصد و باکتری‌های هتروتروف به میزان حدود ۸۳ درصد کاهش نشان داد. ولی در ادامه مسیر تعداد باکتری‌ها دوباره افزایش نشان داد و به عنوان مثال تعداد باکتری‌های هتروتروف در مخزن آب آتش‌نشانی به دویست و پنجاه هزار عدد در هر میلی‌لیتر رسید. همچنین نتایج پژوهش نشان داد که تعداد

جدول ۱: نتایج آنالیزهای میکروبی نقاط منتخب (تعداد باکتری‌ها در هر ml از نمونه آب و یا هر گرم از نمونه رسوب آورده شده است)

| ردیف | محل نمونه‌برداری                          | SRB   | HB                | APB   | IOB | IRB |
|------|-------------------------------------------|-------|-------------------|-------|-----|-----|
| ۱    | آب خام ورودی                              | ۱۰۰   | $2 \times 10^4$   | ۱۰۰۰  | -   | +   |
| ۲    | خروجی مخزن آب خام                         | ۱۰۰۰  | $6 \times 10^4$   | ۱۰۰۰۰ | -   | +   |
| ۳    | زالال‌کننده                               | ۱۰    | $1 \times 10^4$   | ۱۰۰   | -   | +   |
| ۴    | ورودی مخزن آب آتش‌نشانی                   | ۱۰    | $1 \times 10^0$   | < ۱۰  | -   | -   |
| ۵    | خروجی مخزن آب آتش‌نشانی                   | ۱۰۰   | $2/5 \times 10^2$ | < ۱۰  | -   | -   |
| ۶    | خروجی مصرف شماره ۱ (هیدرانت شماره ۱)      | ۱۰۰۰۰ | $4 \times 10^2$   | ۱۰۰   | -   | +   |
| ۷    | خروجی مصرف شماره ۲ (هیدرانت شماره ۲)      | ۱۰۰   | $3 \times 10^0$   | ۱۰    | -   | +   |
| ۸    | خروجی مصرف شماره ۳ (هیدرانت شماره ۳)      | ۱۰۰   | $7 \times 10^4$   | ۱۰    | -   | -   |
| ۹    | خروجی مصرف شماره ۴ (هیدرانت شماره ۴)      | ۱۰۰   | $5 \times 10^4$   | ۱۰    | -   | -   |
| ۱۰   | رسوبات خوردگی در محل برش داده شده شماره ۱ | ۱۰۰۰۰ | $2 \times 10^2$   | ۱۰۰   | +   | +   |
| ۱۱   | رسوبات خوردگی در محل برش داده شده شماره ۲ | ۱۰۰۰۰ | $5 \times 10^0$   | ۱۰۰   | +   | +   |
| ۱۲   | نمونه آب در محل برش داده شده شماره ۱      | ۱۰۰   | $1 \times 10^0$   | ۱۰    | -   | -   |
| ۱۳   | نمونه آب در محل برش داده شده شماره ۲      | ۱۰۰   | $3 \times 10^2$   | ۱۰۰   | -   | +   |

(۱۰): عدم تشخیص میکروب در شرایط مورد بررسی؛ (+): حضور میکروب در شرایط مورد بررسی؛ (-): عدم حضور میکروب در شرایط مورد بررسی

### ۳-۳- آنالیز محصولات خوردگی

همانگونه که در جدول ۲ مشاهده می‌شود، آنالیز محصولات خوردگی خطوط لوله به کمک XRD نشان دهنده حضور  $\text{FeO}(\text{OH})$ ،  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  و  $\text{FeS}$  در محصولات خوردگی بود. باکتری‌های احیاکننده سولفات بوده و در نتیجه تولید  $\text{H}_2\text{S}$  در اثر متابولیسم این باکتری‌ها بوجود می‌آید [۲۱]. بنابراین حضور  $\text{FeS}$  در بین محصولات خوردگی نشان دهنده نقش فعال باکتری‌های احیاکننده سولفات در بروز خوردگی، در شبکه آب آتش‌نشانی پتروشیمی فجر است.

جدول ۲: نتایج آنالیز XRD بر روی محصولات خوردگی و رسوبات

| نوع آنالیز | ترکیب شناسایی شده                                                |
|------------|------------------------------------------------------------------|
| XRD        | $\text{Fe}_2\text{O}_3$ - $\text{FeO}(\text{OH})$ - $\text{FeS}$ |

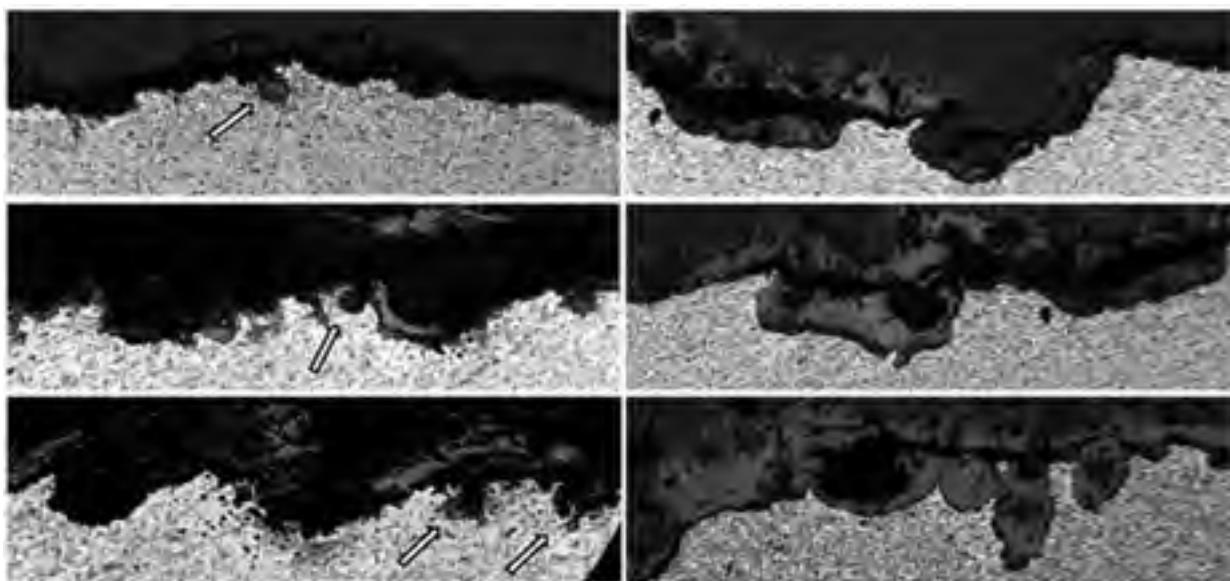
### ۴-۳- بازرسی ظاهری درون خطوط لوله

خوردگی میکروبی در شبکه‌های آتش‌نشانی تقریباً همیشه با رسوبات مجزا (شامل توپرکل و یا برآمدگی) همراه است. مطالعات نشان دهنده ارتباط این نوع شکل ظاهری با خوردگی میکروبی هستند [۱۶]. در استاندارد NFPA 25 [۱۰] نیز بیان شده است در صورت مشاهده توپرکل، بایستی خوردگی میکروبی در سامانه را مد نظر قرار داد. در بررسی‌های ظاهری شبکه آتش‌نشانی پتروشیمی فجر نیز تشکیل رسوبات مجزا به صورت توپرکل یا برآمدگی در نقاط مختلف شبکه از خطوط لوله آب خام ورودی تا هایدرانت‌ها در نقاط مصرف

پژوهش کنونی نشان می‌دهد رودخانه کارون که به عنوان منبع تامین آب پتروشیمی فجر مورد استفاده قرار می‌گیرد حاوی انواع باکتری‌های شاخص خوردگی است.

### ۲-۳- بررسی ریخت‌شناسی خوردگی

در پژوهش کنونی ریخت‌شناسی حفره‌های ایجاد شده در خطوط لوله موجود در شبکه نیز بررسی شد. نتایج این بررسی در شکل ۱ نشان داده شده است. همانگونه که مشاهده می‌شود انواع مختلفی از حفره‌ها با شکل‌های مختلف در محل‌های بروز خوردگی ایجاد شده‌اند. یکی از انواع حفره‌های ایجاد شده که در چند نقطه از فلز قابل مشاهده است، حفره‌های گلابی شکل با دهانه باریک و فضای داخلی پهن می‌باشد که در شکل ۱ با علامت پیکان مشخص شده‌اند. دیگر محققین حفره‌های مشابه را در فلزات مختلف از جمله سری‌های ۳۰۰ فولاد ضد زنگ توصیف کرده‌اند که عامل تشخیص خوردگی میکروبی فرض شده است [۱]. در مجموع اگر چه نمی‌توان مورفولوژی حفره را به تنهایی در تشخیص خوردگی میکروبی بکار برد ولی می‌توان از آن به عنوان ابزار کمکی استفاده کرد زیرا مشاهده چنین ساختارهایی در بررسی‌های ریخت‌شناسی خوردگی به عنوان یکی از شواهد خوردگی میکروبی به شمار می‌رود [۲۰]. در پژوهش حاضر نیز به دلیل حضور قابل ملاحظه باکتری‌های شاخص خوردگی در سامانه، به خصوص باکتری‌های احیاکننده سولفات، حضور حفره‌های گلابی شکل را می‌توان با فعالیت آنها مرتبط دانست.

