

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 تحقیقات خود دعوت به عمل می‌آورد.

مجله علمی - پژوهشی علوم و مهندسی خوردگی



شماره ۱۷ (پیاپی ۲۷ - سال هشتم)، بهار ۱۳۹۷، ۶۴۱۷-۲۲۵۱-ISSN

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

صاحب امتیاز: انجمن خوردگی ایران
مدیر مسئول: دکتر هادی عادل خانی
سر دبیر: دکتر محمدعلی گلغزار

هیئت تحریریه (به ترتیب حروف الفبا):

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

مشاورین (به ترتیب حروف الفبا):

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

مسئول اجرائی و صفحه آراء: حجت عباسیان

همکاران اجرائی: احسان حسین خانی، نجمه سخنور، مجید شاه میرزالی، نجمه عظیمزاده

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

سیاستهای فصلنامه:

فصلنامه علمی - پژوهشی علوم و مهندسی خوردگی همواره از دریافت مقالات اساتید، صاحب نظران و دانشجویان استقبال کرده و به ارتقاء سطح دانش و فناوری مهندسی خوردگی در کشور می اندیشد. مقالات ارسالی برای فصلنامه نباید قبلاً در نشریه ای چاپ شده و یا در حال بررسی برای چاپ باشد.
فصلنامه در ویرایش علمی و ادبی مقالات آزاد است. نظرات و دیدگاه های مطرح شده در مقالات لزوماً به معنای تایید آنها از سوی انجمن خوردگی ایران نخواهد بود.
اقتباس و نقل مطالب مندرج در فصلنامه با ذکر مآخذ 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: corrosionengineering.ica.ir
پست الکترونیک: corrosionengineering@ica.ir

شمارگان: ۵۰۰ نسخه

قیمت: ۵۰/۰۰۰ ریال

مجله علمی - پژوهشی علوم و مهندسی خوردگی



شماره ۱۷ (پیاپی ۲۷ - سال هشتم)، بهار ۱۳۹۷، ۶۴۱۷-۲۲۵۱:ISSN

صفحه

عناوین مقاله‌ها و نویسندگان:

- ۷ اثر ترکیب درصدهای مختلف نانو صفحات گرافیت عامل‌دار بر افزایش کارایی مقاومت به خوردگی پوشش‌های اپوکسی غنی از روی
سمیه محمدی
- ۲۱ بررسی خوردگی در فولاد خط لوله جوشکاری شده در زیر پوشش جدا شده تحت حفاظت کاتدی
روزبه اشعری، عبدالمجید اسلامی، مرتضی شمعانیان
- ۳۵ اثر پوشش‌های نانوکامپوزیتی تیتانیا - نانولوله‌های هالوئیت بر رفتار خوردگی زیرلایه فولاد زنگ‌زن ۳۱۶L در محلول رینگر
مرتضی فرخی راد، مهرداد محمدعلیپور، تقی شهرابی فراهانی
- ۴۹ بررسی اثر تنش بر ترک‌خوردگی صفحات فولاد زنگ‌زن ۳۰۴ مبدل آمین مورد استفاده در واحد شیرین‌سازی گاز طبیعی
حسن پناهی، عبدالمجید اسلامی، محمدعلی گل‌نزار
- ۶۱ بررسی خواص خوردگی و ساختاری پوشش ایجاد شده به روش نیتروژن‌دهی پلاسمایی با توری فعال روی آلومینیم ۱۰۵۰
کیانوش طاهرخانی، منصور سلطانیه
- ۷۵ بررسی اثر ضدخوردگی صمغ عربی بر خوردگی آلومینیوم در محیط قلیایی
محمد رضا سوییژی، رباب عباسی
- ۸۷ اثر بازدارندگی عصاره شاه‌تره بر رفتار خوردگی کربن استیل در محلول ۲ مولار هیدروکلریک اسید
فائزه راعی شهرضا، نسرين سلطانی، ناهید توکلی، حسین صلواتی، مریم خیاط کاشانی

اثر ترکیب درصد های مختلف نانو صفحات گرافیت عامل دار بر افزایش کارایی مقاومت به خوردگی پوشش های اپوکسی غنی از روی

سمیه محمدی

استادیار، گروه شیمی کاربردی، دانشکده علوم، دانشگاه گیلان

* نویسنده مسئول: Somaye.mohammadi32@guilan.ac.ir

تاریخ دریافت: ۱۳۹۶/۱۰/۲۳ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۷/۰۲/۰۵

چکیده

در این تحقیق اثر نانو صفحات گرافیت عامل دار (FGNP) در بهبود عملکرد حفاظت از خوردگی پوشش اپوکسی غنی از روی (ZRP) در ترکیب درصد های مختلف از روی و همچنین بررسی شد. تصاویر TEM و SEM، آزمون های مه نمکی، امپدانس الکتروشیمیایی، تست چسبندگی Pull-off و تست جدایش کاتدیک برای بررسی خواص پوشش ها مورد استفاده قرار گرفتند. نتایج نشان دادند که FGNP قادر به افزایش دوره حفاظت کاتدیک از ۱۴ روز به ۴۲ روز است و همچنین به دلیل ساختار صفحه ای و آرایش منظم در نانوپوشش قادر به افزایش دوره دوم حفاظت (سدی - فیزیکی) در پوشش ZRP است. همچنین نتایج تست چسبندگی نشان داد که FGNP اثر قابل توجهی در افزایش چسبندگی پوشش ZRP دارد و قادر است در طولانی مدت با محدود کردن غلظت OH^- در زیر لایه نانوپوشش میزان مقاومت به جدایش کاتدیک را در ZRP به میزان قابل توجهی افزایش و در نتیجه طول عمر مفید این پوشش را افزایش دهد. با توجه به نتایج به دست آمده در این تحقیق، بهترین خواص در نانوپوشش ZRP (سری ۷۵٪ از پودر روی) حاوی ۰/۷۵ درصد از FGNP به دست آمد.

کلمات کلیدی: نانو صفحات گرافیت عامل دار، پوشش غنی از روی، چسبندگی، جدایش کاتدیک؛

The Effect of Different Percentages of Functionalized Graphite Nano-Platelets on Corrosion Resistance Performance of Zinc Rich Epoxy Coatings.

S. Mohammadi

Assistant professor, Department of Chemistry, Faculty of Science, University of Guilan, Rasht, Iran

* Corresponding Author: Somaye.mohammadi32@guilan.ac.ir

Submission: 2018, 01, 13 Acceptance: 2018, 04, 25

Abstract

In this research, the effect of functionalized graphite nano-platelets (FGNP) on improvement of corrosion protection of zinc rich epoxy coating in different percentages of FGNP and zinc powder were investigated. TEM and SEM analysis, salt spray, electrochemical impedance spectroscopy, Pull-off adhesion and cathodic delamination tests were used for evaluation of the coatings. The results showed that FGNP is able to enhance the cathodic protection duration of ZRP from 14 days up to 42 days. Also, due to its lamellar structure, and regular arrangements in nano-coating, FGNP is able to increase the second stage of ZRP corrosion protection (barrier protection). The adhesion test results showed FGNP has a significant effect on adhesion strength enhancement and by limiting OH^- contents under layer the nano-coating enhances the cathodic delamination resistance. So the service life of the nano-coating is increased. The best results were obtained for zinc rich coating contains 75% of zinc dust with 0.75% wt of FGNP.

Keywords: Functionalized Graphite Nano-Platelets, Zinc Rich Coating, Adhesion, Cathodic Delamination;

۱ - مقدمه

پوشش های آستری غنی از روی^۱ (ZRP) اولین بار با موفقیت در اوایل دهه ۱۹۴۰ برای حفاظت از خوردگی آلیاژهای فولادی به دلیل محدودیت های فولاد گالوانیزه استفاده شدند. این پوشش ها به دلیل دارا بودن ذرات فدا شونده روی قادر به حفاظت سازه های فولادی در محیط های شدیداً خورنده از جمله سکوهای آبی، کشتی ها و مناطق صنعتی هستند. این پوشش ها به صورت تک لایه و یا به عنوان لایه آستر ضد زنگ به همراه سایر پوشش ها استفاده می شوند [۱].

حفاظت از خوردگی پوشش های ZRP شامل دو مرحله است:

۱- در مرحله اول که نسبت به مرحله دوم کوتاه تر است به دلیل منفی تر بودن پتانسیل احیای استاندارد روی از آهن، در اثر تماس روی با فولاد، در نواحی که پوشش دچار نقص شده است و فولاد در تماس با اکسیژن و آب قرار دارد، روی به عنوان فلز فدا شونده عمل کرده و به جای فولاد خورده می شود و حفاظت از طریق حفاظت کاتدیک انجام می شود. در این مرحله تماس و هدایت الکتریکی بالای بین ذرات پودر روی و بین این ذرات و بستر فولادی^۲ شرط لازم برای حفاظت کاتدیک است [۲].

۲- در مرحله بعدی، در اثر تشکیل محصولات خوردگی غیر هادی روی شامل ZnO، Zn(OH)_۲ و ZnCO_۳، میکرو حفرات موجود در پوشش توسط این محصولات مسدود شده و به همراه ماتریس پلیمری، حفاظت به صورت سدی - فیزیکی انجام می شود که این دوره نسبت به دوره اول طولانی تر است [۳].

برای دستیابی به حفاظت کاتدیک مناسب، پوشش باید هادی جریان الکتریکی باشد. تحقیقات نشان داده اند که بالاترین میزان رسانایی الکتریکی در یک پوشش ZRP زمانی حاصل می شود که درصد پودر روی در این پوشش ها بالاتر از ۸۰٪ وزنی در فیلم خشک باشد تا این ذرات با یکدیگر و با سطح بستر فولادی تماس الکتریکی داشته باشند و امکان برقراری جریان الکتریکی فراهم باشد [۴].

اما استفاده از درصد های بالای پودر روی در این پوشش ها، موجب ایجاد مشکلاتی در این پوشش ها می شود که بدین شرح است:

- تخلخل بالا در پوشش که عبور مواد خورنده و اکسیداسیون پودر روی را تسریع می کند،
- کاهش چسبندگی این پوشش ها به بستر فولاد به دلیل کاهش چشمگیر ماتریس پلیمری،
- کاهش پیوستگی پوشش،
- کاهش خواص فیزیکی و مکانیکی از جمله مقاومت به ضربه
- گرانروی بالای رنگ، سختی اختلاط و اعمال رنگ،

• به هم چسبیدن ذرات پودر روی در هنگام ذخیره سازی رنگ [۵] و [۶]

از طرفی، بعد از اینکه ذرات روی دچار خوردگی شدند، محصولات خوردگی تشکیل شده بر سطح این ذرات موجب جدا شدن این ذرات از یکدیگر شده و در نتیجه هدایت الکتریکی پوشش به اندازه های کاهش می یابد که جریان الکتریکی بین ذرات روی و فولاد متوقف شده و در نتیجه عملکرد حفاظت کاتدیک پوشش کاهش می یابد.

بنابراین در مرحله دوم حفاظت، اگر به هر دلیلی پوشش تخریب شود، ذرات روی دیگر قادر به حفاظت کاتدیک از فولاد نخواهند بود و با توجه به خواص مکانیکی و چسبندگی ضعیف این پوشش ها، امکان تخریب پوشش و شروع خوردگی فولاد بسیار زیاد است. به همین دلیل مطالعات متعددی برای افزایش طول مدت زمان حفاظت کاتدیک پوشش های ZRP انجام شده است [۳].

مطالعات آزمایشگاهی نشان داده است که جایگزینی مقادیر بسیار کم از پودر روی با ذرات هادی جریان الکتریسته به ویژه نانو ذرات هادی می تواند در این خصوص بسیار مفید باشد. در این زمینه نانو موادی از جمله نانو ذرات روی [۳]، پلیمرهای رسانا [۷]، نانولوله های کربنی [۸]، کربن سیاه [۹] و نانو ذرات آلومینیم [۱۰] مطالعه شدند. همچنین یافته های اخیر نشان دادند که استفاده از نانو مواد صفحه ای شکل نتایج بسیار بهتری در مقایسه با ذرات کروی شکل نشان می دهند که از این میان می توان به ترکیباتی چون اکسید آهن میکایی^۳ (MIO) [۱۱]، نانورس^۴ [۱۲]، هیدروکسیدهای دولایه^۵ (LDH) [۱۳]، کامپوزیت گرافیت - پلی آنیلین [۱۴] و نانو کامپوزیت پلی آنیلین - گرافن اکساید [۱۵] اشاره کرد.

در همه موارد فوق بهبودی در افزایش طول دوره حفاظت کاتدی مشاهده شد که اساساً به افزایش حفاظت سدی - فیزیکی پوشش و کاهش سرعت نفوذ الکترولیت به داخل پوشش ZRP مربوط می شود که موجب کاهش سرعت اکسیداسیون ذرات روی می شود. با این وجود، یکی از مهمترین ویژگی های یک پوشش محافظ خوردگی، چسبندگی خوب آن به بستر فلز است، به ویژه بعد از گذشت مدت زمان طولانی تری از حفاظت که امکان و احتمال ایجاد جدایش کاتدی در پوشش افزایش پیدا می کند.

بنظر می رسد که این ویژگی به ویژه در مورد پوشش های ZRP از اهمیت بسیار بالاتری برخوردار است. زیرا از یک طرف در مراحل اولیه حفاظت، وجود چسبندگی خوب بین پوشش و بستر فلزی موجب افزایش سطح تماس فلز و پوشش شده و در نتیجه حفاظت کاتدیک به طور موثرتری انجام می شود و از سوی دیگر،

1 - zinc rich primers

3 - lamellar micaceous iron oxide

5 - layered double hydroxide

2 - zinc percolation

4 - nano-clay

FGNP از یک طرف برخلاف گرافیت و گرافن بکر با پلیمرهای قطبی چون اپوکسی سازگار است. از سوی دیگر، برخلاف گرافن اکساید که به دلیل وجود مقادیر بالایی از گروه‌های عاملی اکسیژن‌دار از نظر الکتریکی نارسا است، دارای خاصیت رسانایی الکتریکی است. خواص الکتروشیمیایی و مقاومت به خوردگی FGNP در پلیمر اپوکسی نخستین بار توسط نویسنده به طور کامل تشریح شده است [۱۹]. نتایج نشان دادند که FGNP به عنوان یک نانو ساختار مناسب و سازگار با رزین اپوکسی قادر به ایجاد نانوپوششی همگن و یکنواخت است که چسبندگی بسیار بالایی به فولاد داشته و قادر است با مکانیسم روین سازی و همچنین خواص سدی - فیزیکی از سازه فولادی حفاظت کند [۱۹]. لذا با توجه به این ویژگی‌ها در FGNP، به نظر می‌رسد که استفاده از آن در پوشش مرسوم ZRP می‌تواند در بهبود خواص مقاومت به خوردگی آن از جمله افزایش چسبندگی موثر باشد.

۲ - بخش تجربی و آزمایشگاهی

۲-۱ - مواد و روش‌های مورد استفاده

برای تهیه FGNP، از GIC (۹۵۵۰۲۵۰ spec) تهیه شده از شرکت (Boading Action Carbon) استفاده شد. رزین اپوکسی EPIRAN (EWE: ۱۸۵-۱۹۶) از شرکت پتروشیمی خوزستان، هاردنر آمینی (H۴۶) با عدد آمینی ۱۰۰ از شرکت پارس گوهر و حلال اپوکسی T۵۱ از شرکت رنگین زره تهیه شدند. صفحات فولاد کربنی ST۳۷ تهیه شده از فولاد مبارکه به عنوان فلز پایه نانوپوشش‌ها استفاده شدند. سدیم کلراید از شرکت مرک تهیه شد. مورفولوژی EG و نانوصفحات FGNP توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مدل VEGA\TESCAN-XMU بررسی شد. توزیع یکنواخت نانوذرات FGNP در رزین اپوکسی توسط میکروسکوپ الکترونی تونلی TEM مدل ۳۰ CM ساخت شرکت philips بررسی شدند. آزمون‌های الکتروشیمیایی برای بررسی کارایی حفاظت از خوردگی پوشش‌ها توسط دستگاه پتانسیواستات - گالوانواستات مدل ۸۴۱۶۵، از شرکت Autolab و مجهز به نرم افزار NOVA 1.6 انجام شدند. آزمون‌های EIS در دمای محیط و در محلول NaCl ۳/۵ درصد وزنی در گستره‌ی فرکانس ۱۰۰ kHz تا ۱۰ mHz با دامنه نوسان ۱۰ میلی‌ولت برای بررسی‌های الکتروشیمیایی در یک سیستم سه الکترودی که متشکل از سطح پوشش به عنوان الکترود کار، میله‌ی پلاتین به عنوان الکترود کمکی و الکترود مرجع Ag/AgCl انجام شدند. سطحی از پوشش‌ها به مساحت $19/62 \text{ cm}^2$ به عنوان الکترود کار توسط یک استوانه شیشه‌ای در معرض ۵۰ ml الکترولیت قرار داده شد. در ابتدا پتانسیل مدار باز (OCP) به مدت ۳۰ دقیقه کنترل شد و بعد از ثابت ماندن آن، اندازه‌گیری امپدانس در پتانسیل OCP انجام

در مرحله دوم حفاظت این پوشش‌ها که قاعدتاً باید نسبت به مرحله اول طولانی‌تر باشد، تشکیل محصولات حجیم خوردگی ناشی از ذرات روی در زیر پوشش، موجب کاهش چسبندگی پوشش به فلز می‌شود که این وضع با ایجاد جدایش کاتدی در زیر پوشش، وخیم‌تر هم می‌شود. در نتیجه طول عمر موثر این پوشش‌ها کاهش می‌یابد.

بنابراین بهبود چسبندگی این پوشش‌ها و افزایش مقاومت به جدایش کاتدی در این پوشش‌ها بسیار حایز اهمیت است. بنابراین، در این تحقیق از نانوصفحات گرافیت عامل‌دار شده^۱ (FGNP) برای بهبود چسبندگی، مقاومت به جدایش کاتدی و خواص مقاومت به خوردگی یک پوشش ZRP استفاده شد. در حالت طبیعی، گرافیت شامل مجموعه‌ای از لایه‌های گرافن به هم پیوسته با نیروهای واندروالس است. اما برای گرفتن خواص مختلف و کارایی بالا در کامپوزیت‌های پلیمری لازم است که صفحات گرافنی از هم جدا شوند. گرافیت قادر است برخی از مولکول‌ها، اتم‌ها، کمپلکس‌ها و نمک‌های فلزی را بین صفحات خود جای دهد و موجب تشکیل گرافیتی نو ترکیب تحت عنوان اختصاری GIC^۲ شود.

استفاده از اسیدها در این روش بسیار معمول است و گرافیت طبیعی در محلول غلیظ سولفوریک اسید و نیتریک اسید غوطه‌ور می‌شود [۱۶]. مواد موجود در فضای بین لایه‌ها در اثر شوک حرارتی و یا امواج مایکروویو (معمولاً طی مدت زمان ۲۰ تا ۳۰ ثانیه) واکنش داده و حجم عظیمی از گازهای SO_2 ، NO_x و H_2O را با فشار زیاد در فضای بین لایه‌های گرافن تولید می‌کنند که موجب باز شدن صفحات گرافیت از یکدیگر می‌شود و ترکیب کرمی و آکاردئونی شکلی با حجم تقریباً ۱۰۰ برابر حجم اولیه تحت عنوان گرافیت منبسط شده^۳ (EG) تشکیل می‌دهند [۱۶]. استفاده از امواج فراصوت با شدت زیاد و طی مدت زمان مشخص موجب تبدیل شدن EG به قطعاتی با ضخامت‌های بسیار کوچک (کمتر از ۱۰۰ نانومتر) می‌شود و این قطعات ریزسایز تحت عنوان نانو صفحات گرافیت^۴ (GNP) نامیده می‌شوند [۱۶].

اصلاحات اسیدی گرافیت موجب ایجاد گروه‌های عاملی اکسیژن‌دار هیدروکسیل، اپوکسید، دی‌ال، کتون و کربوکسیل در GIC می‌شود [۱۷]. چنانچه GIC برای تهیه‌ی نانوذرات GNP در یک جو خنثی (آرگون) تحت شوک حرارتی قرار گیرد، تعداد زیادی از گروه‌های عاملی اکسیژن‌دار موجود بر صفحات گرافیت حذف می‌شوند و تنها تعداد اندکی از آنها بر سطح صفحات گرافن موجود در ساختار EG و به ویژه در لبه‌ها باقی می‌ماند که بعد از قرار گرفتن EG در معرض امواج فراصوت، GNP‌های تولید شده تحت عنوان نانو صفحات گرافیت عامل‌دار شده^۵ (FGNP) نامیده می‌شوند [۱۸].

1 - Functionalized graphite nano-platelets

3 - Expanded graphite

5 - Functionalized graphite nanoplatelets

2 - Graphite intercalated compound

4 - Graphite nano-platelets

۲-۳- تهیه پوشش‌های غنی از روی حاوی FGNP

در این مطالعه اثر ترکیب درصدهای مختلف از FGNP شامل ۰/۲۵، ۰/۵۰ و ۰/۷۵ درصد با جایگزینی پودر روی در سه سری پوشش اپوکسی غنی از روی حاوی ۷۵، ۷۰ و ۸۰ درصد از پودر روی در فیلم خشک بررسی شدند. نمونه‌ها طبق جدول ۱ تهیه شدند. در ابتدا FGNP در حلال اپوکسی با استفاده از امواج فراصوت به مدت ۱۰ دقیقه پخش شد و سپس به رزین اپوکسی اضافه شد و به مدت ۲ ساعت توسط همزن مکانیکی با دور ۳۸۰ r.p.m جهت اطمینان از توزیع همگن در رزین مخلوط شد. سپس پودر روی به مخلوط حاصل افزوده و هم زدن به مدت ۱ ساعت دیگر ادامه یافت. در نهایت هاردنر آمینی به آن افزوده و ۱۰ دقیقه مخلوط شدند. پوشش‌ها با استفاده از قلم مو بر روی صفحات فولادی (با ابعاد $15 \times 10 \text{ cm}^2$) سمپاده کاری شده که با استون چربی‌گیری شده بودند، اعمال شدند و بعد از یک هفته مورد ارزیابی قرار گرفتند. ضخامت فیلم خشک در این نمونه‌ها 95 ± 5 میکرومتر به دست آمد.

شد. بررسی مقاومت به خوردگی نانوپوشش‌ها در دستگاه کابین آزمون مه‌نمکی ERICHSEN طبق استاندارد ASTM B117 انجام شدند. نمونه‌های پوشش به مدت ۵۰۰ ساعت در معرض مه نمکی محلول ۵٪ NaCl وزنی با دمای 35°C قرار گرفتند. چسبندگی نانوپوشش‌ها توسط دستگاه دیجیتالی سنجش چسبندگی Pull-off طبق استاندارد ASTM D4541 انجام شد. برای تهیه نانوذرات FGNP از EG نیز، از دستگاه اولتراسونیک Uip ۱۰۰۰ hd ساخت شرکت Hielscher ultrasound technology استفاده شد.

۲-۲- تهیه نانوصفحات گرافیت عامل دار

برای تهیه نانوصفحات FGNP، ابتدا GIC به مدت یک دقیقه در اتمسفر آرگون در دمای 900°C برای دستیابی به EG، تحت شوک حرارتی قرار گرفت. سپس EG طبق مرجع [۲۰] در محلول آب / الکل با نسبت حجمی ۷۵/۲۵ در حمام یخ و به مدت ۸ ساعت سونیکیت شد و به دنبال خشک شدن محصول در آون با دمای 50°C به مدت ۴۸ ساعت، نانوصفحات FGNP به دست آمدند. این فرآیند به طور شماتیک در شکل ۱ نشان داده شده است.



شکل ۱- فرآیند تولید نانوصفحات گرافیت عامل دار از GIC

جدول ۱- ترکیب درصد اجزای پوشش‌های مورد بررسی در این مطالعه

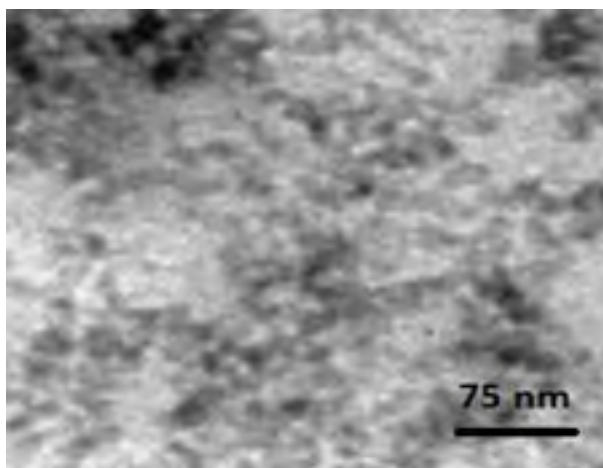
پوشش	میزان پودر روی در فیلم خشک (درصد وزنی)	میزان FGNP در فیلم خشک (درصد وزنی)
۱	۷۰	۰
۲	۶۹/۷۵	۰/۲۵
۳	۶۹/۵۰	۰/۵۰
۴	۶۹/۲۵	۰/۷۵
۵	۷۵	۰
۶	۷۴/۷۵	۰/۲۵
۷	۷۴/۵۰	۰/۵۰
۸	۷۴/۲۵	۰/۷۵
۹	۸۰	۰
۱۰	۷۹/۷۵	۰/۲۵
۱۱	۷۹/۵۰	۰/۵۰
۱۲	۷۹/۲۵	۰/۷۵

۳- نتایج و بحث

۳-۱- ارزیابی توزیع FGNP در رزین اپوکسی

برای بررسی توزیع FGNP در رزین اپوکسی، آنالیز TEM انجام شد. شکل ۲ تصویر TEM از رزین اپوکسی حاوی ۰/۷۵ درصد از FGNP را نشان می‌دهد.

این تصویر، توزیع خوب نانوصفحات FGNP را در رزین اپوکسی نشان می‌دهد که مربوط به وجود گروه‌های عاملی اکسیژن‌دار موجود در نانوصفحات FGNP است. وجود این گروه‌ها موجب سازگاری بیشتر نانوذرات FGNP با رزین اپوکسی و در نتیجه توزیع خوب آنها در رزین می‌شوند.



شکل ۲- تصویر TEM از نحوه توزیع FGNP در رزین اپوکسی

۳-۲- آزمون مه نمکی

به منظور یک بررسی اولیه، پوشش‌ها، به مدت ۵۰۰ ساعت تحت آزمون مه نمکی قرار گرفتند.

همانطور که در شکل ۳ مشاهده می‌شود (شماره پوشش‌ها طبق جدول ۱) در سری ۷۰٪، با افزایش درصد FGNP، میزان خوردگی در محل خراش کاهش یافته است. از آنجا که ایجاد زوج گالوانیکی بین ذرات روی و بستر فلز در محل خراش کاملاً توسط مقاومت اهمیتیک پوشش کنترل می‌شود، کاهش میزان زنگ در محل خراش‌ها با افزایش FGNP نشانه عملکرد موثر حفاظت کاتدیک در حضور مقدار بیشتر FGNP است. اما از طرفی مشاهده تاول در سطح پوشش‌ها نشانه این است که در این ترکیب درصد‌ها از پودر روی و FGNP حفاظت سدی - فیزیکی مناسبی در این سری از پوشش‌ها نداریم.

در سری ۷۵٪، در مقایسه با سری ۷۰٪ میزان زنگ آهن کمتری در محل خراش‌ها مشاهده می‌شود که این رفتار بیانگر خاصیت

حفاظت کاتدیک بیشتر در این سری از پوشش‌ها به دلیل افزایش میزان پودر روی است. در این سری نیز با افزایش میزان FGNP میزان زنگ آهن در محل خراش‌ها کاهش قابل توجهی نشان می‌دهد. به طوری که در نمونه حاوی ۰/۷۵ درصد از FGNP هیچ گونه آثاری از زنگ آهن در محل خراش مشاهده نمی‌شود. از طرفی نکته قابل ملاحظه در این سری، کاهش قابل ملاحظه در میزان تاول‌ها نسبت به نمونه شاهد و نمونه‌های سری قبل است که نشان می‌دهد در کنار خاصیت حفاظت کاتدیک خوب در این پوشش‌ها، ترکیب درصد روی و FGNP به گونه‌ای است که خاصیت حفاظتی سدی - فیزیکی بسیار خوبی داریم که با افزایش میزان درصد FGNP افزایش می‌یابد.

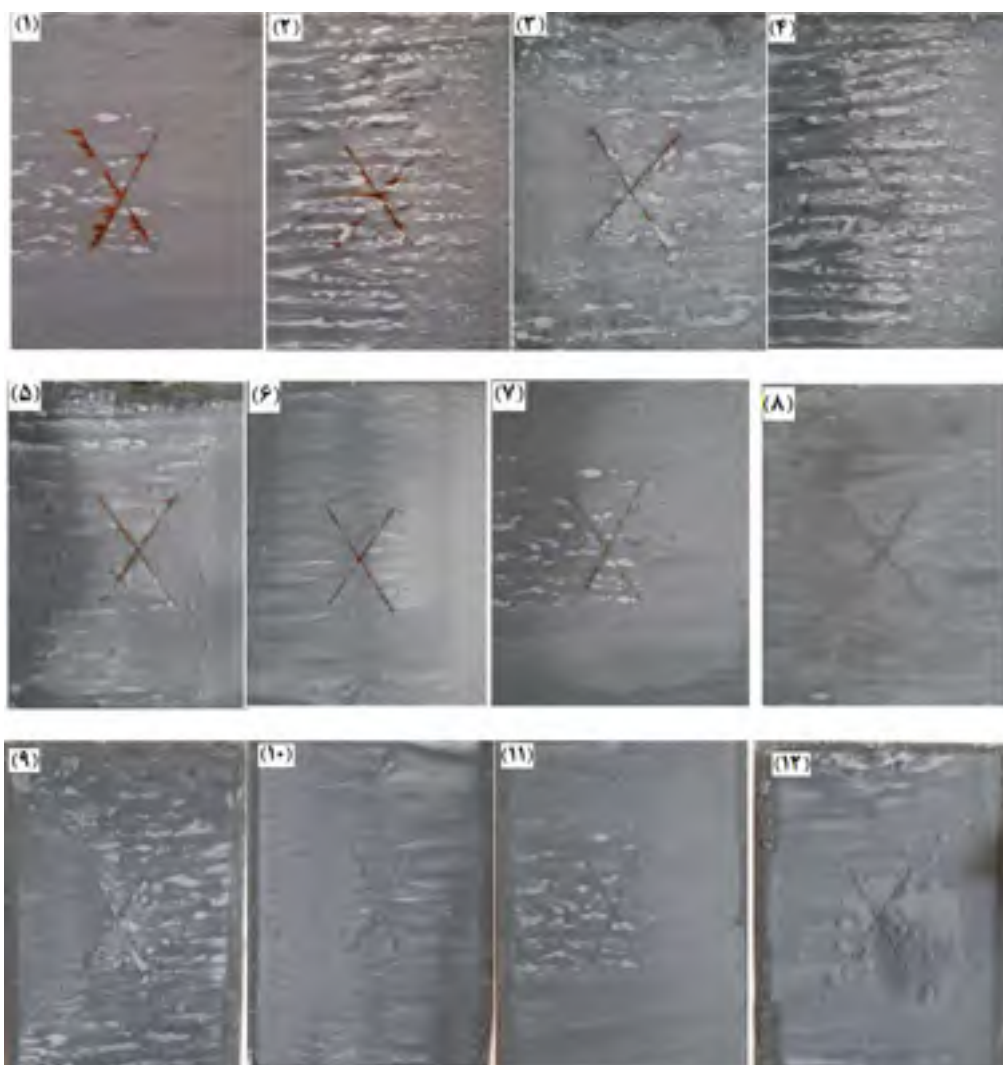
در نمونه‌های سری ۸۰٪، به دلیل افزایش میزان حفاظت کاتدیک با افزایش درصد پودر روی، هیچ گونه آثاری از زنگ آهن در محل خراش‌ها مشاهده نمی‌شود اما از طرفی، در نمونه شاهد به دلیل ساختار متخلخل پوشش و همچنین در نمونه‌های حاوی ۰/۵۰ و ۰/۷۵ درصد از FGNP تاول‌هایی در سطح پوشش‌ها قابل مشاهده است. این پدیده می‌تواند به وجود برخی از تجمعات^۱ FGNP در حضور مقادیر بالاتر پودر روی (۸۰٪) مربوط باشد.

نتایج این آزمون نشان داد که با افزایش میزان FGNP در پوشش ZRP حاوی ۷۵٪ پودر روی، خواص هدایت الکتریکی و به دنبال آن حفاظت کاتدی و همچنین خاصیت سدی - فیزیکی تقویت می‌شود. در حالی که در سری حاوی ۸۰٪ از پودر روی، این خواص در حضور مقادیر کمتری از FGNP قابل دستیابی است. بر اساس نتایج آزمون مه نمکی، بهترین عملکرد در پوشش‌های شماره ۸ و ۱۰ مشاهده شد و بر اساس این آزمون، نمونه‌های سری ۷۰٪ از ادامه بررسی‌ها حذف شدند.

۳-۳- آزمون چسبندگی Pull-off:

برای اندازه‌گیری چسبندگی از ابزار دیجیتالی pull-off برای بررسی تغییرات احتمالی و کمی‌سازی چسبندگی نانو پوشش‌ها استفاده شد. میانگین نتایج این آزمون برای سه اندازه‌گیری در هر نمونه، در جدول ۲ آورده شده است.

همانطور که مشاهده می‌شود در هر دو سری پوشش حاوی ۷۵٪ و ۸۰٪ از پودر روی، با افزایش درصد FGNP میزان چسبندگی افزایش می‌یابد اما این افزایش، در سری ۷۵٪ از پودر روی ملموس‌تر از سری ۸۰٪ است. به طوری که در پوشش شماره ۸ که حاوی ۰/۷۵ درصد از FGNP است، چسبندگی حدود ۲ برابر چسبندگی در سری ۸۰٪ از پودر روی با همان میزان از FGNP است (پوشش شماره ۱۲).



شکل ۳ - تصاویر دیجیتال از سطح پوشش ها بعد از ۵۰۰ ساعت تست مه نمکی پوشش های شماره (۱-۴) سری ۷۰٪، پوشش های شماره (۵-۸) سری ۷۵٪ و پوشش های (۹-۱۲) سری ۸۰٪ از پودر روی

جدول ۲ - نتایج تست چسبندگی Pull-off در نمونه های سری ۷۵٪ و ۸۰٪ از پودر روی.

پوشش	۵	۶	۷	۸	۹	۱۰	۱۱	۱۲
چسبندگی (MPa)	۱/۸	۲/۸۶	۳/۳۸	۳/۹۶	۱/۲	۱/۷	۱/۹	۲/۶

نتیجه توزیع همگن آنها در رزین در اثر برهمکنش های قطبی - قطبی و پیوندهای هیدروژنی می شود. این بدین معناست که نانوذرات FGNP با توزیع عالی در نانو پوشش موجب افزایش سطوح تماس نانو پوشش با بستر فلز می شوند.

۲- چسبندگی بهتر در اثر برهمکنش زوج الکترون های ناپیوندی اتم های اکسیژن در گروه های عاملی FGNP و اوربیتال های d خالی اتم های بستر فلز رخ می دهد که با افزایش درصد نانوذرات در پوشش افزایش می یابد.

نکته قابل توجهی که در اینجا قابل ذکر است این است که در کنار نقش موثر FGNP در افزایش چسبندگی، افزایش ماتریس پلیمری حتی به میزان ۵٪ در پوشش های غنی از روی می تواند به افزایش چسبندگی کمک کند. علت افزایش چسبندگی پوشش ZRP در حضور نانو صفحات FGNP بدین صورت قابل توجیه است:

۱- وجود گروه های عاملی اکسیژن دار در سطح و لبه صفحات FGNP، موجب سازگاری این نانوذرات با رزین قطبی اپوکسی و در

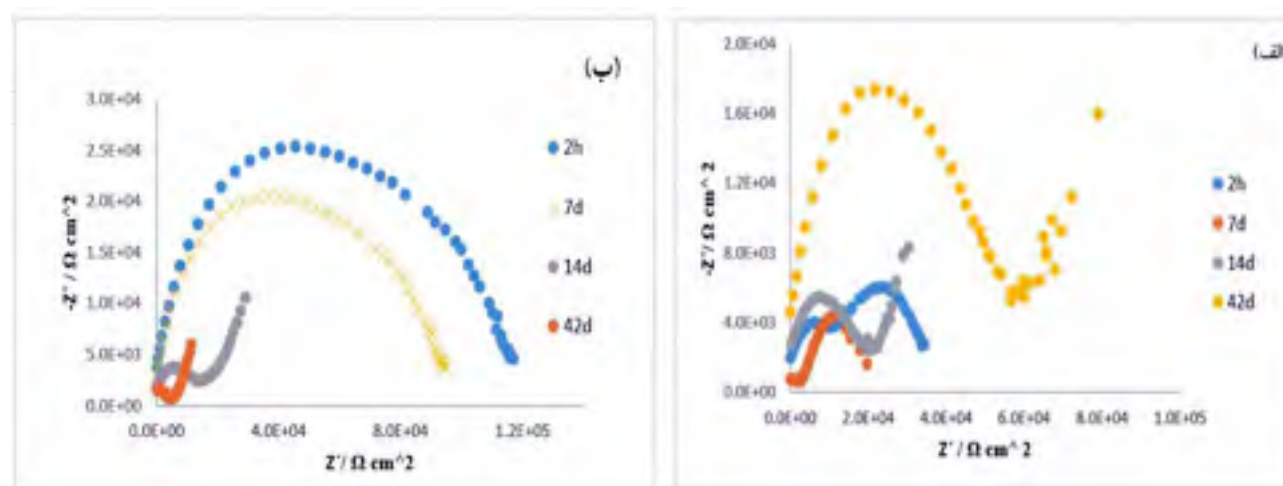
بعد از دو هفته دومین نیم‌دایره با یک خط راست نفوذی جایگزین شد. نیم‌دایره موجود در فرکانس بالا مربوط به پدیده انتقال بار در سطح ذرات روی و نقش حفاظت کاتدیک آنها است و ظاهر شدن خط راست نفوذی نشان دهنده محدودیت‌های انتقال جرم در پوشش در اثر تشکیل محصولات خوردگی روی است. طی گذر زمان، افزایشی در قطر نیم دایره مشاهده می‌شود و خط راست نفوذی تبدیل به مقاومت واربرگ^۱ (W) می‌شود. این پدیده نشان دهنده مسدود شدن حفرات موجود در پوشش با محصولات غیر هادی ناشی از خوردگی ذرات روی است که همزمان موجب کاهش هدایت الکتریکی پوشش شاهد ZRP بعد از دو هفته می‌شود. رفتار پوشش در این حالت از مدار الکتریکی معادل شکل ۵ (ج) تبعیت می‌کند که در این مدار خازن کلی C، ترکیبی از C_{dl} و C_f است [۹].

در پوشش ZRP حاوی FGNP، در ساعات اولیه غوطه‌وری، برخلاف نمونه ZRP شاهد، فقط یک ثابت زمانی و با میزان امپدانس بالاتر مشاهده شد که نشانه‌ی خاصیت سدی - فیزیکی بالا در این نانوپوشش به دلیل وجود نانو صفحات FGNP است. بعد از یک هفته همچنان یک ثابت زمانی در نمودار نایکویست مشاهده شد اما میزان بزرگی امپدانس کاهش پیدا کرد که نشانه خاصیت هدایت الکتریکی در نانوپوشش در اثر نفوذ تدریجی الکترولیت است. در این دوره رفتار نانوپوشش با مدار الکتریکی معادل شکل ۵ (ب) قابل توجیه است. بعد از دو هفته در کنار این ثابت زمانی یک خط راست نفوذی در فرکانس پایین ظاهر شد. نیم‌دایره مربوط به اکسیداسیون ذرات روی و خط راست مربوط

۳- وجود سیستم الکترونی π در سطح صفحات گرافنی در ساختار FGNP، قادر به برهمکنش‌های الکتروستاتیکی با اوربیتال های d خالی در اتم‌های بستر فلز است و این برهمکنش‌ها نیز نقش مهمی در افزایش چسبندگی پوشش ZRP در حضور FGNP دارند. بر اساس نتایج آزمون چسبندگی از بین دو پوشش شماره ۸ و ۱۰، پوشش شماره ۸ برای ادامه بررسی‌ها انتخاب شد.

۳-۴ - مطالعات اسپکتروسکوپی امپدانس الکتروشیمیایی (EIS)

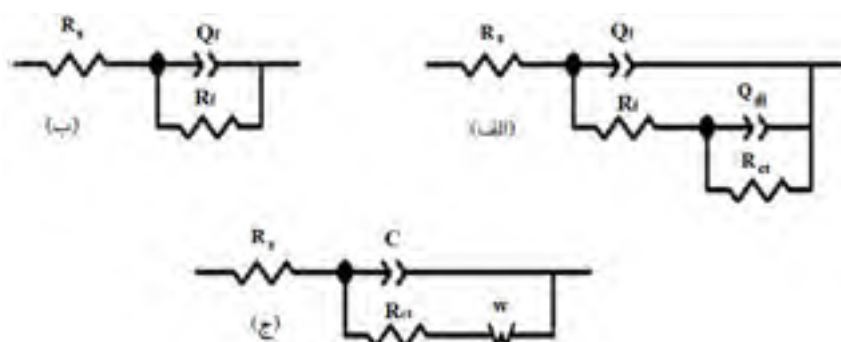
در شکل ۴ (الف و ب) به ترتیب نمودارهای نایکویست طی ۴۲ روز غوطه‌وری در محلول ۳/۵٪ NaCl برای پوشش شاهد ZRP (پوشش شماره ۵) و نانوپوشش ZRP سری ۷۵٪ از پودر روی و حاوی ۰/۷۵ درصد از FGNP مشاهده می‌شود (Zn-FGNP (۰/۷۵٪). همانطور که مشاهده می‌شود، در پوشش شاهد ZRP در ساعات اولیه، دو ثابت زمانی مشاهده می‌شود که نشانه ساختار متخلخل این پوشش در اثر وجود میکروذرات کروی روی است که موجب نفوذ سریع‌تر الکترولیت به داخل پوشش می‌شود. در مراجع، وجود این دو نیم دایره در نمودار نایکویست ZRP مربوط به پدیده انتقال بار در سطح ذرات روی (نیم دایره مربوط به فرکانس بالاتر) و پدیده نفوذ اکسیژن در پوشش (نیم دایره موجود در فرکانس پایین‌تر) است. بعد از یک هفته همچنان دو ثابت زمانی در نمودار نایکویست قابل مشاهده است ولی بزرگی امپدانس کاهش یافته است. این به معنی وجود خاصیت هدایت الکتریکی پوشش و نقش حفاظت کاتدیک ذرات روی در پوشش است. طی این دوره از غوطه‌وری رفتار پوشش با مدار الکتریکی معادل شکل ۵ (الف) انطباق دارد.



شکل ۴ - نمودارهای نایکویست (الف) پوشش شاهد ZRP (ب) نانوپوشش (۰/۷۵٪) Zn-FGNP

بیانگر این واقعیت است که در مقایسه با پوشش شاهد ZRP دوره حفاظت کاتدیک در نانو پوشش حاوی FGNP افزایش یافته است. بعد از ۴۲ روز، امپدانس یک روند افزایشی را نشان داد که مربوط به تشکیل تدریجی محصولات غیر هادی ناشی از خوردگی روی و کاهش حفاظت کاتدیک است (نتایج نشان داده نشده است). پارامترهای الکتروشیمیایی استخراج شده از امپدانس الکتروشیمیایی پوشش ZRP و نانو پوشش Zn-FGNP (۷۵٪) در جداول ۳ تا ۶ آورده شده اند.

به پدیده غالب محدودیت انتقال جرم در نانو پوشش در اثر تشکیل محصولات خوردگی روی است. در این دوره نیز رفتار نانو پوشش معادل با مدار الکتریکی شکل ۵ (ج) است. در این مدارات، R_s معادل مقاومت الکتریکی الکترولیت، R_f مقاومت فیلم پوششی، R_{ct} مقاومت انتقال بار، Q_f عنصر ثابت فاز پوشش، Q_{dl} عنصر ثابت فاز لایه دوگانه و W مقاومت واربرگ هستند. R_s در تمام اندازه گیری‌ها در برابر سایر مقاومت‌ها قابل چشم‌پوشی بود. طی ۴۲ روز غوطه‌وری، مقدار امپدانس روندی کاهشی داشت که



شکل ۵ - مدل‌های پیشنهادی مدارهای الکتریکی معادل رفتار الکتروشیمیایی پوشش‌ها در اندازه‌گیری‌های EIS

جدول ۳ - پارامترهای الکتروشیمیایی استخراج شده از امپدانس الکتروشیمیایی پوشش ZRP طی ۷ روز غوطه‌وری در محلول سدیم کلراید ۳٪

ZRP	Y_0 ($\Omega^{-1}.S^n.cm^{-2}$)	n	R_f ($\Omega.cm^{-2}$)	Y_0 ($\Omega^{-1}.S^n.cm^{-2}$)	n	R_{ct} ($\Omega.cm^{-2}$)
۷ h	$3/2 E-5$	۰/۹۴	$1/1 E4$	$5/2 E-5$	۰/۹۲	$3/2 E4$
۷ d	$1/0 E-5$	۰/۹۴	$2/7 E3$	$7/0 E-7$	۰/۹۵	$2/4 E4$

جدول ۴ - پارامترهای الکتروشیمیایی استخراج شده از امپدانس الکتروشیمیایی پوشش ZRP طی ۱۴ و ۴۲ روز غوطه‌وری در محلول سدیم کلراید ۳٪

ZRP	C ($F.cm^{-2}$)	R_{ct} ($\Omega.cm^{-2}$)	W/Y_0 ($\Omega^{-1}.S^n.cm^{-2}$)	Z_{wc} ($\Omega.cm^{-2}$)
۱۴ d	$1/7 E-7$	$2/0 E4$	$1/0 E-4$	$2/8 E4$
۴۲ d	$2/2 E-7$	$5/7 E4$	$2/7 E-5$	$8/0 E4$

جدول ۵ - پارامترهای الکتروشیمیایی استخراج شده از امپدانس الکتروشیمیایی پوشش Zn-FGNP (۷۵٪) طی ۷ روز غوطه‌وری در محلول سدیم کلراید ۳٪

Zn-FGNP (۷۵٪)	Y_0 ($\Omega^{-1}.S^n.cm^{-2}$)	n	R_f ($\Omega.cm^{-2}$)
۷ h	$2/2 E-5$	۰/۹۷	$1/1 E4$
۷ d	$2/7 E-5$	۰/۹۸	$9/4 E4$

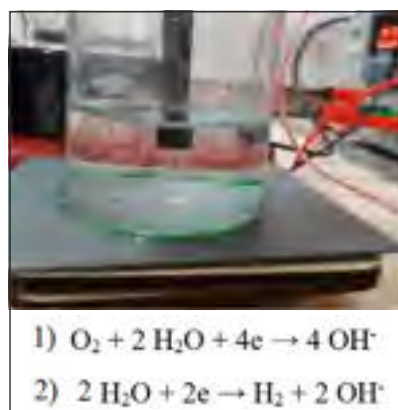
جدول ۶ - پارامترهای الکتروشیمیایی استخراج شده از امپدانس الکتروشیمیایی پوشش Zn-FGNP (۷۵٪) طی ۱۴ و ۴۲ روز غوطه‌وری در محلول سدیم کلراید ۳٪

Zn-FGNP (۷۵٪)	C ($F.cm^{-2}$)	R_{ct} ($\Omega.cm^{-2}$)	W/Y_0 ($\Omega^{-1}.S^n.cm^{-2}$)	Z_{wc} ($\Omega.cm^{-2}$)
۱۴ d	$1/8 E-7$	$1/5 E4$	$1/2 E-4$	$2/0 E4$
۴۲ d	$5/8 E-7$	$4/9 E3$	$2/7 E-4$	$1/0 E3$

۳-۵ - بررسی جدایش کاتدیک پوشش ها

پدیده طبیعی جدایش کاتدیک در پوشش ها در اثر افزایش غلظت یون OH^- در فصل مشترک پوشش و فلز در اثر احیای اکسیژن در سایت های کاتدی رخ می دهد. افزایش pH منجر به هیدرولیز پیوندهای پلیمر و جداشدن پوشش از بستر فلز می شود. از طرفی تشکیل محصولات حجیم خوردگی در زیر لایه پوشش می تواند سرعت جدایش کاتدیک را افزایش دهد. این پدیده به ویژه در پوشش های غنی از روی بسیار حایز اهمیت است.

برای آزمون تسریع شده جدایش کاتدیک، یک حفره در مرکز پوشش ها ایجاد شد که از این حفره ۴ خراش شعاعی به محیط دایره مورد مطالعه متصل شدند. برای تست تسریع شده بررسی جدایش کاتدیک، پتانسیلی در حدود $-1/6$ ولت نسبت به الکترو د مرجع Ag/AgCl به پوشش غوطه ور در محلول آب نمک $3/5\%$ به مدت یک ساعت اعمال شد (شکل ۶).



شکل ۶ - آزمون تسریع شده بررسی جدایش کاتدیک پوشش ها با اعمال پتانسیل منفی به پوشش به مدت ۱ ساعت

بر این اساس، در کنار واکنش احیای اکسیژن، واکنش احیای آب نیز انجام می شود و غلظت بالای از یون هیدروکسید طی مدت زمان کوتاهی در زیر لایه پوشش ایجاد می شود. بعد از یک ساعت پوشش ها در محل برش های شعاعی با استفاده از یک کاردک تیز جدا شدند. در شکل ۷ تصویر سطوح جدا شده از پوشش ها مشاهده می شود.



شکل ۷ - سطح پوشش جدا شده از بستر فلز بعد از یک ساعت آزمون جدایش کاتدیک (الف) پوشش شاهد ZRP (ب) نانوپوشش شماره ۸

همانطور که مشاهده می شود، در پوشش شاهد ZRP، بعد از یک ساعت آزمون، کل سطح پوشش از بستر فلز جدا شده است. این در حالیست که در نمونه حاوی FGNP تنها بخش کوچکی از پوشش، از سطح فلز پایه جدا شده است. این نشان می دهد که ورود FGNP به پوشش ZRP اثر قابل توجهی در افزایش مقاومت به جدایش کاتدیک دارد. علت افزایش مقاومت به پدیده جدایش کاتدیک پوشش ZRP در حضور FGNP به این صورت قابل توجیه است:

۱ - وجود نانوصفحات FGNP که از چندین لایه گرافنی تشکیل شده اند با نسبت سطح به حجم بالا موجب فراهم آوردن سطح وسیعی برای احیای اکسیژن و در نتیجه کاهش پتانسیل مازاد احیای آن می شود. بنابراین FGNP فعالیت کاتالستی خوبی برای احیای اکسیژن در محلول های خنثی دارد [۲۱]. برخی از محققان پتانسیل مازاد احیای اکسیژن بر روی صفحات GO احیاء شده را $0/27$ - ولت نسبت به مرجع Ag/AgCl به دست آوردند [۲۲]. وجود پتانسیل مازاد کم برای احیای اکسیژن در سطح FGNP موجب می شود که اکسیژن ترجیحاً بر سطح نانوصفحات FGNP احیا شود، نه بر روی بستر فلز. بنابراین در حضور FGNP غلظت OH^- بر روی بستر فلز کاهش می یابد.

۲ - ساختار لایه ای FGNP و حضور گروه های عاملی اکسیژن دار که اغلب بار منفی دارند و همچنین سیستم الکترونی π که در سراسر سطح صفحات گرافنی وجود دارد، موجب می شود که FGNP به صورت یک گونه باردار منفی با نیروی دافعه الکتروستاتیکی و همچنین خاصیت سدی - فیزیکی مانع رسیدن یون های OH^- به بستر فلز شود.

۳ - سومین عامل مهم، چسبندگی بیشتر پوشش ZRP در حضور FGNP است. در اثر چسبندگی بالای نانوپوشش، چنانچه در طولانی مدت بخش هایی از پیوندهای پلیمری نانوپوشش در حضور OH^- دچار هیدرولیز و تخریب شود، اتصالات نانوپوشش به بستر فلز همچنان توسط نانوصفحات FGNP که به طور یکنواخت در سراسر نانوپوشش توزیع شده اند، برقرار است و پدیده جدایش کاتدیک با سرعت بسیار کمتری نسبت به ZRP پیشروی می کند.