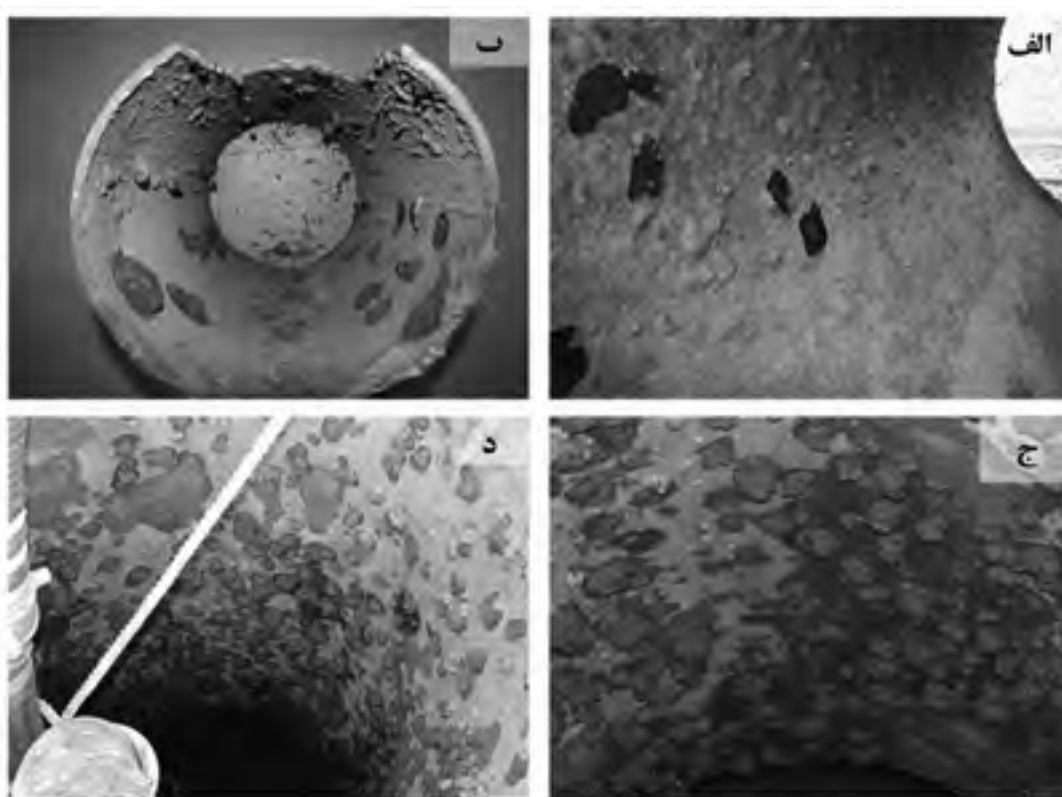


شکل ۱: انواع حفره‌های ایجاد شده در برش عرضی لوله‌های شبکه آتش‌نشانی (تصاویر ۱۰۰ برابر اندازه واقعی)

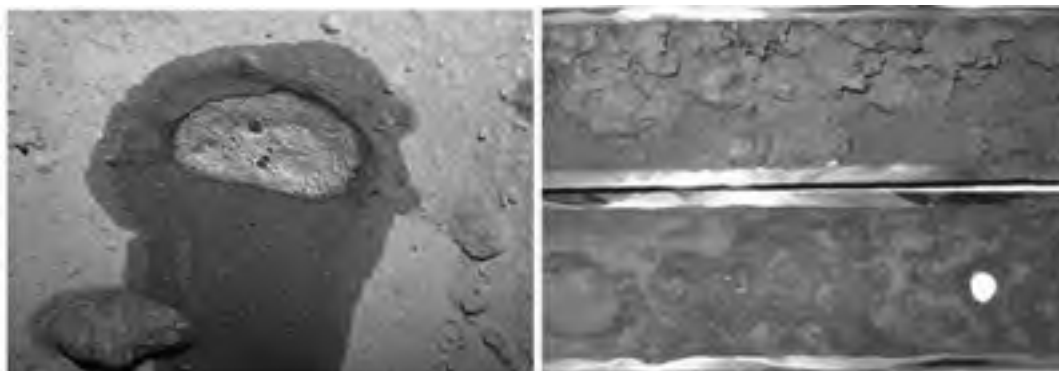
### نتیجه‌گیری

خوردگی میکروبی می‌تواند در تمامی نقاط شبکه آب آتش‌نشانی رخ دهد و مشکلاتی شامل شکست در اجزای تشکیل دهنده شبکه، گرفتگی و کاهش ظرفیت لوله و حتی انسداد مسیر در نقاطی که قطر لوله‌ها کوچکتر است را به وجود آورد و موجب کاهش کارایی سامانه می‌گردد. در پژوهش کنونی تلاش گردید تا روش‌ها و آزمایش‌های مناسبی در زمینه تشخیص خوردگی میکروبی بکار گرفته شود. نتایج حاصل از بررسی‌ها نشان داد که باکتری‌های شاخص خوردگی

مشاهده شد (شکل ۲). چنین مشخصات ظاهری در نقاط برش خورده از شبکه نیز به وضوح مشاهده شد (شکل ۲). خوردگی میکروبی فلز اغلب محدود به زیر رسوبات بوده و معمولاً به شکل ایجاد حفره می‌باشد. در برخی از موارد بخصوص در موارد با رسوبات بزرگتر محل خوردگی میکروبی می‌تواند بزرگ و کم عمق نیز باشد. هر چند که بازرسی‌های دقیقتر معمولاً نشان می‌دهد که این مناطق از چندین خوردگی حفره‌ای تشکیل شده است [۱۶]. همانگونه که در شکل ۳ مشاهده می‌شود در بررسی‌های انجام شده نیز این امر قابل مشاهده بوده و در زیر رسوبات خوردگی مشهود است.



شکل ۲: رسوبات مجزا و برآمده موجود در نقاط مختلف شبکه آتش‌نشانی. خط لوله آب خام ورودی (الف)، یکی از نقاط برش خورده در شبکه (ب) و دو هایدرانت در نقاط مصرف (ج و د)



شکل ۳: خوردگی حفره‌ای در زیر رسوبات در نقاط مختلف شبکه آتش‌نشانی

موجود در صنایع مختلف کشور است. از این رو بایستی خوردگی میکروبی را به عنوان یک عامل موثر در خوردگی این سامانه‌ها مد نظر قرار داد. اگرچه عاری نگهداشتن سامانه‌های پیچیده آتش‌نشانی از میکروب مقدور نیست اما کاهش بار میکروبی سامانه و در نتیجه تعدیل میزان خوردگی با مدیریت مناسب امکانپذیر است. از این رو پیشنهاد می‌گردد با توجه به نوع و میزان باکتری‌های آلوده کننده سامانه، نوع و میزان مواد شیمیایی مورد استفاده در سامانه و ... چند زیست کش موثر انتخاب و به طور مرتب در سامانه استفاده گردد. پایش منظم و مدیریت مناسب خوردگی میکروبی در شبکه‌های آب آتش‌نشانی در هنگام ساخت (مثلاً هنگام هیدروتست) و بلافاصله پس از در سرویس قرار گرفتن سامانه، تا حدود زیادی می‌تواند مشکلات ناشی از میکروب‌ها را کاهش دهد. در سامانه‌هایی که خوردگی میکروبی در آنها فعال است، حذف فیزیکی و یا شیمیایی رسوبات موجود در شبکه، کارایی روش‌های تعدیل خوردگی را افزایش می‌دهد.

### تشکر و قدردانی

بدینوسیله از امور تحقیق و توسعه پتروشیمی فجر و پژوهشگاه صنعت نفت بخاطر حمایت‌های مالی - اجرایی تشکر و قدردانی می‌گردد.

در نقاط مختلف شبکه آتش‌نشانی حضور داشته و در برخی از نقاط تعداد آنها قابل ملاحظه بوده است. باکتری‌های احیاکننده سولفات، هتروتروف و تولیدکننده اسید به ترتیب تا میزان ده هزار، چهارصد هزار و ده هزار عدد در هر میلی‌لیتر از آب موجود در سامانه وجود داشتند. بررسی رسوبات خوردگی نیز بیانگر حضور تعداد قابل ملاحظه باکتری‌های احیاکننده سولفات و هتروتروف (به ترتیب ده هزار و پانصد هزار باکتری در هر گرم) بود. همچنین باکتری‌های احیاکننده و اکسیدکننده آهن نیز در رسوبات خوردگی مشاهده شد. بنابراین حضور و تنوع قابل ملاحظه باکتری‌های شاخص خوردگی در سامانه آتش‌نشانی پتروشیمی فجر را می‌توان با خوردگی موجود در سامانه مرتبط دانست. این امر نشان دهنده شرایط مناسب سامانه برای رشد و تکثیر باکتری‌ها بود. علاوه بر حضور و تنوع باکتری‌های شاخص خوردگی، حضور FeS در محصولات خوردگی، وجود حفره‌های گلابی شکل و همچنین تشکیل رسوبات مجزا به صورت توپر کل یا برآمدگی در نقاط مختلف شبکه، وجود خوردگی میکروبی در شبکه آب آتش‌نشانی پتروشیمی فجر را تایید کرد.