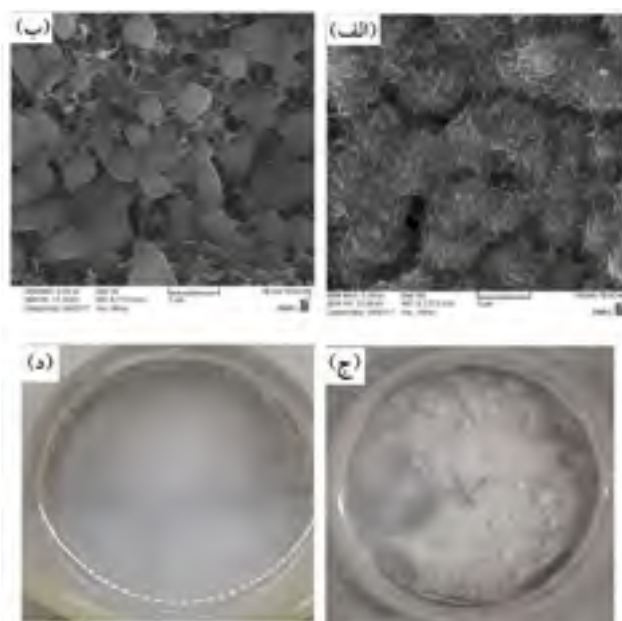
۳-۶ - مطالعات میکروسکوپی الکترونی روبشی (SEM)

بعد از سپری شدن یک دوره طولانی از غوطه وری در محلول آب نمک (۱۲۰ روز) پوشش ها از بستر فلز جدا شدند و از قسمتی از پوشش که در تماس با بستر فلز بود، تصویر SEM گرفته شد (شکل ۸ (الف و ب)).

همانطور که در شکل ۸ (الف) مشاهده می شود، مورفولوژی ذرات روی کاملاً تغییر کرده و سطح ذرات با محصولات خوردگی روی پوشیده شده است. در برخی از قسمت های پوشش حفراتی مشاهده می شود که ممکن است در نتیجه تغییر شکل محصولات و

در حالی که نتایج SEM از زیر لایه نانو پوشش (شکل ۸ (ب)) نشان می دهد که حتی بعد از گذشت یک دوره طولانی از غوطه وری و تغییر شکل و حتی انحلال و تخریب محصولات خوردگی روی، یک آرایش موازی و منظم از نانوصفحات FGNP در پوشش وجود دارد که با ثبات و پایدار است و قادر به افزایش دوره دوم حفاظت پوشش ZRP (حفاظت سدی - فیزیکی) می باشد. همانطور که تصویر دیجیتال این نانو پوشش نشان می دهد، بعد از ۱۲۰ روز غوطه وری، هیچ آثاری از تاول و تخریب در نانو پوشش مشاهده نمی شود.

یا حتی تخریب احتمالی ساختار آنها در طولانی مدت باشد. بنابراین مسیرهایی برای نفوذ الکترولیت و عوامل خوردنده در پوشش ایجاد می شود. همانطور که تصویر دیجیتال این پوشش نشان می دهد (شکل ۸ (ج)) تعداد زیادی تاول بعد از سپری شدن این دوره در سطح پوشش غوطه ور مشاهده می شود. این مشاهدات نشان می دهند که پوشش ZRP در مرحله دوم حفاظت خود که به صورت سدی - فیزیکی می باشد، قادر به حفاظت طولانی مدت نبوده و تخریب می شود.



شکل ۸ - تصویر SEM از سطح داخلی پوشش در تماس با فلز بعد از ۱۲۰ روز غوطه وری در محلول آب نمک (الف) پوشش ZRP (ب) نانو پوشش شماره ۸ (ج) تصویر دیجیتال از سطح پوشش ZRP غوطه ور بعد از ۱۲۰ روز (د) تصویر دیجیتال سطح نانو پوشش غوطه ور بعد از ۱۲۰ روز غوطه وری

نتیجه گیری

در کار تحقیقاتی حاضر، اثر نانوصفحات گرافیت عامل دار (FGNP) در بهبود عملکرد حفاظت از خوردگی پوشش اپوکسی غنی از روی (ZRP) در ترکیب درصد های مختلف از روی و همچنین بررسی شد و نتایج نشان دادند که نانوصفحات FGNP اثر مثبتی بر روی بهبود خواص حفاظت از خوردگی ZRP دارند. بهترین نتایج در نانو پوشش حاوی ۰/۷۵ درصد از FGNP و سری ۷۵ درصد از پودر روی مشاهده شد که نتایج حاصل بدین شرح می باشند:

۱ - FGNP به دلیل مورفولوژی لایه ای شکل و همچنین خاصیت رسانایی الکتریکی خود قادر است همانند یک پل، اتصالات الکتریکی خوبی را بین ذرات روی در پوشش برقرار کند. بنابراین دوره حفاظت کاتدیک پوشش ZRP حاوی ۰/۷۵٪ پودر روی، در حضور ۰/۷۵ درصد از FGNP از ۱۴ روز به ۴۲ روز افزایش یافت.

۲ - بررسی های SEM نشان دادند که بعد از طی دوره ای طولانی از حفاظت، در اثر تغییر شکل، انحلال و یا تخریب محصولات خوردگی روی، حفراتی در داخل پوشش ZRP ایجاد می شوند که با ایجاد مسیرهایی برای نفوذ بیشتر الکترولیت موجب ایجاد تاول هایی در سطح پوشش می شوند. اما در حضور FGNP با مورفولوژی صفحه ای که با آرایه ای منظم و موازی در پوشش توزیع شده اند، حتی بعد از تخریب محصولات خوردگی روی، همچنان حفاظت سدی - فیزیکی خوبی را در نانو پوشش ZRP داریم و سطح پوشش کاملاً عاری از هر گونه تاول و تخریب است.

۳ - FGNP به دلیل خواص منحصر بفرد خود قادر به افزایش قابل توجهی در چسبندگی پوشش ZRP به بستر فولاد می شود.

۴ - FGNP قادر است با محدود کردن غلظت OH^- در زیر لایه پوشش، موجب افزایش مقاومت به جدایش کاتدیک و افزایش طول عمر مفید پوشش ZRP شود.

مراجع

- [1] Z. W. Wicks Jr., F. N. Jones, S. P. Pappas, D. A. Wicks, Organic Coatings: Science and Technology, Wiley, 3dEd., 1994.
- [2] M. Arianpouya, M. Nematollahi, N. Arianpouya, M. Shishesaz, Novel properties of a conductive polymeric coating with an insulating nano additive, Progress in Organic Coatings, Vol. 90, 2016, Pp. 369-379.
- [3] K. Schaefer, A. Miszczyk, Improvement of electrochemical action of zinc-rich paints by addition of nanoparticulate zinc, Corrosion science, Vol. 66, 2013, Pp. 380-391.
- [4] 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, 2010, Pp. 5129-5134
- [5] A.M. Berendsen, Ship painting: current practice and systems in Europe, Prot. Coat. Europe, Vol. 4, 1998, Pp. 24-33.
- [6] S. Walkner, A. W. Hassel, Combined chemical and EIS study of the reaction of zinc coatings under alkaline conditions, Electrochimica Acta, Vol. 131, 2014, Pp. 130-136.
- [7] A. Meroufel, C. Deslouis, S. Touzain, Electrochemical and anticorrosion performances of zinc-rich and polyaniline powder coatings. Electrochimica Acta, Vol. 53, 2008, Pp. 2331-2338.
- [8] Y. Cubides, H. Castaneda, Corrosion protection mechanisms of carbon nanotube and zinc-rich epoxy primers on carbon steel in simulated concrete pore solutions in the presence of chloride ions, Corrosion Science, Vol.109, 2016, Pp. 145-161.
- [9] H. Marchebois, C. Savall, J. Bernard, S. Touzain, Electrochemical behavior of zinc-rich powder coatings in artificial sea water, Electrochimica Acta, Vol.49, 2004, Pp. 2945-2954.
- [10] M. Jalili M. Rostami B. Ramezanzadeh, An Investigation of the Electrochemical Action of the Epoxy Zinc-rich Coatings Containing Surface Modified Aluminium Nanoparticle, Applied surface science, Vol. 328, 2015, Pp 95-108.
- [11] M. N. Kakaei, I. Danaee, D. Zaarei, Investigation of corrosion protection afforded by inorganic anticorrosive coatings comprising micaceous iron oxide and zinc dust, Corrosion Engineering Science and Technology, Vol. 48, 2013, Pp. 194-198.
- [12] N. Arianpouya, M. Shishesaz, M. Arianpouya, M. Nematollahi, Evaluation of synergistic effect of nanozinc/nanoclay additives on the corrosion performance of zinc-rich polyurethane nanocomposite coatings using electrochemical properties and salt spray testing, Surface and Coating Technology, Vol. 216, 2013, Pp. 199-206.
- [13] H. Hayatdavoudi, M. Rahsepar, Smart inhibition action of layered double hydroxide nano containers in zinc-rich epoxy coating for active corrosion protection of carbon steel substrate, Journal of Alloys and Compounds, Vol. 711, 2017, Pp. 560-567.
- [14] E. Akbarinezhad, Synthesis of conductive polyaniline-graphite nanocomposite in supercritical CO₂ and its application in zinc-rich epoxy primer, Journal of Supercritical Fluids, Vol. 94, 2014, Pp. 8-16.

- [15] B. Ramezanzadeh, M.H. Mohamadzadeh Moghadam, N. Shohani, M. Mahdavian, Effects of Highly Crystalline and Conductive Polyaniline/Graphene Oxide Composites on the Corrosion Protection Performance of a Zinc-Rich Epoxy Coating, Chemical Engineering Journal, Vol. 320, 2017, Pp. 363-375.
- [16] B. Li, W.H. Zhong, Review on polymer/graphite nanoplatelet nanocomposites, Vol. 46, Journal of materials science, 2011, Pp. 5595-5614.
- [17] J.R. Potts, D.R. Dreyer, C.W. Bielawski, S. Ruoff, "Graphene-based polymer nanocomposites", polymer, Vol. 52, 2011, Pp. 5-25.
- [18] J. Horacio, E. Gary, Graphene-Based Polymer Nanocomposites Physics and Applications of Graphene - Experiments, Nanotechnology and Nanomaterials, Sergey Mikhailov, 1st Ed., 2011.
- [19] S. Mohammadi, F.A. Taromi, H. Shariatpanahi, J. Neshati, M. Hemmati, Electrochemical and anticorrosion behavior of functionalized graphite nanoplatelets epoxy coating, Journal of Industrial and engineering chemistry, Vol. 20, 2014, Pp. 4124-4139.
- [20] C.W.G. Chen, W. Wen, D. Wu, W. Yan, Preparation of polystyrene/graphite nanosheet composite, Polymer Vol. 44, 2003, Pp. 1781-1784.
- [21] S. Freguia, K. Rabaey, Z. Yuan, J. Keller, Non-catalyzed cathodic oxygen reduction at graphite granules in microbial fuel cells, Electrochimica Acta, Vol. 53, 2007, Pp. 591-603.
- [22] J. Wu, Y. Wang, D. Zhang, B. Houa, Studies on the electrochemical reduction of oxygen catalyzed by reduced graphene sheets in neutral media, Journal of Power Sources, Vol. 196, 2011, Pp.1141-1144.

بررسی خوردگی در فولاد خط لوله جوشکاری شده در زیر پوشش جدا شده تحت حفاظت کاتدی

روزبه اشعری^۱، عبدالمجید اسلامی^{۲*}، مرتضی شمعیان^۳

^۱ دانشجوی کارشناسی ارشد، دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی اصفهان

^۲ استادیار دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی اصفهان

^۳ استاد دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی اصفهان

* نویسنده مسئول: m.eslami@cc.iut.ac.ir

تاریخ دریافت: ۱۳۹۶/۱۱/۲۸ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۷/۰۲/۲۶

چکیده

چنانچه پوشش نواری از سطح فولاد خط لوله جدا شود، محیطی مستعد برای خوردگی در زیر آن بوجود می آید. پوشش های جدا شده معمولاً از نوع نواری (پلی اتیلنی) بوده و می توانند در زوایا و اشکال مختلف از سطح فولاد خط لوله جدا شوند. علیرغم تحقیقات گسترده در زمینه خوردگی در زیر پوشش های جدا شده، تحقیقات خاصی در رابطه با خوردگی خط جوش فولاد خط لوله در زیر پوشش جدا شده و بررسی تاثیر حفاظت کاتدی انجام نشده است. لذا در این تحقیق با در نظر گرفتن وجود حفاظت کاتدی در محیط شبیه سازی شده خاک، تاثیر جدایش پوشش بر خوردگی خط جوش و شرایط الکتروشیمیایی در زیر پوشش جدا شده بررسی شده است. نتایج نشان داد به دلیل افزایش خوردگی و تولید یون های Fe^{2+} ، غلظت یون های H^+ در محلول افزایش، و pH با فاصله از دهانه باز پوشش جدا شده کاهش یافته است. همچنین بیشترین میزان خوردگی حفره ای در زیر پوشش جدا شده در نمونه هایی با فاصله ۱۲-۸ سانتی متری از دهانه پوشش که دارای پتانسیل حفاظتی mV_{SCE} ۷۵۰- الی mV_{SCE} ۸۱۰- بودند، مشاهده شد. در نمونه های حاوی خط جوش علی رغم عدم تفاوت چندان در تغییرات پتانسیل و pH نسبت به نمونه های بدنه، خط جوش فولاد خط لوله به دلیل تشکیل پیل های گالوانیکی موضعی تشکیل شده، نرخ خوردگی بالاتری نسبت به بدنه فولاد از خود نشان داد. همچنین تغییرات شدت جریان جوشکاری در جوشکاری فولادهای مشابه و غیر مشابه فقط نرخ خوردگی را تغییر داد و تاثیری بر مورفولوژی سطح خورده شده فولاد خط لوله در زیر پوشش جدا شده نداشت.

کلمات کلیدی: خوردگی، فولاد خط لوله، جوش، پوشش جدا شده، حفاظت کاتدی؛

Investigation on Corrosion of Welded Pipeline Steel Under Disbonded Coating Protected by Cathodic Protection

R. Ashari¹, A. Eslami^{2*}, M. Shamanian³

^{1, 2, 3, 4} Department of Materials Engineering, Isfahan University of Technology

* Corresponding Author: m.eslami@cc.iut.ac.ir

Submission: 2018, 02, 17 Acceptance: 2018, 05, 16

Abstract

If tape coating gets disbonded from pipeline surface, an appropriate environment for corrosion can be formed under the disbonded coating. Disbonded coatings are usually tape (Poly-ethylene) coatings and can get disbond in different morphologies. Despite extensive researches on corrosion under disbonded coatings, there are limited studies about the pipeline weld line corrosion and electrochemical condition under disbonded coatings. Therefore in this study, the effect of cathodic protection (CP) on electrochemical and corrosion of weld and base metal of pipeline steel under disbonded coating were investigated. Results showed that due to increase in corrosion rate and production of Fe^{2+} , there was increase in H^+ concentraion and drop in pH with increase in distnace respective to the open mouth (OM) of the simulated coating disbondment. Also, significant pitting corrosion was observed at 8-12 cm from the OM where it had CP protection of $-750 \text{ mV}_{\text{SCE}}$ to $-810 \text{ mV}_{\text{SCE}}$. For welded samples, due to formation of localized galvanic cells despite the insignificant difference in pH and potential distrbution under the simulated coating disbondment, higher corrosion rates in comparsion to base alloy was obsrved. Also change in welding current of similar and disimilar welds only affected the corrosion rate of pipeline steel, and did not affect the corrosion morphology of pipline steel under coating disbondment.

Keywords: Corrosion, Pipeline, Weld, Coating Disbondment, Cathodic Protection;

۱ - مقدمه

امروزه به منظور انتقال نفت، گاز و سایر مواد نفتی از فولادهای خط لوله استفاده می‌شود. این فولادها شاخه‌ای از فولادهای با استحکام بالا و کم آلیاژ (HSLA)^۱ هستند. فولادهای HSLA معمولاً حاوی مقادیر خیلی پایین کربن و میزان کمی عناصر آلیاژی (میکرو آلیاژی) مثل نیوبوم، وانادیوم، تیتانیوم و مولیبدن هستند [۱، ۲]. فولادهای با استحکام بالا همچون فولادهای معرفی شده توسط موسسه نفت آمریکا (API-5L) دارای دانه‌بندی کنترل‌شده و بسیار تمیزی هستند. مشخصه‌ی این فولادها گوگرد پایین (ماکزیمم ۰/۰۳ درصد وزنی) و کاهش فازهای مضر ثانویه مثل اکسیدها، ناخالصی‌ها و پرلیت است. فولادهای خط لوله از سطح داخل با سیال و از سطح خارج با محیط خاکی در ارتباط می‌باشند. بدین سبب هم سطح داخلی و هم سطح بیرونی آنها می‌تواند در معرض انواع خوردگی باشد. خوردگی در سطح داخلی^۲ فولاد خط لوله می‌تواند از انواع یکنواخت یا موضعی باشد. خوردگی سایشی، خوردگی میکروبی، خوردگی تحت تنش، خوردگی ناشی از گوگرد و تردی هیدروژنی از انواع خوردگی‌های مشاهده شده در سطح داخلی فولاد خط لوله باشد. خوردگی در سطح خارجی^۳ خط لوله نیز می‌تواند شامل انواع خوردگی‌های یکنواخت و موضعی اعم از خوردگی تحت تنش، خوردگی حفره‌ای، خوردگی شیاری، تردی هیدروژنی، خوردگی میکروبی و گالوانیکی می‌باشد [۱، ۳]. در این میان خوردگی در سطح خارجی از اهمیت بالاتری برخوردار است. لذا جهت جلوگیری از خوردگی در سطح خارجی فولاد خط لوله از پوشش‌دهی سطح خارجی فولاد و اعمال حفاظت کاتدی استفاده می‌شود. هرگونه اختلال در پوشش‌های سطحی (جدایش پوشش از سطح فولاد) و سیستم حفاظت کاتدی می‌تواند منجر به خوردگی در سطح خارجی فولاد خط لوله شود [۴].

فرآیندهای جوشکاری متنوعی در تولید خطوط لوله مورد استفاده قرار می‌گیرد که معمول‌ترین آن‌ها جوشکاری مقاومتی (ERW)^۴ و جوشکاری زیر پودری (SAW)^۵ مورد استفاده در روش‌های خم لوله و اسپیرال است. روش جوشکاری محیطی فولادهای خط لوله در محل نصب، روش جوشکاری قوس الکتریکی الکتروود پوشش‌دار می‌باشد که در این روش از الکترودهایی با پوشش‌های سلولزی و قلیایی استفاده می‌شود.

خوردگی در زیر پوشش از جمله خوردگی‌های غالب در محل‌هایی است که پوشش خط لوله از سطح جدایش می‌یابد و حفاظت کاتدی نمی‌تواند به تنهایی از لوله محافظت کند [۵، ۶]. جدایش پوشش و سپس نفوذ عوامل خوردنده به زیر پوشش می‌تواند باعث ایجاد انواع خوردگی‌های موضعی تشدید شده در زیر پوشش گردد. در اینجا عامل خوردنده نفوذ رطوبت به زیر پوشش است که برخی عوامل همچون یون‌های مهاجم و دما تشدید کننده‌های این نوع خوردگی می‌باشند.

ژنگ^۶ و همکاران در تحقیقی در سال ۲۰۰۹ به بررسی خوردگی در خط جوش فولادهای خط لوله X100 جوشکاری شده در محیط با pH نزدیک به خنثی پرداختند. در این کار از آزمون‌های الکتروشیمیایی خوردگی به همراه بررسی‌های میکروسکوپی استفاده نمودند. بررسی‌ها نشان داد سختی در فلز پایه بیشترین مقدار و پس از آن HAZ و منطقه جوش سختی‌های کمتری دارند [۷]. بررسی‌های ریز ساختاری نشان داده که در منطقه HAZ این فولادها ناخالصی‌های رسوبی شکل تشکیل می‌گردد که این امر موجب خوردگی بیشتر در منطقه HAZ می‌گردد. این محققین نشان دادند با استفاده از عملیات حرارتی مناسب روی منطقه جوش و HAZ این فولادها می‌توان از میزان این ناخالصی‌ها در منطقه HAZ این فولادها و در نتیجه از میزان خوردگی ایجاد شده در این منطقه کاست [۷].

چاوز^۷ و همکاران در سال ۲۰۱۱ به بررسی خوردگی حفره‌ای در منطقه جوش طولی فولاد خط لوله که به روش زیر پودری (SAW) پرداختند. برای این منظور تکه‌هایی از فولاد خط لوله API X-56 را برای مدت سه سال در محیط آب اقیانوس آرام قرار دادند و هر نمونه را در زمانی مشخص از آب خارج و به بررسی شدت خوردگی ایجاد شده پرداختند. با انجام این بررسی، دریافتند که در سال اول شدت خوردگی حفره‌ای در بدنه، منطقه جوش و HAZ این فولاد تفاوت زیادی ندارند (حفرات در HAZ حدود ۲۵٪ بیشتر است). ولی پس از گذشت سه سال خوردگی حفره‌ای در منطقه HAZ این فولادها به شدت افزایش می‌یابد. تحقیقات آنها نشان داد، وجود عیوب ریز ساختاری در منطقه HAZ باعث افزایش شدت خوردگی حفره‌ای در این منطقه می‌گردد [۸].

ونگ^۸ و همکاران در سال ۲۰۱۴ به تحقیق در مورد خوردگی شیاری در زیر پوشش‌های جدا شده با اثر حفاظت کاتدی پرداختند. برای این منظور یک محفظه خوردگی^۹ طراحی کردند که به وسیله آن به بررسی حفاظت کاتدی در زیر پوشش جدا شده پرداختند [۹]. در این تحقیق تغییرات pH، غلظت اکسیژن و جریان حفاظت کاتدی در زیر پوشش اندازه‌گیری گردید. بررسی‌ها نشان داد در زیر پوشش در نقاط انتهایی شیاری افت شدید پتانسیل رخ می‌دهد که این امر موجب می‌شود در نقاط انتهایی شیاری حفاظت به اندازه کافی صورت نگیرد. همچنین به دلیل انجام واکنش‌های کاتدی pH محلول در زیر پوشش افزایش و غلظت اکسیژن کاهش می‌یابد. بررسی آنها نشان داد هر چه طول شیاری بیشتر باشد، افت پتانسیل افزایش و هرچه دهانه جدایش پوشش بزرگ‌تر باشد، افت پتانسیل حفاظت کاتدی کاهش می‌یابد که این افت پتانسیل به دلیل مقاومت محلول نفوذ کرده به زیر پوشش می‌باشد.

وو^۱ و همکاران در سال ۲۰۱۴ به بررسی خوردگی فولاد خط لوله در زیر پوشش جدا شده در شرایطی که نمونه تحت تنش زیر تنش

1 - High Strength Low Alloy

3 - External Corrosion

5 - Submerged Arc Welding

7 - Igor A. Chavez

9 - Corrosion Cell

2 - Internal Corrosion

4 - Electro Resistance Welding

6 - Zhang

8 - Wenhe Wang

۲- روش تحقیق

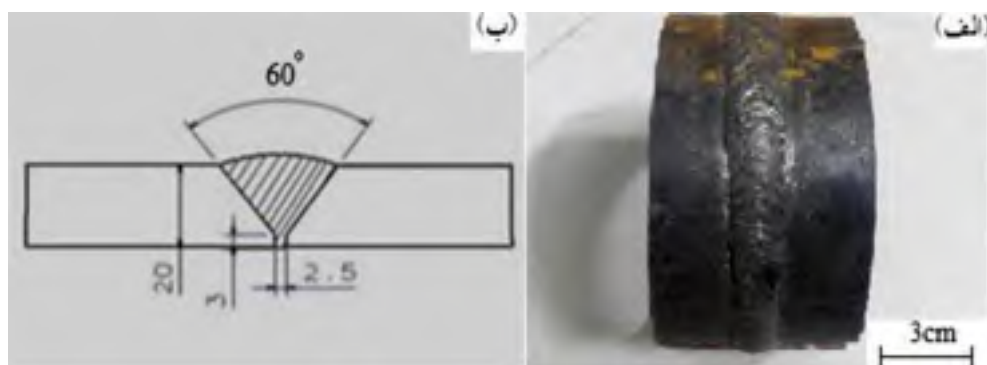
۲-۱- آماده سازی نمونه های جوش

در این تحقیق برای بررسی خوردگی زیر پوشش جدا شده از سطح لوله در بدنه ی فولاد از فولاد خط لوله با گرید API 5L X-52 با سایز قطر ۱۶ اینچ و برای بررسی اثرات جوش محیطی روی خوردگی در زیر پوشش جدا شده از سطح لوله از فولادهای خط لوله با گریدهای API 5L X-42 و API 5L B با سایز قطر ۸ اینچ استفاده گردید. پس از تهیه فولادها گریدهای X-42 و B مطابق جدول ۱ به صورت مشابه و غیر مشابه با استفاده از روش جوشکاری قوسی الکتروود پوشش دار^۳ با پارامترهای مختلف به یکدیگر جوشکاری شدند. در این جوشکاری ها از الکتروود سلولوزی E6010 ساخت شرکت ESAB استفاده گردید. برای جوشکاری لب به لب لوله ها از شیار V شکل تحت زاویه ۳۰ درجه و در مجموع ۶۰ درجه استفاده شد (مطابق شکل ۱).

پس از تهیه فولادها، با استفاده از عملیات های ماشین کاری فرز کاری و سنگ مغناطیس قطعات مناسب از فولادها جهت انجام آزمون های خوردگی تهیه گردید. بدین منظور کوپن هایی به ابعاد ۲۰×۲۰×۵ میلی متر از فولاد تهیه شد. سپس با استفاده از کاغذهای سباده زنی به ترتیب شماره های ۸۰، ۲۴۰، ۶۰۰، ۸۰۰ و ۱۲۰۰ سطح نمونه ها آماده گردید.

تسلیم با بار ثابت است، پرداختند. در این بررسی از آزمون های امپدانس الکتروشیمیایی (EIS)، طیف نگاری فوتوالکترونی اشعه X و بررسی های میکروسکوپی استفاده نمودند. بررسی ها نشان داد که فعالیت باکتری ها باعث جوانه زنی حفرات در زیر پوشش جدا شده می گردد. این امر سبب می گردد که نمونه در اثر اعمال تنش های جزئی (کم تر از تنش تسلیم) دچار انهدام گردد. همچنین تحقیقات آنها نشان داده که تکثیر باکتری های احیا کننده سولفید در زیر پوشش جدا شده، رفتاری اکپوننشالی از خود نشان می دهد. به گونه ای که در ابتدا تکثیر باکتری ها سرعت بالایی دارد و سپس با گذر زمان کاهش و به حالت پایدار می رسد [۱۰].

لیکن علی رغم تحقیقات انجام شده در زمینه های ذکر شده، اشاره ای به خوردگی خط جوش فولاد خط لوله در زیر پوشش جدا شده و تاثیر پارامترهای جوشکاری بر خوردگی فولاد خط لوله در زیر پوشش جدا شده نشده است. همچنین در هیچ یک از این تحقیقات به بررسی تغییرات نرخ خوردگی در زیر پوشش جدایش یافته نشده است. لذا در این تحقیق با طراحی محفظه های خوردگی به بررسی تغییرات نرخ خوردگی خط جوش و بدنه در زیر پوشش جدایش یافته، تاثیر پارامترهای جوش بر خوردگی فولاد خط لوله و تغییرات پتانسیل حفاظت کاتدی و pH در زیر پوشش جدایش یافته با فاصله از دهانه باز پوشش جدایش یافته پرداخته شده است.



شکل ۱- جوشکاری فولادهای خط لوله: الف- نمونه جوشکاری شده و ب- شیار V شکل ایجاد شده جهت جوشکاری

جدول ۱- پارامترهای مورد استفاده در جوشکاری فولادهای استفاده شده در این تحقیق

گرید فولاد	شدت جریان (A)	ولتاژ (V)	سرعت جوشکاری (mm/s)	موقعیت جوشکاری	سرعت ورودی در هر پاس (mm/s)
X42- X42	۹۰	۲۴	۳	۱G (حالت تخت)	۰.۶۱
X42- X42	۱۰۰	۲۴	۳	۱G	۰.۶۸
X42- X42	۱۰۰	۲۴	۳	۱G	۰.۷۴
X42- B	۱۰۰	۲۳	۳	۱G	۰.۶۸
B- B	۱۰۰	۲۴	۳	۱G	۰.۶۸

1 - Tangqing Wu

3 - Shielded metal arc welding (SMAW)

2 - Open Mouth (OM)

4 - Flat welding position

۲-۲- مشخصه‌یابی ریز ساختار فلز پایه، جوش و منطقه متاثر از حرارت

برای مشاهده ریز ساختار نمونه‌ها از متالوگرافی نمونه‌ها با استفاده از میکروسکوپ نوری^۱ مدل Olympus BH2-UMA و الکترونی روبشی^۲ مدل Philips X130 استفاده گردید. ابتدا سطح نمونه‌ها با استفاده از کاغذ سنباده‌های به ترتیب شماره ۸۰، ۲۴۰، ۶۰۰، ۸۰۰، ۱۲۰۰ و ۲۴۰۰ آماده‌سازی شد. سپس با استفاده از نمک و پودر Al_2O_3 سطح نمونه‌ها پولیش و با محلول اچ نایتال ۲٪ اچ گردید. پس از آن با استفاده از میکروسکوپ نوری و الکترونی روبشی به بررسی ریز ساختار فولاد پرداخته شد. همچنین برای تعیین دقیق فازهای شکل گرفته در خط جوش، ناحیه متاثر از حرارت و بدنه‌ی فولاد از آزمون فاز شناسی با استفاده از پراش پرتو ایکس^۳ استفاده گردید.

۲-۳- ساخت محفظه خوردگی

برای بررسی خوردگی در بدنه، منطقه متاثر از حرارت و جوش فولاد خط لوله در زیر پوشش جدا شده^۴ از سطح فولاد خط لوله، چندین محفظه‌ی خوردگی^۵ مطابق شکل ۵ تهیه گردید. محفظه با ارتفاع شیار ۵ میلی‌متر جهت بررسی خوردگی در زیر پوشش جدا شده، اثر پتانسیل حفاظت کاتدی^۶ و تغییرات pH در جدایش‌ها با ارتفاع ۵ میلی‌متر ساخته شد. برای ساخت بدنه‌ی محفظه، از یک پلیمر سفید رنگ تفلونی و برای ساخت درب محفظه از یک پلیمر شفاف استفاده گردید. پس از طراحی اولیه محفظه خوردگی و کشیده شدن نقشه مهندسی، با استفاده از فرزکاری CNC این محفظه ساخته گردید. این محفظه به شکلی ساخته شد که به وسیله آن تغییرات نرخ خوردگی، پتانسیل حفاظت کاتدی و pH در طول شیار ایجاد شده قابل اندازه‌گیری باشد. لازم به ذکر است که در محفظه ساخته شده، قابلیت استفاده از کوپن‌های خوردگی و بدست آوردن تغییر وزن ناشی از خوردگی در طول شیار در نظر گرفته شد.

۲-۴- آزمون خوردگی در زیر پوشش جدا شده

به دلیل اینکه در خط جوش برآمدگی سطحی وجود دارد، این عدم یکنواختی سطح می‌تواند منجر به جدایش پوشش از خط جوش فولاد خط لوله گردد. در این حالت از جدایش دهانه شیار در محل خط جوش قرار می‌گیرد. در تمامی آزمون‌های خوردگی صورت گرفته در زیر پوشش، از تغییرات وزنی فولاد، برای تعیین نرخ خوردگی^۷ استفاده شد. بدین منظور در هر آزمون از ۱۰ عدد کوپن^۸ از بدنه فولاد خط لوله با گرید X-52 و خط جوش فولادها با گرید X-42 و B استفاده شد. قبل از انجام آزمون‌ها وزن اولیه هر کوپن^۹ مرتبه با استفاده از ترازوی با دقت

± 1 میلی‌گرم محاسبه و در زیر محفظه خوردگی و در تماس با محلول خورنده تحت پتانسیل حفاظت کاتدی خاص برای مدت ۴۸۰ ساعت قرار می‌گرفتند. در این آزمون از حفاظت کاتدی به شیوه‌ی اعمال جریان^{۱۰} استفاده گردید. برای اعمال حفاظت کاتدی آندی از جنس فولاد زنگ‌نزن ۳۰۴ و برای اعمال جریان از یک منبع تغذیه DC با دقت تنظیم ولتاژ ± 1 میلی‌ولت با توان محدوده‌ی پتانسیل اعمالی صفر تا ۳۰ ولت و جریان صفر تا ۵ آمپر مورد استفاده قرار گرفت. در ابتدای هر آزمون، کوپن‌های خوردگی در محفظه‌ی ساخته شده قرار گرفته و با استفاده از چسب آلومینیومی نواری مخصوص تصویربرداری SEM اتصال الکتریکی از قسمت زیر نمونه‌ها برقرار شد. به نحوی که تمامی نمونه‌ها به یکدیگر اتصال الکتریکی داشته باشند. همچنین برای تعیین تغییرات ولتاژ و pH از یک میکروالکتروود مرجع از جنس Ag/AgCl، الکتروود مرجع از جنس Calomel و pH متر با مدل Crison استفاده گردید. pH و پتانسیل از طریق پورت‌های تعبیه شده در طول شیار اندازه‌گیری شد. یک اورینگ لاستیکی دور درب محفظه برای جلوگیری از ورود و خروج محلول تعبیه گردید (Sealing). پس از چیده شدن نمونه‌ها در محفظه و بسته شدن درب آن، محفظه در ظرف حاوی محلول شبیه‌سازی خاک C2 (ترکیب شیمیایی در جدول ۲) قرار داده شد و همچنین دمش گاز با ترکیب $5\% CO_2 + 95\% N_2$ در محلول برقرار گردید. سپس سیم خروجی از محفظه (متصل به نمونه‌ها) به قطب منفی منبع تغذیه DC و آند به قطب مثبت منبع تغذیه متصل گردید. آند حفاظت کاتدی در محل دهانه شیار^{۱۱} قرار داده شد. میکروالکتروود مرجع بر روی اولین نمونه قرار داده شد و به وسیله آن پتانسیل حفاظتی با تنظیم ولتاژ از روی منبع تغذیه روی اولین نمونه تنظیم گردید. بدین ترتیب آزمون شروع و برای مدت ۴۸۰ ساعت (۲۰ روز) به طور مداوم انجام شد. در طول برقراری آزمون، بازدهی‌های متوالی از مجموعه در حال کار به عمل می‌آمد و صحت عملکرد سیستم حفاظت کاتدی و دمش گاز مورد بررسی قرار می‌گرفت. در طول فواصل زمانی ۴۸ ساعته پتانسیل حفاظت کاتدی و pH در طول شیار اندازه‌گیری گردید. پس از گذر ۴۸۰ ساعت و پایان آزمون، محفظه خوردگی از محلول و نمونه‌های خوردگی از داخل شیار خارج گردیدند. سپس نمونه‌ها با استفاده از محلول از بین برنده زنگ^{۱۱} (با ترکیب جدول ۳) و استون شسته و با استفاده از خشک کن سرد خشک گردیدند. سپس با استفاده از ترازوی با دقت ± 1 میلی‌گرم وزن ثانویه نمونه‌ها^{۱۲} مرتبه محاسبه گردید. پس از آن با استفاده از وزن اولیه و ثانویه نمونه‌ها، نرخ خوردگی فولاد خط لوله در طول شیار محاسبه گردید.

1 - Optical microscope

3 - X- Ray diffraction (XRD)

5 - Corrosion Cell

7 - Corrosion rate

9 - Impress current cathodic protection

11 - Rust remover

2 - Scanning electron microscope (SEM)

4 - Corrosion under disbonded coating

6 - Cathodic protection (CP)

8 - Corrosion coupons

10 - Open mouth (OM)

جدول ۲ - ترکیب محلول شبیه سازی شده خاک C2 [۱۱]

غلظت (g/l)	ترکیب
۰/۰۰۲۷۴	MgSO ₄ .7H ₂ O
۰/۰۰۲۵۵	CaCl ₂
۰/۰۰۰۳۵	KCl
۰/۰۰۱۹۵	NaHCO ₃
۰/۰۰۰۰۴	CaCO ₃

جدول ۳ - ترکیب محلول از بین برنده زنگ [۱۱]

ترکیب مورد استفاده	حجم (ml)
H ₂ O	۱۰۰
Cis-2-butene-1,4-diol	۴
HCl	۳

مشخص است، بدنه‌ی فولاد خط لوله از دو فاز فریت و پرلیت، منطقه‌ی متأثر از حرارت از فریت ویدمن اشتاتن^۷، فریت چند وجهی^۸ و فریت مرزدانه‌ای و منطقه‌ی جوش از فریت و پرلیت تشکیل گردیده است که این نتایج در تطابق با نتایج سایر محققین [۱۴-۱۲] می‌باشد. میانگین اندازه دانه‌های فریت در بدنه‌ی فولاد حدود ۶ میکرومتر تخمین زده شد. همچنین در منطقه‌ی جوش مقدار ناچیزی رسوبات غیر فلزی مشاهده می‌شود که احتمالاً از طریق پوشش سلولوزی الکتروود جوشکاری وارد این منطقه شده است. با توجه به تصاویر ریز ساختار، ناحیه متأثر از حرارت بیشترین اندازه دانه و پس از آن ناحیه جوش و بدنه قرار دارند. در منطقه متأثر از حرارت در اثر حرارت‌های وارد شده ناشی از جوشکاری، فاز پرلیت و فریت به آستنیت تبدیل شده و پس از سرد شدن فولاد، این فازها به فریت ویدمن اشتاتن تبدیل گردیده است. همچنین گرمای جوشکاری باعث درشت شدن دانه‌ها در منطقه متأثر از حرارت شده است. با توجه به الگوی پراش (شکل ۳) نواحی جوش، متأثر از حرارت و بدنه فولاد مشخص است که فاز غالب در این نواحی، فاز فریت می‌باشد. البته در الگوی پراش ناحیه متأثر از حرارت، شدت پیک‌های فریت کاهش و زمینه الگوی پراش افزایش یافته است که این مشاهدات بیانگر وجود کرنش و تنش‌های باقی‌مانده است که تشکیل فریت ویدمن اشتاتن را توجیه می‌کند. در واقع فریت ویدمن اشتاتن به دلیل مهاجرت دسته جمعی [۱۷ - ۱۵] اتم‌ها و تنش‌های برشی تشکیل می‌گردد.

۲-۵ - آزمون خوردگی الکتروشیمیایی

برای تعیین نرخ خوردگی بدنه، ناحیه متأثر از حرارت و خط جوش فولاد در محیط شبیه‌سازی شده‌ی خاک (جدول ۲) از آزمون الکتروشیمیایی پتانسیو دینامیک^۱ با استفاده از تحلیل تافل^۲ استفاده شد. این آزمون‌ها با استفاده از دستگاه پتانسیو استات مدل PARSTAT 2273 و الکترودهای کالومل^۳ به عنوان الکترود مرجع^۴، پلاتین به عنوان الکترود شمارنده^۵ صورت گرفت.

۲-۶ - تعیین مورفولوژی خوردگی

جهت تعیین مورفولوژی خوردگی^۶ و نوع خوردگی رخ داده روی سطح بدنه و خط جوش فولاد خط لوله از تصویربرداری میکروسکوپ الکترونی روبشی با استفاده از میکروسکوپ الکترونی مدل Philips XL130 استفاده گردید. بدین صورت که نمونه‌های خورده شده پس از شسته شدن در محلول از بین برنده زنگ برای تصویربرداری فرستاده شدند و از سطح آنها تصویربرداری در بزرگنمایی‌های مختلف صورت گرفت.

۳ - نتایج و بحث

۳-۱ - بررسی ریز ساختار در بدنه، خط جوش و منطقه متأثر از حرارت فولادهای خط لوله جوشکاری شده

شکل ۲ ریز ساختار بدنه، منطقه‌ی متأثر از حرارت و خط جوش فولاد خط لوله‌ی X-42 را نشان می‌دهد. همانطور که در این شکل

1 - Potentio dynamic

3 - Saturated Calomel electrode (SCE)

5 - Counter electrode

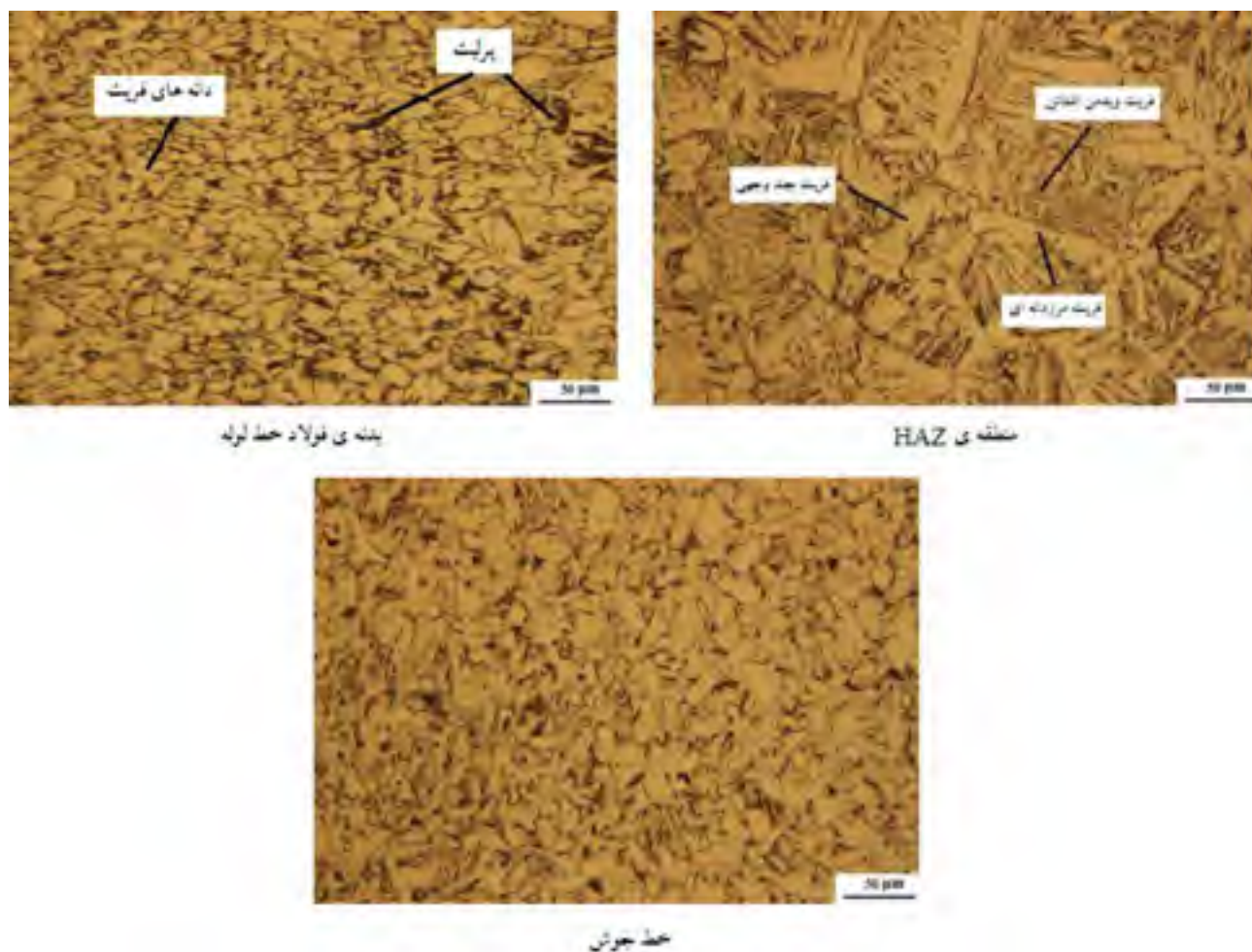
7 - Side plate ferrite (SPF)

2 - Tafel analysis

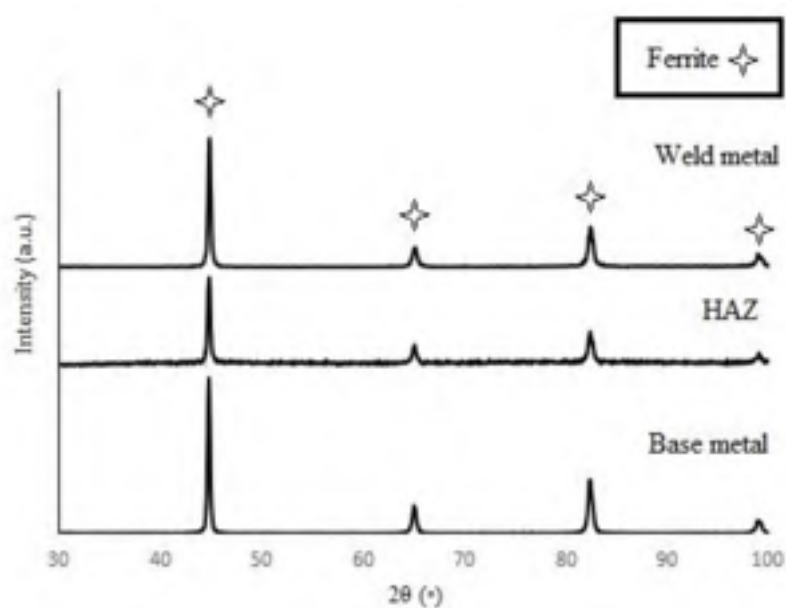
4 - Reference electrode

6 - Corrosion morphology

8 - Polygonal ferrite (PF)



شکل ۲ - ریز ساختار بندنه، منطقه‌ی متأثر از حرارت و خط جوش فولاد خط لوله



شکل ۳ - الگوی پراش پرتو ایکس (XRD) ناحیه جوش، متأثر از حرارت و بندنه‌ی فولاد خط لوله

۳-۲- آزمون‌های الکتروشیمیایی خوردگی بر روی فولادهای خط لوله جوشکاری شده

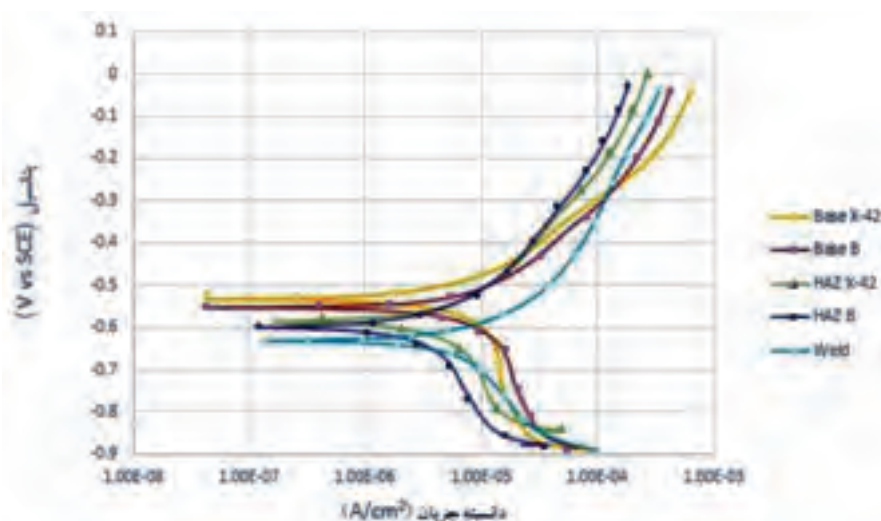
نتایج آزمون الکتروشیمیایی پتانسیو دینامیک در شکل ۴ و تحلیل نمودارها به روش تافل در جدول ۴ نشان داده شده است. همانطور که از شکل ۴ و جدول ۴ مشخص است، نمونه جوش منفی‌ترین پتانسیل خوردگی و پس از آن نمونه‌های متأثر از حرارت پتانسیل‌های منفی‌تری نسبت به سایر نواحی از خود نشان داده‌اند. همچنین خط جوش و ناحیه متأثر از حرارت بیشترین دانسیته جریان خوردگی و بدنه فولاد دارای کمترین دانسیته جریان خوردگی می‌باشد. لذا از این نتایج بدست آمده می‌توان این انتظار را داشت در صورتی که هر یک از این نواحی به صورت جداگانه در معرض محلول خورنده قرار گیرند، نرخ خوردگی در مناطق جوش و متأثر از حرارت (به دلیل دانسیته جریان خوردگی بالاتر) بیشینه باشد. همچنین با توجه به اینکه پتانسیل خوردگی ناحیه جوش و متأثر از حرارت منفی‌تر (فعال‌تر) نسبت به پتانسیل خوردگی فلز پایه می‌باشد، می‌توان این انتظار را داشت که در صورت محیا شدن وقوع خوردگی گالوانیکی، این نواحی دارای نرخ خوردگی بیشتری نسبت به مقادیر گزارش شده در جدول ۴ باشند.

۳-۳- آزمون خوردگی تغییرات وزنی در زیر پوشش جدا شده بر روی فولادهای خط لوله جوشکاری شده

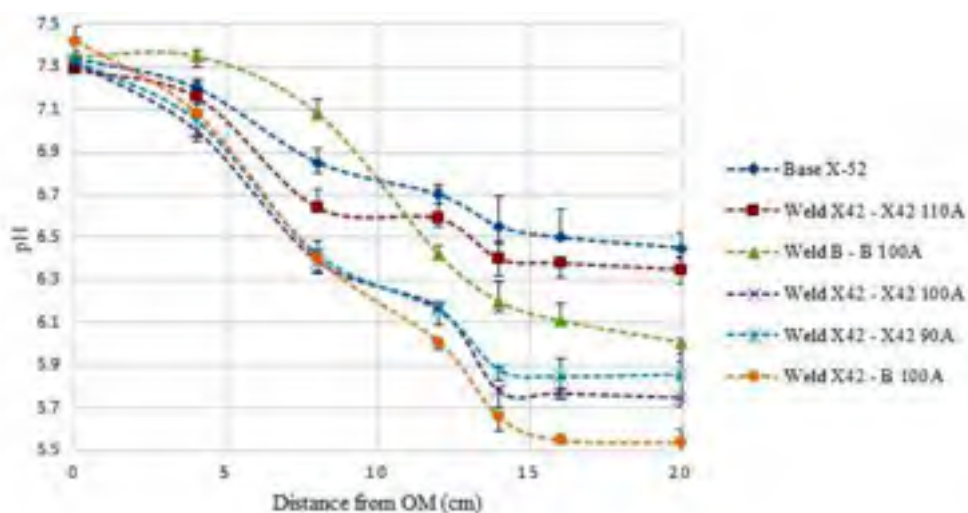
نتایج آزمون تغییرات وزنی خوردگی در زیر پوشش جدا شده بر روی نمونه‌های جوشکاری شده، مطابق شکل‌های ۵، ۶ و ۷ می‌باشد. نمودار تغییرات وزنی فولاد در تمامی نمونه‌ها نشان می‌دهد، نمونه جوش غیر همنام X42-B دارای بیشترین نرخ خوردگی نسبت به سایر نمونه‌ها می‌باشد. این امر می‌تواند به دلیل ایجاد پیل گالوانیکی بین دو نمونه‌ی غیر همنام جوشکاری شده به دلیل اختلاف در پتانسیل تعادلی دو نمونه باشد (طبق نتایج جدول ۴). همچنین همانگونه که از شکل ۷ مشخص است نمونه‌های جوشکاری شده با جریان جوشکاری کمتر دارای نرخ خوردگی بالاتری نسبت به نمونه‌ها با جریان جوشکاری بالاتر هستند. این امر به دلیل نرخ سرد شده بالاتر در نمونه‌های با جریان جوشکاری کمتر می‌باشد. نرخ سرد شدن بالاتر می‌تواند باعث ایجاد تنش‌های باقیمانده [۱۸] در خط جوش و همچنین ایجاد فازها (فریت ویدمن اشتاتن) با نرخ انحلال آندی بالاتر در نمونه گردد.