تا کنون در کشور مطالعات دیگری اهمیت خوردگی میکروبی را در شبکه آتش‌نشانی موجود در نیروگاه‌های گرمایی [۲۲]، نیروگاه شهید رجایی [۲۳] و پالایشگاه گاز سرخون و قشم [۲۴] نشان داده‌اند. با توجه به نتایج این پژوهش‌ها و پژوهش کنونی، خوردگی میکروبی یکی از عوامل مهم بروز شکست در شبکه‌های آب آتش‌نشانی

### منابع

- [1] B.J. Little, J.S. Lee, Microbiologically Influenced Corrosion, John Wiley & Sons Inc., 1st Ed., 2007.
- [2] K.A. Zarasvand, V.R. Rai, Microorganisms: Induction and inhibition of corrosion in metals, International Biodeterioration & Biodegradation, Vol. 87, 2014, Pp. 66-74.
- [3] J.D. Gu, T.E. Ford, R. Mitchell, Microbial Degradation of Materials; General Process, In: Uhlig's Corrosion Handbook, John Wiley & Sons Inc., 3rd Ed, 2011, Pp. 351-352.
- [4] K. Li, M. Whitfield, K.J. Van Vliet, Beating the bugs: Roles of microbial biofilms in corrosion, Corrosion Reviews, Vol. 31, 2013, Pp. 73-84.
- [5] R. Javaherdashti, A review of some characteristics of MIC caused by sulfate-reducing bacteria: past, present and future, Anti-Corrosion Methods and materials, Vol. 46, No. 3, 1999, Pp. 173-180.
- [6] B.H. Clarke, Microbiologically influenced corrosion in fire sprinkler systems, Fire Protection Engineering, Vol. 9, 2001, Pp. 14-22.
- [7] B.H. Clarke, A.M. Aguilera, Microbiologically Influenced Corrosion in Fire Sprinkler Systems (Supplement 3), In: Automatic Sprinkler Systems Handbook, National Fire Sprinkler Association Inc., 2007, Pp: 955-964.

- [8] T. K. Bsharat, Detection, Treatment, and Prevention of Microbiologically Influenced Corrosion in Water-Based Fire Protection Systems, National Fire Sprinkler Association, Inc., 1998.
- [9] NFPA 13, Standard for the Installation of Sprinkler Systems, Published by National Fire Protection Association, Quincy, 2002.
- [10] NFPA 25, Standard for the Inspection, Testing, and Maintenance of Water-Based Fire Protection Systems, Published by National Fire Protection Association, Quincy, 2002.
- [11] APHA 9060, Samples, In: Standard methods for the examination of water and wastewater, 21st ed. American Public Health Association, Washington, 2005.
- [12] NACE Standard TM0194, Field Monitoring of Bacterial Growth in Oil and Gas Systems, Published by National Association of Corrosion Engineers, Houston, 2004.
- [13] APHA 9215, Heterotrophic plate count, In: Standard methods for the examination of water and wastewater, 21st ed. American Public Health Association, Washington, 2005.
- [14] NACE Standard TM0106, Detection, Testing, and Evaluation of Microbiologically Influenced Corrosion (MIC) on External Surfaces of Buried Pipelines, Published by National Association of Corrosion Engineers, Houston, 2006.
- [15] ASTM D 932, Standard Test Method for Iron Bacteria in Water and Water-Formed Deposits, Published by American Society for Testing and Materials, Philadelphia, 2009.
- [16] D.H. Pope, R.M. Pope, Microbiologically influenced corrosion in fire protection sprinkler systems, In: J. G. Stoecker (ed.): A practical manual on microbiologically influenced corrosion, Volume 2, NACE international, 2001.
- [17] B.J. Little, R.I. Ray, J.S. Lee, Diagnostic, Measuring, and Monitoring Microbiologically Influenced Corrosion. In: Uhlig's Corrosion Handbook, John Wiley & Sons Inc., 3rd Ed, 2011, Pp. 1203-1216.
- [18] R.I. Ray, J.S. Lee, B.J. Little, T.L. Gerke, The anatomy of tubercles: A corrosion study in a fresh water estuary, Materials and Corrosion, Vol.61, 2010, Pp. 993-999.
- [19] A.M. Olszewski, Avoidable MIC-Related Failures, journal of failure analysis and prevention, Vol. 7, 2007, Pp. 239-246.
- [20] S.Sh. Abedi, A. Abdolmaleki, N. Adibi, Failure analysis of SCC and SRB induced cracking of a transmission oil products pipeline, Engineering Failure Analysis, Vol.14, 2007, Pp. 250-261.
- [21] R. Javaherdashti, Microbiologically influenced Corrosion: an engineering insight, Springer, 1st Ed., 2008.
- [۲۲] محمد ستاره، بررسی خوردگی میکروبی به عنوان یکی از علل توقف تولید و کاهش بهره برداری در دو نیروگاه گرمایی، مجله علوم پایه (دانشگاه الزهراء)، جلد ۱۵، شماره ۲، ۱۳۸۱، صفحه ۴۷-۴۱.
- [۲۳] مظفر کیان بخش، بررسی خوردگی میکروبی در لوله‌های آب آتش‌نشانی نیروگاه شهید رجایی و روشهای کنترل آن، بیست و چهارمین کنفرانس بین‌المللی برق، تهران، ایران، ۱۳۸۸.
- [۲۴] احمد زمانی، منصور فرزام، بررسی خوردگی میکروبی S.R.B در شبکه آب آتش‌نشانی پالایشگاه گاز سرخون و قشم، دومین کنگره خوردگی در صنایع نفت، اهواز، ایران، ۱۳۸۱.



# مقایسه استعداد به خوردگی بین دانه ای فولاد های ضد زنگ ۳۰۴ و ۳۲۱ تحت تاثیر پارامترهای مختلف محیطی با استفاده از روش DLEPR

مجتبی سلطانیپور<sup>۱\*</sup>، محمود پاکشیر<sup>۲</sup>

<sup>۱</sup> کارشناس ارشد مهندسی مواد گرایش خوردگی و حفاظت مواد، باشگاه پژوهشگران جوان و نخبگان، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد شهرضا

<sup>۲</sup> دانشیار، بخش مهندسی مواد، دانشگاه شیراز

\* نویسنده مسئول: mojtaba\_sol@yahoo.com

تاریخ دریافت: ۱۳۹۲/۰۹/۲۱ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۲/۱۲/۲۰

## چکیده:

در این تحقیق درجه حساسیت به خوردگی بین دانه ای به وسیله روش DLEPR در فولادهای حساس شده ۳۰۴ و ۳۲۱ در سرعت های متفاوت حرکت محلول، غلظت های متفاوت از NaCl موجود در محلول، pH های مختلف اسیدی و در محلول اکسیژن دار و محلول بدون اکسیژن تعیین شده است. افزایش غلظت نمک طعام در محلول باعث افزایش استعداد به خوردگی بین دانه ای فولادهای ۳۰۴ و ۳۲۱ و افزایش در جریان آندی و جریان برگشتی می شود. با خارج کردن اکسیژن حل شده در محلول دارای نمک طعام، درجه حساسیت به خوردگی بین دانه ای هر دو فولاد کاهش می یابد. در نبود اکسیژن جریان های آندی و کاتدی هر دو کاهش می یابند و کاهش جریان آندی در فولاد ۳۰۴ قابل توجه تر می باشد. در فولاد ۳۰۴ با افزایش سرعت حرکت محلول نمک دار، ابتدا در سرعت کم استعداد به خوردگی بین دانه ای کاهش می یابد و با افزایش سرعت حرکت، درجه حساسیت به خوردگی بار دیگر افزایش می یابد. در فولاد ۳۲۱، با افزایش سرعت خوردگی، درجه حساسیت به خوردگی بین دانه ای کم می شود. با افزایش غلظت اسید سولفوریک در محلول نمک دار و کاهش pH افزایش جریان های آندی و برگشتی مشاهده شده است و مقاومت به خوردگی بین دانه ای برای فولاد ۳۲۱ کاهش و برای فولاد ۳۰۴ ابتدا افزایش و سپس کاهش می یابد.

**واژه های کلیدی:** خوردگی بین دانه ای، EPR، فولاد ضدزنگ، نمک طعام، سرعت حرکت محلول، اکسیژن حل شده، pH

# Comparison of Susceptibility to Intergranular Corrosion of 304 and 321 Stainless Steels Under Different Environmental Conditions by DLEPR method

M. Soltanpour<sup>1\*</sup>, M. Pakshir<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Young Researchers and Elite Club, Shiraz Branch, Islamic Azad University

<sup>2</sup> Associate Professor , Department of Materials Engineering, Shiraz University

\* Corresponding Author: mojtaba\_sol@yahoo.com

Submission: 2013, 12, 12      Acceptance: 2014, 03, 08

## Abstract:

In this study, the degree of sensitization was examined in AISI 304 and 321 type steels by DLEPR method whose experiments have been carried out on steels to examine and determine effect of NaCl, solution motion, pH and O<sub>2</sub> on intergranular corrosion. It is seen that as NaCl molarity is increased, both activation and reactivation currents increase and this cause to increase on susceptibility to intergranular corrosion of both steels. In the absence of O<sub>2</sub> , the activation and reactivation values and degree of sensitization decrease. In addition, low speed of solution motion cause to decrease degree of sensitization of 304 steel. Increasing speed of solution motion will increase the degree of sensitization of 304 steel again. Increasing speed of the solution motion cause to decrease on degree of sensitization in all of the speeds .The increasing concentration of H<sub>2</sub>S<sub>o</sub>4 and decreasing pH cause to increase I<sub>a</sub> ,I<sub>r</sub> and intergranular corrosion resistance of 321 steel. As decrease pH , at first the intergranular corrosion resistance of 304 has been increased and afterward decreased.

**Keywords:** Intergranular Corrosion, EPR Method, stainless steel, NaCl.

## ۱- مقدمه

خوردگی بین دانه ای باعث خساراتی در فولادهای ضد زنگ به خصوص انواع آستینیتی می شود. برای این فولاد خوردگی در محیط هایی اتفاق می افتد که آلیاژ در حالت طبیعی دارای مقاومت عالی در آن محیط می باشد. حساسیت به این خوردگی در محدوده دمایی ۵۰۰ تا ۸۰۰ درجه سانتیگراد و اکثراً در طی عملیات جوشکاری، رخ می دهد و آلیاژ مستعد و آماده برای خوردگی بین دانه ای می شود که در صورت حضور محیط خوردنده حتی در دمای محیط نیز می تواند دچار خوردگی بین دانه ای شود. بروز خوردگی بین دانه ای در اثر فقیر شدن یا تخلیه شدن نواحی مجاور مرزدانه ها نسبت به کرم می باشد. این در حالی است که خود دانه یا اصلاً خورده نمی شود و یا کم خورده می شود. در فولادهای پایدار شده این نوع خوردگی که درست در کنار خط جوش اتفاق می افتد به نام خوردگی شیار چاقو یا لبه چاقو معروف است [۱].

در شرایط محیط آب نمک یا آب دریا، فولادهای ضد زنگ بیشتر دچار خوردگی می شوند. در صورتی که اگر در این فولادها رسوبات کاربیدی ایجاد و انرژی مرزدانه ها زیاد شود، خوردگی حفره ای به تدریج تبدیل به خوردگی بین دانه ای می شود [۲].

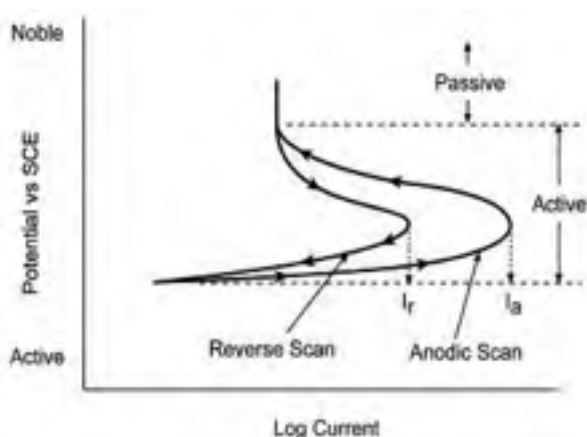
از آنجا که خوردگی بین دانه ای یکی از جدی ترین مشکلات به کارگیری فولادهای ضد زنگ می باشد، دستورالعمل های متعددی جهت اندازه گیری استعداد این فولادها به این نوع خوردگی وجود دارد. این دستورالعمل ها، به صورت آزمایش های استاندارد تحت عنوان ASTM A262 [۳] به رسمیت شناخته شده اند و به طور وسیعی جهت بررسی فولادهای ضد زنگ به کار می روند. یکی از محدودیت های این آزمایش ها استفاده از محیط های خاص به جای محیط های واقعی می باشد. با اینکه ممکن است این فلزات در برابر خوردگی های توأم با تنش، حفره ای و یکنواخت در طول آزمایش مصون نباشند ولی در بسیاری از موارد ارتباطی منطقی خوبی بین پاسخ آزمایش ها و کارایی فولاد در عمل وجود دارد به طوری که می توان با استناد به نتیجه به دست آمده از این آزمایش ها در مورد حساسیت فولاد به خوردگی بین دانه ای اظهار نظر کرد. از آنجا که این آزمایش ها اکثراً نتایج را به صورت کاهش وزن گزارش می کنند می توان گفت که فولاد با کاهش وزن بیشتر نسبت به خوردگی بین دانه ای مستعد تر است.

به منظور داشتن یک روش آزمایش غیر مخرب، کمی و هم چنین سریع، تحقیقات زیادی انجام شد که منجر به استفاده از آزمایش

ری اکتیواسیون پتانسیو سینتیک الکتروشیمیایی (Electrochemical Potentiokinetic Reactivation) (EPR) شد. اولین بار آزمایش EPR توسط کیهال (Cihal) و استیفک (R. Stefec) ارائه شد [۴]. بررسی حساسیت فولادهای ضد زنگ بوسیله پلاریزاسیون پتانسیو سینتیک برای اچ کردن مرزدانه ها توسط کیهال و پرازاک (Prazak) در سال ۱۹۹۵ شروع شد. معرفی اکتیواسیون از ترانس پسیو یا پسیو با تکنیک EPR بوسیله کیهال و دستسرت (Desestret) و فرومنت (Froment) و واگنر (Wagner) در سال ۱۹۶۹ ارائه شد. سی سال قبل یک نیاز به اندازه گیری کمی حساس شدن در جوش های لوله راکتور هسته ای احساس شد. کلرک (Clarke) ابتدا روش تک حلقه (Single Loop) در تست EPR را کشف کرد که به صورت کمی حساس شدن را اندازه گیری می کند [۵]. تکنیک دو حلقه ای (Double Loop technique) توسط دستسرت (Desestret) [۶]، نیاژوا (Knyazheva) [۷]، چاربونیر به منظور داشتن یک روش آزمایش غیر مخرب، کمی و هم چنین سریع، تحقیقات زیادی انجام شد که منجر به استفاده از آزمایش ری اکتیواسیون پتانسیو سینتیک الکتروشیمیایی (EPR) شد. اولین بار آزمایش EPR توسط کیهال (Cihal) و استیفک (R. Stefec) ارائه شد [۴]. بررسی حساسیت فولادهای ضد زنگ بوسیله پلاریزاسیون پتانسیو سینتیک برای اچ کردن مرزدانه ها توسط کیهال و پرازاک (Prazak) در سال ۱۹۹۵ شروع شد. معرفی ری اکتیواسیون از ترانس پسیو یا پسیو با تکنیک EPR بوسیله کیهال و دستسرت (Desestret) و فرومنت (Froment) و واگنر (Wagner) در سال ۱۹۶۹ ارائه شد. سی سال قبل یک نیاز به اندازه گیری کمی حساس شدن در جوش های لوله راکتور هسته ای احساس شد. کلرک (Clarke) ابتدا روش تک حلقه (Single Loop) در تست EPR را کشف کرد که به صورت کمی حساس شدن را اندازه گیری می کند [۵]. تکنیک دو حلقه ای (Double Loop technique) توسط دستسرت (Desestret) [۶]، نیاژوا (Knyazheva) [۷]، چاربونیر (Charbonier) [۸]، آممورا (Umamura) [۹] و برلا (Borella) و میگنونا (Mignona) [۱۰]، بین سال های ۱۹۷۱ تا ۱۹۸۰ مورد جستجو قرار گرفت. این تکنیک برای مشاهده حساس شدن فولادهای ضد زنگ به خصوص نوع ۳۰۴ توسط مجیدی (Majidi) و استرایکر (Streicher) در سال ۱۹۸۴ مورد بررسی قرار گرفته است [۱۱].

تکنیک های الکتروشیمیایی EPR کمی و غیر مخرب و سریع هستند و با توجه به اینکه تنها برای تعیین مقدار حساسیت فولادهای 304 و L 304

زمانهای ۳۰ تا ۱۲۰ دقیقه روی آنها انجام شده است و فولادهای با بیشترین درجه حساست توسط بررسی ریز ساختار ها و آزمون DLEPR مشخص شدند. نمونه ها به صورت میله هایی به قطر ۸ میلی متر و اندازه ۱ سانتی متر تهیه شده اند.



شکل ۱: شماتیکی از طرز کار روش دو حلقه ای EPR [۹]

## ۲-۲- آزمایش اسید اگزالیک

تست اچ با اسید اگزالیک (ASTM A 262, partice A) سریع و غیر مخرب است اما مقدار عددی حساسیت به خوردگی را مشخص نمی کند. با توجه به استاندارد با انجام این آزمایش می توان با توجه به مقدار کاربید تشکیل شده در مرز دانه تنها نسبت به حساس شدن و یا عدم حساسیت نمونه اظهار نظر کرد و جهت بررسی بیشتر می بایست آزمایشات تکمیلی دیگری انجام شود و قبول یا رد شدن نمونه نسبت به خوردگی بین دانه ای تنها با انجام این آزمایش میسر نیست. در این آزمایش نمونه به عنوان آنود در محلول الکترولیت اسید اگزالیک ۱۰٪ و در دانسیته جریان  $1 \text{ mA.m}^2$  در دمای مشخص قرار

توسط ASTM تدوین استاندارد شده است اما می تواند مقدار حساسیت فولادهای ضد زنگ دیگر را نیز مشخص کند [۱۲]. هم چنین در روش دو حلقه ای (DLEPR) Double Loop Test Method ابتدا نمونه به صورت آنودی در طول منطقه فعال (Active) پلاریزه می شود و سپس ری اکتیواسیون در جهت مخالف اتفاق می افتد. وقتی نمونه با یک سرعت مشخص اسکن به صورت آنودی از پتانسیل خوردگی تا یک پتانسیل در ناحیه پسیو، پلاریزه می شود، این پلاریزاسیون باعث تشکیل لایه پسیو روی تمام سطح نمونه می شود. زمانی که روبش پتانسیل در جهت مخالف انجام می شود و پتانسیل با همان سرعت اسکن تا پتانسیل خوردگی کاهش می یابد، باعث شکسته شدن فیلم پسیو روی مناطق تخلیه شده از کرم می شود. زیرا با توجه به اینکه کرم مقاومت به خوردگی را افزایش می دهد، مناطق خالی از کرم فیلم پسیو نامناسب تر تشکیل می دهند و در نهایت زودتر تخریب می شوند.

همانطور که در شکل ۱ مشاهده می شود، دو حلقه تشکیل می شود یکی حلقه آنودی و دیگر حلقه ری اکتیواسیون ارزیابی این روش نشان می دهد که ماکزیمم جریان فعال شدن یا اکتیواسیون است و ماکزیمم جریان ری اکتیواسیون که به درجه حساس شدن نمونه بستگی دارد.

برای نمونه هایی که حساس نشده اند کوچک است در حالی که برای نمونه های حساس شده افزایش می یابد. نسبت ماکزیمم جریان تولید شده در تست  $I_r/I_a$  دو حلقه ای به جای مساحت زیر حلقه برگشتی در روش تک حلقه ای یا  $Q_r/Q_a$  (نسبت شارژ برگشتی به شارژ فعال سازی) استفاده می شود و معیاری برای تعیین درجه حساس شدن فولادها به خوردگی بین دانه ای می باشد [۹].