جدول ۴ - پتانسیل، دانسیته جریان و نرخ خوردگی بدنه، ناحیه متأثر از حرارت و جوش فولاد خط لوله

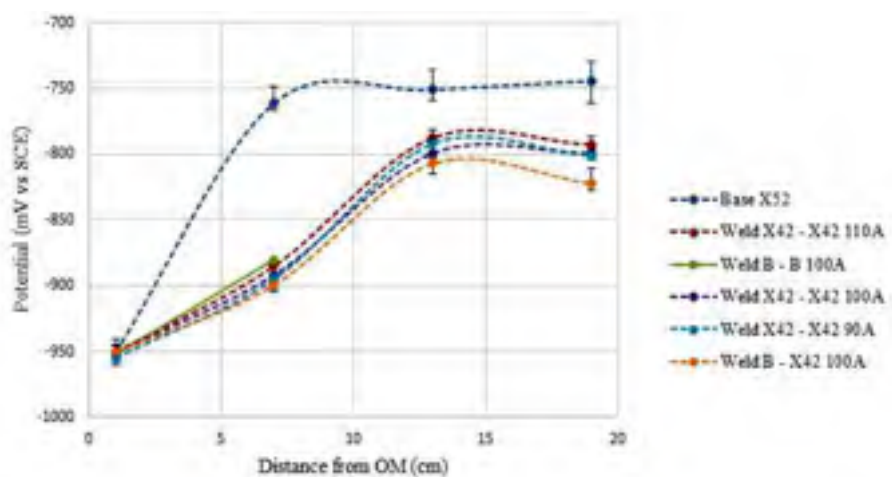
نرخ خوردگی (mpy)	دانشیه جریان خوردگی ($\mu A/cm^2$)	پتانسیل خوردگی (V _{SCE})	نوع
۱.۴۹	۳.۲۳	-۰.۵۲۵	Base X-42
۱.۵۶	۳.۴۰	-۰.۵۷۰	Base B
۱.۶۰	۳.۶۶	-۰.۶۰۱	HAZ B
۱.۷۰	۳.۶۹	-۰.۵۹۳	HAZ X-42
۲.۷۰	۵.۸۷	-۰.۶۳۴	Weld



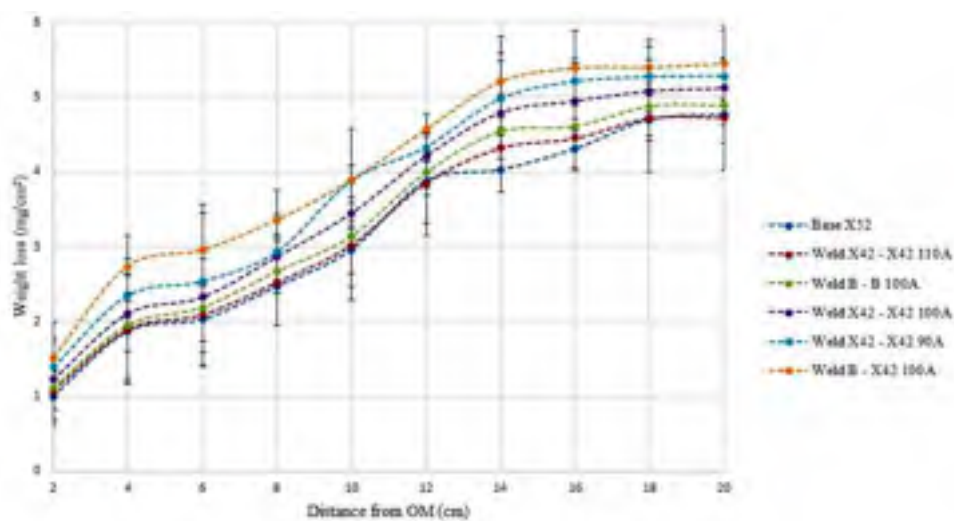
شکل ۴ - نتایج آزمون خوردگی پتانسیو دینامیک روی نواحی بدنه، HAZ و جوش فولاد خط لوله



شکل ۵ - تغییرات pH با فاصله از دهانه‌ی باز در نمونه‌های جوشکاری شده با ارتفاع جدایش ۵mm تحت پتانسیل حفاظت کاتدی $-950\text{mV}_{\text{SCE}}$



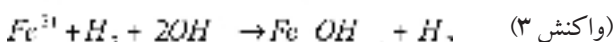
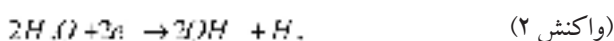
شکل ۶ - تغییرات پتانسیل حفاظت کاتدی با فاصله از دهانه‌ی باز در نمونه‌های جوشکاری شده با ارتفاع جدایش ۵mm تحت پتانسیل حفاظت کاتدی $-950\text{mV}_{\text{SCE}}$



شکل ۷ - تغییرات وزنی با فاصله از دهانه‌ی باز در نمونه‌های جوشکاری شده با ارتفاع جدایش ۵mm تحت پتانسیل حفاظت کاتدی $-950\text{mV}_{\text{SCE}}$ پس از ۴۸۰ ساعت

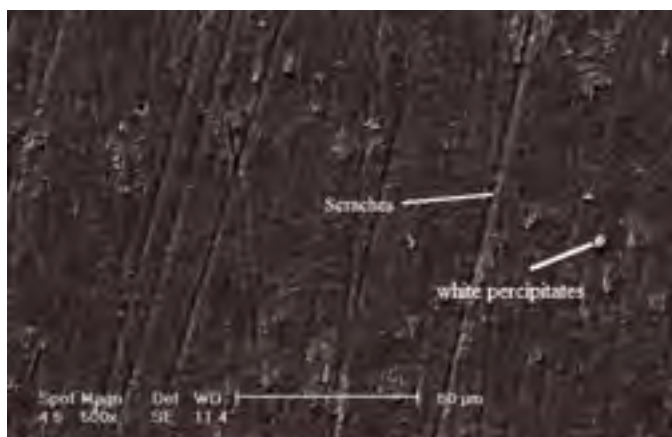
سنباده‌زنی‌های قبل از شروع آزمون خوردگی و حفرات خوردگی بر روی سطح نمونه‌ها، حاکی از این است که در این نمونه‌ها خوردگی به طور عمده از نوع حفره‌ای و به میزان ناچیزی خوردگی یکنواخت صورت گرفته است. شکل ۱۰ تصویر سطح فولاد پس از آزمون خوردگی تغییرات وزنی در قسمت انتهایی شیار در زیر پوشش جدا شده (در فاصله‌ی ۱۵ cm الی ۲۰ cm از دهانه‌ی باز پوشش جدا شده) را نشان می‌دهد، نمونه‌های انتهایی شیار در محدوده‌ی pH بین ۶/۴ تا ۶/۵ و پتانسیل حفاظتی $-۷۳۰ \text{ mV}_{\text{SCE}}$ الی $-۷۵۰ \text{ mV}_{\text{SCE}}$ قرار دارند. بر روی سطح نمونه‌های انتهایی شیار هیچگونه حفره و خشی مشاهده نگردید. این امر بیانگر این است که در نمونه‌های انتهایی خوردگی یکنواخت در کل سطح نمونه صورت گرفته است. پتانسیل ناکافی در این نقاط و خوردگی بالای قسمت‌های انتهایی شیار باعث شده حفرات تشکیل شده بر روی سطح به‌طور کامل از بین بروند. همچنین قسمت‌های پرلیتی سطح بالاتر از دانه‌های فریتی دارند و این امر بیانگر خوردگی بالاتر در دانه‌های فریت نسبت به پرلیت است. بررسی سطح نمونه‌های جوشکاری شده در زیر پوشش جدا شده پس از آزمون خوردگی تغییرات وزنی نشان داده با فاصله از دهانه‌ی باز پوشش جدا شده، نوع خوردگی نمونه‌های جوشکاری شده (جوش‌های مشابه و غیر مشابه و جوش‌های با پارامترهای مختلف) مشابه نمونه‌ی بدنه می‌باشد (در قسمت ابتدایی خوردگی ناچیز، در قسمت میانی خوردگی حفره‌ای به همراه خوردگی یکنواخت و در قسمت انتهایی خوردگی یکنواخت). شکل ۱۱ تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از سطح نمونه‌های خط جوش در قسمت میانی زیر پوشش جدا شده را نشان می‌دهد. سطح نمونه‌های جوش دارای پستی بلندی‌های زیادی است که به می‌تواند به علت قرار گرفتن فازها با انحلال آن‌دی مختلف در این نمونه‌ها باشد. لذا نقاط با خوردگی بیشتر (فریت ویدمن اشتاتن) دارای عمق بیشتر و نقاط با خوردگی کم‌تر (فریت چند وجهی) دارای عمق کم‌تری می‌باشند. همچنین روی سطح نقاط با ارتفاع بالاتر (نرخ خوردگی کمتر) حفراتی مشاهده می‌شود. از این امر می‌توان نتیجه گرفت در نمونه‌های خط جوش

با توجه به شکل ۵، تغییرات pH در نمونه‌های جوش غیر هم‌نام و پس از آن در نمونه‌های با جریان جوشکاری کمتر (نمونه‌ها با نرخ خوردگی بالاتر) تغییرات pH شدیدتر از سایر نمونه‌ها است. دلیل این امر بالاتر بودن نرخ خوردگی در نمونه‌های جوش و در نتیجه تولید یون‌های Fe^{2+} بیشتر در محلول می‌باشد. لذا انجام واکنش‌های ۱، ۲ و ۳ در محلول بیشتر شده و باعث افت بیشتر pH محلول می‌شود. همچنین نرخ خوردگی بالاتر در نمونه‌های جوش باعث تولید یون‌های بیشتر در محلول شده و مقاومت الکتریکی محلول کاهش می‌یابد. لذا این امر باعث افت کمتر پتانسیل حفاظت کاتدی در نمونه‌های جوش می‌شود (شکل ۶).



شکل ۸ ریز ساختار فولاد خط لوله پس از آزمون خوردگی تغییرات وزنی برای نمونه‌ها در نزدیکی دهانه‌ی باز پوشش جدا شده (در فاصله‌ی ۲ cm الی ۵ cm از دهانه‌ی باز پوشش جدا شده) را نشان می‌دهد، نمونه‌های نزدیک دهانه باز پوشش در محدوده‌ی pH بین ۷/۱ تا ۷/۳ و پتانسیل حفاظتی $-۸۱۰ \text{ mV}_{\text{SCE}}$ الی $-۹۵۰ \text{ mV}_{\text{SCE}}$ قرار دارند. باقی ماندن خش‌های^۱ مربوط به سنباده‌زنی‌های قبل از شروع آزمون خوردگی روی سطح این نمونه‌ها، حاکی از این است که در این نمونه‌ها خوردگی به میزان خیلی کم صورت گرفته است.

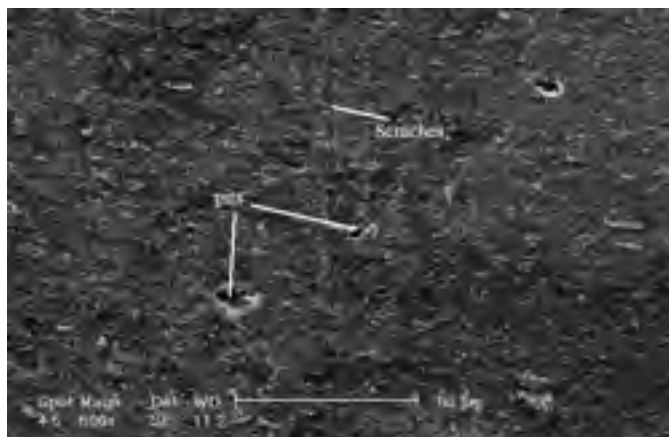
شکل ۹ تصویر سطح فولاد پس از آزمون خوردگی تغییرات وزنی در قسمت‌های میانی شیار در زیر پوشش جدا شده (در فاصله‌ی ۵ cm الی ۱۵ cm از دهانه‌ی باز پوشش جدا شده) را نشان می‌دهد، نمونه‌های میانی در محدوده‌ی pH بین ۶/۵ تا ۷/۱ و پتانسیل حفاظتی $-۷۵۰ \text{ mV}_{\text{SCE}}$ الی $-۸۱۰ \text{ mV}_{\text{SCE}}$ قرار دارند. باقی ماندن خش‌های مربوط به



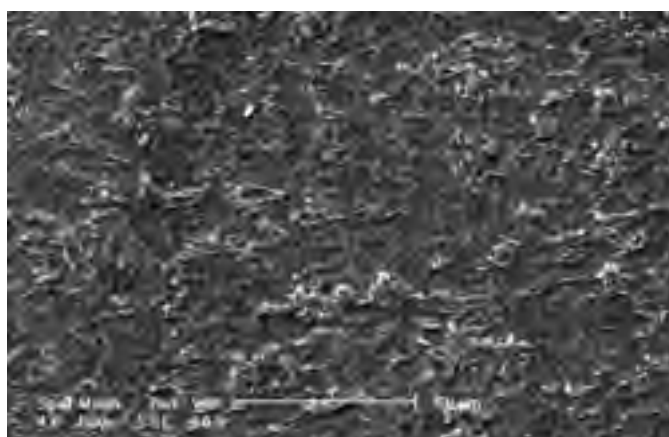
شکل ۸ - تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از سطح فولاد خورده شده در زیر نواحی ابتدایی پوشش جدا شده

نشان داده در تمامی نمونه‌های جوش مورفولوژی خوردگی یکسان است (از نوع یکنواخت و حفره‌ای) و پارامترهای جوش فقط روی نرخ خوردگی تاثیر گذار هستند (با توجه به نتایج شکل ۷).

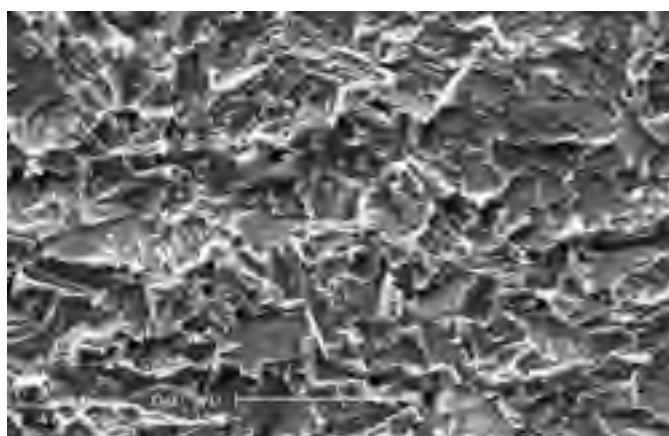
تلفیقی از خوردگی یکنواخت به همراه خوردگی حفره‌ای (در نقاط با خوردگی یکنواخت کم‌تر) رخ می‌دهد. همچنین بررسی سطح خورده شده در نمونه‌های جوشکاری شده با پارامترهای مختلف (شدت جریان و حرارت ورودی جوشکاری متفاوت)



شکل ۹ - تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از سطح فولاد خورده شده در زیر نواحی میانی پوشش جدا شده



شکل ۱۰ - تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از سطح فولاد خورده شده در زیر نواحی انتهایی پوشش جدا شده



شکل ۱۱ - تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از سطح نمونه خط جوش قرار گرفته در زیر نواحی میانی پوشش جدا شده

نتیجه گیری

- ۱ - منطقه‌ی متأثر از حرارت در جوشکاری SMAW فولاد خط لوله X-42 بررسی شده در این تحقیق، از فازهای فریت ویدمن اشتاتن و فریت چند وجهی و منطقه‌ی جوش از فازهای فریت و پرلیت به همراه رسوبات پراکنده ناشی از پوشش الکتروود جوشکاری تشکیل شده بود.
- ۲ - آزمون‌های الکتروشیمیایی بیانگر تفاوت نرخ خوردگی ناچیز میان مناطق بدنه، منطقه‌ی متأثر از حرارت و جوش فولاد خط لوله بودند. ولی پتانسیل خوردگی منفی‌تر ناحیه متأثر از حرارت نسبت به سایر مناطق نشان دهنده‌ی مستعد بودن این منطقه به خوردگی گالوانیکی می‌باشد.
- ۳ - در زیر پوشش جدا شده از سطح فولاد خط لوله با فاصله از دهانه‌ی باز شیار (OM)، پتانسیل حفاظت کاتدی افت و نرخ خوردگی افزایش یافت. دلیل افت پتانسیل حفاظت کاتدی، مقاومت الکتریکی محلول گیر افتاده در زیر پوشش بود. لذا این افت پتانسیل باعث افزایش نرخ خوردگی فولاد با فاصله از دهانه باز پوشش جدا شده شد. همچنین افزایش نرخ خوردگی فولاد با فاصله از دهانه باز پوشش جدا شده باعث افزایش غلظت یون‌های H^+ و Fe^{2+} در محلول گیر افتاده در زیر پوشش جدا شده شد.
- ۴ - بررسی‌ها سطح نمونه‌های خورده شده در خط جوش (SMAW) فولادهای خط لوله نشان داد، با افزایش حرارت ورودی جوشکاری از 0.61 KJ/mm تا 0.74 KJ/mm ، تشکیل فازهای با نرخ انحلال آندی بالا کم‌تر و نرخ خوردگی فولاد کاهش یافت. همچنین در حالت جوشکاری غیرمشابه بیشترین نرخ خوردگی مشاهده شد. در نمونه‌های جوشکاری شده غیرمشابه و با حرارت ورودی کم‌تر که نرخ خوردگی بالاتر بود، غلظت یون‌های H^+ و Fe^{2+} در محلول گیر افتاده در زیر پوشش بیشتر شد و سبب تغییرات شدیدتر pH، کاهش مقاومت الکتریکی محلول و کاهش افت پتانسیل حفاظتی گردید.
- ۵ - بررسی مورفولوژی خوردگی روی سطح نمونه‌های قرار گرفته در زیر پوشش جدا شده نشان داد، نمونه‌های نزدیک دهانه باز که تحت پتانسیل حفاظت کاتدی حدود -810 mV_{SCE} تا -950 mV_{SCE} بودند خوردگی ناچیزی داشتند. نمونه‌های قرار گرفته در قسمت‌های میانی شیار، که تحت پتانسیل حفاظت کاتدی حدود -750 mV_{SCE} تا -810 mV_{SCE} بودند، دچار خوردگی شدید موضعی از نوع حفره‌ای شدند و نمونه‌های قرار گرفته در انتهای شیار، که تحت پتانسیل -730 mV_{SCE} تا -750 mV_{SCE} بودند، دچار خوردگی یکنواخت شدند.
- ۶ - خوردگی نمونه‌های جوشکاری شده در زیر پوشش جدا شده، بستگی به میزان حفاظت کاتدی و فاصله از دهانه پوشش جدا شده، ترکیبی از خوردگی حفره‌ای و یکنواخت بود. خوردگی یکنواخت در نقاطی که حفاظت ناکافی به همراه فازهای با انحلال آندی بالا (فریت ویدمن اشتتن) حضور داشتند، رخ داده است. همچنین پارامترهای جوشکاری (حرارت ورودی و شدت جریان جوشکاری) تنها بر روی نرخ خوردگی فولاد خط لوله تأثیر گذار بودند و بر روی مورفولوژی خوردگی خط جوش فولاد خط لوله تأثیر چندانی نداشتند.

مراجع

- [1] A. Peabody, Control of pipeline corrosion, Nace International, Houston, Texas, 2001.
- [2] API Specification 5L, Specification for pipeline, Forty-Third Addition, March 2004.
- [3] M. Javidi, S. Bekhrad, Failure analysis of a wet gas pipeline due to localized CO₂ corrosion, Engineering Failure Analysis, Vol. 89, pp. 46- 56, 2018.
- [4] X. Chen, X. Li, C. Du, and Y. Cheng, "Effect of cathodic protection on corrosion of pipeline steel under disbonded coating", Corrosion Science, Vol. 51, pp. 2242- 2245, 2009.
- [5] Y. Almovalad, Corrosion under insulation management, Saudi Aramco, 2007.
- [6] A. Eslami, R. Kania, B. Worthingham, G. Boven, R. Eadie and W. Chen, "Effect of CO₂ and R- ratio on near- neutral pH stress corrosion cracking initiation under a disbonded coating of pipeline steel", Corrosion Science, Vol. 53, pp. 2318 2327, 2011.
- [7] C. Zhang and Y. Cheng, "Corrosion of welded X100 pipeline steel in a near-neutral pH environment", ASM International, 2009.

- [8] I. Chavez and R. Melcherz, "Pitting corrosion in pipeline steel weld zone", Corrosion Science, Vol. 53, pp. 4026- 4032, 2011.
- [9] W. Wang, Q. Wang, C. Wang and J. Yi, "Experimental study of crevice corrosion for buried pipeline with disbonded coatings under cathodic protection", Loss Prevention in the process industries, Vol. 29, pp. 163- 169, 2014.
- [10] T. Wu, J. Xu, C. Sun, M. Yan, C. Yu and W. Ke, "Microbiological corrosion of pipeline steel under yield stress in soil environment", Corrosion Science, Vol. 88, pp. 291- 305, 2014.
- [11] A. Eslami, B. Fang, R. Kania, B. Worthingham, J. Been, R. Eadie and W. Chen, "Stress corrosion cracking initiation under the disbonded coating of pipeline steel in near- neutral pH environment", Corrosion Science, Vol. 52, PP. 3750- 3756, 2010.
- [12] M. Onsoien, S. Liu and D. Olson, The physical and chemical behavior of steel welding consumable, ASM International, 1996.
- [13] A. Bahadori, Welding of Transportation pipeline, Elsevier Science, 2017.
- [14] W. Gao, D. Wang, F. Cheng, Y. Deng and W. Xu, "Underwater Wet Welding for HSLA Steels: Chemical Composition, Defects, Microstructures and Mechanical Properties", Acta Metal, Vol. 28(9), pp. 1097- 1108, 2015.
- [۱۵] گلعدار، م. ع.، اصول کاربرد عملیات حرارتی فولادها، نشر دانشگاه صنعتی اصفهان، چاپ شانزدهم، ۱۳۹۴.
- [16] J. Bulger, B. Lu, and J. Luo, "Microstructural effect on near-neutral pH stress corrosion cracking resistance of pipeline steels", Journal of materials science, Vol. 41, pp. 5001-5005, 2006.
- [17] L. Jing, G. Xiuhua, D. Linxiu, L. Zhenguang, "Relationship between microstructure and hydrogen induced cracking behavior in a low alloy pipeline steel", Journal of Materials Science & Technology, Vol. 33, pp. 1504- 1512, 2017.
- [18] Z. Peishan, W. Bin, W. Liang, H. Yiwen, Z. Luo, "Effect of welding heat input on grain boundary evolution and toughness properties in CGHAZ of X90 pipeline steel", Materials Science and Engineering: A, Vol. 722, pp. 112-121, 2018

اثر پوشش‌های نانوکامپوزیتی تیتانیا - نانولوله‌های هالوئیت بر رفتار خوردگی زیرلایه فولاد زنگ نزن ۳۱۶L در محلول رینگر

مرتضی فرخی راد^۱، مهرداد محمدعلیپور^۲، تقی شهرابی فراهانی^{۳*}

^۱ استادیار گروه مهندسی مواد، دانشکده فنی، دانشگاه شهید مدنی آذربایجان، تبریز
^۲ دانشجوی کارشناسی ارشد گروه خوردگی، بخش مهندسی مواد، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه تربیت مدرس، تهران
^۳ استاد گروه خوردگی، بخش مهندسی مواد، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه تربیت مدرس، تهران

* نویسنده مسئول: tshahrabi34@modares.ac.ir

تاریخ دریافت: ۱۳۹۶/۱۰/۲۶ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۷/۰۲/۰۵

چکیده

پوشش‌های نانوکامپوزیتی تیتانیا - نانولوله‌های هالوئیت (HNTs) با استفاده از روش رسوب نشانی الکتروفورتیک (EPD) روی فولاد زنگ نزن ۳۱۶L رسوب داده شدند. از سوسپانسیون‌های دوجزئی ذرات تیتانیا و HNTs (غلظت کل ذرات ۱۰ g/l و نسبت‌های مختلف تیتانیا: HNTs) در اتانول حاوی ۰/۵ g/l پلی اتیلن ایمین (PEI) به عنوان پخش کننده برای EPD استفاده شد. در ۶۰V و زمان‌های ۱۰ و ۶۰S با استفاده از سل دو الکترودی اجرا شد. پوشش‌ها در کوره خلأ و در دمای ۷۰۰°C به مدت ۱ ساعت سینتر شدند. آنالیزهای ریزساختاری، نقشه برداری عنصری و EDX بر روی نمونه‌ها با استفاده از SEM انجام شد. مشاهده شد که HNTs باعث تقویت ریزساختار پوشش و جلوگیری از ترک خوردن پوشش‌های رسوب داده شده از سوسپانسیون‌های حاوی HNTs > ۲۵ wt% می‌شوند. مقاومت به خوردگی زیرلایه‌های پوشش داده شده در ۱۰ و ۶۰S از سوسپانسیون‌های با نسبت‌های وزنی تیتانیا: HNTs مختلف با استفاده از روش پلاریزاسیون الکتروشیمیایی در محلول رینگر و دمای ۳۷°C اندازه گیری شد. در پوشش‌های رسوب داده شده در ۶۰S با افزایش درصد وزنی HNTs در سوسپانسیون دانسیته جریان خوردگی به علت جلوگیری از ترک خوردن پوشش کاهش یافت (از حدود ۱۲ μA/cm² تا حدود ۵ μA/cm²). ولی در نمونه‌های پوشش داده شده در ۱۰S با افزایش درصد وزنی HNTs در سوسپانسیون، دانسیته جریان خوردگی به علت کاهش دانسیته فشردگی و ضخامت پوشش افزایش یافت (از حدود ۲ μA/cm² تا حدود ۶ μA/cm²).

کلمات کلیدی: پوشش؛ نانوکامپوزیت تیتانیا/نانولوله‌های هالوئیت (HNTs)؛ رسوب نشانی الکتروفورتیک (EPD)؛ فولاد زنگ نزن ۳۱۶L

The Effect of Titania-Halloysite Nanotubes Nanocomposite Coatings on the Corrosion Behavior of 316L Stainless Steel Substrate in Ringer Solution

M. Farrokhi-Rad¹, M. Mohammadalipour², T. Shahrabi³ *

¹ Department of Materials Engineering, Faculty of Engineering, Azarbaijan Shahid Madani, Tabriz, Iran

² Department of Materials Engineering, Faculty of Engineering, Tarbiat Modares University, Tehran, Iran

³ Department of Materials Engineering, Faculty of Engineering, Tarbiat Modares University, Tehran, Iran

* Corresponding Author: tshahrabi34@modares.ac.ir

Submission: 2018, 01, 16 Acceptance: 2018, 04, 25

Abstract

Titania-halloysite nanotubes (HNTs) nanocomposite coatings were electrophoretically deposited on the 316L stainless steel substrate. Two-component suspensions of titania and HNTs particles (different ratios of titania : HNTs wt% and constant particles concentration of 10g/l) in ethanol with 0.5g/l of polyethyleneimine (PEI) as the dispersant were used for electrophoretic deposition (EPD) experiments. EPD was performed at 60V for 10 and 60s using a two-electrode cell. Coatings were sintered in vacuum furnace and at 700°C for 1h. Microstructural, element mapping and EDX analysis were performed on the coatings using a SEM. It was found that HNTs reinforce the microstructure of coatings and prevent from the cracking of coatings deposited from the suspensions with HNTs>25wt%. The corrosion rate of substrate coated at 10 and 60s using the suspensions with different ratios of titania: HNTs was measured by electrochemical polarization technique in Ringer solution and at 37°C. The corrosion rate of substrates coated for 60s decreased as the HNTs content increased in the suspension due to the crack-free microstructure of prepared coatings. However, the corrosion rate of substrates coated at 10s increased as the HNTs content increased in the suspensions due to the less packing density and thickness of prepared coatings.

Keywords: Corrosion; Coating; Titania-halloysite nanotubes (HNTs) nanocomposite; Electrophoretic deposition (EPD); 316L stainless steel;

۱ - مقدمه

لایه‌های نانوساختار تیتانیا به طور گسترده‌ای به عنوان پوشش‌های خود تمیز شوندگی [۱ و ۲]، ضد باکتری [۳-۵] و ضد قارچ [۶]، فتوکاتالیست [۷-۹]، زیست سازگار [۱۰ و ۱۱]، تصفیه آب و هوا [۱۲-۱۴] و غیره مورد استفاده قرار گرفته‌اند. تیتانیا دارای خاصیت ضدباکتری بوده و از زیست سازگاری بالایی برخوردار می‌باشد بطوریکه می‌توان از آن در پوشش‌دهی کاشتنی‌های فلزی استفاده کرد. سطوح فلزی در کل دارای زیست فعالیت پایینی می‌باشند بنابراین پوشش دهی آنها با مواد زیست فعال باعث افزایش قابل ملاحظه‌ای فعالیت زیستی کاشتنی‌های فلزی می‌شود. از سوی دیگر، پوشش دهی فلزات با پوشش‌های با مقاومت به خوردگی بالا می‌تواند از خوردگی آنها در محلول بیولوژیک بدن جلوگیری کند [۱۵]. خوردگی کاشتنی‌های فلزی منجر به آزاد شدن یون‌های فلزی به داخل بدن می‌شود که می‌تواند باعث عفونت گردد [۱۶]. همچنین عفونت باکتریایی نیز می‌تواند منجر به پس زدن کاشتنی در مراحل اولیه کاشت آن در بدن شود که با توجه به خاصیت ضد باکتریایی تیتانیا می‌توان با پوشش‌دهی کاشتنی با آن تا حدودی از عفونت باکتریایی جلوگیری کرد [۱۷]. روش‌های مختلفی برای پوشش‌دهی تیتانیا روی زیرلایه‌های فلزی مورد استفاده قرار گرفته است مانند سل - ژل [۱۸ و ۱۹]، پاشش حرارتی و پلاسمایی [۲۰-۲۳]، اکسیداسیون الکترولیت پلاسمایی [۲۴]، رسوب نشانی فیزیکی [۲۵] و شیمیایی [۲۶] بخار، ریخته‌گری نواری [۲۷] و غیره. رسوب‌نشانی الکتروفوریتیک (EPD) روش دیگری است که بطور گسترده‌ای برای پوشش دادن زیرلایه‌های فلزی با سرامیک‌ها بخصوص تیتانیا مورد استفاده قرار گرفته است [۲۸]. EPD یک فرایند کلونیدی دو مرحله‌ای است: در مرحله اول ذرات باردار پخش شده در یک حلال مناسب تحت تأثیر میدان الکتریکی اعمالی به سمت الکترود با بار مخالف حرکت می‌کنند؛ در مرحله دوم، ذرات روی الکترود رسوب کرده و لایه به نسبت متراکمی را روی آن ایجاد می‌کنند. EPD دارای مزایای زیادی از جمله سادگی، نیاز به تجهیزات ارزان، سرعت بالا، قابلیت ایجاد پوشش یکنواخت روی زیرلایه‌های با اشکال پیچیده و مهمتر از همه قابلیت کنترل ضخامت و ریزساختار پوشش با کنترل پارامترهای فرایند مانند ولتاژ و زمان می‌باشد [۲۸]. نانولوله‌های هالوئیت (HNTs) نانورس‌های طبیعی با مورفولوژی لوله‌ای و فرمول شیمیایی $Al_2Si_2O_5(OH)_4 \cdot nH_2O$ (که n برای حالت آبدار برابر ۲ و برای حالت بدون آب برابر صفر می‌باشد) می‌باشند [۲۹-۳۱]. HNTs زیست سازگار بوده و دارای استحکام بالایی می‌باشند بطوریکه می‌توان از آنها به عنوان فاز تقویت کننده برای افزایش استحکام استفاده نمود [۳۲-۳۷].

تیتانیا - HNTs با استفاده از روش EPD روی زیرلایه فولاد زنگ‌نزن ۳۱۶L ایجاد شدند. ریزساختار و ترکیب پوشش‌های ایجاد شده از سوسپانسیون‌های با نسبت‌های وزنی مختلف تیتانیا: HNTs با استفاده از SEM بررسی شدند. در نهایت اثر پوشش‌ها بر روی مقاومت به خوردگی زیرلایه در محلول رینگر و دمای $37^\circ C$ مورد بررسی قرار گرفت.

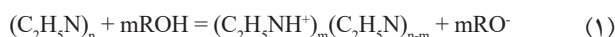
۲ - روش تحقیق

سوسپانسیون‌های (۱۰g/l) تک جزئی تیتانیا (Notrino) و نانولوله‌های هالوئیت (HNTs)، خریداری شده از شرکت Sigma-Aldrich) در اتانول حاوی غلظت‌های مختلف پلی اتیلن ایمین (PEI)، خریداری شده از شرکت Across Organic با وزن مولکولی ۶۰۰۰۰ (تهیه شدند. برای تهیه سوسپانسیون‌ها ابتدا PEI در غلظت‌های ۰/۱، ۰/۲۵، ۰/۵، ۰/۷۵ و ۱g/l در اتانول با همزدن مغناطیسی حل شده و سپس پودر تیتانیا و HNTs با غلظت ۱۰g/l به آنها افزوده شد. هدایت الکتریکی اتانول برحسب غلظت PEI بدون و با ۱۰g/l ذرات تیتانیا و HNTs با هدایت‌سنج اندازه‌گیری شد. از طیف‌سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه (FTIR) و آنالیز حرارتی TG/DTA به ترتیب برای بررسی جذب PEI بصورت کیفی و کمی روی ذرات در سوسپانسیون استفاده شد. برای تهیه نمونه پودری برای آنالیزهای FTIR و TG/DTA سوسپانسیون‌های تیتانیا و HNTs حاوی ۱g/l PEI با استفاده از سانتریفیوژ در دور ۶۰۰۰rpm به مدت ۵ دقیقه تحت عملیات قرار گرفتند. سپس پودرهای ته‌نشین شده در کف فالدکون‌ها، ۳ مرتبه با آب مقطر شسته شده و در نهایت در دمای $80^\circ C$ به مدت ۲۴ ساعت خشک شدند. پتانسیل زتای ذرات تیتانیا و HNTs در اتانول برحسب غلظت PEI اندازه‌گیری شد. برای اندازه‌گیری پتانسیل زتا، سوسپانسیون‌ها باید تا غلظت‌های کمتر از ۰/۱ g/l رقیق شوند. به منظور رقیق‌سازی، سوسپانسیون‌ها سانتریفیوژ شده (دور ۶۰۰۰RPM و مدت زمان ۱۰ دقیقه) و سپس بخش‌های زلال ایجاد شده جدا شده و چند قطره از سوسپانسیون‌های غلیظ اولیه بدان‌ها اضافه شد. نتایج نشان داد که غلظت بهینه PEI در سوسپانسیون‌های تک جزئی ۱۰g/l تیتانیا و HNTs در اتانول برابر ۰/۵ g/l می‌باشد بنابراین برای تهیه سوسپانسیون‌های دو جزئی نیز از همین غلظت استفاده شد. سوسپانسیون‌های دو جزئی با غلظت کل ذرات ۱۰g/l و درصد‌های وزنی مختلف تیتانیا (۲۵، ۵۰ و ۷۵٪ وزنی) تهیه شدند. سوسپانسیون‌های تهیه شده به مدت ۲۴ ساعت با همزن مغناطیسی همزده شده و پس از آن به مدت ۱۰ دقیقه با امواج فراصوتی همگن شدند. برای رسوب‌نشانی الکتروفوریتیک (EPD) از یک سل دو الکترودی استفاده شد. زیرلایه‌هایی از جنس فولاد زنگ‌نزن ۳۱۶L به عنوان الکترود مقابل و کاری (زیرلایه) در سل EPD استفاده

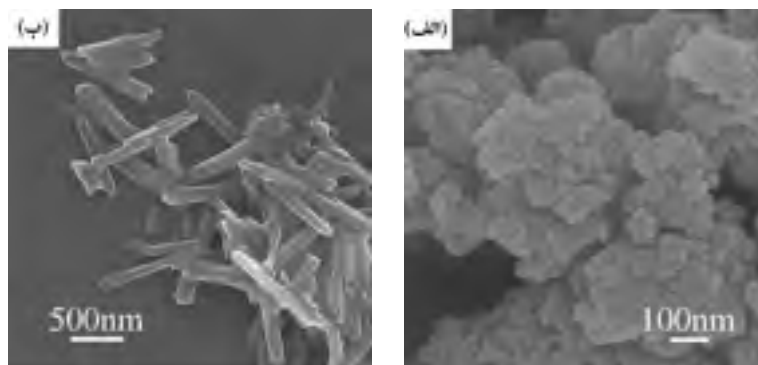
۳- نتایج و بحث

شکل ۱ تصاویر SEM پودرهای تیتانیا و HNTs استفاده شده در این تحقیق را نشان می‌دهند. همانطوریکه مشاهده می‌شود پودر تیتانیا متشکل از ذرات نانومتری با ابعاد در محدوده ۱۰-۳۰ nm می‌باشد که به یکدیگر چسبیده و اگلومره‌های درشتی را تشکیل داده‌اند. از سوی دیگر ذرات HNT، دارای قطر ۷۰-۳۰ nm و طول ۱-۳ μm می‌باشند که در توافق با اطلاعات ارائه شده توسط شرکت سازنده می‌باشد.

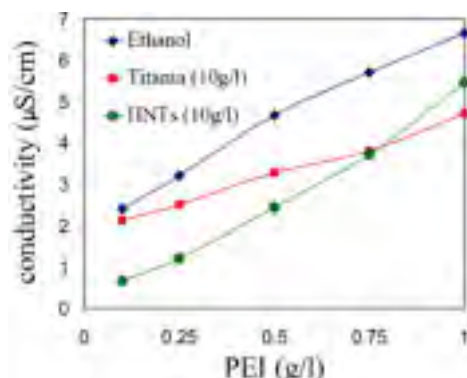
نتایج حاصل از اندازه‌گیری هدایت الکتریکی اتانول برحسب غلظت PEI بدون و با ۱۰ g/l ذرات تیتانیا و HNTs (سوسپانسیون‌های تک جزئی) در شکل ۲ نشان داده شده است. همانطوریکه مشاهده می‌شود هدایت الکتریکی اتانول و سوسپانسیون‌ها با افزایش PEI به آن بطور پیوسته افزایش می‌یابد. همچنین در غلظت ثابت PEI، هدایت الکتریکی با افزایش ۱۰ g/l پودر تیتانیا یا HNTs به اتانول کاهش می‌یابد. PEI با ترکیب شیمیایی $(C_2H_5N)_n$ به علت جفت الکترون تنهای اتم‌های نیتروژن دارای خاصیت قلیایی می‌باشد بنابراین با افزودن PEI به اتانول واکنش زیر بین مولکول‌های اتانول (ROH) و PEI رخ می‌دهد:



شدند. ابعاد الکترودها ۱ mm × ۱۰ mm × ۲۰ mm بود که تنها ۱۰ mm × ۱۰ mm از آنها در معرض پوشش‌دهی قرار گرفت و بقیه سطح آنها با چسب پلیمری عایق‌سازی شد. پوشش‌دهی در زمان‌های ۱۰ و ۶۰ ثانیه و در ۶۰ V انجام شد. پوشش‌ها در هوا و دمای محیط به مدت ۲۴ ساعت خشک شده و سپس در کوره‌ی خلأ (فشار ۳۳۰ mTorr) و در دمای ۷۰۰ °C به مدت ۱ ساعت سینتر شدند. آنالیز ریزساختاری، نقشه‌برداری عنصری و EDX از پوشش‌ها با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) انجام شد. اثر پوشش‌های تک‌جزئی و کامپوزیتی تیتانیا/HNTs با ترکیب‌های مختلف در کاهش نرخ خوردگی زیرلایه فولاد زنگ‌نزن ۳۱۶L در محلول رینگر و دمای ۳۷ °C با استفاده از روش پلاریزاسیون الکتروشیمیایی (Autolab, 84367 302N) اندازه‌گیری شد. از یک سل الکترودی برای آزمون پلاریزاسیون استفاده شد. زیرلایه پوشش داده شده به عنوان الکتروود کاری، الکتروود کالومل به عنوان الکتروود مرجع و توری پلاتین به عنوان الکتروود کمکی مورد استفاده قرار گرفتند. نرخ روبش پتانسیل در تمامی آزمون‌های خوردگی برابر ۱ mV/s و محدوده اسکن ± 250 mV نسبت به پتانسیل مدار باز (OCP) بود.



شکل ۱- تصاویر SEM از پودر (a) تیتانیا و (b) HNTs



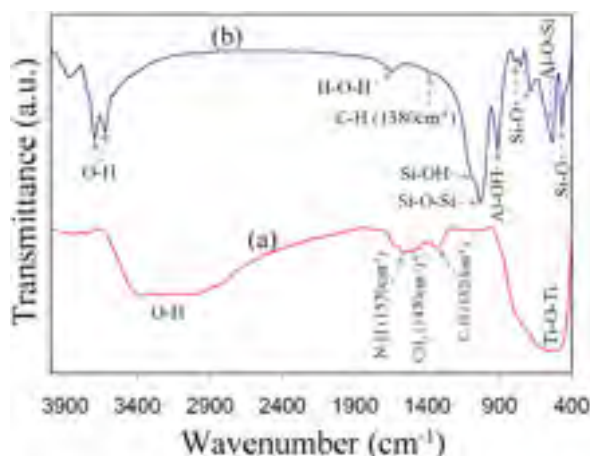
شکل ۲- هدایت الکتریکی اتانول برحسب غلظت PEI بدون و با ۱۰ g/l ذرات تیتانیا و HNTs

همانطوریکه مشاهده می‌شود در طیف مربوط به پودر تیتانیا سه پیک در موقعیت‌های ۱۳۲۰، ۱۴۷۰ و 1157 cm^{-1} وجود دارند که به ترتیب مربوط به پیوندهای C-H، CH_۳ و NH مولکول‌های PEI یا یون‌های $(\text{C}_4\text{H}_8\text{NH}^+)_m(\text{C}_4\text{H}_8\text{N})_{n-m}$ می‌باشند و جذب آنها را در سطح ذرات تیتانیا ثابت می‌کند. از سوی دیگر، پیک‌های موجود در عدد موج 1380 cm^{-1} مربوط به پیوند C-H مولکول‌های PEI یا یون‌های $(\text{C}_4\text{H}_8\text{NH}^+)_m(\text{C}_4\text{H}_8\text{N})_{n-m}$ بوده و جذب آنها در سطح ذرات هالوژیت را ثابت می‌کند [۳۸].

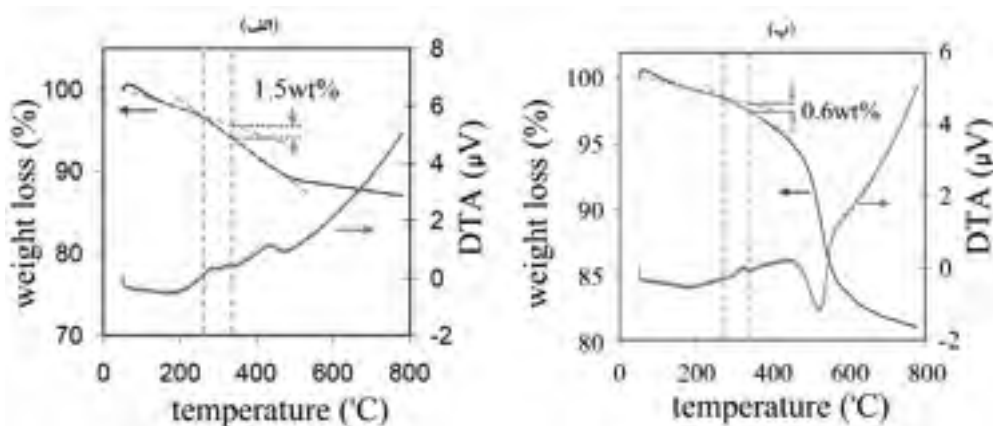
نتایج حاصل از آنالیز TG/DTA برای پودرهای استخراج شده از سوسپانسیون‌های تک جزئی تیتانیا و HNTs (۱۰g/l) حاوی ۱g/l PEI در شکل ۴ نشان داده شده است. کاهش وزن و پیک گرمای موجود در منحنی‌های به ترتیب TG و DTA پودرهای تیتانیا و هالوژیت در محدوده دمایی $250-350^\circ\text{C}$ مربوط به سوختن PEI جذب شده در سطح ذرات می‌باشد. نتایج TG نشان می‌دهد که مقدار PEI جذب شده در سطح ذرات تیتانیا و HNTs در سوسپانسیون‌های حاوی ۱g/l PEI به ترتیب برابر ۱/۵ و ۰/۶ درصد وزنی می‌باشد.

که در این واکنش m تعداد اتم‌های نیتروژن در یک مولکول PEI می‌باشد که توانسته‌اند از مولکول‌های اتانول پروتون بگیرند. در نتیجه این واکنش یون‌های RO⁻ و $(\text{C}_4\text{H}_8\text{N})_{n-m}(\text{C}_4\text{H}_8\text{NH}^+)_m$ ایجاد می‌شوند که منجر به افزایش هدایت الکتریکی اتانول و سوسپانسیون‌های اتانولی تیتانیا و HNTs با افزایش غلظت PEI در آنها می‌گردد. با افزایش پودر تیتانیا و HNTs به اتانول حاوی PEI، یون‌های $(\text{C}_4\text{H}_8\text{NH}^+)_m(\text{C}_4\text{H}_8\text{N})_{n-m}$ که در اثر واکنش ۱ بوجود آمده‌اند در سطح ذرات جذب می‌شوند (همانطوریکه نتایج آنالیز FTIR و TG/DTA نشان می‌دهند) که منجر به کاهش هدایت الکتریکی می‌شود چون قابلیت حرکت (موبیلیته) یون‌های آزاد $(\text{C}_4\text{H}_8\text{NH}^+)_m(\text{C}_4\text{H}_8\text{N})_{n-m}$ بیشتر از ذراتی می‌باشد که این یون‌ها در سطح آنها جذب شده‌اند.

نتایج آزمون FTIR از پودر تیتانیا و HNTs جدا شده از سوسپانسیون‌های تک جزئی آنها (۱۰g/l) در اتانول و حاوی ۱g/l PEI در شکل ۳ نشان داده شده است. پیوندهای مربوط به هر پیک نیز در طیف‌ها مشخص شده‌اند.



شکل ۳ - طیف‌های FTIR از پودرهای (a) تیتانیا و (b) HNTs جدا شده از سوسپانسیون اتانولی حاوی ۱g/l PEI

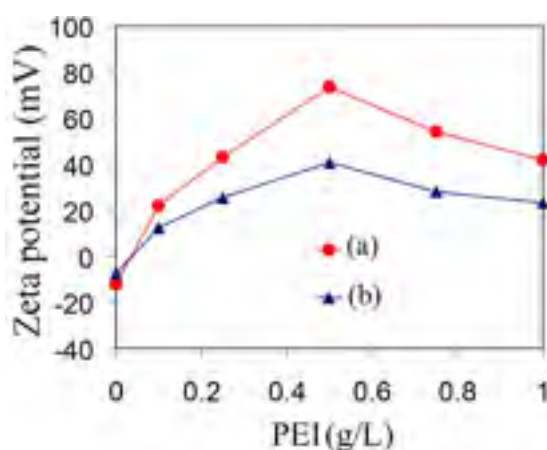


شکل ۴ - نمودار TG/DTA برای پودرهای (a) تیتانیا و (b) HNTs جدا شده از سوسپانسیون اتانولی حاوی ۱g/l PEI

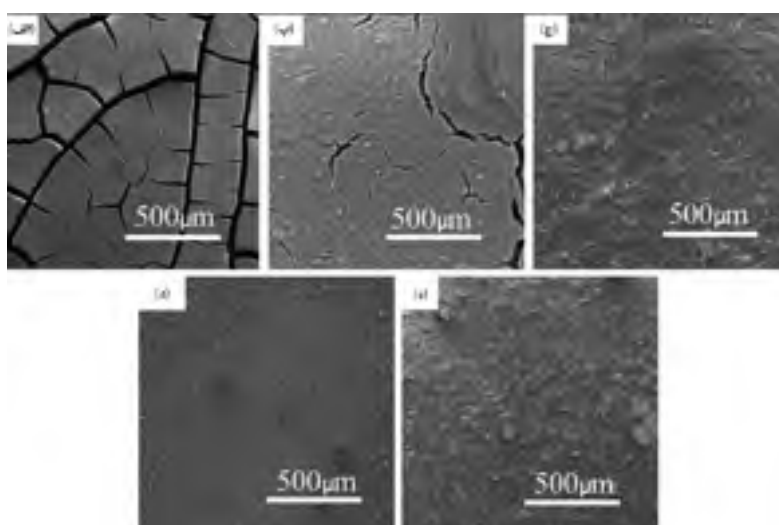
شکل ۵ نتایج حاصل از اندازه‌گیری پتانسیل زتای ذرات تیتانیا و HNTs در اتانول حاوی غلظت‌های مختلف PEI را نشان می‌دهد. همانطوریکه مشاهده می‌شود پتانسیل زتای ذرات با افزایش PEI به سوسپانسیون‌ها تا غلظت ۰/۵ g/l به یک مقدار بیشینه افزایش یافته و سپس با افزایش بیشتر PEI کاهش می‌یابد. زمانیکه PEI به سوسپانسیون‌ها افزوده می‌شود یون‌های $(C_4H_8NH^+)_m(C_4H_8N)_{n-m}$ که در اثر واکنش ۱ ایجاد شده‌اند در سطح ذرات جذب شده و منجر به افزایش بار مثبت سطحی و در نتیجه پتانسیل زتای آنها می‌شود. می‌توان گفت که در غلظت ۰/۵ g/l سطح ذرات از یون‌های $(C_4H_8NH^+)_m(C_4H_8N)_{n-m}$ اشباع می‌گردد بطوریکه افزایش بیشتر PEI صرفاً منجر به افزایش غلظت یونی سوسپانسیون و در نتیجه کاهش ضخامت لایه دوگانه و پتانسیل زتای ذرات می‌گردد. بنابراین غلظت بهینه PEI در سوسپانسیون‌های تک جزئی

(۱۰ g/l) تیتانیا و HNTs برابر ۰/۵ g/l می‌باشد. در نتیجه برای سوسپانسیون‌های دو جزئی حاوی ۱۰ g/l ذرات (تیتانیا + HNTs) نیز از همین غلظت استفاده شد. علاوه بر مکانیزم الکترواستاتیک، PEI به علت وزن مولکولی بالا و در نتیجه زنجیره مولکولی طویل از طریق مکانیسم ممانعت فضایی (استریک) نیز پایداری کلئیدی ذرات را در سوسپانسیون افزایش می‌دهد.

هم ذرات تیتانیا و هم HNTs در سوسپانسیون اتانولی حاوی ۰/۵ g/l PEI دارای بار مثبت شدند در نتیجه رسوب الکتروفورتیک از نوع کاتدی بود و زیرلایه در سل EPD به قطب منفی (کاتد) متصل شد. شکل ۶ ریزساختار پوشش‌های سینتر شده را که در ۶۰V و زمان ۶۰s از سوسپانسیون‌های با مقادیر مختلف نسبت تیتانیا به HNTs رسوب داده شده‌اند را نشان می‌دهد. همانطوریکه مشاهده می‌شود پوشش‌های رسوب داده شده از سوسپانسیون‌های



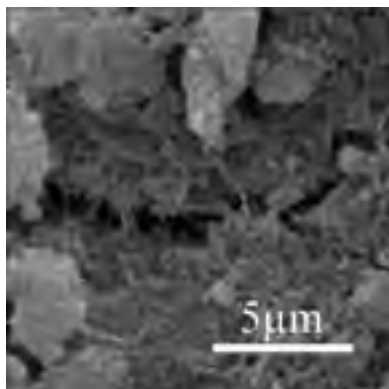
شکل ۵ - پتانسیل زتای ذرات (a) تیتانیا و (b) HNTs در سوسپانسیون اتانولی آنها (۱۰ g/l) برحسب غلظت PEI



شکل ۶ - تصاویر SEM از پوشش‌های سینتر شده که در ۶۰V و زمان ۶۰s از سوسپانسیون‌های حاوی (a) ۰، (b) ۲۵، (c) ۵۰، (d) ۷۵ و (e) ۱۰۰ درصد وزنی HNTs رسوب داده شده‌اند

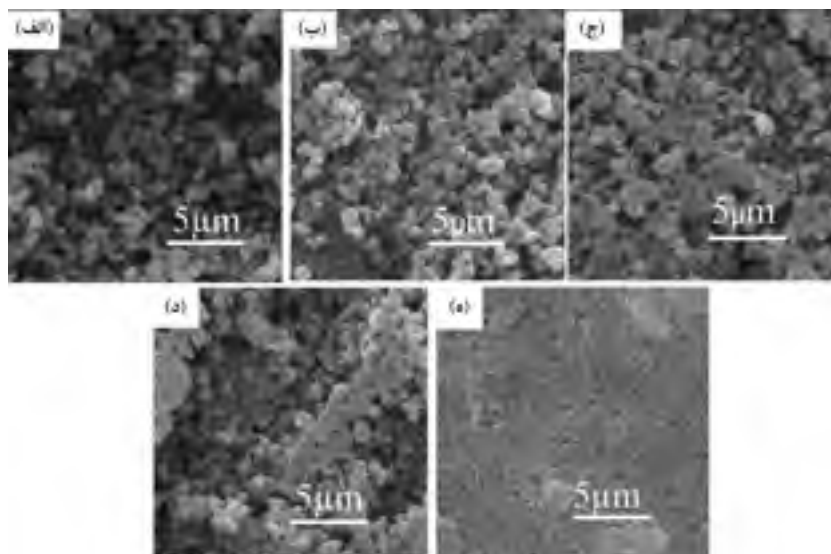
زمان رسوب‌نشانی ۶۰S فاقد هرگونه ترکی بود در ۶ دقیقه ترکدار شد. در شکل ۷ جزئیات ترک ریزی که در این پوشش ایجاد شده نشان داده شده است. همانطوریکه مشاهده می‌شود ذرات HNTs به خوبی در هم تنیده شده اند که منجر به تقویت ساختار پوشش می‌گردد. همچنین مشاهده می‌شود که تعدادی از ذرات HNTs در امتداد ترک پل زده‌اند که ایجاد و گسترش آن را مشکل‌تر می‌سازد. در پژوهش‌های مختلفی تقویت ریزساختار و جلوگیری از ترک خوردن با استفاده از مکانیسم پل‌زنی توسط HNTs گزارش شده است [۳۹-۴۱].

شکل ۸ ریزساختار پوشش‌های سینتر شده که در ۶۰V و ۱۰S از سوسپانسیون‌های با درصدهای وزنی مختلف تیتانیا و ۰/۵g/l رسوب داده شده‌اند را نشان می‌دهد. ده است [۳۹-۴۱].



شکل ۷ - تصویر SEM از ترک ایجاد شده در پوشش سینتر شده که در ۶۰V و ۶ دقیقه از سوسپانسیون حاوی ۱۰۰٪ وزنی HNTs (تک جزئی، ۱۰g/l و ۰/۵g/l PEI رسوب داده شده است)

حاوی ۰ (تک جزئی تیتانیا) و ۲۵٪ وزنی HNTs دارای ترک می‌باشند. ولی هیچگونه ترکی در پوشش‌های رسوب داده شده از سوسپانسیون‌های حاوی ۵۰، ۷۵ و ۱۰۰٪ وزنی HNTs مشاهده نمی‌شود. ترک‌ها می‌توانند در طول خشک شدن پوشش‌ها که همراه با کاهش حجم و انقباض آنها است رخ دهد. هنگام سینتر پوشش‌ها در دمای بالا نیز خارج شدن PEI جذب شده در سطح ذرات می‌تواند منجر به انقباض و ترک خوردن آنها شود. با افزایش درصد وزنی HNTs در سوسپانسیون مقدار آن در پوشش رسوب داده شده نیز افزایش می‌یابد؛ پس می‌توان گفت که با افزایش درصد وزنی HNTs در پوشش مقاومت آن در برابر ترک خوردن افزایش می‌یابد. در واقع ذرات HNT با مورفولوژی لوله ای و نسبت طول به قطر بالا (۱۰۰ - ۳۰ برابر) باعث تقویت ریزساختار پوشش‌ها می‌شوند که هرچه مقدار این ذرات در پوشش بیشتر باشد میزان تقویت حاصل شده نیز بیشتر خواهد بود. ذرات HNTs می‌توانند ایجاد و رشد ترک را با مکانیسم پل‌زنی کاهش دهند یا بکلی از آن جلوگیری کنند. برای نشان دادن مکانیسم پل‌زنی پوشش تک جزئی HNTs از سوسپانسیون ۱۰g/l ذرات HNTs و حاوی ۰/۵g/l PEI در ۶۰V و ۶ زمان رسوب داده شد. با افزایش زمان پوشش دهی ضخامت پوشش حاصله افزایش می‌یابد. باید توجه کرد که ضخامت بالاتر پوشش منجر به انقباض بیشتر آن در هنگام خشک شدن می‌شود زیرا حجم بیشتری از الکل از آن تبخیر می‌شود. در نتیجه تنش‌های مکانیکی بالاتری به پوشش‌های ضخیم‌تر در حین خشک شدن وارد می‌شود که منجر به ترک خوردن بیشتر آنها می‌شود. پس پوشش تک جزئی HNTs که در



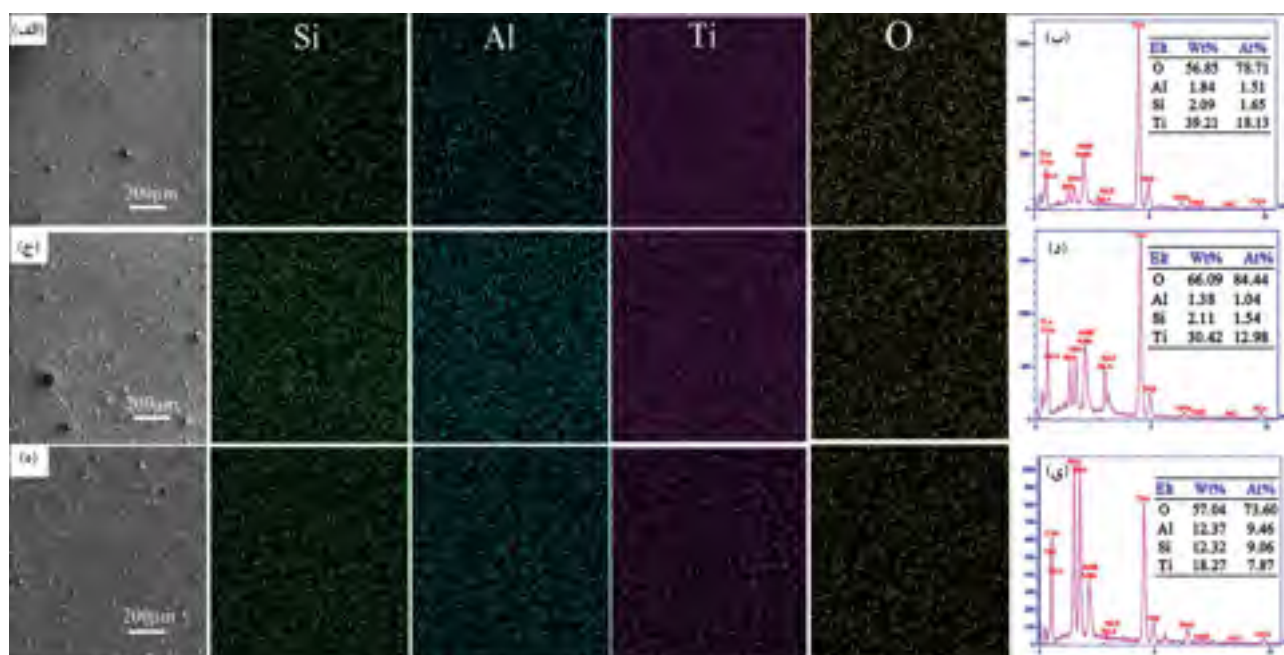
شکل ۸ - تصاویر SEM پوشش‌های سینتر شده که در ۶۰V و ۱۰S از سوسپانسیون‌های حاوی (a) ۰، (b) ۲۵، (c) ۵۰، (d) ۷۵ و (e) ۱۰۰ درصد وزنی HNTs رسوب داده شده‌اند

افزایش و Ti کاهش می‌یابد که نشان دهنده افزایش درصد وزنی HNTs در پوشش می‌باشد. شکل ۱۰ میزان درصد وزنی تیتانیا در پوشش (بدست آمده از نتایج آنالیز EDX ارائه شده در شکل ۹) را برحسب میزان آن در سوسپانسیون ارائه می‌دهد. همانطوریکه مشاهده می‌شود با افزایش درصد وزنی تیتانیا (یا HNTs) در سوسپانسیون میزان تیتانیا (یا HNTs) در پوشش رسوب داده شده از آن نیز افزایش می‌یابد.

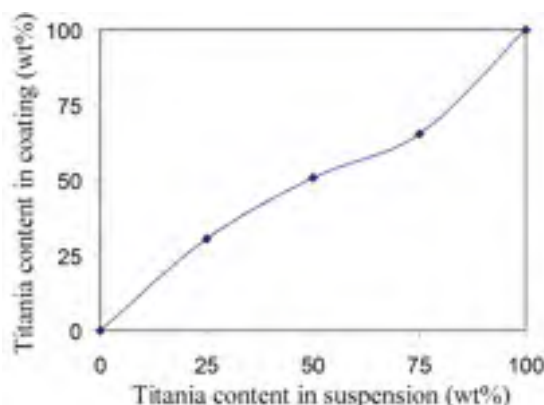
در شکل ۱۱ تصاویر SEM از سطح مقطع پوشش‌های رسوب داده شده در ۶۰V و ۱۰S از سوسپانسیون‌های مختلف نشان داده شده است. همانطوریکه مشاهده می‌شود با افزایش درصد وزنی HNTs در سوسپانسیون، ضخامت پوشش نیز کاهش می‌یابد که بیانگر کاهش سرعت رسوب‌نشانی است. همانطوریکه نتایج پتانسیل زتا نیز نشان می‌دهد (شکل ۵)، پتانسیل زتای ذرات تیتانیا

به علت زمان رسوب نشانی کمتر و در نتیجه ضخامت کمتر، پوشش‌های رسوب داده شده در ۱۰S از تمامی سوسپانسیون‌ها، دارای ساختار عاری از ترک بودند. همانطوری که مشاهده می‌شود با افزایش درصد وزنی HNTs در سوسپانسیون، تعداد ذرات HNTs با مورفولوژی لوله ای در ریزساختار پوشش نیز افزایش می‌یابد. ذرات تیتانیا و HNTs بصورت یکنواخت در ریزساختار پوشش‌های کامپوزیتی پخش شده‌اند.

شکل ۹ توزیع عناصر موجود در تیتانیا (تیتانیوم Ti و اکسیژن O) و HNTs (آلومینیوم Al، سیلیسیم Si و اکسیژن O) و طیف EDX را در پوشش‌های کامپوزیتی رسوب داده شده در ۶۰V و ۱۰S از سوسپانسیون‌های با درصدهای وزنی مختلف HNTs را نشان می‌دهد. همانطوریکه مشاهده می‌شود با افزایش درصد وزنی HNTs در سوسپانسیون میزان عناصر Al و Si در پوشش



شکل ۹ - تصاویر نقشه برداری عنصری (a، c و e) و EDX (d، b و f) برای پوشش‌های سینتر شده که در ۶۰V و ۱۰S از سوسپانسیون‌های حاوی (a، b، c، d) ۵۰ و ۷۵ درصد وزنی HNTs رسوب داده شده‌اند

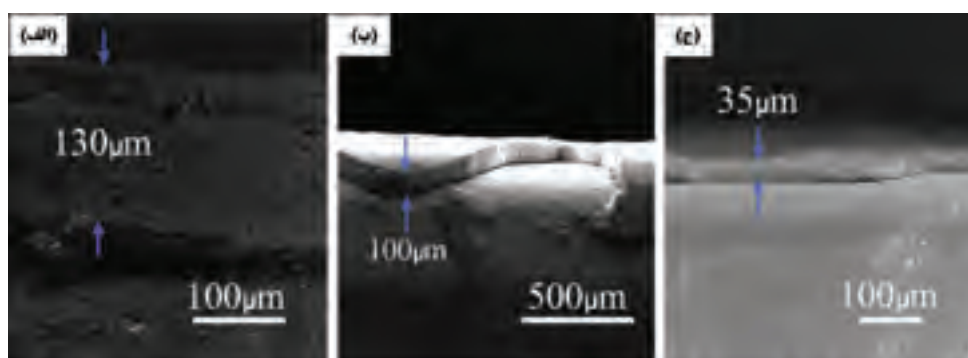


شکل ۱۰ - درصد وزنی تیتانیا در پوشش برحسب درصد وزنی آن در سوسپانسیون برای پوشش‌های رسوب داده شده در ۶۰V و مدت زمان ۱۰S

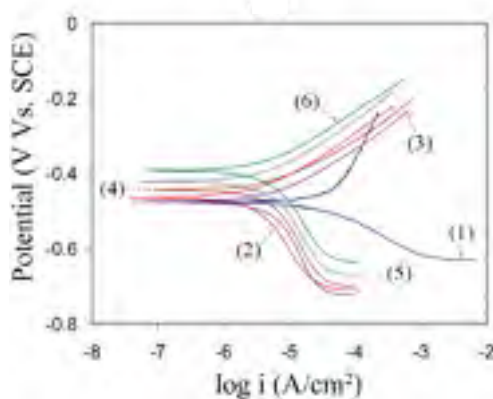
برای پتانسیل خوردگی (E_{corr}) و دانسیته جریان خوردگی (i_{corr}) با استفاده از آنالیز تافل در جدول ۱ گزارش شده‌اند. شکل ۱۳ نتایج بدست آمده برای جریان‌های خوردگی نمونه‌های مختلف که از روش آنالیز تافل بدست آمده‌اند را نشان می‌دهد. دانسیته جریان خوردگی زیرلایه بدون پوشش در محلول رینگر و دمای 37°C برابر $43 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ بود. با توجه به نتایج گزارش شده در شکل ۱۳ مشاهده می‌شود که پوشش دهی زیرلایه با پوشش‌های تک جزئی و کامپوزیتی HNTs/تیتانیا منجر به کاهش قابل ملاحظه‌ی جریان خوردگی و در نتیجه نرخ خوردگی می‌شود.

بیشتر از ذرات HNTs می‌باشد که منجر به تحرک الکتروفوریتیکی بالاتر ذرات تیتانیا در مقایسه با ذرات HNTs می‌شود (تحرک ذرات با پتانسیل زتای آنها نسبت مستقیم دارد) بطوریکه با افزایش درصد وزنی ذرات HNTs در سوسپانسیون سرعت فرایند کاهش می‌یابد.

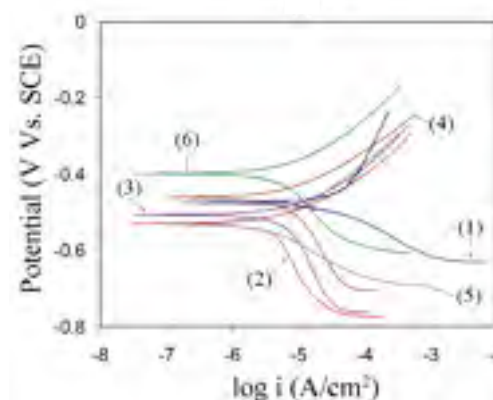
منحنی‌های پلاریزاسیون زیرلایه بدون پوشش و زیرلایه‌های پوشش داده شده از سوسپانسیون‌های با نسبت‌های وزنی مختلف تیتانیا: HNTs در 60°V و زمان‌های ۱۰ و ۶۰s در محلول رینگر و دمای 37°C در شکل ۱۲ نشان داده شده است. نتایج حاصل



شکل ۱۱ - تصاویر SEM از سطح مقطع پوشش‌های رسوب داده شده در 60°V و زمان ۱۰s از سوسپانسیون‌های (a) ۰، (b) ۲۵ و (c) ۱۰۰ درصد وزنی HNTs



(الف)

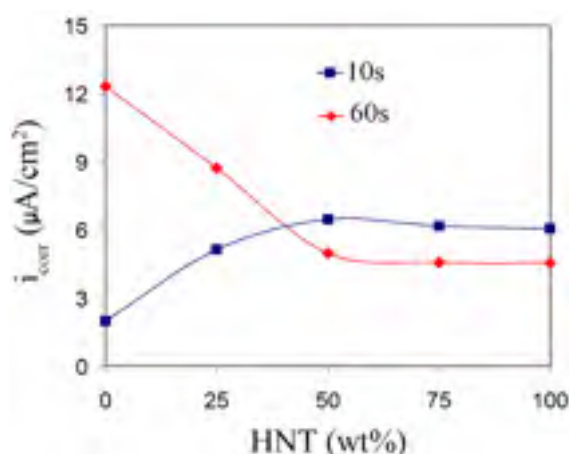


(ب)

شکل ۱۲ - منحنی‌های پلاریزاسیون برای (۱) زیرلایه بدون پوشش و زیرلایه‌های پوشش داده شده در 60°V و زمان‌های (a) ۱۰s و (b) ۶۰s از سوسپانسیون‌های حاوی (۲) ۰، (۳) ۲۵، (۴) ۵۰، (۵) ۷۵ و (۶) ۱۰۰ درصد وزنی HNTs در محلول رینگر و دمای 37°C

جدول ۱ - نتایج بدست آمده برای پتانسیل و دانسیته جریان خوردگی با استفاده از آنالیز تافل روی منحنی‌های پلاریزاسیون شکل ۱۲

غلظت HNTs در سوسپانسیون (wt%)	۱۰s		۶۰s	
	i_{corr} ($\mu A/cm^2$)	E_{corr} (mV)	i_{corr} ($\mu A/cm^2$)	E_{corr} (mV)
۰	۱/۹۹	-۴۶۴	۱۲/۳	-۵۳۱
۲۵	۵/۱۳	-۴۲۱	۸/۷	-۵۳۵
۵۰	۶/۴۵	-۴۴۵	۴/۹۶	-۴۶۳
۷۵	۶/۱۶	-۴۷۶	۴/۵۷	-۵۰۸
۱۰۰	۶/۰۶	-۳۹۱	۴/۵۳	-۴۰۰



شکل ۱۳ - دانسیته جریان‌های خوردگی برای زیرلایه‌های پوشش داده شده در ۶۰V و زمان‌های ۱۰ و ۶۰s از سوسپانسیون‌های حاوی درصد‌های مختلف HNTs در محلول رینگر و دمای ۳۷°C

افزایش دانسیته جریان خوردگی برای آنها می‌شود. از سوی دیگر فولاد زنگ‌نزن ۳۱۶L به خوردگی موضعی حساس می‌باشد و شکاف ایجاد شده توسط ترک‌ها مکان مناسبی برای ایجاد شرایط ساکن (مرده) می‌باشند که لازمه‌ی خوردگی موضعی است. بنابراین خوردگی موضعی شدیدی در داخل ترک‌ها رخ می‌دهد که باعث بالا بودن دانسیته جریان خوردگی برای نمونه‌های با پوشش ترک‌دار می‌شود. پوشش‌های رسوب داده شده از سوسپانسیون‌های حاوی $HNTs \geq 50$ به علت مقدار بالای $HNTs$ در ریزساختار و در نتیجه تقویت و استحکام بخشی حاصله متحمل ترک خوردن نمی‌شوند. بنابراین این پوشش‌ها با وجود ضخامت کمتر نسبت به پوشش‌های ترک‌دار (همانطوریکه قبلاً نیز گفته شد سرعت ایجاد پوشش و در نتیجه ضخامت آن با افزایش غلظت $HNTs$ در سوسپانسیون کاهش می‌یابد) بصورت سد محکمی در مقابل رسیدن محلول خورنده به سطح زیرلایه عمل کرده و باعث کاهش دانسیته جریان خوردگی می‌شوند. مقادیر تقریباً یکسان دانسیته جریان خوردگی

روند جالبی که در شکل ۱۳ مشاهده می‌شود این است که در نمونه‌های پوشش داده شده در ۱۰s دانسیته جریان خوردگی (نرخ خوردگی) با افزایش درصد وزنی $HNTs$ در سوسپانسیون افزایش یافته و در درصد‌های وزنی بالای $HNTs (\geq 50)$ به یک مقدار تقریباً ثابت می‌رسد. حال آنکه در نمونه‌های پوشش داده شده در ۶۰s وضعیت برعکس است و با افزایش درصد وزنی $HNTs$ در سوسپانسیون دانسیته جریان خوردگی کاهش یافته و در درصد‌های وزنی بالای $HNTs (\geq 50)$ به یک مقدار تقریباً ثابت می‌رسد. همانطوریکه قبلاً نیز اشاره شد، پوشش‌های رسوب داده شده در مدت زمان ۶۰s از سوسپانسیون‌های حاوی ۰ و ۲۵ درصد وزنی $HNTs$ دارای ترک‌هایی در ریزساختار خود می‌باشند (شکل ۶) هرچند که اندازه و تعداد این ترک‌ها در پوشش تهیه شده از سوسپانسیون حاوی ۲۵٪ وزنی $HNTs$ کمتر می‌باشد. محلول خورنده می‌تواند از میان این ترک‌ها عبور کرده و به سطح فلزی بدون روکش زیرلایه رسیده و منجر به خوردگی آن شود که باعث

می‌توانند روی هم چیده شوند و فضاهای خالی را پر کنند که منجر به ایجاد پوشش‌های با دانسیته فشردگی بالاتر در مورد پوشش‌های با درصد وزنی بالاتر تیتانیا می‌شود. زمانی که درصد وزنی HNTs در سوسپانسیون و در نتیجه در پوشش حاصله بیشتر است، این ذرات در یکدیگر تنیده شده و فضاهای خالی زیادی در پوشش وجود خواهد داشت که محلول خورنده می‌تواند از میان این فضاها نفوذ کرده و به سطح زیرلایه رسیده و منجر به خوردگی آن گردد. در نتیجه در پوشش‌های بدون ترک، عامل غالب دانسیته فشردگی پوشش می‌باشد. دانسیته فشردگی با افزایش HNTs در پوشش کاهش می‌یابد که منجر به افزایش دانسیته جریان خوردگی می‌گردد. کاهش ضخامت با افزایش میزان HNTs در سوسپانسیون نیز می‌تواند در افزایش دانسیته جریان با افزایش درصد وزنی HNTs در سوسپانسیون موثر باشد.

برای نمونه‌های با پوشش‌های بدون ترک که از سوسپانسیون‌های حاوی ۵۰، ۷۵ و ۱۰۰٪ وزنی HNTs پوشش داده شده‌اند نشان می‌دهد که تمامی این پوشش‌ها دارای عملکرد تقریباً یکسانی در جلوگیری از رسیدن محلول خورنده به سطح زیرلایه می‌باشند که نشان دهنده سرعت نفوذ پایین محلول خورنده از میان آنها است. برعکس، در بین نمونه‌های تهیه شده در زمان ۱۰S، نمونه‌های پوشش داده شده از سوسپانسیون‌های حاوی ۰ و ۲۵٪ وزنی HNTs دارای بیشترین بازدهی در کاهش سرعت خوردگی می‌باشند. یعنی در صورت بدون ترک بودن پوشش، با افزایش درصد وزنی تیتانیا در ریزساختار پوشش قابلیت آن در عمل کردن به عنوان یک سد برای جلوگیری از نفوذ و رسیدن محلول خورنده به سطح زیرلایه افزایش می‌یابد. نسبت به ذرات HNTs با مورفولوژی لوله‌ای و نسبت بالای طول به قطر، ذرات کروی شکل تیتانیا راحت‌تر

نتیجه‌گیری

نانولوله‌های هالوئیت (HNTs) منجر به تقویت ریزساختار پوشش‌های تیتانیا شده و از ترک خوردن آنها جلوگیری می‌کنند. با افزایش درصد وزنی HNTs در سوسپانسیون مقدار آن در پوشش رسوب داده شده نیز افزایش می‌یابد. مقاومت به خوردگی زیرلایه‌های پوشش داده شده در ۱۰ و ۶۰S از سوسپانسیون‌های با نسبت‌های وزنی تیتانیا: HNTs مختلف با استفاده از روش پلاریزاسیون الکتروشیمیایی در محلول رینگر و دمای ۳۷°C اندازه‌گیری شد. در پوشش‌های رسوب داده شده در ۶۰S با افزایش درصد وزنی HNTs در سوسپانسیون دانسیته جریان خوردگی به علت جلوگیری از ترک خوردن پوشش کاهش یافت (دانسیته جریان خوردگی از حدود $12 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ تا حدود $5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ کاهش یافت). ولی در نمونه‌های پوشش داده شده در ۱۰S با افزایش درصد وزنی HNTs در سوسپانسیون، دانسیته جریان خوردگی به علت کاهش دانسیته فشردگی و ضخامت پوشش افزایش یافت (دانسیته جریان خوردگی از حدود $2 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ تا حدود $6 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ افزایش یافت).

مراجع

- [1] R.J. Isaifan, A. Samara, W. Suwaileh, D. Johnson, W. Yiming, A.A. Abdallah, B. Aïssa; "Improved self-cleaning properties of an efficient and easy to scale up TiO_2 thin films prepared by adsorptive self-assembly"; Scientific Reports; Vol. 7, p. 9466, 2017.
- [2] L. Bergamonti, G. Predieri, Y. Paz, L. Fornasini, P.P. Lottici, F. Bondioli; "Enhanced self-cleaning properties of N-doped TiO_2 coating for cultural heritage"; Microchem. J.; Vol. 133, pp. 1-12, 2017.
- [3] J. Esparza, G.G. Fuentes, R. Bueno, R. Rodríguez, J.A. García, A.I. Vitas, V. Rico, A.R. Gonzalez-Elipe; "Antibacterial response of titanium oxide coatings doped by nitrogen plasma immersion ion implantation"; Surf. Coat. Tech.; Vol. 314, pp. 67-71, 2017.
- [4] N.S. Leyland, J. Podporska-Carroll, J. Browne, S.J. Hinder, B. Quilty, S.C. Pillai; "Highly efficient F, Cu doped TiO_2 anti-bacterial visible light active photocatalytic coatings to combat hospital-acquired infections"; Sci. Rep.; Vol. 6, p. 24770, 2016.
- [5] S. Atefyekta, B. Ercan, J. Karlsson, E. Taylor, S. Chung, T.J. Webster, M. Andersson; "Antimicrobial performance of mesoporous titania thin films: role of pore size, hydrophobicity, and antibiotic release"; Int. J. Nanomed.; Vol. 11, pp. 977-990, 2016.

- [6] M. Aflori, B. Simionescu, I. Bordianu, L. Sacarescu, C. Varganici, F. Doroftei, A. Nicolescu, M. Olaru; "Silsequioxane-based hybrid nanocomposites with methacrylate units containing titania and/or silver nanoparticles as antibacterial/antifungal coatings for monumental stones", *Mater. Sci. Eng. B*, Vol. 178, pp. 1339-1346, 2013.
- [7] A.V. Baglov, N.M. Denisov, V.E. Borisenko, V.V. Uglov, A.A. Malashevich; "Photocatalytic activity of nanostructured titania coatings on aluminum substrates"; *Inorgan. Mater.*; Vol. 53, pp. 1180-1184, 2017.
- [8] X. Wang, R. Yu, K. Wang, G. Yang, H. Yu, "Facile template-induced synthesis of Ag-modified TiO_2 hollow octahedra with high photocatalytic activity", *Chin. J. Catal.*, Vol. 36, pp. 2211-2218, 2015.
- [9] R. Quesada-Cabrera, A. Mills, Ch. O'Rourke, "Action spectra of P25 TiO_2 and a visible light absorbing, carbon-modified titania in the photocatalytic degradation of stearic acid", *Appl. Catal. B Environ.*, Vol. 150-151, pp. 338-344, 2014.
- [10] X. Rao, J. Li, X. Feng, C. Chu; "Bone-like apatite growth on controllable macroporous titanium scaffolds coated with microporous titania"; *J. Mech. Behav. Biomed. Mater.*; Vol. 77, pp. 225-233, 2018.
- [11] A. Gao, R. Hang, X. Huang, L. Zhao, X. Zhang, L. Wang, B. Tang, S. Ma, P.k. Chu; "The effects of titania nanotubes with embedded silver oxide nanoparticles on bacteria and osteoblasts", *Biomaterials*, Vol. 35, pp. 4223-4235, 2014.
- [12] A. Calia, M. Iettieri, M. Masieri, S. Pal, A. Licciulli, A. Arima; "Limestones coated with photocatalytic TiO_2 to enhance building surface with self-cleaning and depolluting abilities"; *J. Clean. Prod.*; Vol. 165, pp. 1036-1047, 2017.
- [13] M. Wilson, C.Y.C. Cheng, G. Oswald, R. Srivastava, S.K. Beaumont, J.P.S. Badyal; "Magnetic recyclable microcomposite silica-steel core with TiO_2 nanocomposite shell photocatalysts for sustainable water purification"; *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.*; Vol. 523, pp. 27-37, 2017.
- [14] G. Plesch, M. Vargová, U.F. Vogt, M. Gorbár, K. Jesenák, "Zr doped anatase supported reticulated ceramic foams for photocatalytic water purification", *Mater. Res. Bull.*, Vol. 47, pp. 1680-1686, 2012.
- [15] M.H. Fathi, M. Salehi, A. Saatchi, V. Mortazavi, S.B. Moosavi; "In vitro corrosion behavior of bioceramic, metallic, and bioceramic-metallic coated stainless steel dental implants"; *Dental Mater.*; Vol. 19, pp. 188-198, 2003.
- [16] G. Manivasagam, D. Dhinasekaran, A. Rajamanickam; "Biomedical implants: corrosion and its prevention- a review"; *Recent Patents on Corrosion Science*, Vol. 2, pp. 40-54, 2010.
- [17] K.G. Neoh, X. Hu, D. Zheng, E.T. Kang, "Balancing osteoblast functions and bacterial adhesion on functionalized titanium surfaces"; *Biomaterials*, Vol. 33, pp. 2813-2822, 2012.

- [18] J.M. Calderon-Moreno, "Effect of polyethylene glycol on porous transparent TiO₂ films prepared by sol-gel method", *Ceram. Int.*, Vol. 40, pp. 2209-2220, 2014.
- [19] L. Ćurković, H.O. Ćurkovićb, S. Salopekc, M.M. Renjoa, S. Šegotad, "Enhancement of corrosion protection of AISI 304 stainless steel by nanostructured sol-gel TiO₂ films", *Corros. Sci.*; Vol. 77, pp. 176-184, 2013.
- [20] M.B. Zakaria, M.A. Elmorsi, E.M. Ebeid; "Nanostructured TiO₂ coated stainless steel for corrosion protection"; *J. Nanosci. Nanotechnol.*; Vol. 16, pp. 9215-9222, 2016.
- [21] Y. Ando, D. Kindole, Y. Noda, R.N. Mbiu, B.K. Kosgey, S.M. Maranga, A. Kobayashi; "Alumina and titania films deposition by APS/ASPPS dual mode thermal spray equipment using Ar added N₂ working gas"; *Vacuum*; Vol. 136, pp. 203-208, 2017.
- [22] K. Ren, Y. Liu, X. He, H. Li; "Suspension plasma spray fabrication of nanocrystalline titania hollow microspheres for photocatalytic applications"; *J. Therm. Spray Tech.*; Vol. 24, pp. 1213-1220, 2015.
- [23] J. Gao, Ch. Zhao, J. Zhou, Ch. Li, Y. Shao, Ch. Shi, Y. Zhu; "Plasma sprayed rutile titania-nanosilver antibacterial coatings"; *App. Surf. Sci.*; Vol. 355, pp. 593-601, 2015.
- [24] D. Wei, Y. Zhou, D. Jia, Y. Wang; "Chemical treatment of TiO₂-based coatings formed by plasma electrolytic oxidation in electrolyte containing nano-HA, calcium salts and phosphates for biomedical applications"; *App. Surf. Sci.*; Vol. 254, pp. 1775-1782, 2008.
- [25] B. Scheffel, T.Modes, C. Metzner; "Reactive high-rate deposition of titanium oxide coatings using electron beam evaporation, spotless arc and dual crucible"; *Surf. Coat. Tech.*; Vol. 287, pp. 138-144, 2016.
- [26] W. Zhao, X. Feng, X. Ma, L. He, Q. Cao, J. Ma; "Structural and optical properties of heteroepitaxial anatase titania films on MgAl₆O₁₀ (100) substrates by MOCVD"; *App. Surf. Sci.*; Vol. 426, pp. 369-375, 2017.
- [27] L. Ren, Y.P. Zeng, D. Jiang; "Preparation of porous TiO₂ sheets by aqueous tape casting and their photocatalytic activation"; *Int. J. App. Ceram. Tech.*, Vol. 5, pp. 505-512, 2008.
- [28] L. Besra, M. Liu, "A review on fundamental and applications of electrophoretic deposition", *Prog. Mater. Sci.*, Vol. 52, pp. 1-61, 2007.
- [29] M. Du, B. Guo, D. Jia, "Newly emerging applications of halloysite nanotubes: a review", *Polym.Int.*; Vol. 59, pp. 574-582, 2010.
- [30] S. Hillier, P.C. Ryan, "Identification of halloysite (7Å) by ethylene glycol solvation: the 'MacEwan effect'", *Clay Miner.*; Vol. 37, pp. 487-496, 2002.
- [31] G.Y. Jeong, Y. Kim, S. Chang, S.J. Kim; "Clay nanotubes", *Neues Jb. Miner. Abh.*; Vol. 9, pp. 421-429, 2003.
- [32] S.R. Levis, P.B. Deasy; "Characterisation of halloysite for use as a microtubular drug delivery system", *Int. J. Pharm.*; Vol. 243, pp.125-134, 2002.
- [33] J. Forsgren, E. Jämstorp, S. Bredenberg, H. Engqvist, M.A. Stromme; "Ceramic drug delivery vehicle for oral administration of highly potent opioids". *J. Pharm. Sci.*, Vol.99, pp. 219-226, 2010.

- [34] L. Mingxian, J. Zhixin, J. Demin, Zh. Changren, "Recent advance in research on halloysite nanotubes-polymer nanocomposite", *Prog. Polymer Sci.*, Vol. 39, pp. 1498- 1525, 2014.
- [35] D. Lahiri, V. Singh, A.K. Keshri, S. Seal, A. Agarwal, "Apatite formability of boron nitride nanotubes", *Nanotechnology*, Vol. 22, pp. 1-8, 2011.
- [36] Z.F. Huang, Z.X. Jia, B.C. Guo, D.M. Jia, "Structure and property of PBT/halloysite nano-tube composite", *China Plast. Ind.*, Vol. 36, p. 29, 2008.
- [37] M.L. Du, B.C. Guo, X.J. Cai, Z.X. Jia, M.X. Liu, D.M. Jia, "Morphology and properties of halloysite nanotubes reinforced polypropylene nanocomposites"; *e-Polymers*, Vol. 130, pp. 10-14, 2008.
- [38] J. Wang, L. Gao; "Adsorption of polyethylenimine on nanosized zirconia particles in aqueous suspensions"; *J. Colloid Interface Sci.*; Vol. 216, pp. 436-439, 1999.
- [39] C.E.Y. Erpek, G. Ozkoc, U. Yilmazer; "Effects of halloysite nanotubes on the performance of plasticized poly(lactic acid)-based composites"; *Polymer Composites*; Vol. 37, pp. 3134-3148, 2016.
- [40] J. Qiao, J. Adams, D. Johannsmann; "Addition of halloysite nanotubes prevents cracking in drying latex films"; *Langmuir*; Vol. 28, pp. 8674-8680, 2012.
- [41] Sh. Deng, J. Zhang, L. Ye, J. Wu; "Toughening epoxies with halloysite nanotubes"; *Polymer*, Vol. 49, pp. 5119-5127, 2008.

بررسی اثر تنش بر ترک خوردگی صفحات فولاد زنگ‌زن ۳۰۴ مبدل آمین مورد استفاده در واحد شیرین‌سازی گاز طبیعی

حسن پناهی^{۱*}، عبدالمجید اسلامی^۲، محمدعلی گل‌عذار^۳

^۱ دانشجوی کارشناسی ارشد دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی اصفهان

^۲ استادیار دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی اصفهان

^۳ استاد دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی اصفهان

* نویسنده مسئول: hasan.p2009@yahoo.com

تاریخ دریافت: ۱۳۹۶/۰۴/۰۴ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۷/۰۴/۲۰

چکیده

مبدل آمین یکی از تجهیزات مهم در صنایع پتروشیمی خصوصاً فرآیند شیرین‌سازی گاز طبیعی توسط محلول آمین می‌باشد. این تجهیز در بین برج‌های جذب و دفع قرار می‌گیرد و در بازیافت آمین و جداسازی گازهای اسیدی جذب‌شده نقش مؤثری دارد. در تحقیق پیش رو ترک خوردگی و نشی یک مبدل آمین صفحه‌ای از جنس فولاد زنگ‌زن آستیتی ۳۰۴ بررسی شد. در راستای تعیین علل تخریب، آزمون‌های میکروسکوپی و ماکروسکوپی بر روی نمونه‌ای از صفحه مبدل انجام شد. همچنین محلول آمین و گسکت‌های مورد استفاده جهت آب‌بندی صفحات نیز آنالیز شدند. پس از ارزیابی‌های اولیه میکرو ترک‌هایی در دو سمت صفحه مبدل مشاهده شد. محل قرارگیری میکرو ترک‌ها معمولاً در قوس‌ها با بیشترین انحنای بود. همچنین بررسی‌های میکروسکوپی توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی از سطح ورق آثار خوردگی بین‌دانه‌ای را نشان داد که شدت آن در زیر محل قرارگیری گسکت‌ها بیشتر از سایر نقاط بود. طبق آنالیز شیمیایی انجام‌شده بر روی محلول آمین، این محلول حاوی فرمات تا ۳ برابر حد پذیرفته‌شده می‌باشد. نتایج نشان می‌دهند عمده دلیل ترک خوردگی، خوردگی بین‌دانه‌ای توأم با تنش در اثر وجود مقدار بالای یون فرمات در محلول آمین و تمرکز تنش در محل گسکت‌ها می‌باشد که با انجام آزمون‌های تکمیلی نظیر خوردگی تنشی توسط U-bend تأیید شد.

کلمات کلیدی: ترک خوردگی، خوردگی بین‌دانه‌ای، گاز طبیعی، مبدل؛

The Effect Stress on Cracking of Type 304 Stainless Steel Amine Exchanger Sheets in a Gas Sweetening Plant

H. Panahi^{1*}, A. Eslami², M.A. Golozar³

^{1,2,3} Department of Materials Engineering, Isfahan University of Technology, Isfahan, Iran

* Corresponding Author: hasan.p2009@yahoo.com

Submission: 2017, 06, 25 Acceptance: 2018, 07, 11

Abstract

Amine exchanger is an important equipment which used petrochemical industries especially in gas sweetening plants. This equipment set between absorption and stripper towers and plays a vital role in amine solution regeneration process. This study investigates cracking and leakage of a UNS S30400 type stainless steel plate in an amine exchanger unit. In this regard, micro and macro examinations were performed on the plate. Also amine solution and gasket material were analyzed. After primary examinations micro cracks were observed on both sides of the plate, especially in the area with the most curvature. Also Scanning Electron Microscope examinations revealed signs of intergranular corrosion which were more severe under the gasket region of the plate. Based on chemical analysis of amine solution the formate anions are three times more than accepted amounts. Results showed that the main reason of cracking was intergranular corrosion accompanied by stress. High concentration of formate in amine solution, and also high level of stress under gasket region, should have encouraged the corrosion and cracking which verified by U-bend tests.

Keywords: Exchanger, Cracking, Gas plant, Intergranular Corrosion;

۱ - مقدمه

شیرین‌سازی گاز طبیعی و جداسازی گازهای اسیدی توسط محلول‌های آمین به یکی از پرکاربردترین روش‌های حال حاضر تبدیل شده است. علت توسعه کاربرد محلول‌های آمین را می‌توان در راندمان مطلوب، نرخ جذب بالا و بازیافت پذیری محلول دانست [۱]. محبوبیت محلول‌های آمین در صنایع نفت و گاز عموماً ناشی از بازیافت پذیری آن‌ها می‌باشد لذا هرگونه تجهیز در رابطه با عملیات تصفیه و بازیافت محلول آمین از نقطه نظر فرآیندی و اقتصادی اهمیت دارد [۲]. خوردگی یکی از مهم‌ترین مشکلات واحدهای شیرین‌سازی گاز طبیعی می‌باشد. حضور گازهای خورنده نظیر CO_2 و H_2S در جریان گاز طبیعی مهم‌ترین دلایل نرخ بالای خوردگی در صنایع فوق می‌باشد [۳ و ۴]. فولادهای ساده کربنی در مواجهه با خوردگی یکنواخت هستند درحالی‌که فولادهای زنگ‌نزن در معرض خوردگی موضعی می‌باشند. وجود خوردگی موضعی در سیستم‌های تحت تنش منجر به ایجاد نقاط تمرکز تنش می‌گردد و زمینه را برای ترک خوردگی فراهم می‌نماید. اهمیت این موضوع برای تجهیزاتی هم چون مبدل آمین که تحت فشار کار می‌کنند دو چندان می‌شود، زیرا منجر به نشتی خواهد شد.

نشتی محلول آمین از یک مبدل صفحه‌ای در یک واحد شیرین‌سازی گاز طبیعی رخ داد. نشت محلول آمین از مبدل به دلیل فشار داخلی سیستم ناشی از جریان محلول در طول زمان افزایش می‌یافت. مبدل آمین متشکل از ۵۰۴ صفحه بود که توسط پیچ‌های سرتاسری به یکدیگر محکم شده بودند. به منظور آب‌بندی بین صفحات از گسکت استفاده شده بود. صفحات مبدل از جنس فولاد زنگ‌نزن آستینیتی گرید UNS S30400 و سایر قسمت‌ها از فولاد ساده کربنی ASTM A516 Grade70 ساخته شده بودند. یک سمت از صفحات مبدل با آمین غنی از گازهای اسیدی و سمت دیگر با محلول رقیق از گازهای اسیدی در تماس بودند.

۲ - تشریح فرآیند

محلول آمین رقیق با دمای پایین ابتدا وارد برج جذب می‌شود. دمای آمین حین حرکت از بالای برج به سمت پایین و با جذب گازهای اسیدی افزایش می‌یابد و در پایین برج به بیشترین مقدار خود می‌رسد. در همین محل مقدار گازهای اسیدی حل شده در محلول آمین به حداکثر خود می‌رسد و محلول آمین غنی می‌شود. محلول آمین غنی بایستی گرم‌تر شود و به برج دفع وارد شود تا گازهای اسیدی جذب شده را دفع نموده و به محلول رقیق آماده جذب مجدد تبدیل شود. محلول آمین غنی تبدیل شده به محلول رقیق در برج دفع، دمای بالایی دارد درحالی‌که محلول آمین مورد نیاز جهت ارسال به برج جذب (آمین رقیق) باید دمای پایینی

داشته باشد، لذا استفاده از یک مبدل حرارتی در بین برج جذب و دفع ضرورت می‌یابد. لذا وظیفه مبدل آمین تبادل دمای دو محلول و آماده‌سازی هریک برای فرآیند جذب و دفع CO_2 و H_2S می‌باشد. شرایط کاری مبدل آمین در جدول ۱ مشاهده می‌شود.

۳ - روش تحقیق

شکل ۱ روند نمای تحقیق را به طور خلاصه نشان می‌دهد. در این راستا تعدادی از صفحات مبدل آمین تهیه شد و نمونه‌های آزمایشگاهی تهیه گردید. سطح نمونه‌های آزمایشگاهی پس از شستشو، به صورت چشمی، غیر مخرب، استریوگرافی و میکروسکوپ الکترونی روشی مورد بررسی قرار گرفتند. نمونه‌های محلول آمین دریافت شده نیز توسط کروماتوگرافی گازی یونی (IGC) و طیف‌سنج تبدیل فوریه مادون قرمز (FTIR) به صورت کامل آنالیز شدند. اندازه‌گیری pH نمونه‌های محلول آمین رقیق و غنی نیز انجام شد. دانسیته و میزان جذب گسکت مورد استفاده در بین صفحات نیز توسط روش اعلام شده در استانداردهای ASTM D471 و ASTM D790 مورد بررسی قرار گرفت.

همچنین به منظور بررسی حساسیت به ترک خوردگی در محلول آمین رقیق، از نمونه‌های U-bend مطابق با استاندارد ASTM G30 استفاده شد [۵]. جهت جلوگیری از ورود اکسیژن به محلول و تجزیه اکسیدی آمین، گاز نیتروژن به داخل ظروف تزریق شد. نمونه‌های تسمه شکل بریده و سوراخ کاری شدند، سپس به دو صورت خم شده و خم شده همراه با پیچ آماده شدند. نمونه‌های پیچ دار جهت بررسی اثر تنش بر شروع ترک در دما و فشار محیط طی یک دوره زمانی ۶۰ روزه در محلول آمین رقیق غوطه‌ور شدند و سپس توسط میکروسکوپ نوری مورد ارزیابی قرار گرفتند. شکل ۲ شمای نمونه‌های مورد استفاده جهت ارزیابی حساسیت به ترک خوردگی را نشان می‌دهد.

۴ - آنالیز تخریب

۴ - ۱ - مشاهدات اولیه

شکل ۳ تصویر دوربین دیجیتال از هر دو سمت صفحات مبدل آمین را نشان می‌دهد. همان‌طور که از تصویر مشاهده می‌شود در یک سمت ورق رسوبات نازک و چسبنده مشکی‌رنگ وجود دارند (الف) درحالی‌که سمت دیگر (ب) با رسوب ضخیم و شکننده که به رنگ قهوه‌ای است پوشیده شده است. به دلیل رسوبات موجود روی سطح صفحات مبدل امکان مشاهده ترک توسط مشاهده چشمی و آزمون غیر مخرب مایعات نافذ امکان‌پذیر نبود. بنابراین ابتدا رسوبات سطحی توسط محلول رسوب‌زدا و امواج آلتراسونیک تمیز شدند سپس بررسی چشمی و

باعث تشکیل ترک شده بود. آنالیزهای کیفی از سطوح خورده شده نشان می‌دهند، میزان و شدت خوردگی بین‌دانه‌ای در هر دو سمت صفحات یکسان است لیکن در محل گسکت‌ها شدت بیشتری مشاهده شد. خوردگی موضعی و ترک خوردگی در محل گسکت‌ها در مطالعات قبلی نیز گزارش شده است [۵]. علت این پدیده را می‌توان در موضعی شدن محیط خورنده و بالاتر بودن میزان تنش دانست. در شکل ۶ تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی خوردگی بین‌دانه‌ای صفحات مبدل مشاهده می‌شود.

مایعات نافذ انجام شدند (شکل ۴). توسط دو روش فوق ترک مشاهده نشد لیکن بررسی‌های بعدی توسط میکروسکوپ استریوگرافی ترک مشاهده شد.

همان‌طور که از شکل ۵ (الف و ب) مشاهده می‌شود، ترک‌ها در محل‌های با بیشترین انحنا واقع شدند. تشکیل ترک‌های ماکروسکوپی نشانه‌ای از مقادیر بالای تنش در این نواحی می‌باشد.

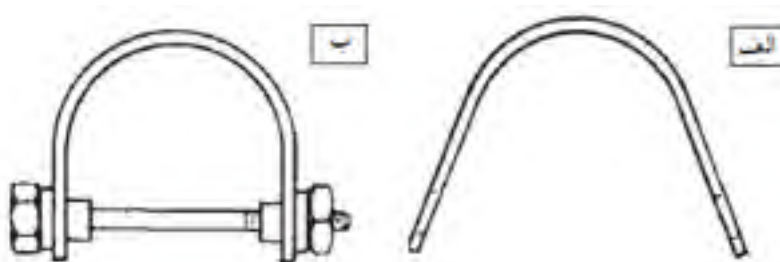
بررسی بیشتر توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی خوردگی بین‌دانه‌ای را نشان داد. خوردگی بین‌دانه‌ای در برخی نقاط

جدول ۱ - شرایط کاری مبدل آمین

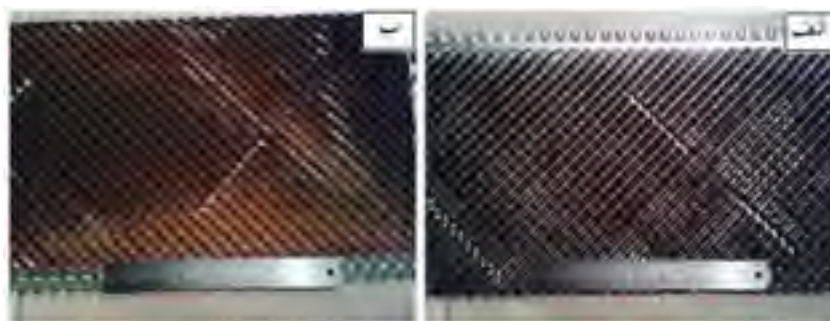
Side	Lean		Rich	
Place	Inlet	Outlet	Inlet	Outlet
Temperature (°C)	۱۳۲	۸۵	۲۷	۱۱*
Pressure (Bar)	۲.۵۴		۲.۵۴	



شکل ۱ - روند نمای تحقیق پیش رو



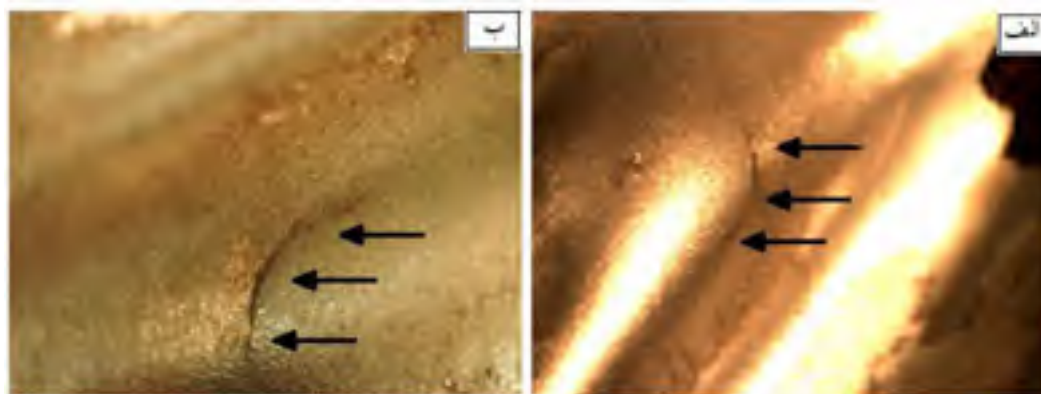
شکل ۲ - شمای نمونه‌های U-bend، (الف) بدون پیچ و (ب) پیچ‌دار [۵]



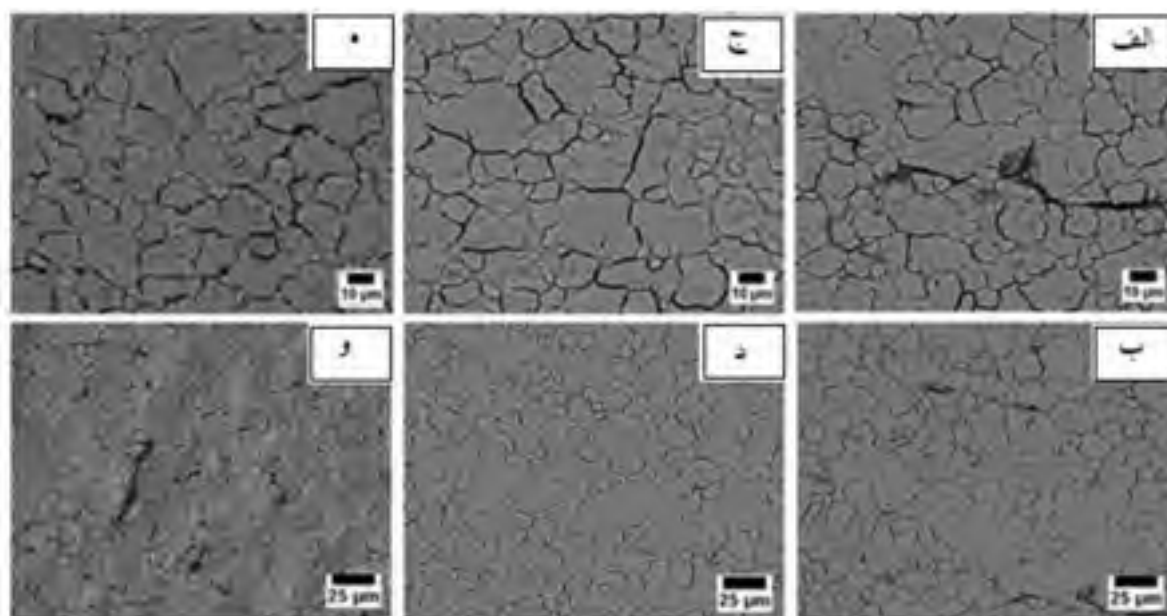
شکل ۳ - تصویر دوربین دیجیتال صفحات مبدل



شکل ۴ - تصویر دوربین دیجیتال، الف) نمونه تمیز شده از صفحه مبدل، ب- ه) مایع نافذ و آشکارساز اسپری شده روی محل گسکت و) آشکارساز روی سطح ورق



شکل ۵ - تصویر میکروسکوپ استریوگرافی از نمونه صفحات مبدل، فلش‌ها محل ترک را نشان می‌دهند که در منطقه با بیشترین انحنای قرار دارد



شکل ۶- تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از نمونه صفحات مبدل، الف ب) سطح زیر گسکت سمت رسوب سیاه، ج د) سطح زیر گسکت سمت رسوب قهوه ای، ه و) سطوح دیگر

جدول ۲- آنالیز عنصری صفحات مبدل آمین در مقایسه با استاندارد ASTM

Sample	Content							
	C	Mn	Si	Cr	Ni	S	P	Fe
Exchanger's sheet	0.06	0.26	0.8	19.5	10.8	0.03	0.003	Bal.
ASTM 304	0.08	0.15	0.75	19.0	10.5	0.025	0.025	Bal.