حساس شدن در محدوده دمایی ۵۰۰ تا ۸۰۰ درجه سانتیگراد و

جدول ۱: ترکیب شیمیایی نمونه های فولادهای ضد زنگ ۳۰۴ و ۳۲۱ استفاده شده جهت عملیات حرارتی و آزمایش های خوردگی (آنالیز توسط SEM انجام شده است)

| نوع فولاد | C    | Cr    | Mo   | Ni   | Si   | Mn   | S | Ti   |
|-----------|------|-------|------|------|------|------|---|------|
| AISI      |      |       |      |      |      |      |   |      |
| ۳۰۴       | ۰/۰۸ | ۱۸/۸۵ | ۰/۱۵ | ۷/۷۵ | ۰/۷۷ | ۱/۶۸ | - | -    |
| ۳۲۱       | ۰/۰۸ | ۱۸/۶۵ | ۰/۱۸ | ۸/۸  | ۰/۶۱ | ۱/۸۴ | - | ۰/۲۸ |

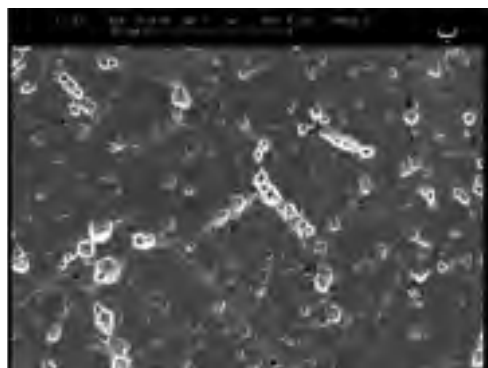
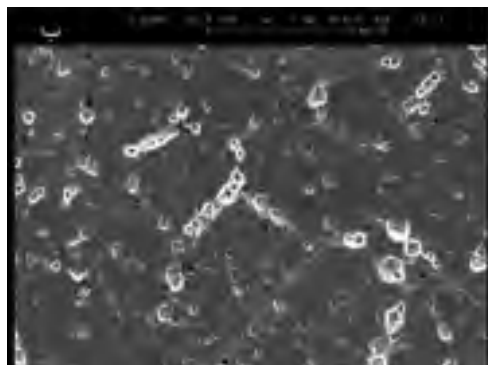
جدول ۲: عملیات حرارتی آئیل و همگن کردن فولادهای ضد زنگ ۳۰۴ و ۳۲۱

| نوع فولاد ضد زنگ AISI | زمان و دمای عملیات حرارتی                               |
|-----------------------|---------------------------------------------------------|
| ۳۰۴                   | آئیل محلولی در دمای ۱۰۶۵ °C برای ۹۰ دقیقه + کولنج در آب |
| ۳۲۱                   | آئیل محلولی در دمای ۱۱۵۰ °C برای ۶۰ دقیقه + کولنج در آب |

شده است. در فولاد ۳۲۱ با توجه به اینکه عنصر پایدار کننده تیتانیوم موجود است مقدار کاربید تجمع یافته کمتر از فولاد ۳۰۴ می باشد. برای انجام تست DLEPR به منظور اندازه گیری درجه حساسیت به خوردگی بین دانه ای برای این نمونه ها دمای آزمایش در  $30 \pm 1$  درجه سانتیگراد ثابت نگه داشته شده و پارامترهای pH، سرعت حرکت محلول، غلظت NaCl و مقدار اکسیژن متغیر می باشند.

جدول ۳: پارامترهای آزمایش DLEPR برای فولاد ضدزنگ ۳۰۴ و ۳۲۱

| دمش<br>نیترژن با<br>غلظت<br>psi<br>Δpsi | سرعت<br>حرکت<br>(cm/s) | pH  | NaCl<br>(M) | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> |
|-----------------------------------------|------------------------|-----|-------------|--------------------------------|
| -                                       | -                      | 7/5 | 0/5         | 0/5                            |
|                                         |                        |     | 0/1         | 0/5                            |
|                                         |                        |     | 0           | 0/5                            |
| -                                       | -                      | 7/5 | 0/5         | 0/5                            |
|                                         |                        |     | 0/5         | 0/5                            |
|                                         |                        |     | 0/5         | 0/5                            |
| -                                       | 10                     | 7/5 | 0/5         | 0/5                            |
|                                         |                        |     | 0/5         | 0/5                            |
|                                         |                        |     | 0/5         | 0/5                            |
| 10 دقیقه                                | -                      | 7/5 | 0/5         | 0/5                            |



شکل ۲: ریز ساختار های آشکار شده توسط آزمایش اسید اگزالیک در دمای ۸۰۰ درجه سانتیگراد و زمان ۱۲۰ دقیقه برای فولاد های الف) ۳۰۴ ب) ۳۲۱. X750.

می گیرد که در اینجا دمای محیط در نظر گرفته شد. هم چنین جهت انجام آزمایش الکترواچ از کاتد فولاد زنگ نزن آستینیتی با سطح مقطع یکسان نسبت به آند استفاده گردید.

### ۳-۲- آزمایش DLEPR

برای مشخص کردن درجه حساسیت به خوردگی بین دانه ای، پتانسیل به دقت توسط پتانسیواستات Autolab مدل Micro کنترل شده و جریان در طول اسکن برگشتی و اسکن آندی اندازه گیری شده است. در حالت کلی، ابتدا نمونه به مدت ۵ دقیقه در شرایط پتانسیل باز (Open Circuit) قرار می گیرد تا پتانسیل خوردگی به دست آید. سپس اسکن آندی از پتانسیل خوردگی تا  $0/3 \text{ V vs SCE}$  با سرعت اسکن  $6 \text{ V/h}$  ادامه می یابد و سپس اسکن کاتدی (ری اکتیواسیون) شروع می شود تا پتانسیل خوردگی ادامه می یابد. منحنی های بدست آمده مورد آنالیز قرار می گیرند تا جریان اکتیواسیون و ری اکتیواسیون بدست آید. در تمام آزمایشات از محلول تازه استفاده شده است و هم چنین دمای محلول آزمایش به وسیله ترموستات در طول آزمایش کنترل شده تا در تمام مدت آزمایش دما ثابت باشد. نمونه هایی که در مورد آن ها آزمایش تکرار شد، مانند نمونه های اولیه آماده سازی نمونه مجدداً با سمباده های ۸۰۰ و ۱۲۰۰ و سپس با پولیش آلومینا تا  $0/3 \mu\text{m}$  تمام کاری شدند. نمونه هایی از فولاد ۳۰۴ و ۳۲۱ انتخاب شدند که بیشترین درجه حساسیت را از خود نشان دادند (دمای ۸۰۰ درجه سانتیگراد و زمان ۱۲۰ دقیقه) و مطابق جدول ۴ آزمایشاتی جهت تعیین پارامترهای محیطی روی آنها انجام شده است. هم چنین دمش اکسیژن و نیترژن به داخل یک ارلن شیشه ای حاوی محلول آزمایش که دارای یک ورودی و یک خروجی گاز می باشد، انجام شده است. به منظور کاهش pH نیز مقدار اسید سولفوریک در محلول اضافه گردید.

### ۳- نتایج و بحث

قبل از انجام آزمایش DLEPR و بررسی پارامترهای محیطی، آزمایش اسید اگزالیک به منظور اطمینان جهت حساس شدن نمونه ها انجام شده است و نتایج آن نشان دهنده حساس شدن نمونه ها در اثر عملیات حرارتی می باشد. شکل ۲ مقدار تجمع کاربید کرم در مرز دانه ها را برای هر یک از فولاد های حساس شده ۳۰۴ و ۳۲۱ را نشان می دهد. همانگونه که مشاهده می شود در فولاد ۳۰۴ مقدار کاربید کرم بیشتری نسبت به فولاد ۳۲۱ در مرز دانه ها تشکیل

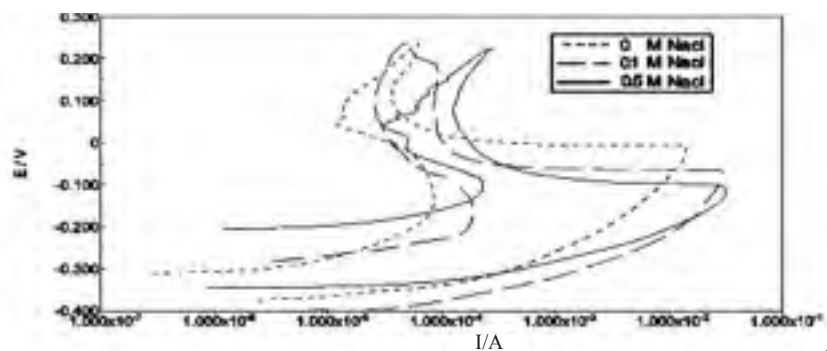
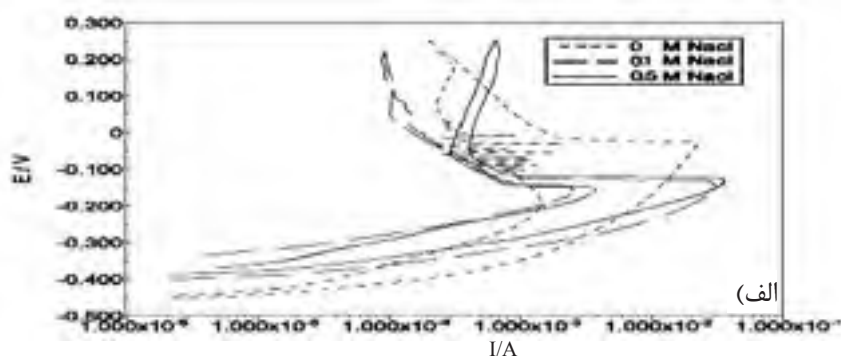
آندی را بشکند و ورود به مرحله ترانس پسیو زودتر انجام می شود، بنابراین محدوده پسیو کوچک تر می شود. زمانی که هم KSCN و هم NaCl در محلول موجود باشد، جریان های آندی و کاتدی هر دو افزایش می یابد. با توجه به نتایج بدست آمده از این آزمایش مشاهده می شود که با افزایش غلظت نمک طعام در نمونه های ۳۰۴ و ۳۲۱ افزایش استعداد به خوردگی بین دانه ای را خواهیم داشت که این افزایش در فولاد ۳۰۴ بیش از فولاد ۳۲۱ است.