۲-۴- بررسی صفحات مبدل آمین

۲-۴-۱- آنالیز شیمیایی عنصری

جدول ۲ ترکیب شیمیایی فولاد مورد استفاده در تولید صفحات مبدل آمین، توسط طیف‌سنج نشر نوری را نشان می‌دهد. همان‌طور که از جدول مشاهده می‌شود، کلیه عناصر در بازه مجاز می‌باشند.

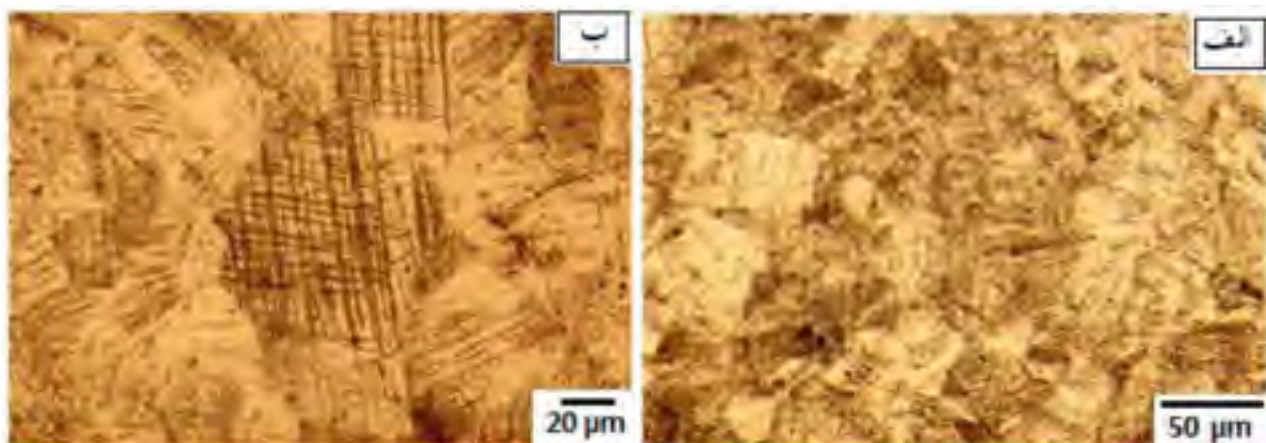
منطقه نقص در چیده شدن زیاد تحرک نابجایی‌ها و تغییر شکل به واسطه آن با مشکل مواجه می‌شود [۶]. تشکیل دوقلویی‌ها می‌تواند به عنوان یک محل ترجیحی برای خوردگی موضعی و شروع ترک به واسطه آن باشد. آنچه طی تحقیقات مشخص شد نشان می‌دهد، حضور دوقلویی‌ها و مرزهای دوقلویی باعث انهدام صفحات مبدل آمین نبوده‌اند.

۲-۴-۲- ریز ساختار

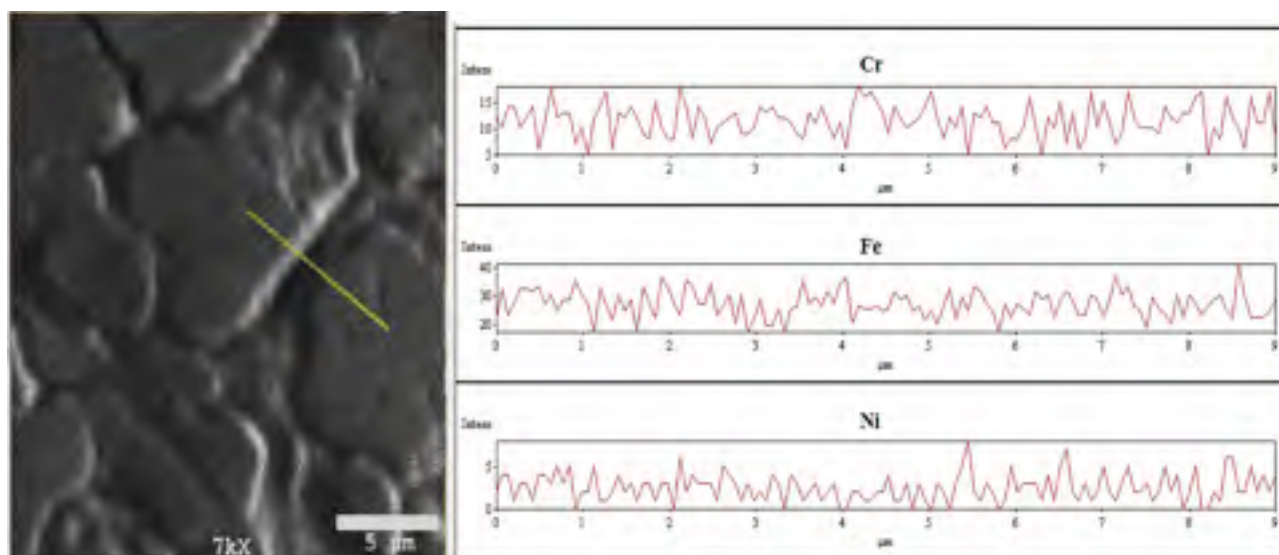
شکل ۷ (الف و ب) تصویر میکروسکوپ نوری از ریز ساختار فولاد زنگ‌نزن مورد استفاده در تولید صفحات مبدل را در دو بزرگنمایی نشان می‌دهد. همان‌طور که از شکل دیده می‌شود ریز ساختار فولاد زنگ‌نزن شامل دانه‌های هم‌محور آستنیت همراه با دانسته نسبتاً بالایی از دوقلویی می‌باشد. تشکیل دوقلویی‌ها در اثر فرآیند شکل‌دهی می‌باشد، زیرا در آلیاژهای با عرض

۲-۴-۳- آنالیز طیف‌سنج پراش پرتو ایکس (EDS)

اولین و مهم‌ترین علت خوردگی بین‌دانه‌ای در فولادهای زنگ‌نزن خروج کروم از حلالیت و تشکیل کاربید می‌باشد [۷ و ۸]. بنابراین آنالیز طیف‌سنج پراش پرتو ایکس (EDS analysis) جهت بررسی غلظت کروم در نواحی مرزدانه‌ای استفاده شد. همان‌طور که از شکل ۸ مشخص است، شیب غلظتی قابل مشاهده‌ای توسط آنالیز نقطه‌ای و خطی در اطراف مرزدانه مشاهده نشد.



شکل ۷ - تصویر میکروسکوپ نوری از ریز ساختار فولاد مورد استفاده در تولید صفحات مبدل آمین



شکل ۸ - آنالیز طیف‌سنج پراش پرتو ایکس خطی ورق مبدل (توزیع عناصر آهن، کروم و نیکل)

۴-۳ - آنالیز محلول آمین

آنالیز کامل محلول آمین توسط روش کروماتوگرافی یونی گازی انجام شد که نتایج آن در جدول ۳ قابل مشاهده می‌باشد. تمام اجزاء محلول در بازه پذیرفته شده هستند به جز آنیون فرمات که حدود ۳ برابر مقدار مجاز می‌باشد [۴، ۹، ۱۰ و ۱۱]. آنیون فرمات به عنوان یک یون مهاجم تلقی می‌شود و باعث خوردگی فولادهای زنگ‌نزن می‌شود [۱۲].

یون فرمات یکی از شناخته شده ترین محصولات تجزیه اکسیدی محلول آمین ناشی از نشت اکسیژن به داخل سیستم می‌باشد

[۳، ۴، ۹ و ۱۳]. راه‌های ورود اکسیژن به سیستم عبارت‌اند از: آب بندی ضعیف، آب جبرانی لازم برای سیستم شیرین سازی و در نهایت عدم کارایی تزریق نیتروژن به سیستم. طبق مطالعات پیشین، سود سوزآور یکی از دلایل تشدید سرعت واکنش تشکیل فرمات می‌باشد که کمتر به آن پرداخته شده است. این ماده جهت خنثی سازی نمک‌های مقاوم به حرارت و کنترل pH، به محلول آمین اضافه می‌شود [۱۴]. با توجه به اینکه از ترکیب نام برده جهت کنترل pH محلول آمین در واحد مورد بررسی در این تحقیق استفاده می‌شود، لذا یکی از دلایل بالا بودن یون فرمات مشخص می‌گردد.

جدول ۳ - نتایج آنالیز کامل نمونه‌های محلول غنی و رقیق

Basic degradation compounds	Semi-Lean side	Lean side	Unit
	Value		
MEG	<۰/۱	<۰/۱	wt%
THEED	۰/۱	۰/۱	wt%
HEOD	<۰/۱	<۰/۱	wt%
Propanediol	۰/۱	۰/۱	wt%
DEA	۰/۱	۰/۱	wt%
HMPO	۰/۱	۰/۱	wt%
TEA	<۰/۱	<۰/۱	wt%
Bicine	<۰/۱	<۰/۱	wt%
MMEA	<۰/۱	<۰/۱	wt%
DEA-F	<۰/۱	<۰/۱	wt%
HEI	<۰/۱	<۰/۱	wt%
BHEP	۰/۱	۰/۱	wt%
HMP	<۰/۱	<۰/۱	wt%
HSS Anions			
Acetate	۲۱۲	۲۱۷	Ppm
Formate	۱۴۶۸	۱۵۸۷	Ppm
Succinate	۲۳۸	۲۴۷	Ppm
Glycolate	<۱	<۱	Ppm
Propionate	۱۰۶	۱۲۱	Ppm
Butyrate	<۱	<۱	Ppm
Chloride	۳	۳	Ppm
Nitrate	۲	۲	Ppm
Nitrite	<۱	<۱	Ppm
Oxalate	<۱	۲	Ppm
Sulfite	۴	۴	Ppm
Sulfate	۱۰	۹	Ppm
Phosphate	۶	۵	Ppm
Thiocyanate	۲	۲	Ppm
Thiosulfate	۹	۹	Ppm
Cation content			
Cr	<۱	<۱	mg/Kg
K	۴	۳	mg/Kg
Na	۷۹	۹۴	mg/Kg
Ni	۱۴	۴۴	mg/Kg
Fe	۶	۳	mg/Kg
Mg	<۱	<۱	mg/Kg
Ca	<۱	<۱	mg/Kg

صفحات، ابتدا دانسته آن بررسی شد که مقدار آن برابر با ۱/۲۷ گرم بر سانتیمتر مربع تعیین شد. مقدار جذب رطوبت نمونه گسکت مورد استفاده در صنعت برابر با ۲/۳ درصد می‌باشد. تمامی مقادیر مطابق با مشخصات اعلام شده از طرف سازنده بود.

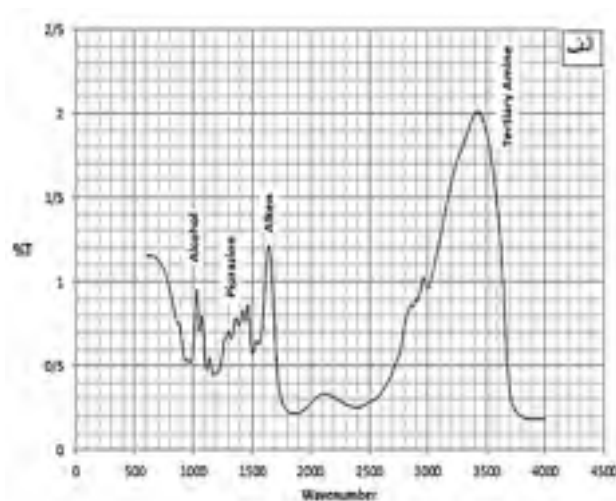
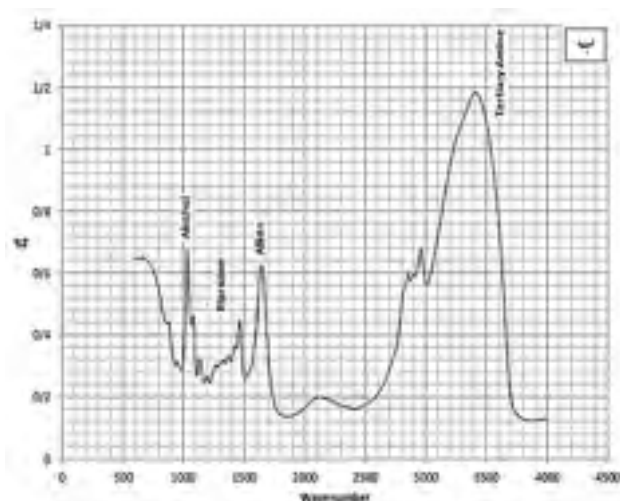
۵- آزمون ترک خوردگی

تصویر میکروسکوپ نوری از سطح نمونه‌های U-bend خم شده و پیچ‌دار در شکل ۱۰ مشاهده می‌شوند. نمونه‌ها به مدت یک ماه در محلول آمین رقیق تحت محافظت گاز نیتروژن قرار داشتند. همان‌طور که از تصویر مشاهده می‌شود، در نمونه‌های خم شده بدون پیچ تنها خوردگی بین دانه‌ای مشاهده می‌شود در حالی که در نمونه‌های پیچ‌دار ترک‌هایی تشکیل شده‌اند. بالاتر بودن میزان تنش در نمونه‌های پیچ‌دار به تشکیل ترک از محل مرز دانه‌های خورده شده می‌انجامد.

شکل ۹ نتایج آزمون طیف‌سنج تبدیل فوریه مادون قرمز برای محلول‌های آمین رقیق و غنی نشان می‌دهد. پیک‌های اصلی مربوط به آمین نوع سوم، آلکن، الکل و پپرازین (Piperazine) می‌باشند. آمین مورد استفاده در واحد مورد تحقیق، متیل دی اتانول آمین فعال شده (amDEA) می‌باشد. آلکن‌ها و الکل نیز از اجزائی هستند که معمولاً در این محلول‌ها یافت می‌شوند. پپرازین جهت بهبود فرآیند جذب گازهای اسیدی به محلول آمین افزوده می‌شود. وجود تمامی اجزاء فوق توسط متخصصین فرآیند واحد مربوطه تأیید شد. پیک‌های بلند سمت راست هر دو تصویر تأیید کننده آمین نوع سوم هستند.

۴-۴- آنالیز گسکت

به منظور اطمینان از خواص فیزیکی گسکت مورد استفاده در بین



شکل ۹ - آنالیز طیف‌سنج تبدیل فوریه محلول آمین، الف (آمین رقیق ب) آمین غنی



شکل ۱۰ - تصویر میکروسکوپ نوری از سطح نمونه‌های آزمون ترک خوردگی پس از یک ماه غوطه‌وری در محلول آمین رقیق، الف) نمونه‌های بدون پیچ، ب) نمونه‌های پیچ‌دار

۶- شبیه‌سازی توزیع تنش

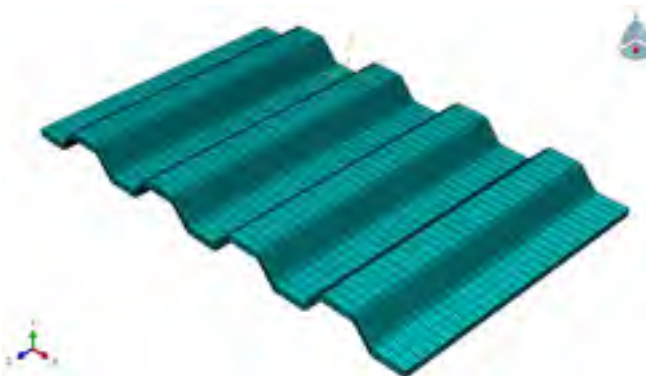
به منظور بررسی‌های تکمیلی در مورد نقش تنش در محل ترک‌های شکل گرفته بر ورق مبدل آمین، شبیه‌سازی مقدماتی توزیع تنش با استفاده از نرم‌افزار ABAQUS صورت گرفت. بر این اساس نمونه‌ای مشابه شکل ۱۱ طراحی شد. شرایط مرزی به صورتی انتخاب شد که گوشه‌های ورق ثابت باشند. در ضمن با توجه به داده‌هایی که از دمای کاری ورق‌ها وجود داشت (جدول ۴-۶)، خواص الاستیک ماده انتخاب شدند. با در نظر گرفتن شرایط کاری، در این بررسی فقط تغییر فرم الاستیک ماده در نظر گرفته

شد. همچنین فشار موجود در دو طرف ورق که توسط کارفرما ارائه شده بود، در دو طرف ورق به صورت یکنواخت اعمال گردید. مدل با استفاده از المان‌های مکعبی شبکه‌بندی شد (حاوی بیش از ۲۰۰۰۰ المان). نمونه المان بندی شده ورق مبدل آمین در شکل ۱۲ نشان داده شده است.

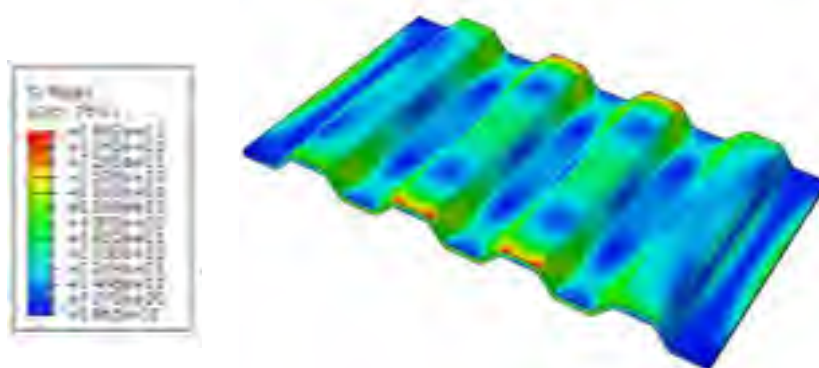
نتایج این شبیه‌سازی در شکل ۱۳ نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، مناطق مرزی و قله‌ها دارای تمرکز تنش بیشتری نسبت به سایر مناطق می‌باشند. این نتایج در تطابق با محل‌های بیشتر تشکیل ترک در سطح ورق مبدل آمین می‌باشند (شکل ۵).



شکل ۱۱ - نمونه طراحی شده برای آنالیز المان محدود ورق مبدل آمین



شکل ۱۲ - نمونه المان بندی شده از سطح ورق مبدل آمین



شکل ۱۳ - نتایج آنالیز تنش انجام شده (کانتورهای تنش وارد شده به ورق)

۷- بحث و بررسی نتایج

ترکیب شیمیایی فولاد مورد استفاده در ساخت صفحات مبدل در بازه استاندارد قرار داشت. آمین‌های خالص نیز خورنده نیستند و به واسطه تجزیه محلول و تشکیل یون‌های مهاجم موسوم به نمک‌های مقاوم در برابر حرارت خورنده می‌شوند. وجود فرمات بالا در نمونه‌های محلول غنی و رقیق بر وجود تجزیه محلول و واکنش‌های ناخواسته صحنه می‌گذارد. یکی از رایج‌ترین راه‌های تجزیه اکسیدی محلول و تشکیل فرمات، ورود اکسیژن و تشکیل گاز CO می‌باشد که در تماس با محلول آمین به واکنش ۱ می‌انجامد. حاصل این واکنش یون فرمات و یون آمین می‌باشند که هر دو باعث خورنده شدن محلول آمین می‌شوند، (واکنش ۱). هرچند هیچ‌گونه غیریکنواختی و شیب غلظتی در توزیع عنصر کروم در اطراف مرزدانه‌ها مشاهده نشد، لیکن انرژی بالای مرزدانه‌ها باعث افزایش تمایل به واکنش‌های آندی در این نواحی می‌شود. بروز واکنش‌های آندی نیاز به محیط خورنده جهت انجام واکنش‌های کاتدی دارد که در محلول آمین تجزیه شده یون‌های لازم برای انجام این واکنش حضور دارند.

خوردگی در مرزدانه‌ها باعث ایجاد مناطق تمرکز تنش می‌شود. تنش لازم برای تشکیل ترک‌ها از چند منبع می‌تواند فراهم شود، از جمله می‌توان به تنش‌های پس‌ماند از فرآیند تولید و شکل‌دهی صفحات مبدل، تنش‌های ناشی از فشار محلول در سیستم و در نهایت تنش حاصل از محکم کردن پیچ‌های سراسری جهت فشرده کردن گسکت‌ها و آب‌بند شدن صفحات مبدل اشاره کرد. هرچند در سایر نقاط صفحات مبدل نیز آثار خوردگی بین‌دانه‌ای و ترک مشاهده شد، لیکن مقدار بالای تنش و ایجاد یک محل موضعی جهت نفوذ و تجمع یون‌های خورنده در زیر گسکت‌ها باعث افزایش خوردگی بین‌دانه‌ای و ترک خوردگی در این مناطق می‌شود.

در نهایت جهت حداقل نمودن مشکل ترک خوردگی در مبدل مورد بررسی می‌توان به موارد زیر اشاره نمود:
 - حداقل نمودن مجاری ورود اکسیژن و تجزیه اکسیدی و به تبع آن‌ها یون‌های مهاجم نظیر فرمات
 - حداقل نمودن تنش‌های داخلی خارجی بر روی صفحات مبدل آمین
 - استفاده از گریدهای فولاد زنگ‌نزن با مقاومت بیشتر



نتیجه‌گیری

نتایج اصلی از این تحقیق را می‌توان به صورت زیر خلاصه نمود:

- فولاد زنگ‌نزن ۳۰۴ دارای مقاومت کافی در برابر خوردگی بین‌دانه‌ای و ترک خوردگی در محلول آمین واحد مربوطه نمی‌باشد.
- نوع و شدت خوردگی و ترک خوردگی در طرفین صفحات (در تماس با محلول رقیق و غنی) یکسان بود.
- یون فرمات حاصل از تجزیه اکسیدی محلول عامل اصلی خوردگی بین‌دانه‌ای فولاد ۳۰۴ می‌باشد.
- خوردگی و ترک خوردگی در زیر گسکت‌ها شدیدتر از نواحی دیگر است که علت آن در خوردگی موضعی و سطح تنش بالاتر در این ناحیه است.

مراجع

- [1] J.H. Gary, G.E. Handwerk, Petroleum Refining Technology and Economics, Marcel Dekker, 4th Ed., 2001.
- [2] M. Nouri, J. Mesbah, S. Shaiban, A verified computer model for corrosion rate prediction in a Di-Ethanol amine plant using field data, Corrosion 2008, NACE International Conference and Expo, p. 8417.
- [3] R.B. Nielsen, K.R. Lewis, J.G. McCullough, D.A. Hansen, Controlling corrosion in amine treating plants, Corrosion 1995, NACE International Conference and Expo, p. 571.

- [4] P.C. Rooney, M.S. Dupart, Corrosion in alkanolamine plants: Causes and Minimaization. Corrosion 2000, NACE International Conference and Expo, p. 494.
- [5] ASTM G30. Standard Practice for Making and Using U-Bend Stress-Corrosion Test Specimens. West Conshohocken: ASTM;1997.
- [6] W.F. Hosford, Mechanical behavior of materials, Cambridge university press, 2010.
- [7] M.G. Fontana, Corrosion Engineering, McGraw-Hill, 1987.
- [8] M. McGuire, Stainless Steels For Design Engineers, ASM International, 2008.
- [11] A. Erfani, S. Boroojerdi, A. Dehghani, M. Yarandi, Investigation of carbon steel and stainless steel corrosion in a MEA based CO₂ removal plant, Petroleum & Vol. 57, 2015, Pp. 48-55.
- [9] F. Namazi, A. Almasi, Amine corrosion in gas sweetening plant: causes and minimization on real case study, Corrosion 2016, NACE International Conference and Expo, p.7178.
- [10] J. Xie, V. Simanzhenkov, B. Santos, K. Ikeda, L. Davies, Corrosion of UNS S30403 stainless steel trays in an amine unit, Corrosion 2010, NACE InternationalConference and Expo. p. 10187.
- [11] R. Mesgarian, Corrosion management in gas treating plants (GTP's): comparison between corrosion rate of DEA and MDEA a case study in sour gas refinery. Bali: IEOM 2014.
- [12] G.E. Badea, D. Ionita, P. Cret, Corrosion and passivation of the 304 stainless steel in formic acid solutions, Mater Corros, Vol. 65, 2014, Pp.1103-1110.
- [13] C. Gouedard, D. Picq, F. Launay, P. Carrette, Amine degradation in CO₂ capture.I. A review. International Journal of Greenhouse Gas Control, Vol. 10, 2012, Pp.144-270.
- [14] M.j.Litschewski, More experiences with corrosion and fouling in a refinery amine system, Corrosion 1996, NACE International Conference and Expo, p.391.

بررسی خواص خوردگی و ساختاری پوشش ایجاد شده به روش نیتروژندهی پلاسمایی با توری فعال روی آلومینیم ۱۰۵۰

کیانوش طاهرخانی^۱، منصور سلطانیه^{۲*}

^۱ دانشجوی دکتری، دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه علم و صنعت ایران، تهران، ایران
^۲ استاد، دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، قطب علمی فناوری آلیاژهای با استحکام بالا، دانشگاه علم و صنعت ایران، تهران، ایران

* نویسنده مسئول: Mansour_soltanieh@iust.ac.ir

تاریخ دریافت: ۱۳۹۶/۰۹/۲۹ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۷/۰۳/۰۵

چکیده

در این پژوهش، هدف بررسی اثر دما و زمان روی خواص خوردگی پوشش نیتریدی ایجادشده روی آلومینیم ۱۰۵۰ به روش نیتروژندهی پلاسمایی با استفاده از توری فعال آهنی است. عملیات نیتراسیون پلاسمایی با انتخاب زمان‌های ۵ و ۱۰ ساعت در دماهای ۴۵۰ °C و ۵۰۰ °C روی آلیاژ آلومینیم خالص در مخلوط گازی $20\% H_2 + 80\% N_2$ انجام شد. بررسی‌های فازی و ریزساختاری به ترتیب با استفاده از دستگاه‌های پراش اشعه ایکس (GIXRD) و میکروسکوپ الکترونی روبشی - گسیل میدانی (FE-SEM) مجهز به آنالیزور EDS انجام شد. به منظور بررسی مقاومت به خوردگی، آزمون‌های خوردگی پلاریزاسیون و امپدانس الکتروشیمیایی روی نمونه خام و نمونه‌های عملیات شده انجام شد. نتایج نشان دادند که پوشش ایجادشده روی سطح نمونه‌ها از فازهای Fe_3N و AlN تشکیل شده است. تصاویر میکروسکوپی از سطح نمونه‌ها، نشان داد که پوشش ایجادشده روی نمونه‌ها از ذرات نیتریدی با ابعاد نانومتری حدود ۸۵ نانومتر برای نمونه عملیات شده در دمای ۴۵۰ °C و مدت زمان ۵ ساعت تشکیل شده است. همچنین ذرات نیتریدی حدود ۲۳۳ نانومتر روی سطح نمونه عملیات شده در دمای ۵۰۰ °C و مدت زمان ۱۰ ساعت تشکیل می‌شود. با افزایش دما و زمان عملیات نیتراسیون ضخامت لایه ترکیبی از $1/4 \pm 0/4$ میکرومتر به $5/8 \pm 0/9$ میکرومتر تغییر می‌کند. بهترین مقاومت به خوردگی برای نمونه پوشش داده شده در دمای ۵۰۰ °C برای مدت زمان ۱۰ ساعت اندازه گیری شد. مکانیزم خوردگی پوشش ترکیبی نیتریدی از نوع خوردگی - حفره‌ای به صورت موضعی است.

کلمات کلیدی: نیتروژندهی پلاسمایی با توری فعال، آلومینیم ۱۰۵۰، نیترید آهن، نیترید آلومینیم، خوردگی؛

Investigation of Corrosion and Structural Properties of the Coating Created by Active Screen Plasma Nitriding on Al1050

K. Taherkhani¹, M. Soltanieh^{2*}

¹ Ph.D. Candidate, School of Metallurgy and Materials Engineering, Iran University of Science and Technology, Tehran, Iran.

² Professor, School of Metallurgy and Materials Engineering, Centre of Excellence for High Strength Alloys Technology, Iran University of Science and Technology, Tehran, Iran.

* Corresponding Author: Mansour_soltanieh@iust.ac.ir

Submission: 2017, 12, 20 Acceptance: 2018, 05, 26

Abstract

In this research, the effect of time and temperature of active screen plasma nitriding (ASPN is a novel method of coating) treatment on the surface properties of aluminum alloy 1050 was investigated. Al1050 samples were subjected to ASPN treatment in an atmosphere of %20H₂-%80N₂ at temperatures of 450°C and 500°C for 5 and 10 hours. The obtained phases and microstructure were studied by Grazing Incidence X-ray Diffraction (GIXRD) and Field Emission-Scanning Electron Microscope (FE-SEM) equipped with EDS analyzer. The corrosion resistance of treated and untreated samples was investigated by polarization and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) measurements. The results showed that the formed layer on the surface of specimens consists of Fe₂-3N and AlN phases. Microscopic evaluations revealed that the ASPN treatment for 5 hours at 450°C resulted in the formation of nitride grains with an average diameter of ~85nm, while the average size of nitride grains after 10 hours treatment at 500°C was about 233 nm. In addition, as the time and temperature of ASPN treatment increased, the thickness of nitride layer increased from 1.4±0.4 to 5.8±0.9 micrometer. The best corrosion resistance, were measured in the sample of plasma nitrided at 500°C and 10h. The corrosion mechanism of the nitride coating was localized pitting corrosion.

Keywords: Active screen plasma nitriding, Al1050, Iron nitride, Aluminium nitride, Corrosion;

۱ - مقدمه

امروزه از آلومینیم و آلیاژهای آن به صورت گسترده در بسیاری از صنایع، مانند صنایع اتومبیل سازی و هوافضا استفاده می شود. چگالی و وزن کمتر آلومینیم در مقایسه با سایر فلزات، باعث کاهش مصرف سوخت و در نتیجه کاهش هزینه ها خواهد شد. آلومینیم و آلیاژهای آن ویژگی های از قبیل استحکام ویژه بالا، قابلیت ماشین کاری خوب، شکل پذیری و مقاومت به خوردگی بالا در برخی از محیط ها را دارند؛ اما متأسفانه مقاومت به سایش آن ها ضعیف و سختی پائینی دارند. با توجه به کاربرد روزافزون آلومینیم و آلیاژهای آن در صنایع مختلف، امروزه از روش های گوناگونی مانند اسپری حرارتی، آلیاژسازی با استفاده از لیزر، پوشش دهی لایه های نازک و عملیات پلاسمایی برای ایجاد لایه های سخت و مقاوم به سایش و خوردگی استفاده می شود [۱].

تشکیل نیتrideهای آهن روی سطح فلزات یکی از روش های سخت کاری سطحی است. تحقیقات نشان داده است که نیتrideهای آهن، مقاومت به خوردگی و سایش بالایی در فلزات ایجاد می کنند [۲ و ۳]. هم چنین نیتride آلومینیم نیز دارای خواص عالی مانند هدایت حرارتی بالا، مقاومت به خوردگی، الکتریکی، سایشی خوب و سختی بالا (۱۴۰۰ ویکرز) است [۴]. لایه نیتride را می توان به وسیله عملیات نیتروژن دهی پلاسمایی روی فلزات ایجاد کرد. نیتروژن دهی، خواص تریبولوژی ضعیف آلومینیم و آلیاژهای آلومینیم را بهبود می بخشد. با وجود این نیتروژن دهی آلومینیم و آلیاژهای آن بسیار مشکل است. به دلیل واکنش پذیری زیاد اکسیژن با آلومینیم که منجر به تشکیل لایه اکسید آلومینیم در سطح فلز می شود [۵].

در حال حاضر نیتروژن دهی پلاسمایی معمولی^۱ بیشترین استفاده را در نیتروژن دهی فولادها دارد. با وجود تمام مزایایی که روش نیتروژن دهی پلاسمایی معمولی نسبت به روش های نیتروژن دهی مایع و گازی دارد. مشکلاتی از قبیل: نگهداری و حفظ یکنواختی دما در محفظه قطعه، محدودیت انجام عملیات روی قطعات با اشکال پیچیده، ایجاد لایه غیر یکنواخت در سطح قطعه، خطر آسیب قوس و پدیده کاند تو خالی^۲ در طی انجام فرآیند دیده می شود [۶]. تلاش هایی به منظور برطرف کردن معایب این روش صورت گرفته است، این تلاش ها منجر به توسعه روش نیتروژن دهی پلاسمایی معمولی و هم چنین سبب ابداع روش نیتروژن دهی پلاسمایی با توری فعال^۳ شده است. اساس روش کار عملیات نیتروژن دهی پلاسمایی با توری فعال همانند روش نیتروژن دهی پلاسمایی معمولی است، با این تفاوت که در روش نیتروژن دهی پلاسمایی به روش توری فعال آهنی، توری به قطب منفی وصل می شود و تشکیل پلاسمای روی سطح توری صورت می گیرد [۷]. قابل ذکر است که توری دو نقش را ایفا می کند؛ یکی این که قطعات را تا دمای نیتروژن دهی توسط تشعشع از توری، گرم می کند و دیگری

این که ذرات فعال نیتروژن دهی را در سطح قطعه فراهم می کند. از آنجایی که پلاسمای به طور مستقیم بر روی قطعه تشکیل نمی شود لذا بسیاری از مشکلات ذکر شده در فرآیند نیتروژن دهی پلاسمایی معمولی رفع می شود. نیتروژن دهی با استفاده از توری فعال آهنی سبب ایجاد نیتrideهای آهن $\gamma': Fe_3N ، γ : Fe_{2-3}N و ϵ : Fe_3N بر روی سطح نمونه از طریق کندوپاش سطح توری می شود [۸ و ۹].$

افزایش مقاومت به خوردگی سطوح نیتروژن دهی شده عموماً ناشی از تشکیل یک لایه ترکیبی بر سطح نمونه ها است که حاوی نیتrideهای فشرده $\gamma': Fe_3N ، γ : Fe_{2-3}N و ϵ : AlN است. در این مورد، نیتride آلومینیم به جهت ساختار کریستالی آن و هم چنین مقدار نیتروژن بیشتر، مقاومت به خوردگی بهتری را در مقایسه با نیتrideهای آهن از خود نشان می دهد [۹]. بنابراین مقاومت به خوردگی سطح نیتروژن دهی شده وابسته به نوع نیتrideهای تشکیل شده در لایه ترکیبی است. تشکیل یک لایه فشرده ترکیبی پس از عملیات نیتروژن دهی موجب بهبود مقاومت به خوردگی در طیف وسیعی از فولادها و آلیاژهای آلومینیم می شود [۱۰ و ۱۱].$

هدف از این پژوهش، تشکیل پوشش ترکیبی یا کامپوزیتی نیتride مخلوطی از نیتride آهن و نیتride آلومینیم روی سطح آلیاژ آلومینیم ۱۰۵۰ با روش نیتروژن دهی پلاسمایی با توری فعال با رویکرد بهبود خواص سطحی است. لذا بررسی اثر پارامترهای دما و زمان روی خواص سطحی آلیاژ آلومینیم پوشش داده شده نیز از جمله اهداف این پژوهش است. از آنجایی خواص خوردگی آلومینیم خوب است، عملیات پوشش دهی بیشتر به منظور بهبود خواص مکانیکی انجام می شود. در کاربردهای که هم نیاز به خواص خوردگی و هم خواص مکانیکی خوب است این امر ایجاب می کند بررسی شود که عملیات پوشش دهی علاوه بر بهبود خواص مکانیکی چه تأثیری بر خواص خوردگی آلومینیم دارد. قابل ذکر است تاکنون پژوهشی مبنی بر ایجاد پوشش کامپوزیتی و همچنین اثری خواص خوردگی تشکیل پوشش به روش نیتروژن دهی پلاسمایی با توری فعال آهنی روی آلیاژ آلومینیم ۱۰۵۰ انجام نشده است.

۲ - روش انجام آزمایش

در این پژوهش آلیاژ آلومینیم ۱۰۵۰ به عنوان زیر لایه مورد استفاده قرار گرفت که ترکیب شیمیایی این آلیاژ مورد استفاده در جدول ۱ آورده شده است.

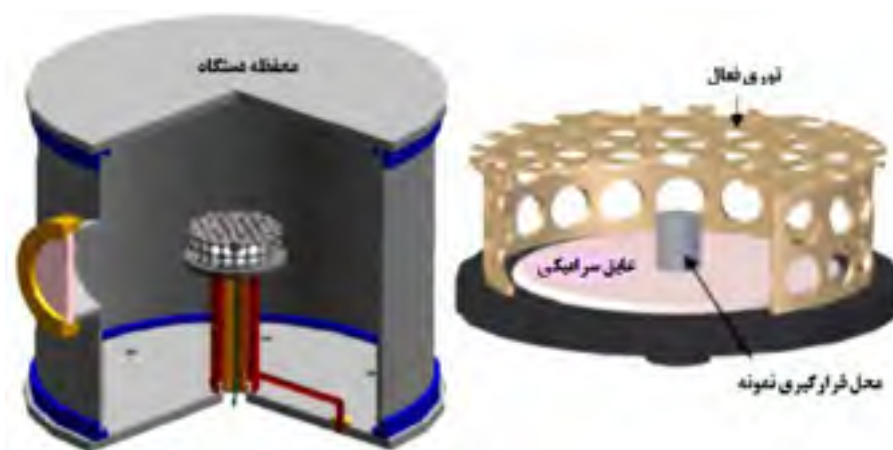
در ابتدا نمونه هایی به شکل مکعب مستطیل با ابعاد، $20 \times 20 \times 5$ میلی متر مکعب تهیه شد. سپس سطوح نمونه ها تا درجه ۲۰۰۰ سنباده و سپس توسط خمیر الماسه پولیش شدند. جهت انجام عملیات نیتروژن دهی پلاسمایی به روش توری فعال، از دستگاه نیتروژن دهی پلاسمایی DC پالسی که به طور شماتیک در شکل ۱ نشان داده شده، استفاده شد. سپس نمونه های آماده شده تحت

مورد ارزیابی قرار گرفت. آزمون خوردگی پلاریزاسیون توسط دستگاه پتانسیواستات EG&G مدل VrsaSTAT4 انجام شد. برای انجام این آزمون یک دایره به قطر ۰/۷ سانتی متر و به مساحت ۰/۳۸۴ سانتیمترمربع از سطح نمونه‌ها انتخاب شد. از سل الکتروشیمیایی سه الکترودی، شامل الکترود مرجع کالومل (RE)، الکترود شمارنده پلاتینی (CE)، الکترود کاری (WE) و محلول ۳/۵٪ کلرید سدیم استفاده شد. سل استفاده شده در این پژوهش از نوع سل تخت (flat cell) است. سرعت روبش معادل ۱ میلی ولت بر ثانیه بود. نمونه‌ها در ابتدا به مدت ۱۰۰۰ ثانیه در محلول قرار گرفتند تا پتانسیل آن‌ها به ثبات برسد. پس از آن آزمون پلاریزاسیون در بازه‌ی پتانسیل ۵۰۰- میلی‌ولت نسبت به VOC تا صفر میلی‌ولت انجام شد. آزمون امپدانس الکتروشیمیایی نیز توسط دستگاه پتانسیواستات EG&G مدل VrsaSTAT4 انجام شد. آزمایش امپدانس الکتروشیمیایی به طور پایه‌ای در محدوده فرکانس ۱۰ mHz تا ۱۰۰ kHz روی سطح دایره‌ای به قطر ۵ میلی‌متر انجام شد. اطلاعات بدست آمده با استفاده از نرم افزار ZSimpWin 3.21 مورد بررسی قرار گرفت.

اتمسفر $H_2-20\%N_2-80\%$ دمای $450^\circ C$ و ۵۰۰ چرخه‌ی کاری ۸۰٪ و فرکانس ۱۰ کیلوهرتز به مدت ۵ و ۱۰ ساعت به روش نیتروژن دهی پلاسمایی با توری فعال، تحت عملیات پوشش دهی قرار گرفتند. در این پژوهش برای افزایش دمای نمونه از منبع حرارتی خارجی استفاده نشده است. فرآیند نیتروژن دهی پلاسمایی به صورت دیواره سرد انجام شد. اختلاف پتانسیل بین دو قطب مثبت و منفی (آند و کاتد) محفظه و سطح کاتد سبب ایجاد پلازما و افزایش دما می‌شود. نیتروژن دهی به وسیله دستگاه پالسی جریان مستقیم در مقیاس نیمه صنعتی با دامنه ولتاژ ۵۰۰ الی ۶۵۰ ولت، شدت جریان ۲ الی ۳/۵ آمپر و در فشار ۱ الی ۱۰ تور انجام شد. برای عملیات نیتروژن دهی پلاسمایی به روش توری فعال، ورق مشبکی از جنس فولاد ساده کربنی st37 به ضخامت ۰/۸ میلی‌متر که حاوی سوراخ‌های با توزیع یکنواخت به قطر ۱۰ میلی‌متر به صورت استوانه‌ای تهیه شد. مشخصات توری و پارامترهای مربوط به نحوه قرارگیری نمونه در جدول ۲ مشخص شده است. قابل ذکر است که خواص نمونه‌های نیتروژن دهی شده توسط پراش پرتو ایکس^۱ GIXRD و میکروسکوپ الکترونی روبشی - گسیل میدانی مجهز^۲ FE-SEM مجهز به آنالیزور^۳ EDS

جدول ۱- ترکیب شیمیایی آلیاژ آلومینیم استفاده شده به عنوان زیر لایه

عناصر	Al	Fe	Ni	Pb	Cu	Mg	Mn	Si
Wt %	۹۹.۵۳۱	۰.۳۲۴	۰.۰۱۶	۰.۰۰۶	۰.۰۰۵	۰.۰۰۴	۰.۰۰۳	۰.۰۸۷



شکل ۱- شکل شماتیک از محفظه کوره نیتروژن دهی پلاسمایی با توری فعال

جدول ۲- مشخصات توری و پارامترهای مربوط قرارگیری نمونه

قطر توری	ارتفاع توری	ضخامت توری	قطر سوراخ توری	جنس توری
۱۰۰ میلی‌متر	۱۰۰ میلی‌متر	۰/۸ میلی‌متر	۱۰ میلی‌متر	فولاد st ۳۷

۳- بحث و نتایج

الگوی پراش اشعه ایکس نمونه‌های عملیات شده آلومینیم خالص ۱۰۵۰ در شکل ۲- الف و نمونه عملیات شده در دمای 500°C برای مدت زمان ۱۰ ساعت در شکل ۲- ب و نشان داده شده است. همان گونه که مشاهده می‌شود، فاز اصلی آلومینیم خالص Al-(f.c.c) و فازهای اصلی تشکیل دهنده پوشش فازهای Al-(f.c.c) و فاز Fe_{23}N_6 است.

هنگام تشکیل پوشش به روش نیتروژن دهی پلاسمایی با توری فعال، با ایجاد پلاسمای روی توری آهنی ذرات آهن از روی سطح توری کنده شده و با ترکیب شدن ذرات با نیتروژن موجود در محیط پلاسمای به صورت ترکیب FeN درمی آیند. سپس این ذرات روی سطح نمونه‌ی موجود در زیر توری رسوب می‌کنند [۱۲ و ۱۳]. از آنجایی که FeN فاز ناپایداری بوده، مقداری از نیتروژن خود را آزاد می‌کند و به فاز پایدار Fe_{23}N_6 تبدیل می‌شود [۱۴]. در ادامه این اتم‌های نیتروژن آزاد شده به درون زیر لایه آلومینیمی نفوذ می‌کنند و تشکیل فاز نیتريد آلومینیم AlN-f.c.c می‌دهد. هم چنین از طرف دیگر اتم‌های آلومینیم نیز به سمت سطح بیرونی قطعه نفوذ می‌کنند. بانفوذ آلومینیم به سمت بیرون و نیتروژن به داخل، ضخامت لایه نیتريدی تشکیل شده افزایش می‌یابد [۱۵]. هم چنین قابل ذکر است که حضور فاز AlN-f.c.c در الگوی پراش اشعه ایکس نمونه پوشش داده شده را می‌توان به این علت دانست که ضخامت پوشش ایجاد شده بسیار نازک (حدود چند میکرون) است، با وجود اینکه زاویه تابش اشعه ایکس در این روش بسیار کم ($\omega=1^{\circ}$) است، ولی بازم پرتوهای اشعه ایکس تابشی از پوشش عبور کرده و به زیر لایه برخورد می‌کنند. در نتیجه فاز آلومینیم زیر لایه نیز در الگوی پراش اشعه ایکس مشاهده می‌شود. همچنین اینکه این احتمال وجود دارد که بخشی از این فاز f.c.c.-Al نشان داده شده در نتایج آنالیز اشعه ایکس متعلق به پوشش باشد. لازم به ذکر است که در نیتروژن دهی آلومینیم لایه نفوذی تشکیل نمی‌شود. همچنین به دلیل واکنش پذیری بسیار بالای نیتروژن با آلومینیم به محض قرارگیری نیتروژن در کنار آلومینیم، ترکیب نیتريد آلومینیم تشکیل می‌شود. سپس لایه‌ای از نیتريد آلومینیم به وجود می‌آید و سپس بانفوذ نیتروژن به داخل رشد می‌کند. تمامی آلومینیم مشاهده شده در نتایج آنالیز متعلق به زیر لایه است.

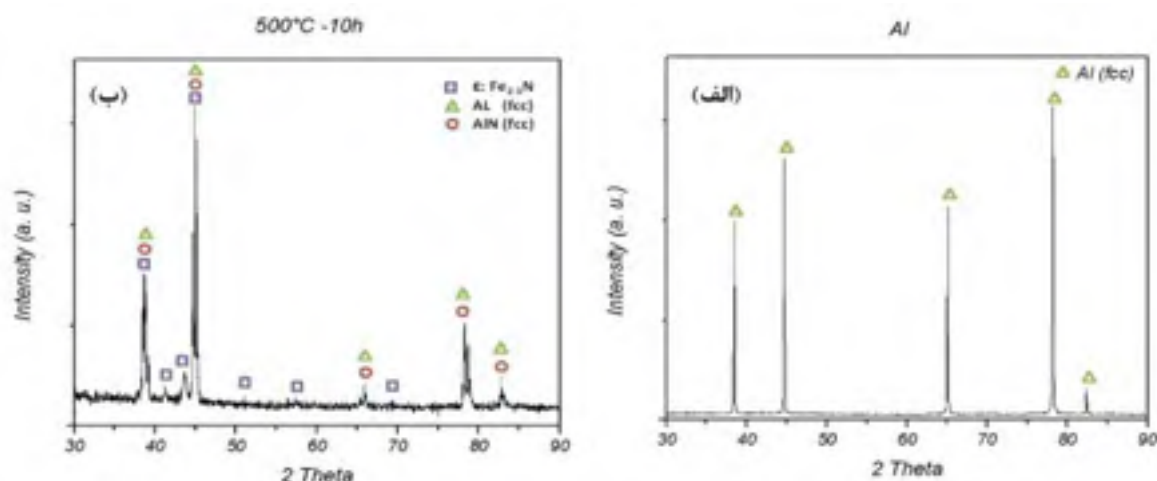
در شکل ۳- الف تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی - گسیل میدانی FE-SEM از مقطع عرضی نمونه عملیات شده در دمای 500°C به مدت ۱۰ ساعت آورده شده است. همان طور که مشاهده می‌شود پوشش ایجاد شده به صورت یک تک لایه ترکیبی که در شکل نشان داده شده، روی سطح زیر لایه تشکیل شده است. با توجه به نتایج آنالیز GIXRD نشان داده شده در شکل ۲ استنباط می‌شود که این عناصر به صورت فازهای نیتريد آلومینیم (AlN) و نیتريد آهن (Fe_{23}N_6) در پوشش حضور دارند.

نتایج ضخامت لایه ترکیبی اندازه گیری شده در شرایط مختلف عملیاتی در جدول ۳ آورده شده است. می‌توان مشاهده کرد که لایه نیتريدی ایجاد شده یک لایه نسبتاً فشرده‌ای است که به طور مستقیم روی زیر لایه آلومینیم تشکیل می‌شود. در واقع این پوشش از یک لایه نیتريدی با ترکیبی از چند فاز تشکیل شده است. لایه‌ی نفوذی در این پوشش وجود ندارد. بر طبق جدول (۳)، ضخامت لایه ترکیبی نمونه نیتروژن دهی پلاسمایی شده در دمای 450°C برای مدت زمان ۵ ساعت حدود $1/4 \pm 0/4$ میکرومتر که معادل کمترین ضخامت لایه ترکیبی ایجاد شده است. هم چنین ضخامت لایه ترکیبی برای نمونه عملیات شده در دمای 500°C برای مدت زمان ۱۰ ساعت حدود $5/8 \pm 0/9$ میکرومتر که معادل بیشترین ضخامت لایه ترکیبی ایجاد شده است. با افزایش زمان عملیات نیتراسیون از ۵ تا ۱۰ ساعت در هر دو دمای 450°C و 500°C ضخامت پوشش افزایش می‌یابد. ضخامت لایه ترکیبی در دمای 450°C برای مدت زمان حداکثر ۱۰ ساعت حدود $2/7 \pm 0/5$ میکرومتر که از ضخامت لایه ترکیبی نمونه عملیات شده در 500°C برای مدت زمان حداقل ۵ ساعت حدود $3/6 \pm 0/7$ میکرومتر، کمتر است. از دلیل اصلی افزایش بیشتر ضخامت لایه ترکیبی با افزایش دما، می‌توان افزایش میزان یونیزاسیون گازهای محیط محفظه و هم چنین افزایش میزان کندوپاش و بمباران یونی را بیان کرد [۱۶]. در شکل (۳-ب) تصویر میکروسکوپ الکترونی FE-SEM از سطح نمونه‌های عملیات شده در دماهای 500°C برای مدت زمان ۱۰ ساعت نشان داده شده است. هم چنین نتایج اندازه گیری قطر ذرات نیتريدی سطحی که در شرایط مختلف نیتراسیون روی سطح نمونه‌ها تشکیل شده در جدول ۳ آورده شده است. همان گونه که مشاهده می‌شود، پوشش از ذرات بسیار ریز نیتريدی که احتمالاً آن ذرات مخلوطی از ذرات نیتريد آلومینیم AlN و نیتريد آهن Fe_{23}N_6 هستند، تشکیل شده است. با توجه به تحقیقات گذشته، بیان شده که ساختار ذره‌ای شکل از ویژگی‌های منحصربه‌فرد پوشش‌های ایجاد شده به روش ASPN است. با تشکیل ذرات نیتريدی روی سطح آلیاژهای فولاد و آلومینیم با روش ASPN انتظار می‌رود مورفولوژی ذرات نیتريدی سطحی ساختار هگزاگونالی داشته باشند [۱۶].

بر طبق جدول ۳، قابل مشاهده است که با افزایش زمان عملیات نیتراسیون از ۵ ساعت تا ۱۰ ساعت در هر دو دمای 450°C و 500°C اندازه ذرات افزایش می‌یابد و قطر ذرات سطحی تشکیل دهنده پوشش بزرگ تر می‌شوند. در نمونه‌ی عملیات شده در دمای 450°C به مدت ۵ ساعت ذرات ریز نانومتری به قطری حدود 85 ± 13 نانومتر سازنده پوشش هستند. هم چنین در نمونه عملیات شده در دمای 450°C به مدت ۱۰ ساعت قطر این ذرات در ابعادی حدود 158 ± 36 نانومتر هستند. این بزرگ شدن قطر ذرات سطحی نشان دهنده رشد ذرات با افزایش زمان نیتروژن دهی است. همان طور

بر روی سطح نمونه شده است. هم چنین با افزایش زمان نیتراسیون، ضخامت پوشش به دلیل درشت تر و ضخیم تر شدن ذرات نیتريد آهن و آلومینیم افزایش می یابد. هر چه زمان عملیات طولانی تر باشد ذرات نیتريدی بیشتری از توری کنده می شود و ضخامت پوشش افزایش می یابد.