آزمایش DLEPR برای کلیه نمونه ها دو مرتبه انجام شده اند که در صورت اختلاف زیاد بین نتایج، برای سومین مرتبه نیز تحت آزمایش قرار گرفته اند و از بین نتایج، آنهایی که به هم نزدیکتر بوده اند میانگین گرفته شده است. نتایج آزمایش DLEPR در جدول ۴ و شکل ۳ نشان دهنده اثر اضافه کردن نمک طعام (NaCl) به محلول آزمایش می باشد. در این آزمایش غلظت اسید سولفوریک 0.5M و غلظت KSCN برابر 0.01M می باشد.

نمک طعام می تواند به وسیله یون فیلم پسیو تشکیل شده در مرحله

جدول ۴: اثر غلظت نمک طعام بر روی خوردگی بین دانه ای فولادهای ضد زنگ ۳۰۴ و ۳۲۱ با استفاده از آزمایش DLEPR

| نوع فولاد | NaCl (M) | $I_a$<br>(mA/cm <sup>2</sup> ) | $I_r$<br>(mA/cm <sup>2</sup> ) | $Q_a$<br>(mc/cm <sup>2</sup> ) | $Q_r$<br>(mc/cm <sup>2</sup> ) | $I_r/I_a$<br>× ۱۰۰ | $Q_r/Q_a$<br>× ۱۰۰ |
|-----------|----------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------|--------------------|
| ۳۰۴       | ۰/۵      | ۲۹/۵۵                          | ۳/۱۰۲                          | ۲۸۳۹/۳۴۴                       | ۲۷۷/۶۸۷                        | ۱۰/۵               | ۹/۷۸۰              |
|           | ۰/۱      | ۲۶/۶۴                          | ۲/۶۰۲                          | ۲۳۹۴/۱۰۸                       | ۱۹۶/۷۹۵                        | ۹/۷۷               | ۸/۳۲۳              |
|           | -        | ۱۷/۷۳                          | ۱/۲۸۱                          | ۱۲۹۷/۴۹۶                       | ۸۲/۶۳۴                         | ۷/۲۳               | ۶/۴۴۶              |
| ۳۲۱       | ۰/۵      | ۲۴/۵۷                          | ۰/۲۲۶                          | ۲۳۷۹/۰۱۸                       | ۲۰/۱۲۶                         | ۰/۹۲۱              | ۰/۸۴۶              |
|           | ۰/۱      | ۳۱/۶۶                          | ۰/۱۸۸                          | ۲۱۱۱/۵۶۷                       | ۱۶/۴۴۹                         | ۰/۸۷۰              | ۰/۷۷۹              |
|           | -        | ۱۵/۴۹                          | ۰/۰۸۹                          | ۱۶۰۳/۲۵۸                       | ۸/۶۴۱                          | ۰/۵۶۰              | ۰/۵۳۹              |



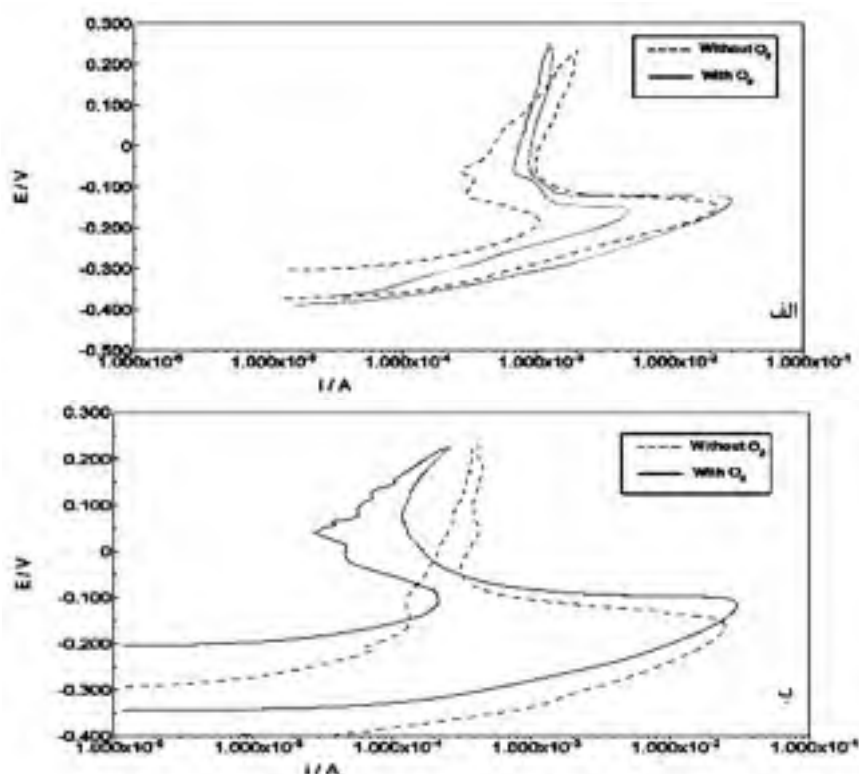
شکل ۳: اثر غلظت نمک طعام روی نمونه های فولاد (الف) ۳۰۴ (ب) ۳۲۱ در محلول آزمایش 0.5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0.01M KSCN در غلظتهای 0.1M NaCl-0.5M NaCl و بدون نمک طعام و سرعت اسکن ۶V/h.

به خوردگی بین دانه ای کمتر شده است. همانگونه که در نمودار دیده می شود لایه پسیو حتی در نبود اکسیژن تشکیل شده است اما با توجه به اینکه حتی در نواحی دارای کرم نیز لایه پسیو با ضخامت و پوشش مناسب تشکیل نمی شود لذا اختلاف ضخامت و پیوستگی لایه پسیو در نواحی فاقد کرم و نواحی کرم دار به حد اقل می رسد و خوردگی بین دانه ای که یک خوردگی موضعی است، کاهش می یابد هر چند که ممکن است خوردگی یکنواخت افزایش نیز داشته باشد. با توجه به نتایج بدست آمده از شکل ۵ و

همانطور که در جدول ۵ قابل مشاهده است، با خارج کردن اکسیژن موجود در محلول استعداد هر دو فولاد به خوردگی بین دانه ای کاهش می یابد و جریان های آندی و برگشتی هر دو کاهش می یابند که کاهش جریان آندی در فولاد ۳۰۴ قابل توجه می باشد. هم چنین حلقه تشکیل شده از جریان برگشتی در هر دو نوع فولاد کوچکتر شده است. با توجه به نتایج بدست آمده از شکل ۴ و جدول ۵ می توان اثر اکسیژن را در خوردگی بین دانه ای قابل توجه دانست، زیرا با خارج شدن اکسیژن استعداد فولادها

جدول ۵: اثر اکسیژن حل شده در محلول روی خوردگی بین دانه ای فولادهای ضد زنگ ۳۰۴ و ۳۲۱ با استفاده از آزمایش DLEPR

| نوع فولاد | $O_2$       | $I_a$<br>(mA/cm <sup>2</sup> ) | $I_r$<br>(mA/cm <sup>2</sup> ) | $Q_a$<br>(mc/cm <sup>2</sup> ) | $Q_r$<br>(mc/cm <sup>2</sup> ) | $I_r/I_a$<br>(%) | $Q_r/Q_a$<br>(%) |
|-----------|-------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|------------------|------------------|
| ۳۰۴       | اکسیژن دار  | ۲۹/۵۵                          | ۳/۱۰۲                          | ۲۸۳۹/۳۴۴                       | ۲۷۷/۶۸۷                        | ۱۰/۵             | ۹/۷۸۰            |
|           | بدون اکسیژن | ۲۴/۲۱                          | ۱/۱۱۲                          | ۲۰۵۹/۲۲۸                       | ۱۴۳/۹۴۰                        | ۴/۵۴             | ۶/۹۹۱            |
| ۳۲۱       | اکسیژن دار  | ۲۴/۵۷                          | ۰/۲۲۶                          | ۲۳۷۹/۰۱۸                       | ۲۰۲/۱۲۶                        | ۰/۹۲۱            | ۰/۸۴۶            |
|           | بدون اکسیژن | ۲۱/۱۹                          | ۰/۱۳۵                          | ۱۹۸۵/۶۲۴                       | ۱۱/۹۱۳                         | ۰/۶۶             | ۰/۶۱۲            |



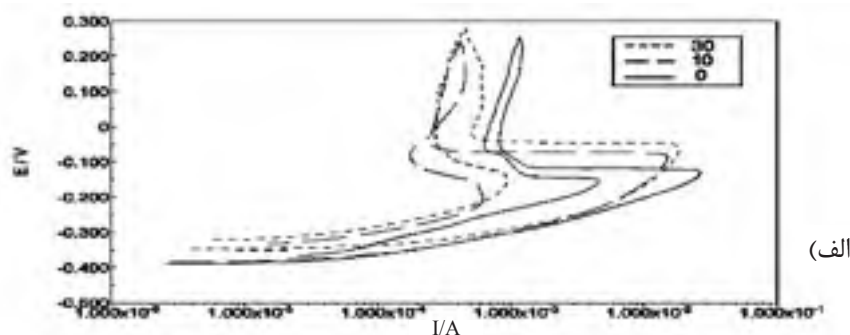
شکل ۵: اثر اکسیژن حل شده در محلول روی نمونه های فولاد (الف) ۳۰۴، (ب) ۳۲۱ در محلول آزمایش ۰.۵M NaCl+0.۵M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+0.01M KSCN در دو حالت اکسیژن دار و بدون اکسیژن و سرعت اسکن ۶V/h.

بالا از خود نشان می دهد که این به دلیل تشکیل لایه محافظ خوب و چسبنده می باشد. بنابراین از آنجا که لایه پسیو تشکیل شده توسط فولاد ضد زنگ ۳۰۴ از لایه پسیو تشکیل شده توسط فولادهای ۳۲۱ ضعیف تر می باشد، بنابراین در سرعت های حرکت بالای محلول، این لایه مقداری تخریب می شود و باعث کم شدن مقاومت فولاد به خوردگی بین دانه ای می گردد. به طور کلی افزایش سرعت حرکت محلول به شکست فیلم پسیو برگشتی کمک می کند و با وجود سیلان محلول، شکست فیلم پسیو در جریان های کمتر امکان پذیر خواهد بود.

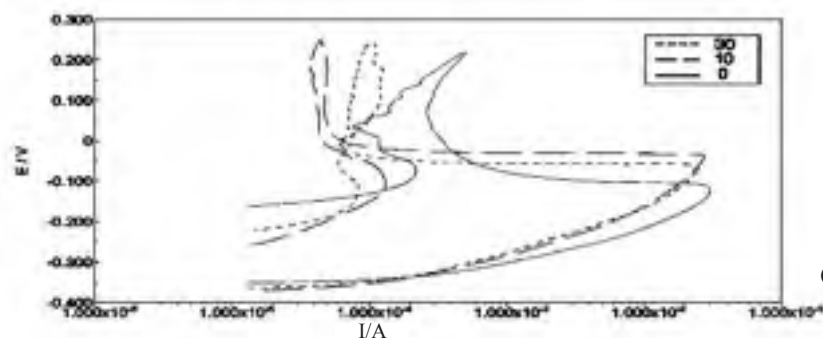
جدول ۶، فولاد ۳۰۴ در سرعت کم ۱۰ سانتی متر بر ثانیه به دلیل رسیدن اکسیژن و دیگر عناصر پسیو کننده به سطح فلز، زودتر پسیو شده و درجه حساسیت به خوردگی بین دانه ای کاهش می یابد. اما افزایش سرعت حرکت محلول باعث کنده شدن فیلم پسیو از سطح شده و حساسیت به خوردگی بین دانه ای بار دیگر افزایش می یابد اما این افزایش به مقدار قابل ملاحظه ای نیست. در فولاد ۳۲۱ با افزایش سرعت حرکت محلول، درجه حساسیت فولاد به خوردگی بین دانه ای کمتر می شود و مقاومت به خوردگی بین دانه ای حتی در سرعت های

جدول ۶: اثر سرعت حرکت محلول روی خوردگی بین دانه ای فولادهای ۳۰۴ و ۳۲۱ با استفاده از آزمایش DLEPR

| نوع فولاد | سرعت حرکت محلول (cm/s) | $I_a$ (mA/cm <sup>2</sup> ) | $I_r$ (mA/cm <sup>2</sup> ) | $Q_a$ (mc/cm <sup>2</sup> ) | $Q_r$ (mc/cm <sup>2</sup> ) | $I_r/I_a$ (%) | $Q_r/Q_a$ (%) |
|-----------|------------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|---------------|---------------|
| ۳۰۴       | ۰                      | ۲۹/۵۵                       | ۳/۱۰۳                       | ۲۸۳۹/۳۳۳                    | ۳۷۷/۶۸۷                     | ۱۰/۵          | ۹/۷۸۰         |
|           | ۱۰                     | ۱۵/۵۹                       | ۰/۶۸۳                       | ۱۷۹۳/۶۵۳                    | ۹۱/۹۶۰                      | ۴/۳۸          | ۵/۱۳۱         |
|           | ۲۰                     | ۱۷/۰۸                       | ۰/۹۲۵                       | ۱۸۴۵/۳۱۱                    | ۱۰۸/۱۲۹                     | ۵/۴۲          | ۵/۸۶۶         |
|           | ۳۰                     | ۱۷/۷۴                       | ۱/۰۳                        | ۱۸۹۹/۹۶۱                    | ۱۱۸/۱۷۷                     | ۵/۸۶          | ۶/۲۲۲         |
| ۳۲۱       | ۰                      | ۲۴/۵۷                       | ۰/۳۲۶                       | ۲۳۷۹/۰۱۸                    | ۳۰/۱۲۶                      | ۰/۹۳۱         | ۰/۸۴۶         |
|           | ۱۰                     | ۲۲/۱۵                       | ۰/۱۱۳                       | ۲۱۱۳/۱۷۹                    | ۱۱/۶۱۶                      | ۰/۵۱          | ۰/۵۵۵         |
|           | ۲۰                     | ۱۹/۸۸                       | ۰/۰۹۱                       | ۱۹۷۴/۸۳۲                    | ۱۰/۰۷۱                      | ۰/۴۶          | ۰/۵۱۱         |
|           | ۳۰                     | ۲۰/۲۳                       | ۰/۰۸۴                       | ۲۰۱۰/۰۱۵                    | ۹/۸۴۹                       | ۰/۴۲          | ۰/۴۹۲         |



(الف)



(ب)

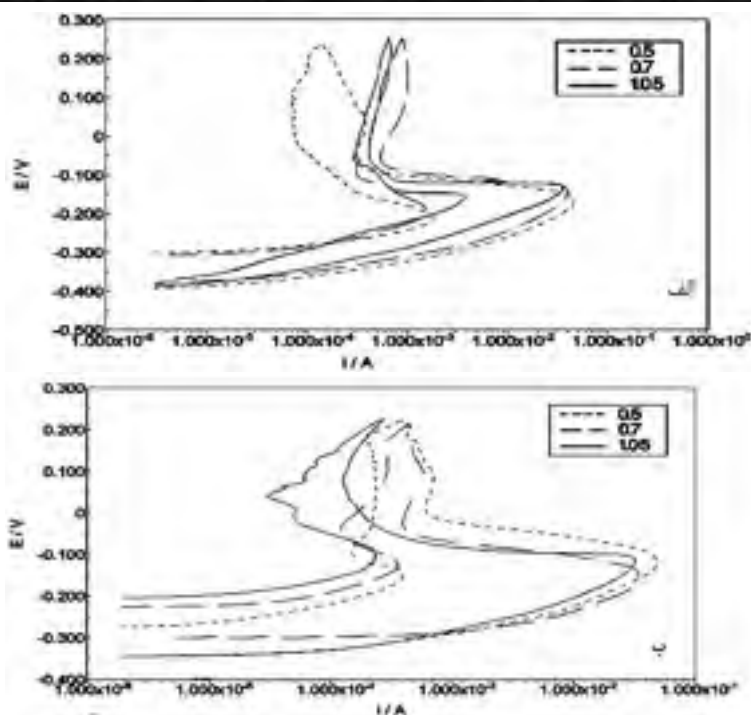
شکل ۵: اثر سرعت حرکت محلول روی نمونه های (الف) ۳۰۴، (ب) ۳۲۱ در محلول ۰.۵M NaCl + ۰.۵M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + ۰.۰۱M KSCN در سرعت های ۰، ۱۰، ۲۰ و ۳۰ سانتی متر بر ثانیه و سرعت اسکن ۶۷/h.

حساسیت به خوردگی بین دانه ای افزایش می یابد. با توجه به اینکه فولاد زنگ نزن ۳۲۱ دارای عنصر پایدار کننده می باشد و با توجه به شکل ۲ مقدار کاربید تشکیل شده در این فولاد در شرایط دما و زمان یکسان بسیار کمتر از فولاد ۳۰۴ می باشد. لذا طبق استاندارد ASTM A262 آزمایش A ساختار فولاد ۳۲۱ از نوع Dual و فولاد ۳۰۴ از نوع Ditch می باشد. افزایش غلظت باعث افزایش هر دوی و می شود. هم چنین با تبدیل ساختار Dual به Ditch تغییرات زیادی در مشاهده نمی شود اما مقدار کمی افزایش در قابل رؤیت است. پس به طور کلی با کاهش pH خوردگی بین دانه ای و نسبت جریانها در فولاد ۳۰۴ با ساختار Ditch افزایش بیشتری داشته است.