که می دانیم افزایش زمان نیتروژن دهی منجر به تشکیل بیشتر ذرات FeN در محیط پلاسما و رسوب بیشتر آن بر سطح نمونه می شود. این مسئله هم می تواند منجر به رشد جوانه های اولیه شود و هم می تواند جوانه های جدیدی روی سطح ایجاد کند [۱۷]. البته تصاویر حاکی از آن است که افزایش بیشتر زمان منجر به رشد ذرات اولیه نیتريدی



شکل ۲ - الگوی پراش پرتو اشعه ایکس (الف) نمونه آلومینیم خالص ۱۰۵۰، (ب) نمونه عملیات شده در دمای ۵۰۰°C و زمان ۱۰ ساعت



شکل ۳ - تصویر میکروسکوپ الکترونی از نمونه عملیات شده در دمای ۵۰۰°C و زمان ۱۰ ساعت (الف) مقطع عرضی و (ب) سطح نمونه

جدول ۳ - نتایج حاصل از تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی FESEM

قطر ذرات سطحی (نانومتر)	ضخامت لایه نیتريدی (میکرومتر)	زمان عملیات (ساعت)	دمای عملیات (درجه سانتیگراد)
۸۵±۱۳	۱٫۴±۰٫۴	۵	۴۵۰
۱۵۸±۳۶	۲٫۷±۰٫۵	۱۰	۴۵۰
۱۰۵±۱۳	۳٫۶±۰٫۷	۵	۵۰۰
۲۳۳±۶۶	۵٫۸±۰٫۹	۱۰	۵۰۰

رفته و حتی زیر لایه نیز به طور کامل خورده شده که نتایج آنالیز EDS نقطه مختلف این بخش را مشخص می کند. در پژوهش های سایر محققان اثبات شده که تشکیل نیتريد آلومینیم روی آلومینیم، همراه با ایجاد ترک هایی روی سطح پوشش است که دلیل آن نیز اختلاف زیاد بین ضریب انبساط حرارتی زیر لایه و پوشش است [۱۵]. تشکیل پوشش یکنواخت و یکپارچه کامپوزیتی متشکل از نیتريد آهن و آلومینیم، بر روی سطح سبب شده تا مقاومت به خوردگی افزایش یابد.

قابل مشاهده است که در شکل ۷ نسبت به شکل های ۴ و ۵ و ۶ سطح پوشش تقریباً سالم به نظر می رسد. لذا نمونه ی مذکور در محیط الکترولیت مشابه از لحاظ شیمیایی نسبتاً مقاوم تر بوده و میزان خوردگی حفره ای شدید در شرایط معمول در آن کمتر دیده می شود. با بررسی محل هایی که پوشش همچنان بر روی قطعه باقی مانده، می توان به مکانیزم از بین رفتن پوشش پی برد. با بررسی دقیق تر مشاهده می شود که بر روی قطعه حفرات ریزی وجود دارد که مکانهای تحت تأثیر خوردگی حفره ای است. این حفرات در ابتدا می-توانند در مرزهای دانه یا عیوب پوشش شکل گرفته باشند. حفرات بزرگ نیز در اصل همین حفرات ریز بوده اند که الکترولیت رفته رفته در آن ها نفوذ کرده و خوردگی تشدید و گسترش یافته است [۲۰]. ادامه ی نفوذ الکترولیت به پوشش و پلاریزه شدن بیشتر نمونه، (ضمن خوردگی سطحی و عمقی که ادامه می یابد) موجب رسیدن الکترولیت به فصل مشترک زیر لایه-پوشش می شود. در ادامه الکترولیت در این فصل مشترک پخش می شود. پخش شدن الکترولیت موجب از بین رفتن چسبندگی پوشش به زیر لایه می شود و به مرور پوشش از زیر لایه کاملاً جدا شده و از بین می رود.

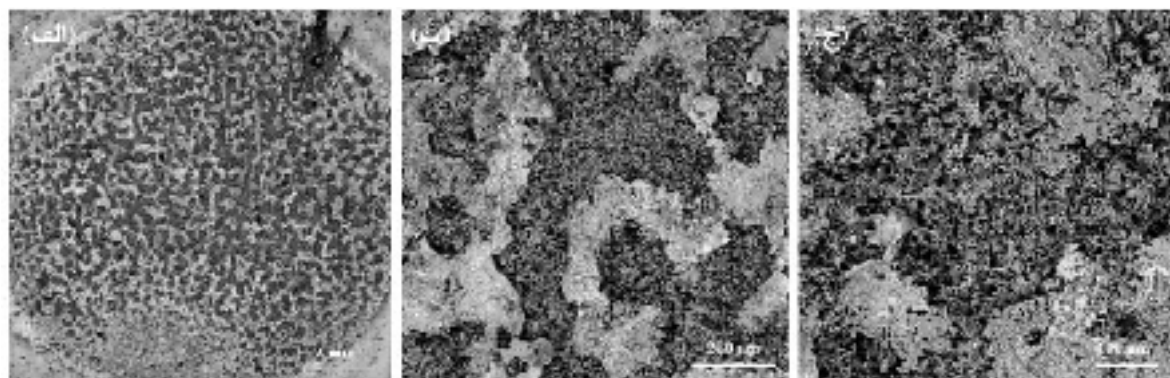
در جدول (۴) با توجه به نتایج آنالیز EDS نقاط ۱ و ۲ و ۳ از سطح نمونه خورده شده مشاهده می شود که تغییرات ترکیب شیمیایی کاملاً محدود است. حضور عناصری که سازنده ی پوشش هستند از جمله: آلومینیم، آهن و نیتروژن کاملاً مشهود است. در کنار این عناصر اکسیژن، سدیم و نیز کمی کلر که محصول اکسید شدن سطحی نمونه در اثر خوردگی یکنواخت در محلول کلرید سدیم است، حضور دارند. در نقطه ۱ که پوشش کمتر دچار تخریب شده عمدتاً Fe، Al، N، O وجود دارد که این موضوع به معنی حضور ترکیبات این چند عنصر است. لذا در نقطه ۱ ترکیبات $AlN \cdot Fe_{x-3}N$ و اکسیدهای حاصل از آن ها که محصول خوردگی می باشند، روی سطح قرار دارند.

هم چنین مقادیر کمی کلر نیز در این منطقه به دام افتاده که هنوز به صورت فعال حفره تشکیل نداده است. در نقطه ۲ که در تصویر

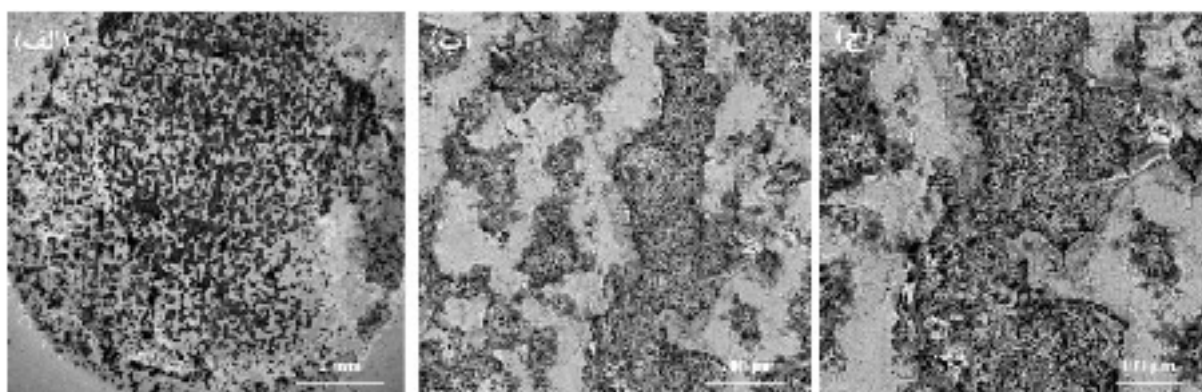
با افزایش دمای نیتروژن دهی از $450^{\circ}C$ به $500^{\circ}C$ ، ذرات پوشش رشد داشته اند و تمام سطح را به خوبی می پوشانند. بطوریکه در دمای $450^{\circ}C$ برای مدت زمان ۱۰ ساعت قطر ذرات سطحی از حدود 158 ± 36 نانومتر به حدود 233 ± 66 نانومتر در دمای $500^{\circ}C$ برای زمان ۱۰ می رسد، در نتیجه پوشش ایجاد شده پیوسته و یکنواخت تر به نظر می رسد. در واقع افزایش دمای فرآیند، تشکیل ذرات FeN در محیط پلازما و میزان کندوپاش را افزایش می دهد و سبب رسوب بیشتر ذرات روی سطح می شود. اندازه قطر ذرات سطحی نیز با افزایش دما در سطح پوشش بیشتر می شود [۱۸ و ۱۹]. سطح به طور یکنواخت و پیوسته با پوشش نیتريدی پوشیده می شود.

در شکل ۴- الف و ج تا شکل ۷- الف و ج تصاویر میکروسکوپی الکترونی SEM از سطح نمونه های پوشش خورده شده در محلول $3/5\%$ کلرید سدیم در بزرگنمایی های مختلف و هم چنین نتایج آنالیز EDS از نقاط مشخص شده در تصاویر میکروسکوپ الکترونی سطح نمونه ها که بارنگ زرد مشخص شده در جدول ۴ آورده شده است. با توجه به شکل ۴ که سطح نمونه عملیات شده در دمای $450^{\circ}C$ به مدت ۵ ساعت که دچار خوردگی شده را نشان می دهد. همان طور که مشاهده می شود سطح نمونه با خلل و فرج بسیاری پوشیده شده که پیش از آزمون خوردگی وجود نداشت. لذا احتمال می رود که این پوشش مقاومت لازم را در برابر یون کلر نداشته است. پس از قرارگیری در این محیط، الکترولیت به آن نفوذ کرده و یون کلر توانسته با تشکیل حفرات، یکپارچگی سطح را تحت تأثیر قرار دهد. در واقع خوردگی در سطح نمونه به صورت موضعی رخ داده و بیشتر سطح دچار خوردگی حفره ای شده است. در شکل ۷ تصاویر میکروسکوپی الکترونی در بزرگنمایی های مختلف از سطح خورده شده نمونه عملیات شده به روش ASPN در شرایط دمایی $500^{\circ}C$ و زمان ۱۰ ساعت نشان داده شده است. مشاهده می شود که خوردگی در سطح نمونه به صورت موضعی رخ داده است. در بعضی از قسمت ها لایه پوشش از سطح زیر لایه کاملاً جدا شده و آلومینیم زیر لایه بشدت خورده شده است. نحوه خورده شدن تمامی نمونه های عملیات شده شکل های ۴ و ۵ و ۶ و ۷ یکسان است. در این تصویر نیز لایه نیتريدی خورده شده و کنده شده از سطح، به خوبی قابل مشاهده است.

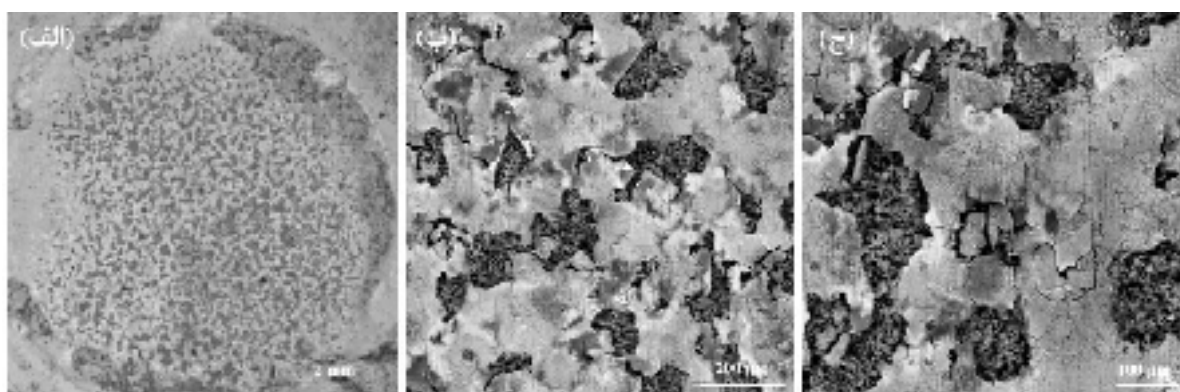
با توجه به نتایج آنالیز EDS جدول ۴ می توان بیان کرد که در بعضی قسمت های سطح همچنان پوشش باقی مانده است. نتایج آنالیز EDS نقاط زرد رنگ مشخص شده در شکل ۷ نشان می دهد که سطح پوشش از بین نرفته و همچنان مانع خوردگی سطح می شود. در بعضی از بخش های دیگر پوشش به طور کامل از بین



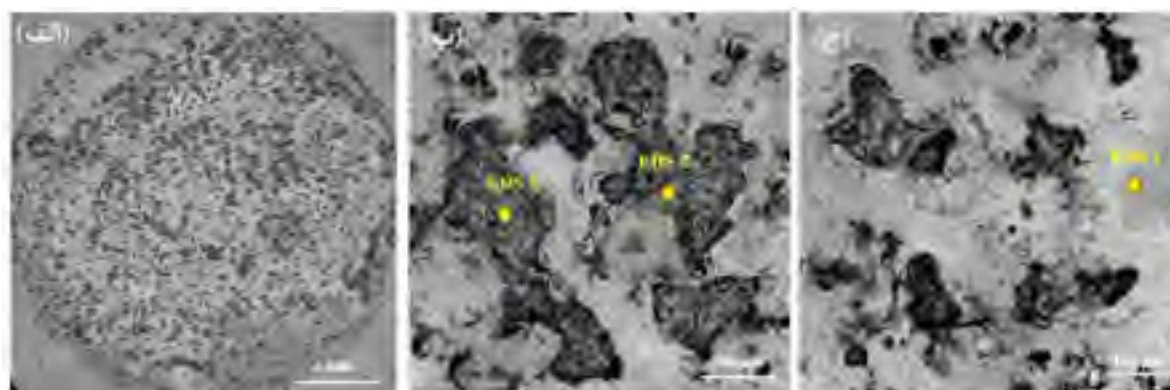
شکل ۴ - تصاویر SEM در بزرگنمایی‌های مختلف از سطح خورده شده نمونه عملیات نیتروژندهی شده در دمای 450°C به مدت ۵ ساعت در بزرگنمایی‌های مختلف



شکل ۵ - تصاویر SEM در بزرگنمایی‌های مختلف از سطح خورده شده نمونه عملیات نیتروژندهی شده در دمای 450°C به مدت ۱۰ ساعت در بزرگنمایی‌های مختلف



شکل ۶ - تصاویر SEM در بزرگنمایی‌های مختلف از سطح خورده شده نمونه عملیات نیتروژندهی شده در دمای 500°C به مدت ۵ ساعت در بزرگنمایی‌های مختلف



شکل ۷ - تصاویر SEM در بزرگنمایی‌های مختلف از سطح خورده شده نمونه عملیات نیتروژندهی شده در دمای 500°C به مدت ۱۰ ساعت در بزرگنمایی‌های مختلف

جدول ۴ - نتایج آنالیز EDS از نقاط مشخص شده در تصاویر میکروسکوپی الکترونی EDS ۱، EDS ۲ و EDS ۳

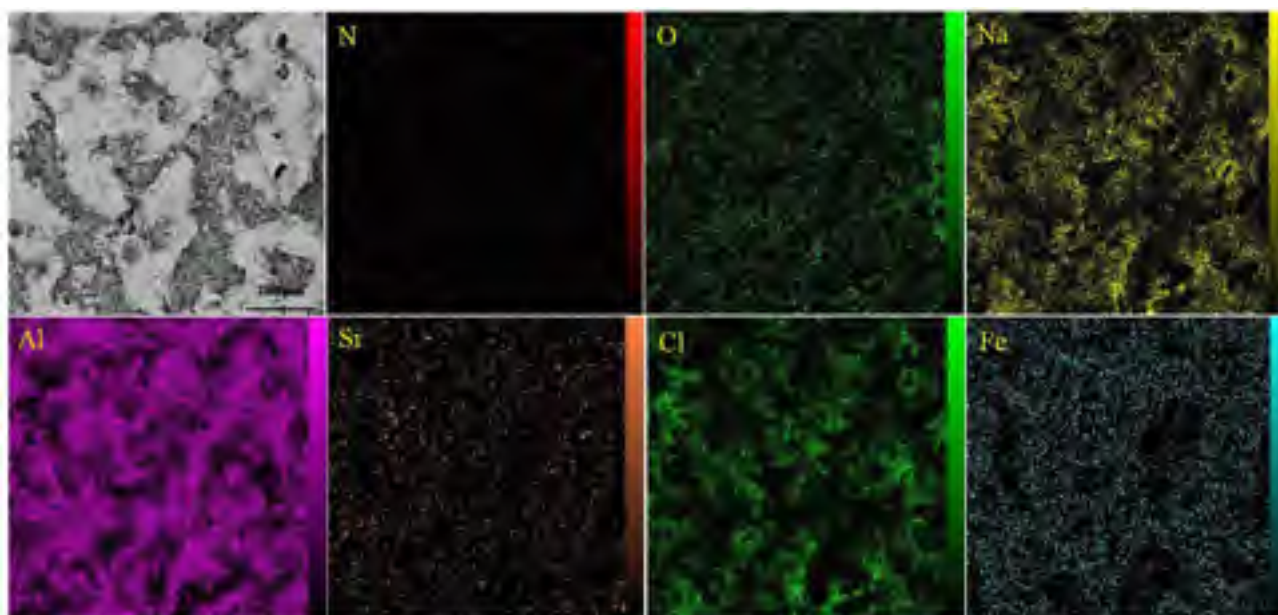
Element (Wt%)	EDS 1	EDS 2	EDS 3
N	۱۲/۹۳	۵/۴۱	۳/۵۰
O	۲۵/۵۰	۲۴/۰۳	۱۵/۶۲
Na	۷/۹۸	۵/۴۷	۱/۴۹
Mg	۰/۲۵	۰/۰۰	۰/۳۶
Al	۳۳/۳۶	۵۵/۴۰	۹۵/۹۷
Cl	۴/۷۱	۶/۷۶	۲/۸۸
Mn	۰/۰۷	۰/۰۰	۰/۰۳
Fe	۱۵/۲۰	۳/۲۰	۰/۱۶
Total	۱۰۰	۱۰۰	۱۰۰

نداشته باشد، اکسیژن جایگزین کلر شده و محصولات خوردگی تشکیل و خوردگی شدت می گیرد [۲۲]. در مورد این پوشش فوق، کلر در بین ساختار محبوس شده است. سپس با عناصر سطحی واکنش داده تا در واکنش های بعدی با اکسیژن ترکیب و اکسید تشکیل دهد. این نکته از پراکندگی عنصر اکسیژن نیز قابل درک است. این عنصر به طور محدود در سطح شناسایی شده است. از توزیع عنصر آهن مشخص می شود که بخش های که تراکم عنصر آهن کمتر است سطح به کامل از بین رفته و به زیر لایه رسیده شده است.

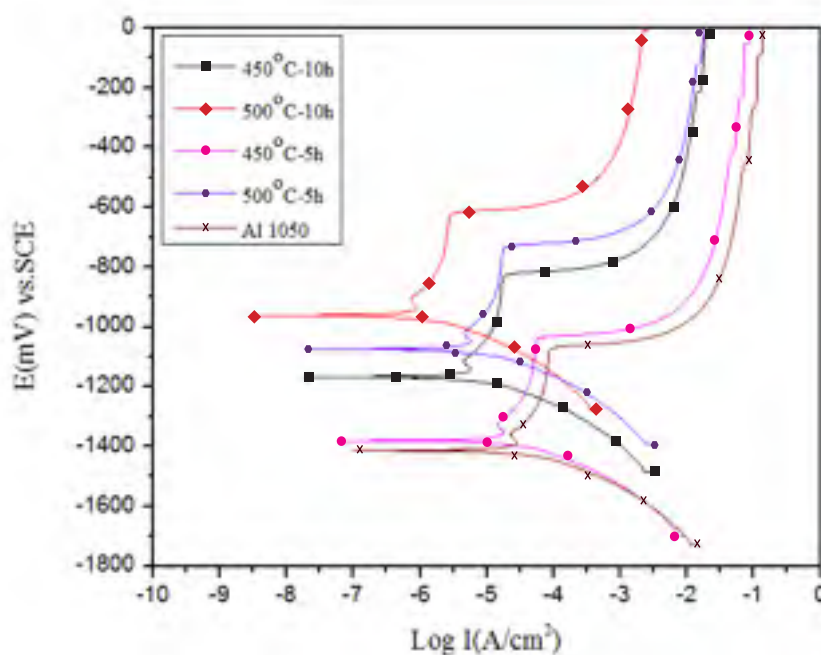
شکل ۹ نمودار $\log I$ را برحسب E برای نمونه ی بدون پوشش و نمونه های نیتروژن دهی پلاسمایی شده نشان می دهد. همچنین اطلاعات مربوط به منحنی پلاریزاسیون شکل ۹ در جدول ۵ آورده شده است. در محلول کلرید سدیم در دمای اتاق ارزیابی شد. آزمون خوردگی در محلول ۳/۵٪ کلرید سدیم با سرعت روبش ۱ میلی ولت بر ثانیه انجام شد. قابل ذکر است که پتانسیل درج شده بر روی نمودار پلاریزاسیون برحسب الکترومد مرجع کالومل است. بر اساس نتایج به دست آمده از این نمودارها، مشاهده می شود که پتانسیل و چگالی جریان خوردگی نمونه بدون پوشش، نسبت به نمونه های پوشش داده شده، به ترتیب کمتر (-1417 mV) و بیشتر ($16/65 \mu\text{A}/\text{cm}^2$) است؛ بنابراین می توان گفت که با ایجاد پوشش نیتریدی روی آلومینیم، مقاومت به خوردگی آن در محلول آبی ۳/۵٪ کلرید سدیم افزایش می یابد. احتمالاً ذرات سازنده پوشش مانع انتقال محلول و یون های خورنده به سطح نمونه می شود [۲۳]. همین اتفاق می تواند عامل کاهش خوردگی شود. پوشش نیتریدی توانسته است چگالی جریان تبادلی را به میزان بسیار مطلوبی کاهش دهد.

میکروسکوپ الکترونی شکل ۷ نیز مشخص است، یک حفره را نشان می دهد که هنوز سطح آن به طور کامل از بین نرفته است. در نقطه مذکور همچنان آهن وجود دارد، اما تجمع اکسیژن و در نتیجه اکسید آلومینیم به شدت حس می شود. در واقع لایه سطحی تا حدودی از بین رفته است. عمده ی ترکیبات، اکسیدهای حاصل از فرایند خوردگی به ویژه اکسید آهن و اکسید آلومینیم است. مشاهده می شود که میزان کلر نیز به مقدار کمی تغییر یافته است. همچنین علت افزایش خوردگی حفره ای افزایش اکسیدهای حاصله است که باعث می شود کلری که در شبکه محبوس شده بود، در الکترولیت آزاد شود [۲۱]. در نقطه ۳ که در سطح پایین تری قرار گرفته است، اثری از پوشش نبوده و الکترولیت کاملاً پیشروی کرده و به زیر لایه آلومینیمی رسیده است. در نتیجه عمده ترکیبات حاصله اکسید آلومینیم است.

در شکل ۸ تصاویر میکروسکوپی الکترونی رویشی از سطح خورده شده نمونه ی نیتروژن دهی شده در شرایط دمایی 450°C و زمان ۱۰ ساعت و همچنین نتایج آنالیز EDS-Map از سطح نمونه آن آورده شده است. نتایج EDS-Map پراکندگی عناصر مختلف Al, Fe, N, O, Si, Na, Cl را بر روی سطح قطعه نشان می دهد. عناصر نیتروژن و سیلیسیم به طور همگن و یکنواخت روی سطح پخش شده اند. خوردگی به طور موضعی روی آن ها تأثیر نگذاشته است. با توجه توزیع عنصر کلر و اکسیژن در شکل ۸ مشاهده می شود که توزیع عنصر کلر و اکسیژن تا حدودی برعکس یکدیگر است. عنصر کلر به طور یکنواختی روی سطح پخش نشده است. قابل ذکر است که خوردگی تحت محلول کلراید به گونه ای است که ابتدا ماده ی سطحی با کلر واکنش داده و کلرید عناصر آن تشکیل می شود، چنانچه مقاومت لازم وجود



شکل ۸ - تصویر میکروسکوپی SEM و آنالیز EDS-Map از سطح خورده شده نمونه عملیات شده در دمای ۴۵۰°C به مدت ۱۰ ساعت



شکل ۹ - نمودار $\log I$ برحسب E برای نمونه‌ی بدون پوشش و نمونه‌های عملیات شده

جدول ۵ - اطلاعات مربوط به منحنی پلاریزاسیون

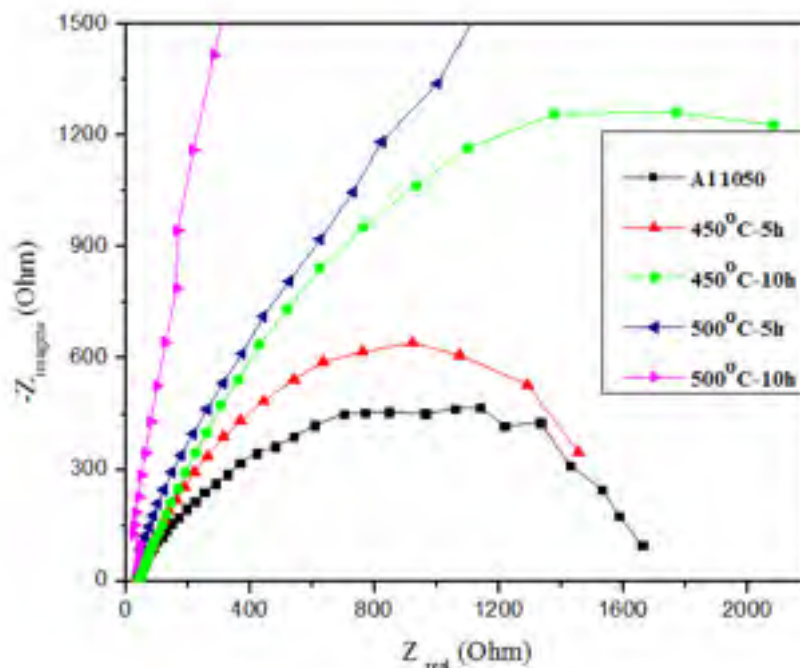
شرایط عملیاتی	چگالی جریان خوردگی ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	پتانسیل خوردگی E (mV)
آلومینیم ۱۰۵۰	۱۶٫۶۵	-۱۴۱۷
۴۵۰°C- ۵ h	۹٫۲۴	-۱۳۸۳
۴۵۰°C- ۱۰ h	۷٫۴۶	-۱۱۶۹
۵۰۰°C- ۵ h	۶٫۳۶	-۱۰۷۵
۵۰۰°C- ۱۰ h	۵٫۷۷	-۹۶۳

[۵]، بیان شده که لایه نیتريد آلومینیم تشکیل شده روی سطح آلومینیم محافظت بیشتری در مقایسه با نیتريد آهن تشکیل شده روی سطح آلومینیم ایجاد می کند. احتمالاً وجود تخلخل های میکروسکوپی در لایه نیتريد آهن امکان دگرگونی محلول خورنده و یونها را روی سطح نمونه دارند و باعث تشدید خوردگی موضعی می شود. طیف نگاری امپدانس الکتروشیمیایی دارای مزایایی نسبت به روش های سنتی بررسی خوردگی، مثل روش پلاریزاسیون الکتروشیمیایی یا روش غوطه وری است که می توان از آن برای بررسی دقیق تر خوردگی موضعی سیستم های پوشش دهی شده بهره جست. نمودار امپدانس حقیقی - امپدانس موهومی (نمودار نایکویست) در شکل ۱۰ برای نمونه آلومینیم بدون پوشش ۱۰۵۰ و نمونه های عملیات شده نشان داده شده است. همانطور که مشاهده می شود، نمودار زیرلایه چه در راستای امپدانس حقیقی و چه در راستای امپدانس موهومی دارای مقادیر کمتری نسبت به نمونه های پوشش داده شده است که این نشان دهنده مقاومت کم فلز زیرلایه نسبت به نمونه های پوشش داده شده است. همچنین مشاهده می شود که نمونه عملیات شده در دمای 500°C و زمان ۱۰ ساعت امپدانس بیشتری داشته و دارای شیب بسیار بیشتری نسبت به نمونه بدون پوشش و سایر نمونه های عملیات شده است. مشاهده می شود که مقادیر امپدانس این نمونه بسیار زیاد است، که به معنی مقاومت خوردگی مطلوب این نمونه در محیط الکترولیت مربوطه است. نکته قابل توجه دیگر نزدیک بودن نمودار نمونه عملیات شده در دمای 450°C و زمان ۵ ساعت به نمونه بدون پوشش یا همان زیرلایه است. این موضوع نشان می دهد که این شرایط عملیاتی چندان در بهبود مقاومت خوردگی زیرلایه موفق نبوده است.

پوشش دارای ساختاری متراکم و یکنواخت است. این ساختار مسیرهای مستقیمی برای نفوذ الکترولیت و یون های حل شده در آن به زیر لایه فراهم می کنند. نفوذ الکترولیت موجب ایجاد زوج های گالوانیک در عمق پوشش می شود که سبب خوردگی حفره ای و موضعی در پوشش خواهد شد. هر چه پوشش دارای نواقص بیشتری باشد و یا تخلخل بیشتری داشته باشد، نفوذ الکترولیت افزون تر و در نتیجه خوردگی حفره ای نیز شدیدتر خواهد بود [۲۴]. چنانچه ضخامت پوشش نیز کاهش یابد، نفوذ الکترولیت به زیر لایه تسهیل می شود. در مورد پوشش نیتريدی ایجادشده در دمای 500°C و زمان ۱۰ ساعت ضخامت به حدود $5/8$ میکرومتر می رسد که بیشترین پتانسیل خوردگی (-963 mV) و کمترین دانسیته جریان ($5/72\text{ }\mu\text{A/cm}^2$) را دارا است. درواقع پوشش بیشترین مقاومت را در برابر خوردگی خواهد داشت.

قابل ذکر است که در این بین اندازه دانه ی پوشش نیز نقشی حیاتی ایفا می کند. رشد ذرات نیتريدی تعداد تخلخل های بین ذرات تشکیل دهنده پوشش را کاهش می دهد. در نتیجه تعداد مکان ها یا سایت های موجود کاهش یافته و مقاومت به خوردگی پوشش افزایش می یابد [۲۵ و ۲۶]. زمان های نیتروژن دهی بالا حدود ۱۰ ساعت شرایطی را ایجاد خواهد کرد که در آن شرایط اتم های نیتروژن به اندازه کافی زمان وجود دارد تا ذرات نیتريدی تشکیل شده در سطح رشد کنند. این لایه نیتريدی ترکیبی مقاومت به خوردگی نمونه را در مقایسه با پوشش هایی در زمان های کمتر ۵ ساعت بهبود می بخشد.

بر طبق نمودار در شکل ۹ و جدول ۵ قابل مشاهده است که بیشترین دانسیته جریان خوردگی و کمترین پتانسیل خوردگی برای نمونه آلومینیم زیر لایه بدون پوشش حاصل می شود. هم چنین طبق تحقیقات



شکل ۱۰ - نمودار امپدانس حقیقی - امپدانس موهومی (نمودار نایکویست) نمونه بدون پوشش و نمونه های عملیات شده

نتیجه گیری

- ۱ - با افزایش زمان نیتروژن دهی ذرات در تمام جهات رشد کرده و به یکدیگر می‌رسند. افزایش زمان منجر به تشکیل بیشتر ذرات FeN در محیط پلاسما و تشکیل رسوب بیشتر ذرات در سطح نمونه می‌شود. هر چه زمان عملیات طولانی‌تر (حدود ۱۰ ساعت) باشد ذرات نیتروژنی بیشتری از توری کنده شده و روی سطح رسوب می‌کنند. هم‌چنین ضخامت پوشش و اندازه ذرات سازنده پوشش نیز افزایش می‌یابد.
- ۲ - با افزایش دمای عملیات قطر ذرات سطحی و ضخامت لایه ترکیبی نیز افزایش می‌یابد. دلیل این افزایش می‌تواند افزایش یونیزاسیون گازهای محیط محفظه و هم‌چنین افزایش میزان کندوپاش و بمباران یونی باشد.
- ۳ - با توجه به نتایج آنالیز GIXRD نیز مشخص شد که این عناصر به صورت فازهای نیتريد آلومینیم (AlN) و نیتريد آهن ($Fe_{0.3}N$) در پوشش حضور دارند. درواقع این پوشش از نوع پوشش کامپوزیتی مخلوطی از دو فاز است.
- ۴ - مقاومت به خوردگی آلیاژ آلومینیم، تحت عملیات نیتروژن دهی پلاسمایی با استفاده از توری فعال، در محلول ۳/۵٪ کلرید سدیم افزایش می‌یابد. بیشترین مقاومت به خوردگی مربوط به نمونه عملیات شده در دمای ۵۰۰ درجه بندی شده زمان ۱۰ ساعت است. مکانیزم خوردگی نیز از نوع خوردگی حفره‌ای به صورت موضعی است.
- ۵ - پتانسیل و چگالی جریان خوردگی نمونه بدون پوشش، نسبت به نمونه پوشش داده شده کمتر و بیشتر است؛ بنابراین می‌توان گفت که با ایجاد پوشش کامپوزیتی روی آلومینیم مقاومت به خوردگی آن به طور قابل ملاحظه‌ای افزایش می‌یابد. سطح نمونه بدون پوشش مقاومت لازم برای یون کلر نداشته پس از قرارگیری در این محیط الکترولیت به آن نفوذ کرده و یون کلر توانسته با تشکیل حفرات یکپارچگی سطح را تحت تأثیر قرار دهد.
- ۶ - با استفاده از آزمون امپدانس مشخص شد که نمودار زیر لایه چه در راستای امپدانس حقیقی و چه در راستای امپدانس موهومی دارای مقادیر کمتری نسبت به نمونه‌های پوشش داده شده است که این نشان دهنده مقاومت کم فلز زیر لایه نسبت به نمونه‌های عملیات شده است.

مراجع

- [1] T. Ebisawa and R. Saikudo, "Formation of aluminum nitride on aluminum surfaces by ECR nitrogen plasmas," Surf. Coatings Technol., vol. 86-87, no. PART 2, pp. 622-627, 1996.
- [2] M. F. Yan, Y. D. Zhu, Y. X. Zhang, and M. L. Zhang, "Combining thermo-diffusing titanium and plasma nitriding to modify C61900 Cu-Al alloy," Vacuum, 2016.
- [3] H. Liu, J. Li, Y. Chai, W. Wei, and J. Hu, "Kinetics and enhancement mechanism of plasma oxynitriding for AISI 1045 steel," Surf. Coatings Technol., vol. 302, no. October, pp. 22-26, 2016.
- [4] R. L. O. Basso et al., "Microstructure and corrosion behaviour of pulsed plasma-nitrided AISI H13 tool steel," Corros. Sci., vol. 52, no. 9, pp. 3133-3139, 2010.
- [5] A. Yazdani, M. Soltanieh, and H. Aghajani, "Active screen plasma nitriding of Al using an iron cage: Characterization and evaluation," Vacuum, 2015.
- [6] K. Lin, X. Li, Y. Sun, X. Luo, and H. Dong, "Active screen plasma nitriding of 316 stainless steel for the application of bipolar plates in proton exchange membrane fuel cells," Int. J. Hydrogen Energy, vol. 39, no. 36, pp. 21470-21479, 2014.
- [7] L. Shen, L. Wang, and J. J. Xu, "Plasma nitriding of AISI 304 austenitic stainless steel assisted with hollow cathode effect," Surf. Coatings Technol., vol. 228, no. SUPPL.1, pp. 1-4, 2013.
- [8] S. Ahangarani, F. Mahboubi, and A. R. Sabour, "Effects of various nitriding parameters on active screen plasma nitriding behavior of a low-alloy steel," Vacuum, vol. 80, no. 9, pp. 1032-1037, 2006.
- [9] S. D. Oliveira, A. P. Tschiptschin, and C. E. Pinedo, "Simultaneous plasma nitriding and ageing treatments of precipitation hardenable plastic mould steel," Mater. Des., vol. 28, no. 5, pp. 1714-1718, 2007.

- [10] A. Chala et al., "Effect of duplex treatments by plasma nitriding and triode sputtering on corrosion behaviour of 32CDV13 low alloy steel," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 200, no. 22–23 SPEC. ISS., pp. 6568–6571, 2006.
- [11] L. A. Espitia, H. Dong, X. Y. Li, C. E. Pinedo, and A. P. Tschiptschin, "Cavitation erosion resistance and wear mechanisms of active screen low temperature plasma nitrided AISI 410 martensitic stainless steel," *Wear*, vol. 332–333, pp. 1070–1079, 2015.
- [12] M. Naeem, M. Shafiq, M. Zaka-ul-Islam, N. Nawaz, J. C. Daz-Guillen, and M. Zakauallah, "Effect of cathodic cage size on plasma nitriding of AISI 304 steel," *Mater. Lett.*, vol. 181, pp. 78–81, 2016.
- [13] A. Nishimoto, T. Matsukawa, and H. Nii, "Effect of Screen Open Area on Active Screen Plasma Nitriding of Austenitic Stainless Steel," *ISIJ Int.*, vol. 54, no. 4, pp. 916–919, 2014.
- [14] C. X. Li, T. Bell, and H. Dong, "A Study of Active Screen Plasma Nitriding," *Surf. Eng.*, vol. 18, no. 3, pp. 174–181, 2002.
- [15] Y. K. Shim, Y. K. Kim, K. H. Lee, and S. Han, "The properties of AlN prepared by plasma nitriding and plasma source ion implantation techniques," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 131, no. 1–3, pp. 345–349, 2000.
- [16] M. Keshavarz Hedayati, F. Mahboubi, and T. Nickchi, "Comparison of conventional and active screen plasma nitriding of hard chromium electroplated steel," *Vacuum*, vol. 83, no. 8, pp. 1123–1128, 2009.
- [17] S. Corujeira Gallo and H. Dong, "On the fundamental mechanisms of active screen plasma nitriding," *Vacuum*, vol. 84, no. 2, pp. 321–325, 2009.
- [18] P. V. Seredin, V. M. Kashkarov, I. N. Arsenteyev, A. D. Bondarev, and I. S. Tarasov, "Distinctions of the growth and structural-spectroscopic investigations of thin AlN films grown on the GaAs substrates," *Phys. B Condens. Matter*, vol. 495, pp. 54–63, 2016.
- [19] Z. Zhang, X. Li, and H. Dong, "Plasma-nitriding and characterization of FeAl40 iron aluminide," *Acta Mater.*, vol. 86, pp. 341–351, 2015.
- [20] C. X. Li and T. Bell, "Corrosion properties of active screen plasma nitrided 316 austenitic stainless steel," *Corros. Sci.*, vol. 46, no. 6, pp. 1527–1547, 2004.
- [21] S. Ahangarani, A. R. Sabour, F. Mahboubi, and T. Shahrabi, "The influence of active screen plasma nitriding parameters on corrosion behavior of a low-alloy steel," *J. Alloys Compd.*, vol. 484, no. 1–2, pp. 222–229, 2009.
- [22] D. C. Wen, "Microstructure and corrosion resistance of the layers formed on the surface of precipitation hardenable plastic mold steel by plasma-nitriding," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 256, no. 3, pp. 797–804, 2009.
- [23] A. R. Mashreghi, S. M. Y. Soleimani, and S. Saberifar, "The investigation of wear and corrosion behavior of plasma nitrided DIN 1.2210 cold work tool steel," *Mater. Des.*, vol. 46, pp. 532–538, 2013.
- [24] P. Corengia, G. Ybarra, C. Moina, A. Cabo, and E. Broitman, "Microstructure and corrosion behaviour of DC-pulsed plasma nitrided AISI 410 martensitic stainless steel," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 187, no. 1, pp. 63–69, 2004.
- [25] M. Raoufi, S. Mirdamadi, F. Mahboubi, S. Ahangarani, M. S. Mahdipoor, and H. Elmkhah, "Correlation between the surface characteristics and the duty cycle for the PACVD-derived TiN nanostructured

films,” *Surf. Coatings Technol.*, vol. 205, no. 21–22, pp. 4980–4984, 2011.

- [26] A. Shanaghi, A. R. S. Rouhaghdam, S. Ahangarani, and P. K. Chu, “Effect of plasma CVD operating temperature on nanomechanical properties of TiC nanostructured coating investigated by atomic force microscopy,” *Mater. Res. Bull.*, vol. 47, no. 9, pp. 2200–2205, 2012.

بررسی اثر ضدخوردگی صمغ عربی بر خوردگی آلومینیوم در محیط قلیایی

محمد رضا سویزی^{۱*}، رباب عباسی^۲

^۱ دانشیار شیمی تجزیه، دانشکده شیمی، دانشگاه صنعتی ماک اشتر، تهران، ایران
^۲ دانشجوی دکتری شیمی تجزیه، دانشکده شیمی، دانشگاه صنعتی مالک اشتر، تهران، ایران

* نویسنده مسئول: mrsovizi@mut.ac.ir

تاریخ دریافت: ۱۳۹۶/۱۰/۲۷ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۷/۰۴/۱۳

چکیده

یکی از کاربردهای مهم آلومینیم استفاده از آن در باتری‌های قلیایی می‌باشد. مهم‌ترین مانع در این گونه کاربردها، سرعت بالای خوردگی آن می‌باشد. پژوهش حاضر راهبردی برای غلبه بر مسئله خوردگی خودبه‌خودی آلومینیوم با استفاده از یک بازدارنده ارزان، بی‌خطر و دوست‌دار محیط زیست است.

در این پژوهش اثر بازدارندگی صمغ عربی (Gum Arabic (GA)) بر خوردگی آلومینیوم در محلول ۴ M KOH با آزمون‌های تولید هیدروژن، پتانسیل مدار باز و پلاریزاسیون پتانسیودینامیک و آنالیز سطح مورد بررسی قرار گرفته است. نتایج آزمایشات نشان می‌دهند که GA از خوردگی آلومینیوم در محیط قلیایی ممانعت می‌کند و بهره‌وری بازدارندگی با افزایش غلظت GA، افزایش و با افزایش دما کاهش می‌یابد. در بیشترین غلظت GA میزان بهره‌وری بازدارندگی (در دمای ۲۵ °C) ۷۵/۲۵ درصد است. همچنین مقدار K_{ads} با افزایش دما کاهش می‌یابد که نشان می‌دهد مولکول‌های بازدارنده به طور فیزیکی بر سطح آلومینیوم جذب شده‌اند. GA به دلیل داشتن تعداد قابل توجهی گروه‌های قطبی در ساختارش با جذب بر سطح آلومینیوم، سطح آن را مسدود کرده و مانع از خوردگی آن می‌شوند. نتایج SEM و EDAX نشان می‌دهند که در حضور GA میزان خوردگی به وضوح کاهش یافته و لایه محافظ پایداری سطح آلومینیوم را می‌پوشاند. نتایج پلاریزاسیون پتانسیودینامیک هم بیانگر این هستند که GA به صورت بازدارنده مختلط عمل می‌کند.

کلمات کلیدی: آلومینیوم، صمغ عربی، خوردگی، بازدارنده، روش‌های الکتروشیمیایی؛

Investigation of Anti-corrosion Effect of Gum Arabic on the Aluminum Corrosion in Alkaline Medium

M. R. Sovizi ^{1*}, R. Abbasi ²

¹ Associate Professor of Chemistry, Faculty of Chemistry, Mob Ashtar University of Technology, Tehran, Iran

² Ph. D. Student, Faculty of Chemistry, Malek Ashtar University of Technology, Tehran, Iran

* Corresponding Author: mrsovizi@mut.ac.ir

Submission: 2018, 01, 17 Acceptance: 2018, 07, 04

Abstract

One of the most important uses of aluminum is alkaline batteries. The main obstacle of such applications is its high corrosion rate. The present work is a trial to overcome the self-corrosion issue of aluminum and find out a cheap, safe and eco-friendly inhibitor.

In this research the inhibition effect of Gum Arabic (GA) on the aluminum corrosion in 4 M KOH solution has been investigated by hydrogen evolution test, open circuit potential (OCP), potentiodynamic polarisation and the surface analysis method. The Obtained results showed that GA prevents aluminum corrosion in alkaline media and inhibition efficiency (IE%) enhances with the increase in the concentration of GA and decrease with the increase in the temperature. At the highest concentration of GA (at 25°C) the inhibition efficiency is 75.25%. Also the Kads value reduce with the increase in the temperature, which indicates that inhibitor molecules physically adsorbed on aluminum surface. Due to the presence of significant amount of polar groups in GA structure, it blocks the surface of the aluminum by adsorption onto its surface, prevents its corrosion. SEM and EDAX results showed that in the presence of GA, the corrosion rate is clearly reduced and a stable protective layer cover the aluminum surface. The potentiodynamic polarisation results also indicate that the GA acts as a mixed type inhibitor.

Keywords: Aluminum, Gum Arabic, Corrosion, Inhibitor, Electrochemical Methods;

۱- مقدمه

آلومینیوم فراوانترین فلز در پوسته زمین است [۱]. به دلیل داشتن برخی خواص فیزیکی و شیمیایی مانند وزن اتمی پایین (27 g/mol)، سه ظرفیتی بودن، وزن اتمی پایین ($8/99$) و ظرفیت مخصوص وزنی بالا ($2/89\text{ Ah/g}$)، جزء منابع با انرژی بالا در نظر گرفته می‌شود. تنها لیتیم اتمی و آلان الکتروشیمیایی اندکی بالاتر دارد ($3/86\text{ Ah/g}$)، در حالی که ظرفیت تئوری حجمی ویژه آلومینیوم ($8/04\text{ Ah/cm}^3$) بالاترین مقدار در بین عناصر فلزی است [۴-۱]. این مزایا همراه با قیمت پایین واحد انرژی، جذابیت‌های آلومینیوم را به عنوان آند در سیستم باتری به خصوص باتری‌های قلیایی افزایش می‌دهد. در هر حال مهم‌ترین مانع در کاربرد آلومینیوم در باتری‌های قلیایی سرعت بالای خوردگی آن در این الکترولیت‌ها است [۵ و ۶]. علاوه بر این خوردگی آلومینیوم در محلول قلیایی همراه با تولید گاز هیدروژن با سرعت بالا است که باعث نشت الکترولیت باتری می‌شود [۷]. پدیده‌ی فوق‌الذکر به طور چشمگیری ظرفیت باتری قلیایی آلومینیوم و نیمه عمر آن را کاهش می‌دهد [۸-۱۰]. دو راهبرد برای کاهش خوردگی آلومینیوم در محلول‌های قلیایی پیشنهاد شده است: اولین راه استفاده از آلیاژهای آلومینیوم به جای آلومینیوم خالص است. محققان زیادی تأثیر عناصر آلیاژی مختلف مانند منیزیم، روی، سرب، قلع، گالیم، ایندیم، منگنز، بیسموت، جیوه و تالیم را روی خوردگی آلومینیوم بررسی کرده‌اند [۶، ۷، ۱۱ و ۱۲]. عناصر آلیاژی اضافه و لثاژ هیدروژن بالایی دارند که در نتیجه واکنش کاتدی و تولید گاز هیدروژن را کاهش می‌دهند [۱۳]. اما این روش مستلزم صرف هزینه بالا و داشتن تخصص در زمینه آلیاژسازی فلزات است. راه دوم افزودن مقادیر کمی ترکیبات آلی/ معدنی به محلول است. این مواد با جذب فیزیکی و/ یا شیمیایی از خوردگی خودبه‌خودی آلومینیوم جلوگیری می‌کنند. بازدارنده‌ها اغلب گروه‌های قطبی با الکترون‌های π غیرپیوندی دارند و روی سطح فلز جذب می‌شوند و به عنوان مانع عمل کرده و فلز را از محیط خورنده جدا می‌کنند [۱۴ و ۱۵]. ترکیبات آلی در مقایسه با افزودنی‌های معدنی در بازدارندگی از خوردگی فلزات مؤثرتر هستند [۴]. ترکیبات آلی حاوی گروه‌های قطبی با اتم‌های نیتروژن، اکسیژن و گوگرد در ساختار مزدوجشان، بازدارندگی عالی برای فلز آلومینیوم در مقابل خوردگی فراهم می‌کنند. معمولاً بازدارنده‌ای که هردو اتم N و O را داشته باشد بهره‌وری بازدارندگی بهتری نسبت به ترکیبی که تنها O یا N دارد، نشان می‌دهد [۱۶]. کاهش سرعت خوردگی به دلیل جذب مولکول‌های بازدارنده روی سطح آلومینیوم می‌باشد. با جایگزینی مولکول‌های آب موجود بر سطح فلز با مولکول‌های آلی، این مولکول‌ها در واکنش‌های آندی یا کاتدی مداخله می‌کنند و از انتقال مولکول‌های آب و عوامل خورنده به سطح جلوگیری می‌کنند، و بنابراین باعث بازدارندگی واکنش‌های آندی یا کاتدی

می‌شوند [۱۷]. عملکرد بازدارنده به ساختار الکترونی، ساختار مکانیکی، فاکتور فضایی، آروماتیسیته، دانسیته الکترونی، سطح مولکولی، وزن مولکولی بازدارنده و خصوصیات شیمیایی لایه‌های جذب شده روی سطح فلز بستگی دارد [۴ و ۱۸].

ترکیبات طبیعی به دلیل قابلیت زیست تخریب‌پذیری، دسترسی آسان و غیرسمی بودنشان در سال‌های اخیر به عنوان بازدارنده‌های مؤثر خوردگی مورد توجه قرار گرفته‌اند. مروری بر منابع به وضوح نشان می‌دهد که محصولات طبیعی متعددی به عنوان بازدارنده‌های خوردگی آلومینیوم در محیط قلیایی به کار رفته‌اند [۱۹]. در بررسی دیگر از عصاره استخراج شده از گونه‌های مختلف گیاه لوپینوس برای جلوگیری از خوردگی آلومینیوم در محلول 1 M NaOH استفاده شد [۲۰]. در مطالعه‌ی مشابه دیگری تأثیر بازدارندگی عصاره استخراج شده از گیاه فیلانتوس آماروس^۱ بر خوردگی آلومینیوم در محلول 2 M NaOH با تکنیک‌های شیمیایی بررسی شد [۲۱]. این عصاره در بالاترین غلظت با بهره‌وری ۷۶ درصد از خوردگی آلومینیوم در محیط قلیایی بازدارندگی می‌کند و بهره‌وری بازدارندگی افزایش غلظت بازدارنده افزایش می‌یابد. نتایج به دست آمده نشان می‌دهند که بازدارندگی از طریق جذب مولکول‌های بازدارنده بر سطح فلز صورت می‌گیرد و جذب مولکول‌های بازدارنده از ایزوترم جذب لانگمویر پیروی می‌کند. در مطالعه کاربردی دیگری از عصاره کورکومین^۲ (جزء فعال زردچوبه) برای بازدارندگی از خوردگی ظروف آلومینیومی استفاده شد [۲۲]. مطالعات متعدد دیگری در مورد استفاده از محصولات طبیعی به عنوان بازدارنده‌های خوردگی آلومینیوم در محیط قلیایی منتشر شده است [۲۳].

از آنجاییکه پلیمرهای طبیعی دارای مولکول‌های با طول زنجیره بلند هستند و بهره‌وری بازدارندگی بالایی در غلظت خیلی پایین در محیط خورنده از خود نشان می‌دهند [۲۴] مواد مناسبی برای بازدارندگی از خوردگی آلومینیوم در کاربردهایی مثل منابع تولید انرژی و باتری‌های قلیایی هستند و استفاده گسترده از آن‌ها نیاز به مطالعات بیشتری دارد.

صمغ عربی (Gum Arabic (GA)) عصاره یک پلیمر طبیعی، محلول در آب، غیر سمی، سازگار با محیط زیست و در دسترس است و مخلوط پیچیده‌ای از گالاکتان‌ها^۳، الیگوساکاریدها^۴، پلی ساکاریدها^۵، گلوکوپروتئین‌ها^۶ و ساکاروز^۷ می‌باشد. این ترکیبات به علت داشتن اتم‌های اکسیژن و نیتروژن در ساختارشان، به راحتی بر سطح فلز جذب می‌شوند [۲۵-۲۷].

با توجه به خصوصیات از جمله دوستدار محیط زیست، قیمت مناسب، در دسترس بودن، خواص شیمیایی و فیزیکی، در مطالعه حاضر تأثیر بازدارندگی GA بر خوردگی آلومینیوم در الکترولیت قلیایی با استفاده از روش‌های شیمیایی و الکتروشیمیایی و آنالیز سطح بررسی شده است.

1 - Phyllanthus amarus
3 - Arabinogalactans
5 - Polysaccharides
7 - Glucoproteins

2 - Curcumin
4 - Oligosaccharides
6 - Sucrose

۲- روش تحقیق

۲-۱- مواد و آماده سازی نمونه

پتاسیم هیدروکسید و صمغ عربی با خلوص آزمایشگاهی (ساخت شرکت Merck) و بدون خلوص سازی مورد استفاده قرار گرفت. آلومینیوم مورد استفاده با درصد خلوص (۹۹/۹٪) بود که برای آزمایشات الکتروشیمیایی به شکل الکترو استوانه‌ای با سطح مقطع 1 cm^2 تهیه شد. اطراف استوانه با غلاف پلاستیکی به کمک حرارت به طور کامل پوشانده شد و فقط سطح مقطع الکترو در تماس با محلول قرار گرفت. نوع و مقدار ناخالصی‌های آلومینیوم در جدول ۱ ارائه شده است. نمونه‌ها با کاغذهای سنباده سلیکون کاربید تا شماره ۲۰۰۰ جلا داده و با آب مقطر شسته شد. همه محلول‌ها برای آزمایشات الکتروشیمیایی با آب مقطر تهیه شد. الکترولیت مورد استفاده محلول ۱ M NaOH بود که برای تهیه محلول حاوی غلظت‌های مختلف GA (۵۰-۵۰۰۰ ppm) از «محلول مادر» حاوی ۱ درصد GA استفاده شد. تمامی آزمایشات در دمای 25°C انجام گرفت.

۲-۲- مشخصات آزمون‌ها

۲-۲-۱- آزمون اندازه گیری هیدروژن

برای تعیین میزان گاز هیدروژن آزاد شده از یک سیستم ساده اندازه گیری گاز که در شکل ۱ نشان داده شده است، استفاده شد. قطعات آلومینیوم با اندازه‌های ($15 \text{ mm} \times 10 \text{ mm} \times 3 \text{ mm}$) در یک ظرف واکنش قرار داده شد و بورتی با دهانه قیفی شکل که دارای الکترولیت مورد بررسی بود، به طور معکوس در بالای نمونه قرار داده شد. گاز هیدروژن تولید شده مستقیماً وارد بورت شده و حجم آن از روی مقدار الکترولیت تخلیه شده از بورت به درون سل در اثر ورود گاز هیدروژن برحسب H_2O cm^3 ، اندازه گیری و زمان برحسب s ثبت شد. بهره‌وری بازدارندگی (IE%) با استفاده از فرمول زیر محاسبه شد:

$$\text{IE\%} = \left(\frac{V_{\text{H}_2}^{\text{t}} - V_{\text{H}_2}^0}{V_{\text{H}_2}^0} \right) \times 100 \quad (1)$$

که $V_{\text{H}_2}^0$ و $V_{\text{H}_2}^{\text{t}}$ حجم گاز هیدروژن تولید شده در زمان t به ترتیب در عدم حضور و حضور بازدارنده می‌باشد.

۲-۲-۲- آزمون‌های الکتروشیمیایی

مطالعات الکتروشیمیایی در سل شیشه‌ای سه الکترودی با استفاده از

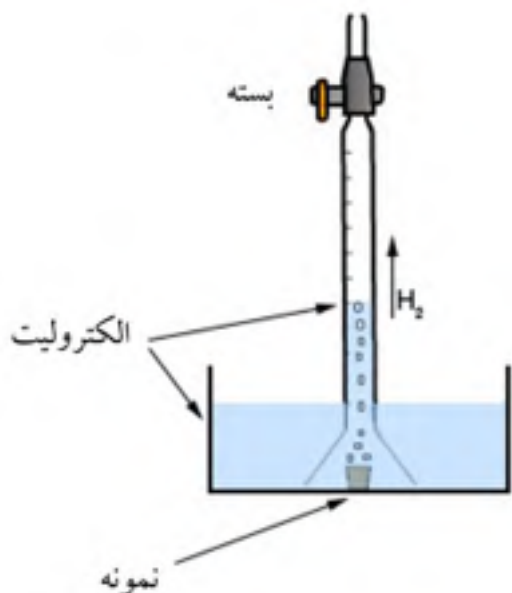
دستگاه پتانسیو استات/گالوانو استات EC-lab مدل SP ۱۵۰ انجام شد. نمونه‌های آلومینیومی به عنوان الکترود کار، یک ورق پلاتینی به عنوان الکترود کمکی و الکترود (Hg/HgO) به عنوان الکترود مرجع استفاده شد. اندازه گیری‌های پلاریزاسیون پتانسیودینامیک در سرعت روبش 1 mV s^{-1} و در بازه پتانسیلی $-1/2$ تا $-1/8$ ولت (برحسب Hg/HgO) صورت گرفت. بهره‌وری بازدارندگی (IE%) برای غلظت‌های مختلف بازدارنده با استفاده از فرمول زیر محاسبه شد:

$$\text{IE\%} = \left(\frac{I_{\text{corr}}^0 - I_{\text{corr}}}{I_{\text{corr}}^0} \right) \times 100 \quad (2)$$

که I_{corr}^0 و I_{corr} بیانگر دانسیته‌های جریان در عدم حضور و حضور غلظت‌های مختلف GA می‌باشد.

۲-۲-۳- آنالیز سطح

میکروساختارهای نمونه‌ها بعد از یک ساعت غوطه‌وری در پتانسیل مدار باز در محلول ۴ M KOH مورد ارزیابی قرار گرفت. آنالیز سطح به وسیله میکروسکوپ الکترونی روبشی^۱ (SEM) مدل TESCAN VEGA3 (ساخت جمهوری چک) مجهز به طیفسنج پراش اشعه ایکس^۲ (EDAX) با ولتاژ شتاب‌دهنده ۲۰ kV انجام شد.



شکل ۱- تصویر شماتیک سیستم مورد استفاده برای اندازه گیری گاز هیدروژن

جدول ۱- مقدار ناخالصی‌های آلومینیوم برحسب درصد وزنی

عنصر	Fe	Si	Ni	Ti	Zn	Cu	Al
%wt.	۰/۰۶	۰/۰۳	۰/۰۰۱۶	۰/۰۰۴۸۸	۰/۰۰۰۱۶	۰/۰۰۱۵	۹۹/۹

1 - Scanning electron microscopy

2 - Energy dispersive analysis of X-ray

۳- نتایج و بحث

۳-۱ - آزمون اندازه گیری میزان گاز هیدروژن آزاد شده و بررسی تأثیر دما

سرعت تولید گاز هیدروژن قطعه آلومینیومی در محلول ۴M KOH در عدم حضور و حضور غلظت های مختلف GA مورد بررسی قرار گرفت. مقادیر بهره وری بازداری (%IE) محلول های مختلف با استفاده از تکنیک اندازه گیری میزان گاز آزاد شده در دو دمای ۲۵ °C و ۴۰ °C در جدول ۲ ارائه شده است. بالاترین سرعت تولید گاز هیدروژن در دمای ۲۵ °C $0.379 \text{ ml cm}^{-2} \text{ min}^{-1}$ است که مربوط به محلول عاری از افزودنی است. مشکل عمده در محلول های قلیایی خوردگی خود به خودی آلومینیوم و احیای آب است. تولید هیدروژن فوراً بعد از غوطه وری آلومینیوم در محلول شروع می شود و حجم هیدروژن به طور خطی با گذشت زمان افزایش می یابد. لایه اکسیدی محافظی که در تماس با هوا در سطح آلومینیوم تشکیل میشود، در دقایق ابتدایی غوطه وری آلومینیوم با سرعت پایین حل می شود و سپس واکنش انحلال فلز لخت با سرعت نسبتاً بالایی پیش می رود [۲۸].

از داده های جدول ۲ مشاهده می شود که در حضور مقدار کمی GA در محلول، میزان گاز هیدروژن آزاد شده به آرامی تنزل می یابد و با افزایش غلظت GA سرعت تولید گاز هیدروژن کاهش یافته و بهره وری بازداری افزایش می یابد. کمترین میزان سرعت

در دمای ۲۵ °C $0.094 \text{ ml cm}^{-2} \text{ min}^{-1}$ است که مربوط به افزایش GA ۵۰۰۰ ppm به محلول است. نتایج جدول نشان میدهند که افزایش GA سرعت تولید گاز هیدروژن را به طور چشمگیری کاهش می دهد، که نشان دهنده این واقعیت است که GA از خوردگی آلومینیوم در محلول قلیایی بازداری می کند.

از اطلاعات جدول ۲ مشخص است که با افزایش دما میزان بهره وری بازداری و پوشش سطحی کاهش می یابد. مدل های ایزوترم (هم دما) مختلفی برای تعیین ماهیت برهمکنش بین مولکول های بازدارنده و سطح آلومینیوم به کار رفته است، که یکی از معروفترین آن ها مدل لانگمویر است. مقدار ضریب همبستگی (R^2) برای تعیین مناسبترین ایزوترم جذب به کار می رود و بهترین نتایج با استفاده از ایزوترم لانگمویر زمانی به دست می آید که R^2 نزدیک به ۱ باشد. برای رسم نمودار ایزوترم نیاز به تعیین میزان پوشش سطحی (Θ) است که از رابطه زیر به دست می آید [۲۹]:

$$IE \% = \Theta \times 100 \quad (۴)$$

همچنین رابطه پوشش سطحی با غلظت بازدارنده با معادله زیر به دست می آید [۲۹]:

$$\frac{C}{\Theta} = \frac{1}{K_{ads}} - C \quad (۵)$$

که C غلظت بازدارنده، K_{ads} ثابت تعادل جاذب و Θ پوشش سطح

جدول ۲ - مقادیر محاسبه شده سرعت تولید گاز هیدروژن و بهره وری بازداری (%IE) برای خوردگی آلومینیوم در محلول ۴M KOH در عدم حضور و حضور غلظت های مختلف GA در دماهای ۲۵ °C و ۴۰ °C

سرعت خوردگی		درصد بهره وری بازداری		پوشش سطحی		محلول
R (۴۰ °C)	R (۲۵ °C)	IE (۴۰ °C)	IE (۲۵ °C)	Θ (۴۰ °C)	Θ (۲۵ °C)	
۱/۰۰۲	۰/۳۷۹	-	-	-	-	۰
۰/۸۰۸	۰/۲۲۷	۱۹/۶۴	۴۰/۱۲	۰/۱۹	۰/۴۰	۵۰ ppm GA
۰/۷۴۵	۰/۲۱۰	۲۵/۶۵	۴۴/۵۸	۰/۲۶	۰/۴۵	۱۰۰ ppm GA
۰/۶۷۶	۰/۱۸۶	۳۲/۵۳	۵۰/۹۸	۰/۳۲	۰/۵۱	۳۰۰ ppm GA
۰/۵۲۴	۰/۱۷۰	۴۷/۷۰	۵۵/۲۳	۰/۴۸	۰/۵۵	۵۰۰ ppm GA
۰/۵۱۹	۰/۱۶۱	۴۸/۲۰	۵۷/۴۸	۰/۴۸	۰/۵۷	۷۰۰ ppm GA
۰/۴۹۹	۰/۱۴۷	۵۰/۲۰	۶۱/۲۱	۰/۵۰	۰/۶۱	۱۰۰۰ ppm GA
۰/۴۰۱	۰/۱۳۴	۶۰/۳۹	۶۴/۶۲	۰/۶۰	۰/۶۵	۲۰۰۰ ppm GA
۰/۳۴۶	۰/۱۱۹	۶۵/۴۷	۶۸/۵۲	۰/۶۵	۰/۶۸	۳۰۰۰ ppm GA
۰/۳۱۰	۰/۱۰۷	۶۹/۰۱	۷۱/۶۷	۰/۶۹	۰/۷۲	۴۰۰۰ ppm GA
۰/۲۶۹	۰/۰۹۴	۷۳/۱۵	۷۵/۲۵	۰/۷۳	۰/۷۵	۵۰۰۰ ppm GA

پتانسیل‌های مثبت‌تر جابه‌جا می‌شود و سپس به حالت ثابتی می‌رسد. الکتروکاتالیز آلومینیومی غوطه‌ور در محلول قلیایی فاقد افزودنی، پتانسیل منفی‌تری دارد، که نشان می‌دهد فیلم اکسید محافظ در سطح فلز در محیط خورنده حل می‌شود. از طرف دیگر در محلول حاوی GA پتانسیل مدار باز در جهت مثبت جابه‌جا می‌شود که بیانگر این است که GA مانع خوردگی آنودی آلومینیوم می‌شود. این امر به نوبه خود منجر به تغییر در پتانسیل مدار باز و کاهش سرعت خوردگی می‌شود.

۳-۳- پلاریزاسیون پتانسیودینامیک

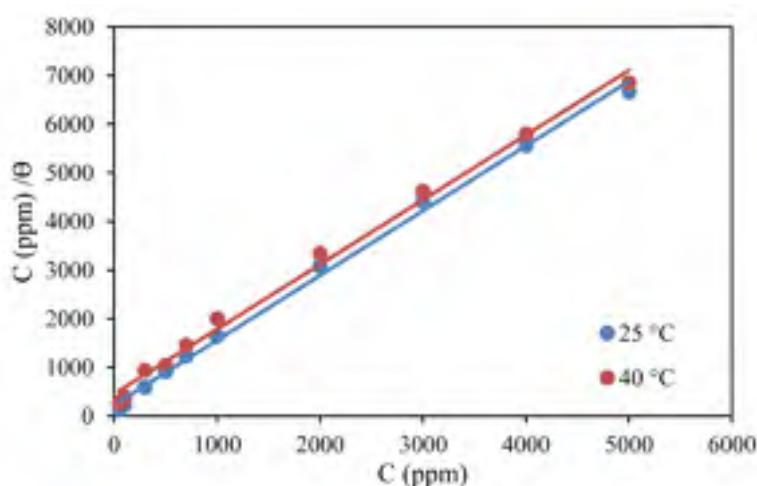
نمودارهای پلاریزاسیون پتانسیودینامیک آلومینیوم در محلول ۴ M KOH در عدم حضور و حضور غلظت‌های مختلف افزودنی GA (۵۰-۵۰۰۰ ppm) در شکل ۴ و همچنین پارامترهای خوردگی مانند پتانسیل خوردگی (E_{corr})، جریان خوردگی (I_{corr})، شیب‌های تافلی کاتدی و آنودی (β_c , β_a) و بهره‌وری بازدارندگی (IE) به دست آمده از برون‌یابی نمودارهای تافل در جدول ۴ گزارش شده است. واکنش خوردگی آلومینیوم در محلول قلیایی شامل نیم‌واکنش کاتدی کاهش آب است که تولید گاز هیدروژن می‌کند و با معادله زیر نشان داده می‌شود:



است. نمودار $\frac{I}{\theta}$ بر حسب C یک خط مستقیم با ضریب همبستگی (R^2) در شکل ۲ رسم شده است. مقادیر استخراج شده از نمودار در جدول ۳ آورده شده است. مقدار ضریب همبستگی به ۱ نزدیک است که نشان می‌دهد جذب بازدارنده با ایزوترم جذب لانگمویر مطابقت دارد. همچنین مقدار K_{ads} با افزایش دما کاهش می‌یابد، که نشان می‌دهد مولکول‌های بازدارنده به طور فیزیکی بر سطح آلومینیوم جذب شده‌اند [۳۰]. به هر حال مقدار شیب از یک (حالت ایده‌آل لانگمویر) انحراف دارد. این انحراف با توجه به تعامل گونه‌های جذب شده بر سطح فلز بررسی می‌شود. در معادله ایزوترم لانگمویر فرض شده است که مولکول‌های جذب شده با یکدیگر تعاملی ندارند، اما این فرض در مورد مولکول‌های بزرگ آلی که اتم‌ها یا گروه‌های قطبی دارند و می‌توانند بر سایت‌های آنودی و کاتدی جذب شوند، درست نیست. بنابراین به دلیل جاذبه یا دافعه متقابل یا جذب در سایت‌های کاتدی و آنودی گونه‌های جذب شده شیب از یک منحرف می‌شود [۳۱].

۳-۲- پتانسیل مدار باز

شکل ۳ نمودارهای پتانسیل مدار باز آلومینیوم را در محلول ۴ M KOH در عدم حضور و حضور افزودنی GA با غلظت‌های مختلف به مدت ۳۰۰ S نشان می‌دهد. با غوطه‌وری آلومینیوم در محلول، پتانسیل مدار باز (E_{ocp}) در لحظات ابتدایی به سمت



شکل ۲- مدل ایزوترم جذب لانگمویر برای آلومینیوم در محلول ۴ M KOH حاوی GA در دماهای مختلف

جدول ۳- برخی پارامترهای مدل ایزوترم لانگمویر برای آلومینیوم در محلول ۴ M KOH

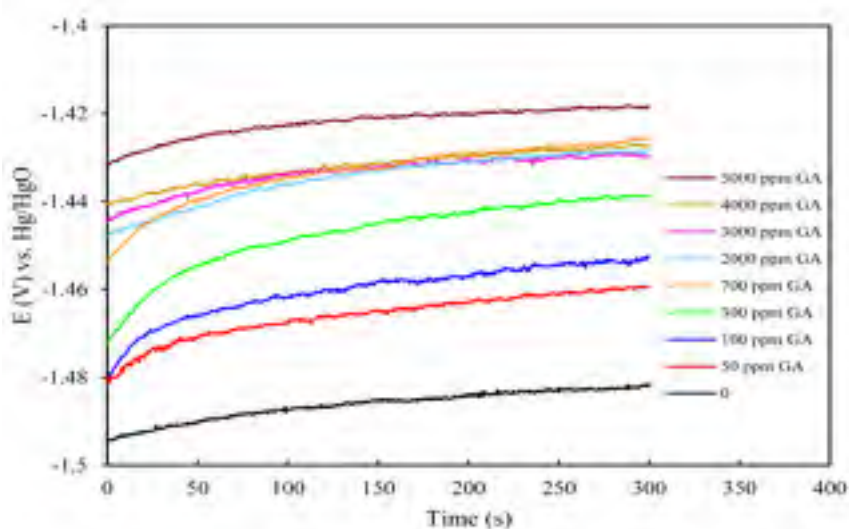
بازدارنده	دما (°C)	شیب	K_{ads}	R^2
GA	۲۵ °C	۱/۳۳۱	۰/۰۰۴۴	۰/۹۹۶
	۴۰ °C	۱/۳۳۰	۰/۰۰۲۲	۰/۹۹۳

خوب GA احتمالاً مربوط به وجود تعداد قابل توجهی گروه‌های قطبی در ساختار آن است که با جذب سطحی روی آلومینیوم، سطح آن را مسدود کرده و لایه محافظ پایدار و فشرده در برابر عوامل خورنده ایجاد می‌کند. تشکیل لایه محافظ تأثیر چشمگیری بر سرکوب نیم‌واکنش کاتدی تولید هیدروژن و بازداري از انحلال آندی آلومینیوم دارد. بنابر منابع [۳۲] اگر جابه‌جایی در E_{corr} بیش از ۸۵ mV باشد، بازدارنده به نوع کاتدی یا آندی دسته‌بندی می‌شود و در غیر این صورت بازدارنده مختلط است. از آنجایی که با افزودن GA به محلول ۴ M KOH میزان جابه‌جایی پتانسیل تقریباً ۴۰ mV است، می‌توان نتیجه گرفت که GA هردو نیم‌واکنش آندی و کاتدی را سرکوب کرده و به عنوان بازدارنده مختلط عمل می‌کند. در غلظت‌های بالاتر از ۵۰۰۰ ppm بازدارنده در محلول KOH بطور کامل حل نمی‌شود.

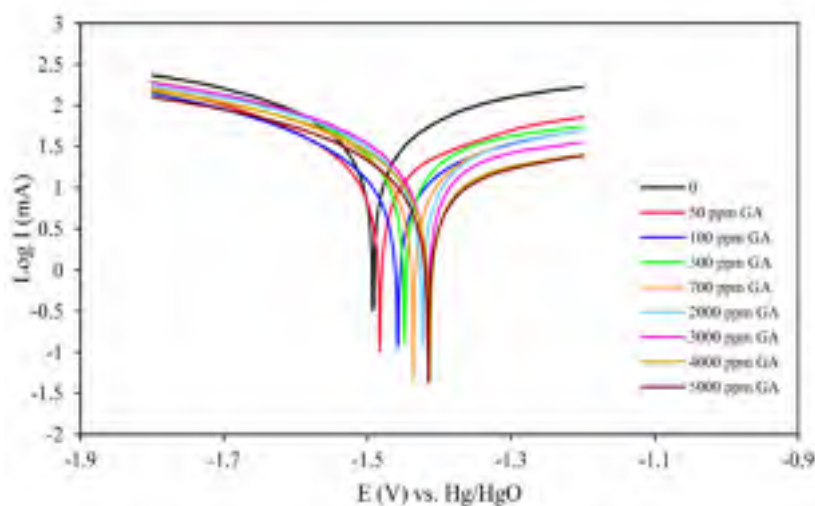
نیم‌واکنش آندی اکسایش آلومینیوم در محلول قلیایی به صورت معادله زیر است:



از داده‌های جدول ۴ و شکل ۴ می‌توان مشاهده کرد که الکتروود آلومینیوم در محلول فاقد افزودنی بیشترین دانسیته جریان خوردگی را نشان می‌دهد. افزودن GA در محلول KOH پتانسیل خوردگی (E_{corr}) را به آرامی به سمت مقادیر پتانسیل‌های مثبت جابه‌جا می‌کند که در نتیجه جریان خوردگی به وضوح کاهش می‌یابد و خوردگی آلومینیوم سرکوب می‌شود. همان گونه که در بخش قبل نشان داده شد، با افزایش غلظت پوشش سطحی هم افزایش می‌یابد و منجر به کاهش سطح در معرض خوردگی می‌شود که در نتیجه جریان خوردگی کاهش یافته و بهره‌وری بازداري افزایش می‌یابد. عملکرد



شکل ۳ - نمودارهای پتانسیل مدار باز نسبت به زمان الکتروود آلومینیوم در محلول ۴ M KOH در عدم حضور و حضور غلظت‌های مختلف GA



شکل ۴ - نمودارهای پلاریزاسیون پتانسیودینامیک آلومینیوم در محلول ۴ M KOH در عدم حضور و حضور GA با غلظت‌های مختلف

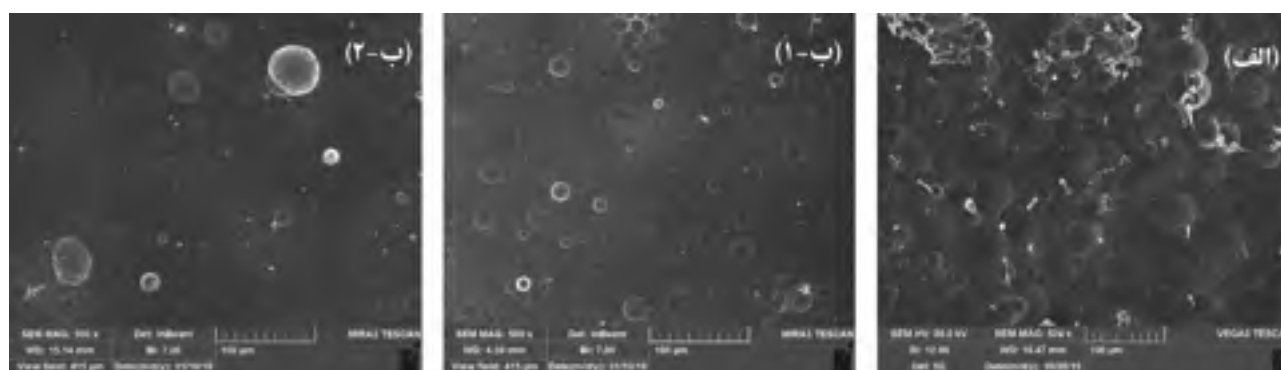
۳-۴- آنالیز سطح آلومینیوم

آورده شده است. می توان مشاهده کرد که ترکیب و نمای سطح فلز تحت تاثیر ترکیب شیمیایی الکترولیت قرار دارد. سطح فلز آلومینیوم در تماس با محلول ۴ M KOH بدون افزودنی، دچار خوردگی بیشتری می شود لذا ظاهری ناصاف دارد. آنالیز EDAX در جدول ۵ وجود عنصر کربن را در حضور GA در سطح آلومینیم نشان می دهد. این موضوع حضور و جذب مولکول های GA بر روی سطح آلومینیوم را تایید می کند.

بررسی سطح الکتروکاتالیز آلومینیوم بعد از غوطه وری به مدت یک ساعت در محلول ۴ M KOH توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) انجام شد و تصاویر ۴ M KOH به دست آمده بدون ماده افزودنی و حاوی ppm GA ۵۰۰۰ در شکل ۵ ارائه شده است. همچنین ترکیب عنصری سطح آلومینیوم با استفاده از طیف سنج پراش پرتو ایکس (EDAX) در جدول ۵

جدول ۴- پارامترهای پلاریزاسیون پتانسیودینامیک به دست آمده از منحنی های پلاریزاسیون آلومینیوم ارائه شده در شکل ۴

محلول	E_{corr} (V)	I_{corr} (mA cm ⁻²)	β_a	β_c	IE (%)
۰	-۱,۶۹۶	۳۶/۰۸۹	۳۳۹,۰۲	۳۰۵,۳	-
۵۰ ppm GA	-۱,۶۸۱	۲۲/۷۱۱	۶۸۳,۰۲	۲۹۲,۶	۳۷/۰۷
۱۰۰ ppm GA	-۱,۶۸۰	۲۱/۲۹۹	۵۱۶,۰۳	۲۷۶,۳	۴۰/۹۸
۳۰۰ ppm GA	-۱,۶۷۱	۱۸/۶۸۵	۴۸۱,۰۲	۲۸۸,۰	۴۸/۲۲
۷۰۰ ppm GA	-۱,۶۵۳	۱۶/۵۷۵	۶۰۹,۰۴	۲۵۸,۲	۵۶/۰۷
۲۰۰۰ ppm GA	۱,۶۶۸	۱۶/۶۶۷	۳۳۸,۰۵	۲۶۳,۶	۵۹/۹۷
۳۰۰۰ ppm GA	-۱,۶۶۶	۱۲/۵۶۶	۳۷۱,۰۶	۲۵۸,۰	۶۵/۱۸
۴۰۰۰ ppm GA	-۱,۶۶۰	۱۱/۳۶۹	۵۸۶,۰۳	۲۴۳,۵	۶۸/۵۵
۵۰۰۰ ppm GA	۱,۶۳۲	۱۰/۰۳۷	۵۲۲,۰۵	۲۴۷,۰	۷۲/۱۹



شکل ۵- تصاویر SEM آلومینیوم در محلول ۴ M KOH در عدم حضور (الف) و حضور ۵۰۰۰ GA ppm (ب)

جدول ۵- ترکیب عنصری سطح آلومینیوم در محلول ۴ M KOH ارائه شده در شکل ۵

ترکیب لایه سطحی (درصد وزنی)			محیط خورنده
C	O	Al	
-----	۱/۹	۹۸/۱	۴ M KOH
۶/۶۱	۴/۸۸	۸۸/۵۱	۴ M KOH + ۵۰۰۰ ppm GA

نتیجه گیری

در این مطالعه بازدارندگی از خوردگی آلومینیوم توسط GA با روش های الکتروشیمیایی و SEM مورد بررسی قرار گرفت. نتایج اصلی این مطالعه، در زیر آمده است:

- ۱- GA بازدارنده خوبی برای آلومینیوم در محلول ۴ M پتاسیم هیدروکسید بوده و مانع خوردگی خودبه خودی آن می شود.
- ۲- بازدارندگی احتمالاً مربوط به جذب مولکول های GA در سطح آلومینیوم است.
- ۳- با افزایش غلظت GA سرعت تولید هیدروژن و جریان خوردگی کاهش می یابد و بهره وری بازدارندگی افزایش می یابد.
- ۴- با افزایش دما میزان بهره وری بازدارندگی کاهش می یابد که نشان می دهد مولکول های GA به صورت فیزیکی بر سطح آلومینیوم جذب شده اند.
- ۵- تصاویر SEM و EDAX نشان می دهند که مولکول های GA بر سطح آلومینیوم جذب شده و یک لایه محافظتی بر سطح آن تشکیل می دهند.
- ۶- نتایج پلاریزاسیون پتانسیودینامیک نشان می دهد که GA باعث سرکوب نیم واکنش تولید هیدروژن و بازدارندگی از انحلال آندی می شود و بنابراین GA به صورت بازدارنده مختلط در محیط ۴ M پتاسیم هیدروکسید عمل می کند.

مراجع

- [1] D. Gelman, I. Lasman, S. Elfimchev, D. Starosvetsky, Y. Ein-Eli, Aluminum corrosion mitigation in alkaline electrolytes containing hybrid inorganic/organic inhibitor system for power sources applications, *Journal of Power Sources*, Vol. 285, 2015, Pp. 100-108.
- [2] Y. Nie, J. Gao, E. Wang, L. Jiang, L. An, X. Wang, An effective hybrid organic/inorganic inhibitor for alkaline aluminum-air fuel cells, *Electrochimica Acta*, Vol. 248, 2017, Pp. 478-485.
- [3] A. Eftekhari, P. Corrochano, Electrochemical energy storage by aluminum as a lightweight and cheap anode/charge carrier, *Sustainable Energy & Fuels*, Vol. 1, 2017, Pp. 1246-1264.
- [4] Z. Moghadam, M. Shabani-Nooshabadi, M. Behpour, Electrochemical performance of aluminium alloy in strong alkaline media by urea and thiourea as inhibitor for aluminium-air batteries, *Journal of Molecular Liquids*, Vol. 242, 2017, Pp. 971-978.
- [5] D. Gelman, B. Shvartsev, Y. Ein-Eli, Aluminum-air battery based on an ionic liquid electrolyte, *Journal of Materials Chemistry A*, Vol. 2, 2014, Pp. 20237-20242.
- [6] D. Egan, C.P. De León, R. Wood, R. Jones, K. Stokes, F. Walsh, Developments in electrode materials and electrolytes for aluminium-air batteries, *Journal of Power Sources*, Vol. 236, 2013, Pp. 293-310.
- [7] J. Zhang, M. Klasky, B.C. Letellier, The aluminum chemistry and corrosion in alkaline solutions, *Journal of Nuclear Materials*, Vol. 384, 2009, Pp. 175-189.
- [8] Q. Li, N.J. Bjerrum, Aluminum as anode for energy storage and conversion: a review, *Journal of Power Sources*, Vol. 110, 2002, Pp. 1-10.
- [9] M. Doche, J. Rameau, R. Durand, F. Novel-Cattin, Electrochemical behaviour of aluminium in concentrated NaOH solutions, *Corrosion science*, Vol. 41, 1999, Pp. 805-826.
- [10] R. Armstrong, V. Braham, The mechanism of aluminium corrosion in alkaline solutions, *Corrosion Science*, Vol. 38, 1996, Pp. 1463-1471.
- [11] M. Sovizi, M. Afshari, K. Jafarzadeh, J. Neshati, Electrochemical and microstructural investigations on an as-cast and solution-annealed Al-Mg-Sn-Ga alloy as anode material in sodium chloride solution, *Ionics*, Vol. 23, 2017, Pp. 1-12.

- [12] Q. Wang, H. Miao, Y. Xue, S. Sun, S. Li, Z. Liu, Performances of an Al-0.15 Bi-0.15 Pb-0.035 Ga alloy as an anode for Al-air batteries in neutral and alkaline electrolytes, *RSC Advances*, Vol. 7, 2017, Pp. 25838-25847.
- [13] M. Jafarian, H.M.B. Olyaei, F. Gobal, S. Hosseini, M. Mahjani, Study of the alloying additives and alkaline zincate solution effects on the commercial aluminum as galvanic anode for use in alkaline batteries, *Materials Chemistry and Physics*, Vol. 143, 2013, Pp. 133-142.
- [14] P.B. Raja, M.G. Sethuraman, Natural products as corrosion inhibitor for metals in corrosive media—a review, *materials letters*, Vol. 62, 2008, Pp. 113-116.
- [15] P.B. Raja, M. Ismail, S. Ghoreishiamiri, J. Mirza, M.C. Ismail, S. Kakooei, A.A. Rahim, Reviews on corrosion inhibitors: a short view, *Chemical Engineering Communications*, Vol. 203, 2016, Pp. 1145-1156.
- [16] S. Deng, X. Li, X. Xie, Hydroxymethyl urea and 1, 3-bis (hydroxymethyl) urea as corrosion inhibitors for steel in HCl solution, *Corrosion Science*, Vol. 80, 2014, Pp. 276-289.
- [17] M. Elayyachy, A. El Idrissi, B. Hammouti, New thio-compounds as corrosion inhibitor for steel in 1M HCl, *Corrosion Science*, Vol. 48, 2006, Pp. 2470-2479.
- [18] E.E. Oguzie, Corrosion inhibition of aluminium in acidic and alkaline media by *Sansevieria trifasciata* extract, *Corrosion Science*, Vol. 49, 2007, Pp. 1527-1539.
- [19] M. Abdallah, E. Kamar, S. Eid, A. El-Etre, Animal glue as green inhibitor for corrosion of aluminum and aluminum-silicon alloys in sodium hydroxide solutions, *Journal of Molecular Liquids*, Vol. 220, 2016, Pp. 755-761.
- [20] M.K. Irshadat, E.M. Nawafleh, T.T. Bataineh, R. Muhaidat, M.A. Al-Qudah, A.A. Alomary, Investigations of the Inhibition of Aluminum Corrosion in 1 M NaOH Solution by *Lupinus varius* L. Extract, *Portugaliae Electrochimica Acta*, Vol. 31, 2013, Pp. 1-10.
- [21] O.K. Abiola, J. Otaigbe, The effects of *Phyllanthus amarus* extract on corrosion and kinetics of corrosion process of aluminum in alkaline solution, *Corrosion Science*, Vol. 51, 2009, Pp. 2790-2793.
- [22] L.A. Al Juhaïman, Curcumin extract as a green inhibitor of leaching from aluminum cookware at quasi-cooking conditions, *Green and Sustainable Chemistry*, Vol. 6, 2016, Pp. 57-70.
- [23] K. Xhanari, M. Finšgar, M.K. Hrnčič, U. Maver, Ž. Knez, B. Seiti, Green corrosion inhibitors for aluminium and its alloys: a review, *RSC Advances*, Vol. 7, 2017, Pp. 27299-27330.
- [24] S. Banerjee, V. Srivastava, M. Singh, Chemically modified natural polysaccharide as green corrosion inhibitor for mild steel in acidic medium, *Corrosion Science*, Vol. 59, 2012, Pp. 35-41.
- [25] S.A. Umoren, U.M. Eduok, Application of carbohydrate polymers as corrosion inhibitors for metal substrates in different media: a review, *Carbohydrate polymers*, Vol. 140, 2016, Pp. 314-341.
- [26] D.E. Arthur, A. Jonathan, P.O. Ameh, C. Anya, A review on the assessment of polymeric materials used as corrosion inhibitor of metals and alloys, *International Journal of Industrial Chemistry*, Vol. 4, 2013, Pp. 2-10.
- [27] S. Umoren, I. Obot, E. Ebenso, P. Okafor, O. Ogbobe, E. Oguzie, Gum arabic as a potential corrosion

- inhibitor for aluminium in alkaline medium and its adsorption characteristics, *Anti-corrosion methods and materials*, Vol. 53, 2006, Pp. 277-282.
- [28] S.Z. El Abedin, A. Saleh, Characterization of some aluminium alloys for application as anodes in alkaline batteries, *Journal of applied electrochemistry*, Vol. 34, 2004, Pp. 331-335.
- [29] S. Umoren, M. Solomon, I. Udosoro, A. Udoh, Synergistic and antagonistic effects between halide ions and carboxymethyl cellulose for the corrosion inhibition of mild steel in sulphuric acid solution, *Cellulose*, Vol. 17, 2010, Pp. 635-648.
- [30] S.M. Tawfik, Alginate surfactant derivatives as an ecofriendly corrosion inhibitor for carbon steel in acidic environments, *RSC Advances*, Vol. 5, 2015, Pp. 104535-104550.
- [31] M. Solomon, S. Umoren, I. Udosoro, A. Udoh, Inhibitive and adsorption behaviour of carboxymethyl cellulose on mild steel corrosion in sulphuric acid solution, *Corrosion science*, Vol. 52, 2010, Pp. 1317-1325.
- [32] I. Arukalam, Durability and synergistic effects of KI on the acid corrosion inhibition of mild steel by hydroxypropyl methylcellulose, *Carbohydrate polymers*, Vol. 112, 2014, Pp. 291-299.

اثر بازدارندگی عصاره شاه‌تره بر رفتار خوردگی کربن استیل در محلول ۲ مولار هیدروکلریک اسید

فائزه راعی شهرضا^۱، نسرين سلطانی^{۲*}، ناهید توکلی^۳، حسین صلواتی^۴، مریم خیاط کاشانی^۵

^۱ دانشجوی کارشناسی ارشد شیمی تجزیه، دانشکده شیمی، دانشگاه پیام نور اصفهان

^۲ و ^۳ دانشجوی شیمی تجزیه، دانشکده شیمی، دانشگاه پیام نور، تهران، ایران

^۴ دانشیار شیمی معدنی، دانشکده شیمی، دانشگاه پیام نور، تهران، ایران

^۵ استادیار شیمی تجزیه، شرکت دانش بنیان داروسازی طلای سبز طبوبی و دانشکده طب سنتی، دانشگاه علوم پزشکی تهران، تهران

* نویسنده مسئول: nasrin_soltani2056@yahoo.com

تاریخ دریافت: ۱۳۹۶/۱۱/۰۲ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۷/۰۴/۰۶

چکیده

در این تحقیق، تأثیر عصاره شاه‌تره، به عنوان بازدارنده طبیعی، بر خوردگی کربن استیل در محلول هیدروکلریک اسید ۲ مولار با استفاده از روش‌های الکتروشیمیایی پلاریزاسیون و طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی مورد بررسی قرار گرفته است. نتایج نشان می‌دهند که عصاره شاه‌تره در غلظت ۲/۰ g/L دارای میانگین درصد ۹۴/۹۷ است که بیانگر این است که عصاره بازدارنده بسیار خوبی است. منحنی‌های پلاریزاسیون نشان دادند که این بازدارنده از نوع مختلط (کاتدی/آندی) است. با توجه به نتایج حاصله، درصد بازدارندگی با افزایش غلظت بازدارنده افزایش می‌یابد. بررسی اثر دما بر کارآرایی عصاره به روش الکتروشیمیایی پلاریزاسیون در محدوده دمایی ۳۵-۶۵°C انجام شد و کاهش در کارآرایی عصاره با افزایش دما را نشان داد. جذب بازدارنده در این محدوده دمایی، از هم‌دمای جذب لانگمویر تبعیت می‌کند. پارامترهای ترمودینامیکی جذب (K_{ads} و ΔG_{ads}) بازدارنده با استفاده از هم‌دمای جذب به دست آمد. مقدار ΔG_{ads} برای همه دماها نزدیک به -16 kJ mol^{-1} به دست آمد که بیانگر جذب الکتروستاتیکی (جذب فیزیکی) مولکول‌های عصاره بر سطح فلز است. پارامترهای فعال‌سازی فرآیند جذب از قبیل انرژی فعال‌سازی E_a ، آنتالپی فعال‌سازی ΔH^* و آنتروپی فعال‌سازی ΔS^* با بررسی اثر دما بر عملکرد بازدارنده‌ها حاصل شد. مقدار انرژی فعال‌سازی محلول اسیدی حاوی عصاره بزرگ‌تر از محلول اسیدی بدون عصاره است که این مطلب جذب فیزیکی را تأیید می‌نماید.

کلمات کلیدی: بازدارنده طبیعی، کربن استیل، هیدروکلریک اسید، عصاره شاه‌تره، روش الکتروشیمیایی پلاریزاسیون، طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی؛

The Inhibitory Effect of *Fumaria Officinalis* Rxtact on the Corrosion Behavior of Carbon Steel in 2 Molar Hydrochloric Acid Solution

F. Raei Shahreza ¹, N. Soltani ², N. Tavakkoli ³, H. Salavati ⁴, M. Khayatkashani ⁵

^{1, 2, 3, 4} Department of Chemistry, Payame Noor University, PO Box 19395-3697, Tehran, IRAN

⁵ Talae Sabz Tuba Pharmaceutical, Tehran, Iran and School of Traditional Medicine, Tehran University of Medical Sciences, Tehran, Iran

* Corresponding Author: nasrin_soltani2056@yahoo.com

Submission: 2018, 01, 22 Acceptance: 2018, 06, 27

Abstract

In this study, effect of *Fumaria officinalis* extract, as a natural inhibitor, on the corrosion of carbon steel in hydrochloric acid solution has been studied by using electrochemical polarization and electrochemical impedance spectroscopy methods. The results show that the *Fumaria officinalis* extract have 94.97% mean efficiency at 2.0 g/L concentrations which shows that this extract is a fairly good inhibitor. Polarization curves indicated that this inhibitor is a mixed (cathodic/ anodic) one. According to the obtained results, inhibition efficiency increases by increasing the inhibitor concentration. Investigation of the effect of temperature on the efficiency of the extract was done by electrochemical polarization method in the range of 35- 65°C which shows that efficiency of the extract decrease by increasing the temperature. Adsorption of inhibitor follows the Langmuir adsorption isotherm in this range of temperature. Thermodynamic adsorption parameters (K_{ads} , ΔG_{ads}) of inhibitor were calculated by using the Langmuir adsorption isotherm. The values of ΔG_{ads} for all temperatures were close to -16 kJ mol⁻¹, which indicates the electrostatic adsorption (physical adsorption) of the extracts molecules on the surface of the metal. Activation parameters of the corrosion process such as activation energies, E_a , activation enthalpies, ΔH^* and activation entropies, ΔS^* , were calculated by the obtained corrosion rates at different temperatures. The amount of activation energy of the acid solution with the extract is larger than it without the extract which confirm that the adsorption is physical.

Keywords: Natural inhibitor, Carbon steel, Hydrochloric acid, *Fumaria officinalis* extract, Electrochemical polarization method, Electrochemical impedance spectroscopy;

۱ - مقدمه

یکی از چالش‌ها و مشکلات اساسی که صنایع همیشه با آن روبرو هستند، خوردگی مواد می‌باشد. خوردگی همیشه یکی از پرهزینه‌ترین مسایل پیش روی صنایع کوچک و بزرگ بوده و هست. در واقع پدیده خوردگی موجب اتلاف انرژی و سرمایه می‌شود [۱]. از طرفی در صنعت از اسیدها برای اسیدشویی فلزات آهنی و رسوب‌زدایی سطح فلزات در صنایع شیمیایی، نفتی و هسته‌ای استفاده می‌شود که این شستشو خود باعث خوردگی می‌گردد [۲].

بازدارنده‌های خوردگی موادی هستند که با اثر بر روی واکنش‌های کاتدی و آنودی موجب کاهش سرعت خوردگی می‌شوند. این مواد در غلظت‌های پایین مؤثرند و عملکرد آن‌ها با تشکیل یک لایه نازک جذبی بر روی سطح فلز یا تشکیل یک فیلم محافظ می‌باشد [۲]. با وجود تعداد زیاد ترکیبات بازدارنده، برای انتخاب بازدارنده مناسب باید نکاتی را در نظر بگیریم؛ از جمله اینکه سمی بودن بازدارنده می‌تواند اثرات مخاطره‌آمیزی بر روی موجودات زنده داشته باشد، همچنین هنگامی که بازدارنده‌ها گران بوده یا به مقدار زیادی از آن‌ها نیاز می‌باشد، ارزش اقتصادی آن‌ها باید در نظر گرفته شود. قابل‌دسترس بودن بازدارنده گزینه‌ای برای انتخاب آن خواهد بود زیرا در صورت عدم دسترسی کافی گران خواهد بود. همچنین باید دوستدار محیط زیست باشد به‌طوری‌که گسترش بازدارنده‌های غیر سمی و غیر مضر برای محیط زیست بسیار موردتوجه قرار گرفته است [۳]. تعداد زیادی از ترکیبات سنتزی به عنوان بازدارنده‌های خوردگی گزارش شده‌اند [۴-۶]. هر چند ترکیبات سنتزی خاصیت ضد خوردگی خوبی از خود نشان می‌دهند ولی بیشتر آن‌ها برای محیط زیست و زندگی انسان‌ها بسیار سمی می‌باشند. اثرات سمی ترکیبات سنتزی منجر به جایگزینی محصولات طبیعی به عنوان مواد ضد خوردگی شده است. عصاره گیاهان به دلیل قابلیت خوبی که از نظر زیست محیطی دارند، دستیابی آسان و منابع تجدیدپذیر محدوده وسیعی از بازدارنده‌های خوردگی را به خود اختصاص داده‌اند.

عصاره برگ زیتون [۷]، عصاره برگ و دانه پنبه [۸]، گیاه آلوئه‌ورا [۹]، عصاره برگ مریم گلی [۱۰]، عصاره برگ چای زیتون [۱۱]، عصاره چای سبز [۱۲]، عصاره فلفل سیاه [۱۳]، عصاره آویشن [۱۴]، عصاره پوست دانه آفتابگردان [۱۵]، عصاره گیاه حنا [۱۶]، عصاره کلزا [۱۷]، عصاره برگ شیرین بیان [۱۸]، عصاره برگ درخت آزاد [۱۹] و عصاره برگ گزنه [۲۰] تعدادی از عصاره‌های گیاهی هستند که تا به امروز به عنوان بازدارنده‌های

سبز در خوردگی مورد مطالعه قرار گرفته‌اند.

شاه‌تره یا شاتره با نام علمی *Fumaria officinalis* گیاهی از خانواده شاه‌تره (Fumariaceae)، علفی یک‌ساله با ساقه‌ای شکننده کوتاه و شاخه‌دار است. در ایران این گیاه اغلب در دامنه‌های زاگرس بخصوص در دشت‌های (بیجار کردستان) و (اقلید فارس) یافت می‌شود. طبق یک بررسی بالینی جدید نیز عصاره اندام هوایی آن در بهبود بیماری‌های قلبی - عروقی و سیستم کبد و صفرا مؤثر است. بخش مورد استفاده شاه‌تره در این تحقیق را اندام هوایی تشکیل می‌دهد. اندام هوایی دارای برگ‌های پنجه‌ای مانند و به رنگ سبز است. همچنین دارای طعم تلخ، سبز رنگ و بدون بو می‌باشد. بررسی عصاره اندام هوایی شاه‌تره نشان داد که مهمترین مواد مؤثره این گیاه آلکالوئیدهای آن است. فومارین، پروتوپین، کریپتوکاوین، اسکولرین و تتراهیدروکوپتیسین و مقدار اندکی از آلکالوئیدهای دیگر. از دیگر ترکیبات مهم آن می‌توان املاح پتاسیم، اسید فوماریک، فلاونوئید فومارامین، فومارامیدین، فوماریسین، فوماریفلورین، پارفومین و بیکوکولین را نام برد [۲۱ و ۲۲].

مطالعات اولیه نشان دادند که عصاره شاه‌تره تاکنون به‌عنوان بازدارنده خوردگی کربن استیل در محیط هیدروکلریک اسید مورد استفاده قرار نگرفته است. بدین منظور در این تحقیق امکان استفاده از این عصاره به عنوان ترکیب سبز و بازدارنده خوردگی موثر در محیط کلریدریک اسید ۲ مولار که از محیط‌های اسیدشویی متداول در صنعت می‌باشد مورد ارزیابی قرار گرفت. عصاره شاه‌تره به دلیل دارا بودن مواد مؤثره ذکر شده جهت این پژوهش معرفی می‌شود. پیش بینی می‌شود که این ترکیبات جذب سطح فلز استیل شده و نقش بازدارندگی از خود نشان می‌دهند.

۲ - بخش تجربی

مواد شیمیایی خریداری شده جهت انجام تحقیق عبارتند از: هیدروکلریک‌اسید با درجه خلوص تجزیه‌ای، و با مشخصات: دانسیته ۱/۱۹ کیلوگرم بر لیتر و درصد خلوص ۳۷٪. خریداری شده از شرکت مرک و اتانول صنعتی با درجه خلوص ۹۶٪ برای تهیه ۲۵ میلی‌لیتر از محلول ۲/۰ مولار هیدروکلریک‌اسید مقدار محاسبه‌شده از محلول هیدروکلریک اسید ۳۷٪ به یک بالن حجمی ۲۵ میلی‌لیتری ریخته و با آب مقطر به حجم رسانده شد. جهت تهیه عصاره الکلی گیاه، قسمت‌های هوایی گیاه شاه‌تره از مرحله شروع گل‌دهی یعنی اواسط فصل بهار جمع‌آوری شد. مشخصات ماکروسکوپی و میکروسکوپی گیاه در بخش

قطعه فلزی با محلول خورنده در تماس باشد. جهت دستیابی به این هدف، ابتدا یک سیم مسی پوشش‌دار (که پوشش دو سمت انتهایی آن به اندازه ۱ سانتی‌متر بریده شده است) توسط سیم و روغن لحیم به قطعه فلزی به ابعاد یک سانتی‌متر مربع لحیم شد. پس از اطمینان از اتصال سیم مسی با قطعه فلزی، قطعه فلزی در یک جعبه با طول، عرض و ارتفاع ۱/۲۵ سانتی‌متر قرار داده شد و به گونه‌ای تنظیم گردید که قطعه فلزی از چهار طرف جعبه ۰/۲۵ سانتی‌متر فاصله داشته و در این حالت ثابت باشد. سپس جعبه با رزین اپوکسی دو جزئی پر شد. بعد از ۸ الی ۱۰ ساعت رزین خشک و محکم شده و می‌توان جعبه را از رزین جدا نمود. پیش از هر اندازه‌گیری سطوح قطعات فلزی با کاغذ سمباده با شماره‌های ۶۰۰، ۸۰۰، ۱۰۰۰، ۱۲۰۰ و ۱۵۰۰ ساییده، با آب دو بار تقطیر شسته و با اتانول چربی زدایی شد.

از یک سل سه الکترودی با الکتروکد کار (الکتروکد تهیه شده از فلز)، الکتروکد کمکی پلاتین و الکتروکد مرجع نقره/نقره کلرید برای اندازه‌گیری‌های الکتروشیمیایی استفاده شد. همه آزمایش‌ها در شرایط محیط و بدون هم‌زدن محلول انجام شد. سیستم الکتروشیمیایی به کار رفته همان پتانسیواست/گالوانواست AUTOLAB مدل PGSTAT35 ساخت شرکت ECOCHEMIE همراه با یک رایانه Pentium IV است که دارای نرم افزار GPES در روش پلاریزاسون و نرم افزار FRA در روش EIS می‌باشد.

برای بررسی‌های خوردگی این پژوهش از دو روش دستگاهی پلاریزاسیون و امپدانس استفاده شده است. اندازه‌گیری به این دو روش باید پس از پایدار شدن پتانسیل سل در یک مقدار ثابت انجام گردد تا از خطاهای ناشی از تغییرات پتانسیل در حین اندازه‌گیری اجتناب شود. بدین منظور الکتروکد تهیه شده در محلول مورد نظر قرار گرفته و پس از اتصال الکتروکدها به دستگاه باید تا ثابت شدن پتانسیل صبر کرد. به مقدار عددی پتانسیل پس از ثابت شدن آن، پتانسیل مدار باز^۱ (OCP) گفته می‌شود. بدین منظور، تغییرات پتانسیل بر حسب زمان رسم می‌شود. قسمتی از منحنی که تغییرات پتانسیل نسبت به زمان ناچیز باشد به عنوان پتانسیل OCP شناخته می‌شود. در این تحقیق بلافاصله پس از رسم منحنی‌های OCP روش طیف‌بینی امپدانس و در نهایت روش پلاریزاسیون انجام شد.

گیاه‌شناسی شرکت طوبی مورد بررسی قرار گرفت. در بررسی میکروسکوپی، شاه‌تره گردی سفید مایل به قرمز است. در بررسی بخشی از بافت اپیدرم گلبرگ مشاهده می‌شود که بر روی غشاء آن برجستگی‌های شفاف وجود دارد. همچنین بخشی از بافت اپیدرم گلبرگ به همراه روزنه، دانه گرده کروی زگیلدار و بافت کلرانسیم برگ همراه با آوندهای چوبی مشاهده شد. خاکستر تام گیاه کمتر از ۱۶ درصد، خاکستر نامحلول در اسید کمتر از ۳ درصد و خاکستر محلول در آب کمتر از ۱۲ درصد گزارش شد. پس از تأیید نمونه، اندام هوایی گیاه در سایه خشک شد. گیاه خشک شده با استفاده از آسیاب برقی پودر و بعد از عبور از الک مش ۴۰ توسط ترازوی دیجیتالی به دقت توزین شد. جهت به دست آوردن عصاره اتانولی این گیاه، ۱۰۰ گرم از پودر حاصله را داخل کارتوش دستگاه سوکسله ریخته و با حلال اتانول ۷۰ درجه (۷۰ میلی لیتر اتانول/۳۰ میلی لیتر آب) به مدت ۸ ساعت بر روی حرارت آرام شوف بالن عصاره‌گیری شد. سپس کارتوش را خارج کرده و عصاره اتانولی حاصل را در روتاتور ریخته تا تحت خلا خشک شود. وزن عصاره خشک حاصل ۳/۸ گرم (۳/۸ درصد وزنی - وزنی) به دست آمد.