با کاهش pH جریان بحرانی برای رسیدن به منطقه پسو افزایش می یابد و پسو شدن مشکل می شود. عامل دیگری که روی پسو شدن تأثیر دارد، غلظت KSCN می باشد که با افزایش غلظت KSCN نیز جریان برای پسو شدن افزایش می یابد و اثر KSCN روی افزایش این جریان بیش از غلظت اسید سولفوریک می باشد. با توجه به اثر توأم NaCl و  $H_2SO_4$  در این آزمایش افزایش در جریان آندی و برگشتی مشاهده شده است. با توجه به نتایج بدست آمده از جدول ۷ و شکل ۶ با کاهش pH، درجه حساسیت به خوردگی بین دانه ای فولاد ۳۰۴، در حالت pH برابر ۰/۷ کاهش یافته و سپس با افزایش غلظت اسید سولفوریک به 1.5 M (pH=0.5) مجدداً درجه حساسیت افزایش می یابد. در فولاد ۳۲۱ با کاهش pH، درجه

جدول ۷: اثر PH روی خوردگی بین دانه ای فولادهای ضد زنگ ۳۰۴ و ۳۲۱ با استفاده از آزمایش DLEPR

| نوع فولاد | غلظت اسید M | pH   | $I_a$<br>(mA/cm <sup>2</sup> ) | $I_r$<br>(mA/cm <sup>2</sup> ) | $Q_a$<br>(mc/cm <sup>2</sup> ) | $Q_r$<br>(mc/cm <sup>2</sup> ) | $I_r/I_a$<br>% | $Q_r/Q_a$<br>% |
|-----------|-------------|------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|----------------|----------------|
| ۳۰۴       | ۰/۵         | ۱/۰۵ | ۲۹/۵۵                          | ۳/۱۰۲                          | ۲۸۳۹/۳۴۴                       | ۲۷۷/۶۸۷                        | ۱۰/۵           | ۹/۷۸۰          |
|           | ۱           | ۰/۷  | ۳۰/۷۷                          | ۱/۳۲۰                          | ۳۱۹۲/۲۹۸                       | ۱۳۱/۲۰۳                        | ۴/۹۲           | ۴/۱۱۲          |
|           | ۱/۵         | ۰/۵  | ۳۱/۲۵                          | ۱/۸۳۷                          | ۳۲۷۸/۸۱۲                       | ۱۷۱/۴۸۱                        | ۵/۸۸           | ۵/۲۳۲          |
| ۳۲۱       | ۰/۵         | ۱/۰۵ | ۲۴/۵۷                          | ۰/۲۲۶                          | ۲۳۷۹/۰۱۸                       | ۲۰/۱۲۶                         | ۰/۹۲۱          | ۰/۸۴۶          |
|           | ۱           | ۰/۷  | ۲۵/۹۸                          | ۰/۳۲۹                          | ۲۴۴۵/۹۲۶                       | ۲۴/۷۰۳                         | ۱/۲۷           | ۱/۰۹۱          |
|           | ۱/۵         | ۰/۵  | ۲۷/۰۵                          | ۰/۴۸۱                          | ۲۵۷۸/۵۶۸                       | ۳۱/۴۵                          | ۱/۴۱           | ۱/۲۳۷          |



شکل ۶: اثر pH روی نمونه های فولاد (الف) ۳۰۴، (ب) ۳۱۶، (ج) ۳۲۱ در محلول آزمایش 0.5M NaCl + 0.01M KSCN در pH های اسیدی ۰/۵، ۰/۷ و ۰/۵ و سرعت اسکن ۶۷/h.

## نتیجه گیری

افزایش غلظت نمک طعام در محلول باعث افزایش استعداد به خوردگی بین دانه ای فولادهای ۳۰۴ و ۳۲۱ می شود و از آنجا که NaCl شامل یون مهاجم می باشد پسیو شدن را مشکل می کند و باعث افزایش در جریان آندی و جریان برگشتی می شود. با خارج کردن اکسیژن حل شده در محلول همراه با نمک طعام، به دلیل کاهش جریان های آندی و کاتدی درجه حساسیت به خوردگی بین دانه ای این فولادها نیز کاهش می یابد. همچنین کاهش جریان آندی در فولاد ۳۰۴ قابل توجه تر می باشد. در فولاد ۳۰۴ با افزایش سرعت حرکت محلول نمک دار، ابتدا در سرعت کم استعداد به

خوردگی بین دانه ای کاهش می یابد و با افزایش سرعت حرکت، درجه حساسیت به خوردگی بار دیگر افزایش می یابد. در فولاد ۳۲۱، با افزایش سرعت خوردگی، درجه حساسیت به خوردگی بین دانه ای کم می شود. پس فولاد ۳۲۱ مقاومت خوبی در سرعت های بالا نسبت به خوردگی بین دانه ای از خود نشان می دهد. با افزایش غلظت اسید سولفوریک در محلول نمک دار و کاهش pH افزایش جریان های آندی و برگشتی مشاهده شده است. به طور کلی با کاهش pH درجه حساسیت به خوردگی بین دانه ای فولاد های ۳۰۴ و ۳۲۱ افزایش می یابد.

## منابع

- [1] V.Cihal, Intergranular Corrosion of Steels and Alloys, Elsevier Science, 1984, Pp. 368-380.
- [2] M.G.Fontana, N.D.Greene, Corrosion Engineering, 1967, Pp. 73-85.
- [3] ASTM A262-91, Standard Practice for Detecting to Intergranular Attack in Austenitic Stainless Steel Practice A. Sections 3-7.
- [4] V.Cihal, R. Stefec, Electrochimica Acta, 46 3867, 2001, Pp. 3867-3877.
- [5] W.L.Clarke, W.M. Romero, J.C. Danko, in Corrosion77, National Assoc. of Corrosion Engineers, 1987, reprint no 180.
- [6] A.Desestret, P. Guiraldenq, M. Froment, in 23rd Meeting of I.S.E., Stockholm, 1972, Pp. 87.
- [7] V.M.Knyazheva, Zashch. Metall., 4 420, 1972, Pp. 199-203.
- [8] J.C.Charbonier, IRSID COS Report, 1974, No: 74/58.
- [9] F.Umemura, M. Akashi, T. Kawamoto, Boshoku Gijutsu (Corr. Eng. Jpn.), 1980, 29 163, Pp. 7-14.
- [10] A.Borella, A. Mignone, Br. Corros. J., 17 176. 1982, Pp. 44-54.
- [11] A.P.Majidi, M.A. Streicher, Corrosion, 40 584, 1984, Pp. 584-593.
- [12] N.Lopez, M. Cid, M. Puiggali, I. Azkarate, A. Pelayo, Materials Science and Engineering, A 229 123, 1997, Pp. 123-128.

## 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<br>فرم اشتراک فصلنامه                                                        |                                                                                                                                                                                                                                                                                                    |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| این قسمت توسط دفتر فصلنامه تکمیل شود.                                                                                   | این قسمت توسط متقاضی تکمیل شود.                                                                                                                                                                                                                                                                    |
| <p>کد اشتراک:</p> <p>تاریخ دریافت فرم:</p> <p>تعداد نسخ ارسالی:</p> <p>تاریخ شماره نخست:</p> <p>تاریخ شماره پایانی:</p> | <p>نام و نام خانوادگی:</p> <p>تحصیلات:</p> <p>شغل:</p> <p>محل کار:</p> <p>تاریخ تکمیل فرم:</p> <p>نشانی دقیق پستی:</p> <p>تلفن ثابت:</p> <p>تلفن همراه:</p> <p>پست الکترونیک:</p> <p>نوع درخواست: <input type="checkbox"/> جدید <input type="checkbox"/> تمدید</p> <p>مدت اشتراک:</p> <p>امضاء</p> |



# 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. به‌همین 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 ۱۵۰-۲۵۰ 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](mailto:corrosionengineering@ica.ir) ارسال شود.

**روش دوم:** رجوع به نشانی [www.isj.iup.ir](http://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: ۸-۸۳۴۴۲۸۷ و ۸۳۲۷۳۲۴، نامبر: ۸۳۴۷۷۴۹، پست الکترونیک: [corrosionengineering@ica.ir](mailto:corrosionengineering@ica.ir)





Quarterly Journal of  
**Corrosion Sciences and Engineering**

Vol. 3, No. 3, December 2013, Serial No. 9, 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.

| <b>Titles &amp; Authors</b>                                                                                                                                                                                                                  | <b>Page</b> |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------|
| <b>A Review of Zinc Rich Coatings: Basic, Mechanism, Quality Control and Modification</b><br><i>E. Akbarinezhad, A. Ghanbarzadeh, M. Chaghazardi, A. Rezaierod</i>                                                                           | 7           |
| <b>Applying of Electroless Ni-P/SiO<sub>2</sub> Nano-Composite Coatings Providing SiO<sub>2</sub> Via Nano Sol Particles and Investigation of Its Corrosion Behavior</b><br><i>Gh. Ayubi kia, M. Ehteshamzadeh, A. Sadeghzadeh Attar</i>     | 23          |
| <b>An Investigation on the Effect of Electroplating Current Density on Corrosion Behavior of Pt/Nb Anodes in Chlor-Alkali Solutions by Electrochemical Impedance Spectroscopy</b><br><i>M. Noori, K. Jafarzadeh, A. Kashi, Gh. Shirafkan</i> | 37          |
| <b>Effect of Nanocrystalline Layer on Corrosion Behavior of Micro-arc Oxidized AZ31B Mg Alloy</b><br><i>H.R. Bagheri, H.R. Masiha, M. Gheyhani<sup>1</sup>, M. Aliofkhazraei, T. Shahrabi, A. Sabour Rouhaghdam</i>                          | 47          |
| <b>Investigation of Corrosion and Morphological Behavior of Zn-SiC Nanocomposite Thin Films Produced by Pulse Current</b><br><i>M. Sajjadnejad, A. Yazdani, H. Omidvar, A. Mozafari</i>                                                      | 63          |
| <b>Microbiologically Influenced Corrosion Investigation in Fire-Fighting System of Fajr Petrochemical Company</b><br><i>H. Tirandaz, M. Choghazardi, M. B. Ebrahim-Habibi, R. Mehdiloui</i>                                                  | 73          |
| <b>Comparison of Susceptibility to Intergranular Corrosion of 304 and 321 Stainless Steels Under Different Environmental Conditions by DLEPR Method</b><br><i>M. Soltanpour, M. Pakshir</i>                                                  | 83          |





# Quarterly Journal of Corrosion Sciences and Engineering

Vol. 3, No. 3, December 2013, Serial No. 9, 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

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](http://www.jcse.ica.ir)  
Email: [Corrosionengineering@ica.ir](mailto: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.