جهت تهیه محلول‌های ۲/۰ مولار هیدروکلریک اسید حاوی ۰/۱، ۰/۵، ۱/۰، ۱/۵ و ۲/۰ گرم بر لیتر عصاره، مقدار محاسبه شده از عصاره با ترازوی دیجیتالی با دقت ۰/۰۰۰۱ گرم توزین و در یک بشر با اضافه کردن حداقل اتانول همراه با حرارت حل شد. سپس مقدار مورد نیاز هیدروکلریک اسید برای رسیدن به غلظت ۲/۰ مولار محاسبه شده و به آن اضافه شد. طبق این روش محلول‌های با غلظت‌های متفاوت نسبت به بازدارنده تهیه شدند. در تهیه محلول‌ها نکته حائز اهمیت این است که تمام شرایط تهیه به‌طور یکسان برای محلول شاهد و محلول حاوی بازدارنده برقرار شود.

در این تحقیق از فلز کربن استیل استفاده گردید. ترکیب درصد عناصر سازنده فلز مورد بررسی در جدول ۱ بیان گردیده است. برای استفاده از فلز در آزمایشات ابتدا به ابعاد یک سانتی‌متر مربع برش داده شدند.

برای مطالعات الکتروشیمیایی امپدانس و پلاریزاسیون، قطعات فلزی را باید به شکلی طراحی نمود که امکان اتصال الکتریکی آن با دستگاه فراهم شود. ضمن این که فقط یک طرف از سطح

جدول ۱ - ترکیب درصد عناصر سازنده فلز کربن استیل ۱۰۱۸

عنصر	C	Si	Mn	P	S	Fe
درصد عنصر	۰/۱۸	۰/۳۵	۰/۷۷	۰/۰۳	۰/۰۳۵	بقی مانده از ۱۰۰

نشان‌دهنده توانایی بازدارنده در مهار خوردگی اسیدی با کنترل خوب واکنش کاتدی می‌باشد. در محلول اسیدی خوردگی آندی شامل عبور یون‌های فلزی از سطح فلز به محلول و فرآیند کاتدی شامل کاهش یون‌های هیدروژن به گاز هیدروژن و یا کاهش اکسیژن می‌باشد. بازدارنده‌ها می‌توانند تأثیری بر هر دو و یا هر یک از فرآیند آندی و کاتدی داشته باشند [۲۳]. هنگامی که تغییرات در E_{corr} بیش از ۸۵ mV باشد بازدارنده‌ها به نوع آندی یا کاتدی طبقه‌بندی می‌شوند و برای مقادیر کمتر، بازدارنده از نوع مختلط عمل می‌کند [۲۴]. بیش‌ترین جابه‌جایی به‌وسیله عصاره گیاه شاه‌تره در محلول هیدروکلریک اسید ۴۰ mV نشان داده شده است. در نتیجه بازدارنده در محیط هیدروکلریک اسید به‌عنوان بازدارنده مختلط (کاتدی - آندی) فعالیت می‌کند.

۳-۲ - اندازه‌گیری به روش منحنی پلاریزاسیون تافل

در روش برون‌یابی تافل، امکان اندازه‌گیری سرعت‌های بسیار کم نیز، فراهم می‌شود که مقدار این سرعت‌ها را می‌توان با توجه به محل تقاطع حاصل از امتداد ناحیه خطی منحنی‌های تافل، محاسبه نمود. به‌منظور دستیابی به منحنی‌های مذکور، پس از آماده‌سازی الکترودها و تنظیم شرایط دستگاهی و نیز به کمک نرم‌افزار GPES، نمودارهای تافلی موردنظر حاصل شدند. پارامترهای الکتروشیمیایی مانند پتانسیل خوردگی (E_{corr})، دانسیته جریان خوردگی (I_{corr})، شیب خط‌های تافلی کاتدی و آندی (b_c و b_a) و درصد بازدارندگی‌های مربوطه توسط برون‌یابی خط‌های تافلی به دست می‌آید. همچنین درصد بازدارندگی مطابق رابطه ۱، قابل محاسبه می‌باشد [۲۵].

$$IE_p(\%) = \left(1 - \left(\frac{I_{corr}^{pp}}{I_{corr}^{pp}}\right)\right) \times 100 \quad (1)$$

درجه پوشش سطح (θ) با استفاده از رابطه $\frac{IE_p(\%)}{100}$ محاسبه می‌شود.

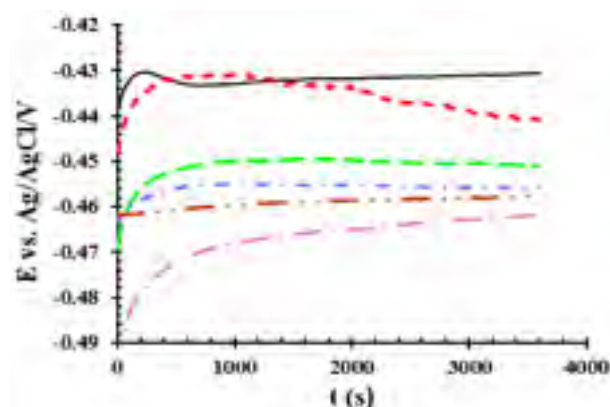
خوردگی کربن استیل در محلول هیدروکلریک اسید ۲ مولار و در غیاب و حضور غلظت‌های متفاوت عصاره شاه‌تره بررسی گردید. نتایج در جدول ۲ و شکل ۲ نشان داده شده است. با توجه به جدول ۲ با افزایش غلظت عصاره، درصد بازدارندگی و همچنین پوشش سطح افزایش یافته و دانسیته جریان کاهش می‌یابد. همان‌طور که با ملاحظه منحنی تافل در شکل ۲ آشکار است، در حضور عصاره نسبت به محلول شاهد دانسیته جریان در هر دو شاخه کاتدی و آندی کاهش یافته است و این رفتار بیانگر تأثیر عصاره بر هر

منحنی‌های پتانسیودینامیکی پلاریزاسیون با سرعت روبشی 0.50 mV S^{-1} در محدوده پتانسیلی ۵۰۰ mV تا ۵۰۰ mV+ نسبت به پتانسیل OCP به دست آمد. به منظور بررسی مکانیسم عمل عصاره و محاسبه انرژی فعال‌سازی فرآیند خوردگی، منحنی‌های پلاریزاسیون در دماهای مختلف (۳۵ تا ۶۵ درجه سانتی‌گراد) برای محلول شاهد و محلول‌های حاوی غلظت‌های مختلف از بازدارنده مورد بررسی به‌دست آمد. اندازه‌گیری‌های پلاریزاسیون در دماهای مختلف در یک سل دو جداره متصل به ترموستات انجام شد. زمان غوطه‌وری نمونه در محیط خورنده در دماهای ۳۵ الی ۶۵ درجه سانتی‌گراد حدود ۲۰ دقیقه می‌باشد. اندازه‌گیری EIS در محدوده فرکانسی ۰/۱۰ Hz تا ۱۰۰ kHz با اعمال پتانسیل ۵ mV نسبت به پتانسیل مدار باز (OCP) انجام شد. یعنی یک تحریک سینوسی با دامنه ذکر شده روی پتانسیل مدار باز ایجاد می‌شود و پس از تعیین مقاومت واقعی و ظاهری در طی این تحریک که در فرکانس‌های مختلف دارای مقادیر مختلفی است، این دو مقاومت نسبت به هم در طیف ظاهر می‌شوند.

۳- نتایج و بحث

۳-۱ - تعیین زمان پایدار شدن OCP

در این قسمت، تغییرات پتانسیل برحسب زمان رسم شد. قسمتی از منحنی که تغییرات پتانسیل نسبت به زمان ناچیز باشد به عنوان پتانسیل OCP شناخته می‌شود. نتایج در شکل ۱ نشان داده شده است.



شکل ۱ - تغییرات پتانسیل مدار باز نسبت به زمان برای الکترود کربن استیل در محلول ۲ مولار هیدروکلریک اسید در غیاب (—) و حضور ۰/۱ (—)، ۰/۵ (—)، ۱/۱۰ (—)، ۱/۵۰ (—)، ۱/۱۰۰ (—) گرم بر لیتر از عصاره گیاه شاه‌تره

با توجه به شکل ۱ مشاهده می‌شود با افزایش غلظت عصاره گیاه شاه‌تره به محلول هیدروکلریک اسید، OCP به‌طرف مقدار منفی‌تر جابه‌جا می‌شود. جابه‌جایی منفی OCP در حضور بازدارنده

محیط تغییر می‌کند و همه منحنی‌ها یک قوس ظرفیتی تک دارند. شکل ۳ (ب) مدار معادل منحنی نایکوئیست فلز کربن استیل در محیط هیدروکلریک اسید را نشان می‌دهد. طیف‌های امپدانس توسط نرم‌افزار شبیه‌سازی دستگاه، مدل‌سازی شده و پارامترهای مربوطه در جدول ۳ آورده شده است. مقدار R_{ct} بیانگر میزان انتقال الکترون روی سطح بوده و با سرعت خوردگی نسبت عکس دارد. درصد بازدارندگی خوردگی با استفاده از مقادیر R_{ct} از رابطه ۲ محاسبه می‌شود [۱۷].

$$IE_R(\%) = \frac{R_{ct}(inh) - R_{ct}}{R_{ct}(inh)} \times 100 \quad (2)$$

در این رابطه R_{ct} و $R_{ct}(inh)$ به ترتیب انتقال بار در غیاب و حضور بازدارنده است. درجه پوشش سطح (θ) به روش طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی با استفاده از رابطه $\frac{IE_R(\%)}{100}$ محاسبه شده است.

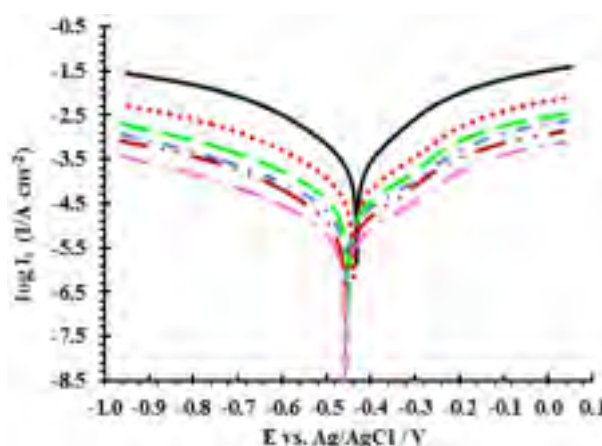
عنصر فاز ثابت (CPE) را به جای خازن استفاده می‌کنند و نمادی از تمامی عوامل مؤثر در غیریکنواختی سطح ناشی از خشنی سطح، ناخالصی‌ها، توزیع مناطق فعال، جذب بازدارنده‌ها، تشکیل لایه‌های متخلخل و غیره می‌باشد. امپدانس CPE با رابطه (۳) بیان می‌گردد [۲۷].

$$Z_{CPE} = \frac{1}{Y_0(\omega)^n} \quad (3)$$

در رابطه مذکور Y_0 مقدار بزرگی CPE و n برابر $1 \leq n \leq -1$ که ضریب غیریکنواختی سطح می‌باشد. برای منحنی‌هایی که ظاهر نیم‌دایره تورفته دارند $1 \leq n \leq 0.5$ است. ظرفیت لایه دوگانه C_{dl} برای مداری حاوی CPE از معادله ۴ محاسبه می‌شود [۲۸].

دو واکنش کاتدی و آندی خوردگی بوده و بازدارنده‌ها از نوع مختلط (کاتدی - آندی) می‌باشد.

مقادیر شیب‌های تافل کاتدی و آندی، (b_a و b_c)، برای بازدارنده، تقریباً ثابت مانده است که به ترتیب نشان‌دهنده عدم تأثیرگذاری عصاره بر سینتیک واکنش متصاعد شدن گاز هیدروژن، در کاتد و نیز عدم دخالت در مکانیسم انحلال آهن، در آند می‌باشند؛ بنابراین عملاً عصاره تنها نقش پوشش سطح را انجام داده است [۲۶].



شکل ۲ - منحنی پلاریزاسیون حاصل از خوردگی کربن استیل در محلول ۲ مولار هیدروکلریک اسید در غیاب (—) و حضور ۰/۱، ۰/۵، ۱/۰، ۲/۰ و ۴/۰ گرم بر لیتر از عصاره گیاه شاه‌تره در دمای ۲۵°C

۳-۳ - اندازه‌گیری به روش طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی

رفتار خوردگی کربن استیل در محلول ۲ مولار هیدروکلریک اسید در حضور و غیاب عصاره به روش طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی در دمای ۲۵°C مورد بررسی قرار گرفت. منحنی نایکوئیست در شکل ۳ نشان داده شده است. با توجه به شکل منحنی می‌توان دریافت که پاسخ امپدانس با افزودن بازدارنده به

جدول ۲ - پارامترهای پلاریزاسیون و درصد بازدارندگی برای خوردگی کربن استیل در محلول ۲ مولار هیدروکلریک اسید و غلظت‌های متفاوت بازدارنده عصاره گیاه شاه‌تره در دمای ۲۵°C

θ	IE_R (%)	b_2 (mV dec ⁻¹)	$-b_1$ (mV dec ⁻¹)	I_{corr} ($\mu A cm^{-2}$)	$-E_{corr}$ (mV)	غلظت بازدارنده (g/L)
		۱۷۱	۱۷۷	۱۶۶.۳	۴۳۷	۰.۰۵
۰.۶۸	۶۸.۵	۱۵۹	۱۷۷	۶۱.۷	۴۳۹	۰.۱
۰.۸۴	۸۴.۸	۱۴۸	۱۷۵	۲۹.۷	۴۵۱	۰.۵
۰.۹۰	۹۰.۵	۱۴۱	۱۶۶	۱۸.۶	۴۵۶	۱.۰
۰.۹۲	۹۲.۲	۱۴۵	۱۵۳	۱۰.۹	۴۵۸	۱.۵
۰.۹۶	۹۶.۶	۱۵۹	۱۶۱	۶.۶	۴۵۹	۲.۰

غلظت عصاره افزایش و مقادیر ظرفیت لایه دوگانه تشکیل شده (ظرفیت خازن) و سرعت خوردگی کاهش می‌یابد. کاهش در ظرفیت لایه دوگانه نتیجه کاهش در ثابت دی‌الکتریک یا افزایش در ضخامت لایه دوگانه است. این مسئله را می‌توان این‌گونه تحلیل کرد که مولکول‌های بازدارنده جایگزین مولکول‌های آب جذب شده در مرز محلول/فلز شده و باعث افزایش ضخامت لایه دوگانه در نتیجه کاهش در ظرفیت لایه دوگانه می‌گردد.

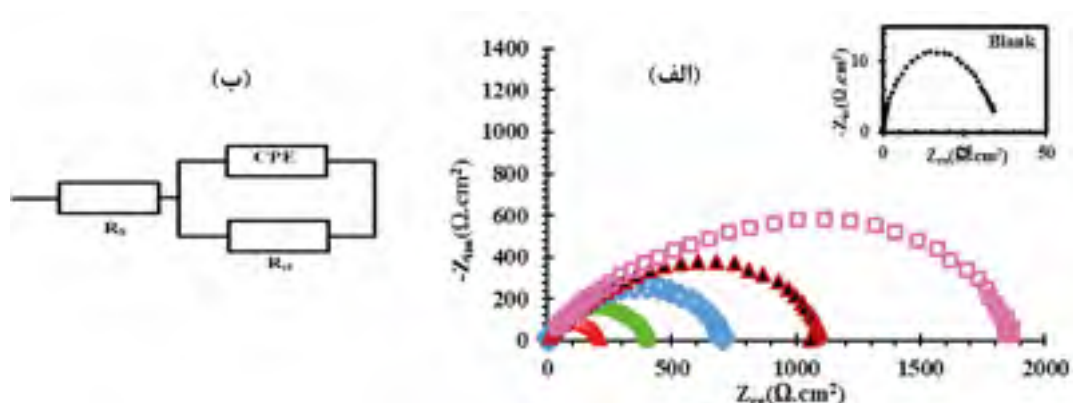
۳-۴ - بررسی اثر دما، هم‌دمای جذب و تعیین پارامترهای ترمودینامیکی و سینتیکی

اثر دما روی پارامترهای خوردگی کربن استیل در محلول هیدروکلریک اسید ۲ مولار بدون عصاره و همراه غلظت‌های متفاوت عصاره، با استفاده از روش پلاریزاسیون (شکل ۴)، در محدوده دمایی 35°C تا 65°C مطالعه شد. پارامترهای پلاریزاسیون حاصل از برون‌یابی این منحنی‌ها نیز در جدول ۴ ارائه شده‌اند.

$$C_{dl} = C_0 (\omega_{max})^{n-1} \quad (4)$$

در این رابطه فرکانسی است که در آن فرکانس بخش موهومی امپدانس، بیشترین مقدار است. جذب مولکول‌های بازدارنده روی سطح فلز با کاهش در ظرفیت لایه دوگانه که نتیجه کاهش در ثابت دی‌الکتریک (منطقه‌ای) یا افزایش در ضخامت لایه دوگانه است، همراه می‌باشد. منحنی نایکوئیست برای کربن استیل در حضور بازدارنده دارای یک نیم‌دایره ظرفیتی بزرگ بوده و بیانگر آن است که واکنش فقط تحت کنترل انتقال بار می‌باشد و با مدار معادل نشان داده شده در شکل ۳ منطبق می‌باشند.

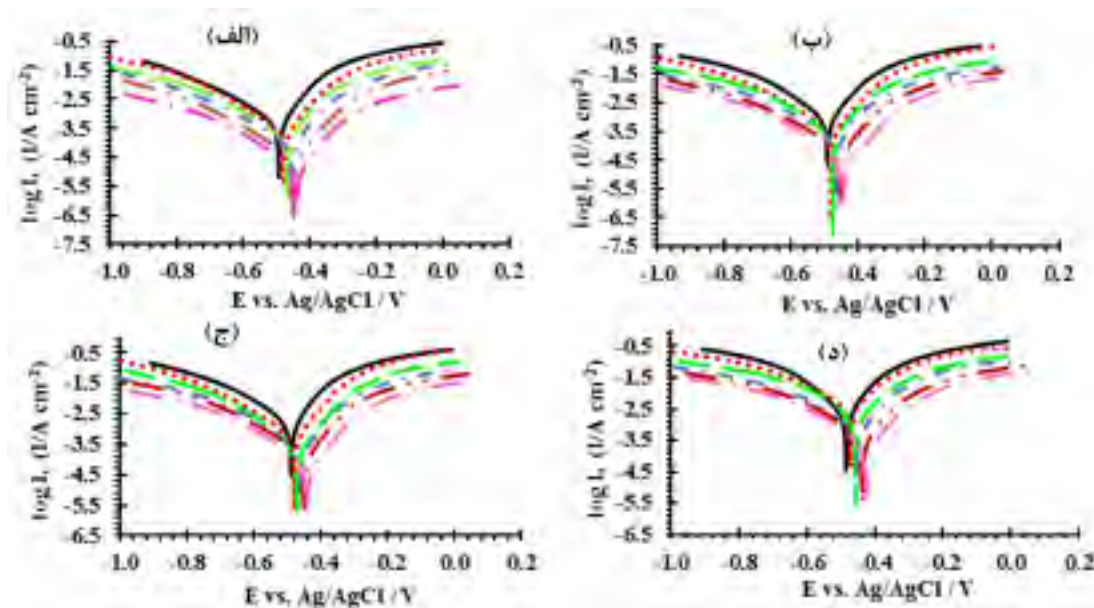
با توجه به منحنی نایکوئیست نتیجه گرفته می‌شود که با افزایش غلظت عصاره، درصد بازدارندگی افزایش می‌یابد و موجب کاهش سرعت خوردگی می‌شود. این مطلب با افزایش قطر نیم‌دایره‌های نایکوئیست که همان R_{ct} است، آشکار می‌گردد. جدول ۳ نشان می‌دهد که مقادیر مقاومت انتقال بار R_{ct} با افزایش



شکل ۳ - (الف) منحنی نایکوئیست کربن استیل در محلول ۲ مولار هیدروکلریک اسید در غیاب (●) (شکل داخلی) و حضور ۱/۰ (▲)، ۵/۰ (■)، ۱۰/۰ (◆)، ۲۰/۰ (□)، ۴۰/۰ (◇)، ۶۰/۰ (○)، ۸۰/۰ (◊) و ۱۰۰/۰ (●) گرم بر لیتر عصاره گیاه شاه‌تره در دمای 25°C و (ب) مدار معادل مورد استفاده جهت انطباق با طیف‌های امپدانس

جدول ۳ - پارامترهای الکتروشیمیایی حاصل از اندازه‌گیری به روش طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی برای خوردگی کربن استیل در محلول ۲ مولار هیدروکلریک اسید و غلظت‌های متفاوت بازدارنده گیاه شاه‌تره در دمای 25°C

غلظت (g/L)	n	Y_0 ($\mu\text{F cm}^{-2}$)	R_{ct} ($\Omega\text{ cm}^{-2}$)	R_s ($\Omega\text{ cm}^{-2}$)	IE (%)	θ
خام	۰/۷۶	۱۹۲۷/۰	۳۲/۶	۰/۰۶	-	-
۱/۰	۰/۷۷	۳۹/۱	۲۱۰/۵	۰/۴۲	۸۴/۵	۰/۸۳
۵/۰	۰/۷۹	۲۲/۸	۴۰۰/۰	۰/۶۵	۹۱/۸	۰/۹۲
۱۰/۰	۰/۸۱	۲۳/۰	۷۲۳/۱	۰/۸۴	۹۵/۵	۰/۹۵
۱۵/۰	۰/۸۳	۱۹/۸	۱۱۲۵/۰	۱/۲	۹۷/۱	۰/۹۷
۲۰/۰	۰/۸۴	۱۱/۳	۱۹۲۹/۲	۱/۵	۹۸/۳	۰/۹۸



شکل ۴ - منحنی پلاریزاسیون حاصل از خوردگی کربن استیل در محلول ۲ مولار هیدروکلریک اسید در غیاب (—) و حضور ۱/۰، ۲/۰، ۱/۵، ۱/۱۰، ۱/۲۰ (—) گرم بر لیتر از عصاره گیاه شاه‌تره در دمای ۳۵°C (الف)، ۴۵°C (ب)، ۵۵°C (ج)، ۶۵°C (د)

در این تحقیق از هم‌دمای جذب لانگمویر تبعیت می‌کند. هم‌دمای جذب لانگمویر به صورت زیر تعریف می‌شود [۱۸].

$$\frac{C}{\theta} = \frac{1}{K_{ads}} + C \quad (5)$$

هم‌دمای جذب لانگمویر حاصل از جذب عصاره گیاه شاه‌تره در دماهای مختلف روی سطح کربن استیل در محلول هیدروکلریک اسید ۲ مولار مورد بررسی قرار گرفت. نتایج در شکل ۵ نشان داده شده است. شیب خط هم‌دمای جذب لانگمویر در دماهای بررسی شده به یک نزدیک می‌باشد و مفهوم آن این است که هیچ برهم‌کنشی بین مولکول‌های جذب شده (مولکول‌های موجود در عصاره) وجود ندارد و همچنین سطح فلز حاوی تعداد ثابتی از مکان‌های جذبی بوده و هر مولکول بازدارنده یک موقعیت جذبی موجود در سطح کربن استیل را می‌پوشاند.

ضمن اینکه انرژی جذب مستقل از پوشش سطح است. برای بررسی و تعیین رفتار جذب بازدارنده‌ها با استفاده از داده‌های ترمودینامیکی باید دو برهم‌کنش اصلی که یکی جذب فیزیکی و دیگری جذب شیمیایی است مورد توجه قرار گیرد. در جذب فیزیکی عمل جذب به دلیل نیروهای جاذبه الکترواستاتیکی بین بارهای یونی یا دوقطبی روی اجزاء جذب شده (بازدارنده) و بار الکتریکی روی سطح فلز - محلول صورت می‌گیرد. در جذب فیزیکی گرمای جذب پایین است، در نتیجه این نوع جذب فقط در دماهای به نسبت

پارامترهای خوردگی جدول ۴ نشان می‌دهد وقتی دما افزایش می‌یابد در حضور و غیاب عصاره I_{corr} افزایش می‌یابد ولی عصاره شاه‌تره در همه دماهای مورد بررسی ویژگی بازدارندگی را داشته و با افزایش دما مقادیر درصد بازدارندگی برای عصاره کاهش داشته است؛ بنابراین اثر بازدارندگی بازدارنده به دما وابسته است. این واقعیت که درصد بازدارندگی با افزایش دما کاهش می‌یابد، به این صورت توضیح داده شد که در دماهای بالا احتمالاً برهم‌کنش ویژه بین سطح آهن و بازدارنده وجود ندارد [۲۹].

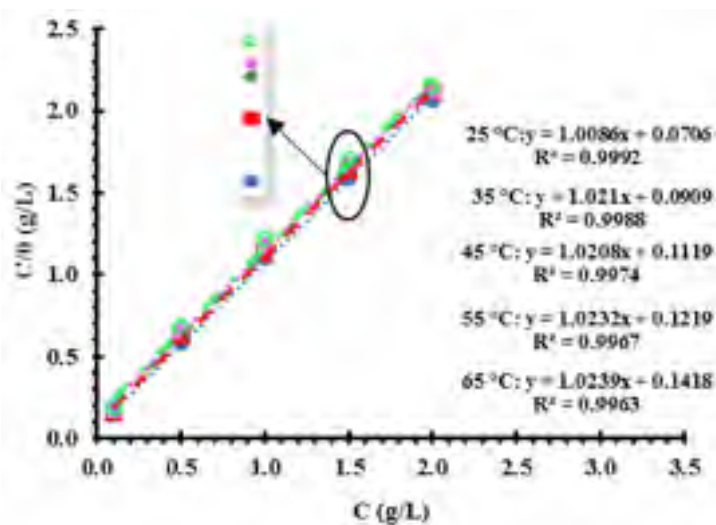
بررسی هم‌دمای جذب به منظور تشخیص بهتر مکانیسم بازدارنده‌های خوردگی انجام شد. به دلیل اینکه هم‌دماهای جذب برهم‌کنش مولکول‌های بازدارنده را با موقعیت‌های فعال روی کربن استیل مشخص می‌سازند. درجه پوشش سطح (θ) با استفاده از محاسبات پلاریزاسیون، موجود در جداول ۲ و ۴، محاسبه می‌شود.

از نقطه نظر علمی تشخیص این که داده‌های پوشش سطح با کدام یک از هم‌دماهای جذب منطبق است ضروری است؛ زیرا از نتایج حاصل از هم‌دمای جذب جهت محاسبه پارامترهای ترمودینامیکی بازدارنده‌های جذب شده استفاده می‌شود.

مدل هم‌دمای مورد بررسی در این تحقیق برای عصاره شاه‌تره هم‌دماهای تمکین، فرامکین، لانگمویر، فرنلچ و فلوری‌هاگینز می‌باشند. از ضریب هم‌بستگی R^2 جهت انتخاب بهترین هم‌دمای جذب منطبق بر داده‌های تجربی استفاده شد. با بررسی نمودارهای هم‌دمای جذبی مشخص می‌شود که مقدار R^2 در منحنی‌های لانگمویر به یک بسیار نزدیک است. در نتیجه عصاره مورد بررسی

جدول ۴ - پارامترهای پلاریزاسیون و درصد بازدارندگی برای خوردگی کربن استیل در محلول ۲ مولار هیدروکلریک اسید و غلظت‌های متفاوت عصاره شاه‌تره در دماهای مختلف

دما (°C)	غلظت بازدارنده (g/L)	-E _{corr} (mV)	I _{corr} (μA cm ⁻²)	-b _c (mV dec ⁻¹)	b _a (mV dec ⁻¹)	IE _p (%)	θ
۲۵	شاهد	۴۹۳	۳۲۰/۴	۱۵۶	۷۹	-	-
	۰/۵	۴۶۷	۶۵/۷	۱۵۰	۷۵	۷۹/۵	۰/۷۹
	۱/۰	۴۵۴	۳۸/۲	۲۰۵	۹۱	۸۸/۱	۰/۸۸
	۱/۵	۴۴۸	۲۴/۶	۱۵۱	۹۳	۹۲/۳	۰/۹۲
	۲/۰	۴۳۷	۱۷/۳	۱۲۹	۸۷	۹۴/۶	۰/۹۴
۴۵	شاهد	۴۹۲	۵۹۹/۸	۱۲۴	۹۴	-	-
	۰/۵	۴۷۴	۱۴۲/۵	۱۱۱	۸۱	۷۶/۲	۰/۷۶
	۱/۰	۴۶۶	۸۶/۳	۱۳۶	۸۲	۸۵/۶	۰/۸۶
	۱/۵	۴۵۴	۵۷/۵	۱۴۵	۹۲	۹۰/۴	۰/۹۰
	۲/۰	۴۴۶	۳۳/۴	۸۵	۸۸	۹۴/۴	۰/۹۴
۵۵	شاهد	۴۸۹	۱۳۵۳/۰	۱۱۶	۷۷	-	-
	۰/۵	۴۷۰	۳۳۶/۴	۸۳	۷۷	۷۵/۱	۰/۷۵
	۱/۰	۴۶۰	۲۱۲/۴	۱۱۳	۸۴	۸۴/۳	۰/۸۴
	۱/۵	۴۵۱	۱۴۵/۶	۱۳۳	۹۵	۸۹/۲	۰/۸۹
	۲/۰	۴۵۱	۷۹/۲	۱۲۸	۹۳	۹۴/۱	۰/۹۴
۶۵	شاهد	۴۸۵	۲۳۵۹/۲	۱۱۸	۱۰۲	-	-
	۰/۵	۴۵۸	۶۲۰/۶	۱۵۲	۱۲۱	۷۳/۷	۰/۷۴
	۱/۰	۴۵۰	۴۲۰/۹	۱۲۹	۹۴	۸۲/۱	۰/۸۲
	۱/۵	۴۳۷	۱۷۹/۹	۱۲۷	۹۹	۸۸/۱	۰/۸۸
	۲/۰	۴۲۸	۱۵۶/۶	۱۲۹	۹۷	۹۳/۴	۰/۹۳



شکل ۵ - هم‌دمای جذب لانگمویر حاصل از جذب بازدارنده عصاره گیاه شاه‌تره روی سطح کربن استیل در محلول ۲ مولار هیدروکلریک اسید در دماهای مختلف، ۲۵°C (●)، ۳۵°C (■)، ۴۵°C (▲)، ۵۵°C (◆)، ۶۵°C (★)

از جذب فیزیکی بوده و بنابراین در دماهای بالا بسیار پایدار است. بازدارنده‌هایی که به این نحو عمل می‌کنند، با انجام واکنش با فلز و یون‌های آن، ترکیبات نامحلول یا کم محلول بر روی سطح فلز ایجاد می‌کنند [۳۰]. برای تعیین اینکه جذب بازدارنده روی سطح فلز از نوع جذب فیزیکی و یا شیمیایی است، از پارامتر ΔG_{ads} استفاده می‌شود. بدین منظور ثابت تعادل جذب K_{ads} را از معکوس عرض از مبدأ منحنی هم‌دمای جذب لانگمویر به دست می‌آوریم. با مشخص شدن ثابت تعادل جذب و با استفاده از رابطه زیر می‌توان انرژی آزاد جذب (ΔG_{ads}) را محاسبه نمود [۱۵].

$$K_{ads} = \frac{1}{55.5} \exp\left(-\frac{\Delta G_{ads}}{RT}\right) \quad (6)$$

عدد ۵۵/۵ غلظت آب در محلول است و با واحد مولاریته بیان می‌شود. K_{ads} ، ثابت تعادل جذب بوده و از رابطه ۶ قابل محاسبه می‌باشد. پارامترهای ترمودینامیکی حاصل از بررسی فرآیندهای جذب بازدارنده بر روی سطح کربن استیل در محلول ۲ مولار هیدروکلریک اسید در جدول ۵، آورده شده است که شیب، ضرایب همبستگی خط (R^2) و K_{ads} حاصل از رسم مقادیر C/θ ، نسبت به C را ارائه می‌نمایند. مقادیر منفی ΔG_{ads} نشانه‌ی خودبه‌خودی بودن فرآیند جذب بوده و برهم‌کنش قوی و پایدار لایه‌های جذبی روی سطح کربن استیل را مشخص می‌سازد [۳۱].

مقادیر ΔG_{ads} بیشتر از -20 kJ/mol - برای بازدارنده نشان‌دهنده برهم‌کنش الکترواستاتیکی بین مولکول‌های بازدارنده و فلز (جذب فیزیکی) است و مقادیر بین -40 kJ/mol تا -400 kJ/mol - نشان‌دهنده جذب شیمیایی و تشکیل پیوند کنوردینانسی است [۳۲]. مقادیر بین -20 kJ/mol تا -40 kJ/mol - نیز، بیان‌کننده‌ی جذب فیزیکی - شیمیایی می‌باشد [۳۳]. مقادیر ΔG_{ads} در جدول ۵، بیشتر از -20 kJ/mol - است که حاکی از برقراری جذب از نوع فیزیکی، بین مولکول‌های بازدارنده و کربن استیل می‌باشد. پارامترهای سینتیکی عبارت‌اند از انرژی فعال‌سازی E_a ، آنتالپی

پایین پایدار است. در این نوع جذب، سطح فلز از یک فیلم ضخیم پوشانده نمی‌شود، بلکه به وسیله لایه‌نازکی که به پوشش تک لایه موسوم است، پوشیده می‌شود. جذب شیمیایی با اشتراک گذاشتن بار یا انتقال بار از مولکول‌های بازدارنده به سطح فلز، با تشکیل پیوند کنوردینانسی همراه است. در این نوع جذب، انتقال الکترون برای فلزات واسطه که دارای اوربیتال‌های خالی با سطح انرژی پایینی هستند، مناسب می‌باشد. انرژی جذب در جذب شیمیایی قوی‌تر از جذب فیزیکی بوده و بنابراین در دماهای بالا بسیار پایدار است. بازدارنده‌هایی که به این نحو عمل می‌کنند، با انجام واکنش با فلز و یون‌های آن، ترکیبات نامحلول یا کم محلول بر روی سطح فلز ایجاد می‌کنند [۳۰]. برای تعیین اینکه جذب بازدارنده روی سطح فلز از نوع جذب فیزیکی و یا شیمیایی است، از پارامتر ΔG_{ads} استفاده می‌شود. بدین منظور ثابت تعادل جذب K_{ads} را از معکوس عرض از مبدأ منحنی هم‌دمای جذب لانگمویر به دست می‌آوریم. با مشخص شدن ثابت تعادل جذب و با استفاده از رابطه زیر می‌توان انرژی آزاد جذب (ΔG_{ads}) را محاسبه نمود [۱۵].

ضمن اینکه انرژی جذب مستقل از پوشش سطح است. برای بررسی و تعیین رفتار جذب بازدارنده‌ها با استفاده از داده‌های ترمودینامیکی باید دو برهم‌کنش اصلی که یکی جذب فیزیکی و دیگری جذب شیمیایی است مورد توجه قرار گیرد. در جذب فیزیکی عمل جذب به دلیل نیروهای جاذبه الکترواستاتیکی بین بارهای یونی یا دوقطبی روی اجزاء جذب‌شده (بازدارنده) و بار الکتریکی روی سطح فلز - محلول صورت می‌گیرد. در جذب فیزیکی گرمای جذب پایین است، در نتیجه این نوع جذب فقط در دماهای به نسبت پایین پایدار است. در این نوع جذب، سطح فلز از یک فیلم ضخیم پوشانده نمی‌شود، بلکه به وسیله لایه‌نازکی که به پوشش تک لایه موسوم است، پوشیده می‌شود. جذب شیمیایی با اشتراک گذاشتن بار یا انتقال بار از مولکول‌های بازدارنده به سطح فلز، با تشکیل پیوند کنوردینانسی همراه است. در این نوع جذب، انتقال الکترون برای فلزات واسطه که دارای اوربیتال‌های خالی با سطح انرژی پایینی هستند، مناسب می‌باشد. انرژی جذب در جذب شیمیایی قوی‌تر

جدول ۵ - پارامترهای ترمودینامیکی حاصل از بررسی فرآیند جذب عصاره گیاه شاه‌تره بر روی سطح کربن استیل در محلول ۲ مولار هیدروکلریک اسید

$-\Delta G_{ads}$ (kJ. mol ⁻¹)	R^2	K_{ads}	دما (°C)
۱۶/۵۱۸۲	۰/۹۹۹۲	۱۴/۱۶۴۳	۲۵
۱۶/۴۲۵۴	۰/۹۹۸۸	۱۱/۰۰۱۱	۳۵
۱۶/۴۰۹۲	۰/۹۹۷۴	۸/۹۳۶۵	۴۵
۱۶/۶۹۱۷	۰/۹۹۶۷	۸/۲۰۴۳	۵۵
۱۶/۷۷۵۷	۰/۹۹۶۳	۷/۰۵۲۱	۶۵

$$r = \left(\frac{RT}{N_h} \right) \exp\left(\frac{\Delta S^*}{R} \right) \exp\left(\frac{-\Delta H^*}{RT} \right) \quad (A)$$

در این رابطه h ثابت پلانک و N عدد آووگادرو است. از رسم $\ln(I/T)$ نسبت به $1/T$ برای انحلال کربن استیل محلول هیدروکلریک اسید ۲ مولار در غیاب و حضور غلظت‌های مختلف از عصاره گیاه شاه‌تره خط‌های راست به دست می‌آید (شکل ۶ (ب)). شیب خط راست حاصل برابر با $-\Delta H^*/R$ و عرض از مبدأ آن $\ln R/Nh + \Delta S^*/R$ است؛ بنابراین از شیب و عرض از مبدأ مقادیر ΔH^* و ΔS^* محاسبه شده و در جدول ۶ آورده شده است. مقادیر مثبت به دست آمده در جدول ۶، نشان می‌دهد که فرآیند انحلال کربن استیل در محلول هیدروکلریک اسید گرماگیر می‌باشد. پس با افزایش دما خوردگی افزایش می‌یابد. علامت منفی، در محلول هیدروکلریک اسید دو مولار حاکی از تمایل بیشتر کمپلکس فعال شده، به تجمع، در مقایسه با انحلال، در مرحله تعیین کننده سرعت می‌باشد؛ این بدین معنی است که مولکول‌ها در حالت گذار

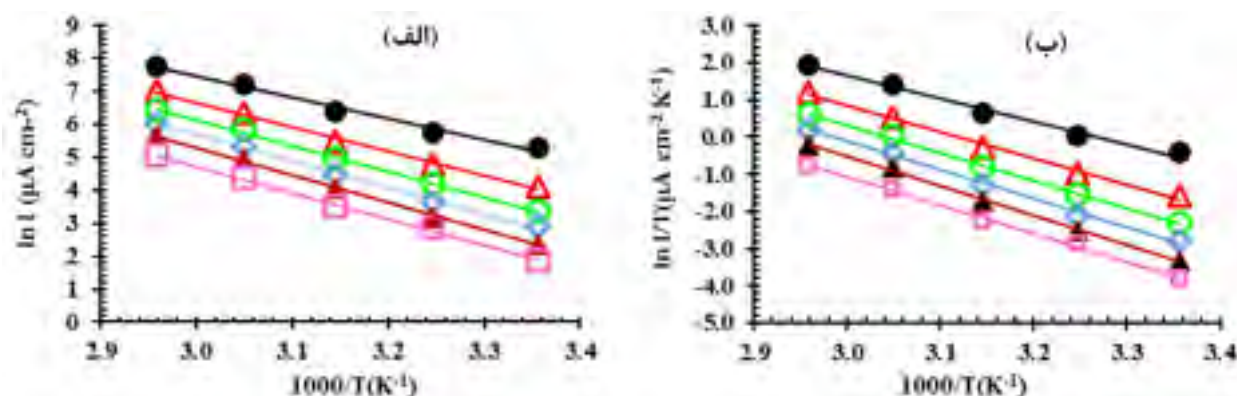
(ΔH) و آنتروپی فعال سازی می‌باشند که در حضور بازدارنده و در غیاب بازدارنده به دست می‌آیند. انرژی فعال سازی فرآیند خوردگی را در غیاب و حضور بازدارنده می‌توان با استفاده از معادله زیر محاسبه کرد [۳۴].

$$r = \lambda \exp\left(\frac{-E_a}{RT} \right) \quad (V)$$

در این رابطه E_a ($kJ \cdot mol^{-1}$) انرژی فعال سازی، λ فاکتور فرکانس، T دمای مطلق (K)، R ثابت گازها، r سرعت واکنش خوردگی است که به طور مستقیم با چگالی جریان خوردگی و سرعت خوردگی متناسب است. اگر بین $\ln(I)$ و $1/T$ رابطه خطی وجود داشته باشد از شیب خط حاصل می‌توان E_a فرآیند انحلال فلز را محاسبه کرد. شکل ۶ (الف) رابطه خطی بین $\ln(I)$ و $1/T$ را نشان می‌دهد. با استفاده از شیب خط‌های حاصل E_a به دست آمد و نتایج در جدول ۶ گزارش شده است. فرمول تغییر شکل یافته معادله آرنیوس به صورت زیر است [۳۵]:

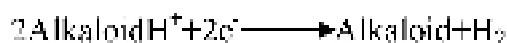
جدول ۶ - پارامترهای فعال سازی حاصل از خوردگی کربن استیل در محلول ۲ مولار هیدروکلریک اسید در غیاب و حضور غلظت‌های متفاوت عصاره شاه‌تره

غلظت بازدارنده %L	ΔS^* ($J \cdot mol^{-1} K^{-1}$)	ΔH^* ($kJ \cdot mol^{-1}$)	E_a ($kJ \cdot mol^{-1}$)
شاد	-۳۰۹۶۱۳	۵۰/۹۳۲	۵۳/۵۶۷
۰/۱	-۱۴/۵۴۳۵	۵۸/۹۶۶	۶۱/۵۸۱
۰/۵	۸/۸۸۷۶	۶۱/۹۶۸	۶۴/۶۰۳
۱/۰	۶/۶۸۴۶	۶۳/۹۱۳	۶۶/۵۴۹
۱/۵	-۱/۷۶۲۵	۶۶/۶۱۹	۶۹/۲۵۵
۲/۰	-۱۶/۹۲۷۳	۶۳/۱۷۱	۶۵/۸۰۷



شکل ۶ - (الف) منحنی آرنیوس حاصل از رسم تغییرات $\ln I$ نسبت به $1000/T$ و (ب) نمودار تغییرات $\ln(I/T)$ نسبت به $1000/T$ برای خوردگی کربن استیل در محلول ۲ مولار هیدروکلریک اسید در غیاب (●) و حضور ۰/۱ (▲)، ۰/۵ (■)، ۱/۰ (▲)، ۱/۵ (□)، ۲/۰ (○)، گرم بر لیتر عصاره گیاه شاه‌تره

فرآیند جذب آن‌ها بر سطح می‌پردازیم. بر اساس نتایج به دست آمده از بررسی عصاره اندام هوایی شاه‌تره، مهمترین مواد موثره این گیاه آلکالوئیدهای آن است که مهمترین آن‌ها عبارتند از فومارین، پروتوپین، کریپتوکاوین، اسکولرین و تتراهیدروکوپتیسین. ساختار تعدادی از آلکالوئیدهای موجود در عصاره شاه‌تره در شکل ۸ نشان داده شده است. همان‌طور که از ساختار ترکیبات آلکالوئید در شکل ۸ دیده می‌شود، اتم‌های اکسیژن، نیتروژن و حلقه‌های آروماتیک در ساختار آلکالوئیدها وجود دارد. آلکالوئیدها بازهای آلی هستند که در محیط اسیدی از طریق اتم‌های نیتروژن پروتون‌دار می‌شوند. بنابراین در محیط‌های اسیدی مورد بررسی در این تحقیق نیز آلکالوئیدها به فرم باردار مثبت هستند. از طرفی بار سطح فلز در محیط هیدروکلریک اسید در مقالات [۳۸] مثبت گزارش شده است. در محلول‌های هیدروکلریک اسید ابتدا آنیون‌های اسیدی Cl^- جذب سطح فلز می‌شوند و سطح فلز نسبت به محلول دارای بار منفی شده و شرایط برای جذب ترکیبات پروتون‌دار شده بر سطح فلز فراهم می‌گردد (برهمکنش الکتروستاتیکی). به عبارت دیگر یک اثر همکاری بین آنیون Cl^- و آلکالوئیدهای باردار مثبت موجود در محلول ایجاد می‌شود. به محض شروع شدن خوردگی، آلکالوئیدهای کاتیونی شروع به حمله به سایت‌های کاتدی می‌کنند و با توجه به رابطه زیر، با شرکت در واکنش کاتدی به فرم بازهای آلکالوئیدی آزاد تبدیل می‌شوند.

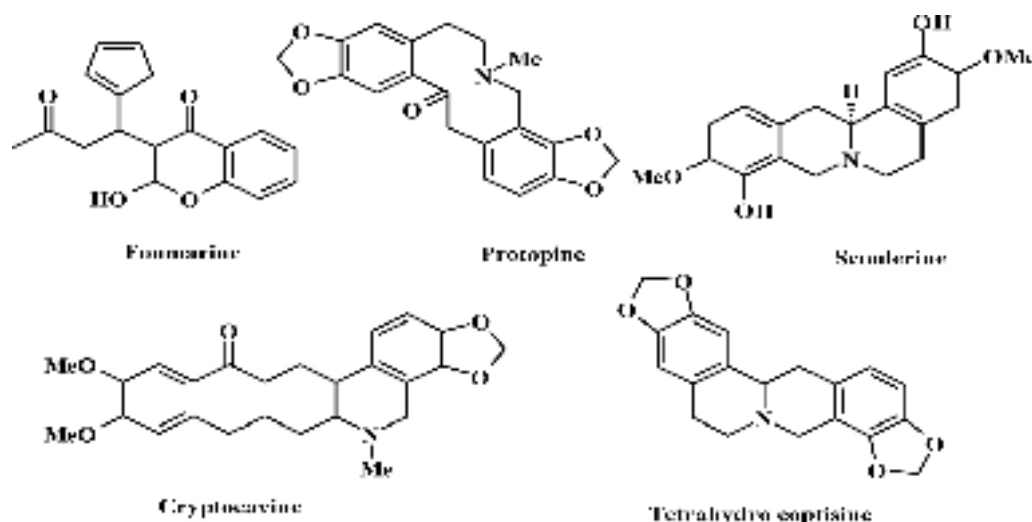


بنابراین امکان جذب مستقیم آلکالوئیدهای موجود در عصاره بر سطح فلز از طریق برهمکنش‌های دهنده - پذیرنده بین الکترون‌های π ترکیبات هتروسیکل و اوربیتال‌های d خالی اتم‌های سطح آهن وجود خواهد داشت.

نسبت به حالت اولیه (واکنش دهنده‌ها) منظم‌تر هستند، بنابراین با گذار واکنشگرها به کمپلکس فعال‌شده، بی‌نظمی کاهش‌یافته است [۳۶]. همچنین مقادیر در محلول‌های حاوی عصاره نسبت به محلول‌های اسیدی بدون حضور عصاره بیشتر است. این مطلب در مقالات بدین صورت تفسیر شده است که جذب مولکول‌های بازدارنده روی سطح فلز به صورت یک فرآیند شبه-جانشینی بین مولکول‌های بازدارنده در فاز آبی و مولکول‌های آب از سطح فلز در نظر گرفته می‌شود. به عبارت دیگر، جذب مولکول‌های بازدارنده بر سطح با واجذب مولکول‌های آب از سطح همراه است. بنابراین افزایش دز آنتروپی را می‌توان به افزایش در آنتروپی حلال نسبت داد [۳۷] نتایج جدول ۶ حاکی از آن است که در حضور عصاره انرژی فعال‌سازی افزایش‌یافته است. با توجه به مطالب گفته‌شده مقادیر بیشتر انرژی فعال‌سازی به دست آمده در حضور عصاره و در مقایسه با مقادیر انرژی فعال‌سازی در محلول شاهد را می‌توان به جذب فیزیکی عصاره روی سطح کربن استیل نسبت داد.

۳-۵ - مکانیسم بازدارندگی عصاره شاه‌تره

نتایج حاصل از بررسی اثر بازدارندگی عصاره شاه‌تره بر سطح فلز کربن استیل به روش‌های مختلف نشان داد که با افزایش غلظت عصاره درصد بازدارندگی افزایش یافته است. بنابراین نتیجه می‌شود که با افزایش غلظت عصاره تعداد بیشتری از مولکول‌های موجود در عصاره می‌توانند جذب سطح فلز شوند. بنابراین قسمتی از سطح فلز که مورد حمله مستقیم اسید قرار داشته کاهش می‌یابد. در این قسمت، هدف بررسی چگونگی پوشش سطح توسط مولکول‌های عصاره می‌باشد. بنابراین مواد موثره موجود در عصاره را با استفاده از مطالعات انجام شده توسط دیگران را انتخاب نموده و به بررسی



شکل ۸ - ساختار تعدادی از آلکالوئیدهای موجود در عصاره شاه‌تره

نتیجه‌گیری

بررسی عصاره شاه‌تره در غلظت‌های ۰/۱، ۰/۵، ۱/۰، ۱/۵ و ۲/۰ g/L بر روی سطح کربن استیل، در محلول ۲ مولار هیدروکلریک اسید نشان داد که با افزایش غلظت عصاره، میزان عملکرد بازدارندگی نیز افزایش می‌یابد و در غلظت ۲/۰ گرم بر لیتر دارای بهترین عملکرد بازدارندگی است. عصاره در محیط هیدروکلریک اسید به‌عنوان بازدارنده مختلط (کاتدی - آندی) عمل می‌کند. نتایج نشان دادند که جذب عصاره گیاه شاه‌تره بر روی سطح کربن استیل در محلول ۲ مولار هیدروکلریک اسید، از نوع جذب فیزیکی است. با رسم منحنی‌های هم‌دمای جذب برای عصاره گیاه شاه‌تره در دماهای مختلف، مشخص شد که جذب عصاره بر روی سطح کربن استیل در همه دماهای بررسی شده، از هم‌دمای جذب لانگمویر تبعیت می‌نماید. با توجه به ترکیبات شاخص موجود در اندام هوایی عصاره شاه‌تره بنظر می‌رسد که آلكالوئیدها، فلاونوئیدها و ترکیبات فنلی موجود در آن می‌توانند به‌عنوان بازدارنده سبز به خوبی سطح فلز را پوشش داده و از خوردگی محافظت کنند.

تشکر و قدردانی

نویسندگان مقاله از حمایت‌های مالی معاونت پژوهشی و فناوری دانشگاه پیام نور اصفهان صمیمانه تشکر می‌نمایند.

مراجع

- [1] M.G. Fontana, N. Greene, Corrosion Engineering McGraw-Hill book Company, New York, 1987, Pp. 8-29.
- [2] E. Shekari, M.R. Shishesaz, G. Rashed, M. Farzam, E. Khayer, Failure Investigation of Hydrogen Blistering on Low-strength Carbon Steel, Iranian Journal of Oil & Gas Science and Technology, Vol. 2, No. 2, 2013, Pp.65-76.
- [3] M. Ehteshamzade, T. Shahrabi, M. Hosseini, Inhibition of copper corrosion by self-assembled films of new Schiff bases and their modification with alkanethiols in aqueous medium, Applied Surface Science, Vol. 252, No. 8, 2006, Pp. 2949-2959.
- [4] R. Yıldız, A. Döner, T. Doğan, İ. Dehri, Experimental studies of 2-pyridinecarbonitrile as corrosion inhibitor for mild steel in hydrochloric acid solution, Corrosion Science, Vol. 82, 2014, Pp. 125-132.
- [5] N. Kıcır, G. Tansuğ, M. Erbil, T. Tüken, Investigation of ammonium (2, 4-dimethylphenyl)-dithiocarbamate as a new, effective corrosion inhibitor for mild steel, Corrosion Science, Vol. 105, 2016, Pp. 88-99.
- [6] C.G. de Oliveira, V.W. Faria, G.F. de Andrade, E. D'Elia, M.F. Cabral, B.A. Cotrim, G.O. Resende, F.C. de Souza, Synthesis of Thiourea Derivatives and its Evaluation as Corrosion Inhibitor For Carbon Steel, Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements, Vol. 190, No. 8, 2015, Pp. 1366-1377.
- [7] A. El-Etre, Inhibition of acid corrosion of carbon steel using aqueous extract of olive leaves, Journal of Colloid and Interface Science, Vol. 314, No. 2, 2007, Pp. 578-583.
- [8] O.K. Abiola, J. Otaigbe, O. Kio, Gossipium hirsutum L. extracts as green corrosion inhibitor for aluminum in NaOH solution, Corrosion Science, Vol. 51, No. 8, 2009, Pp. 1879-1881.
- [9] O.K. Abiola, A. James, The effects of Aloe vera extract on corrosion and kinetics of corrosion process of zinc in HCl solution, Corrosion Science, Vol. 52, No. 2, 2010, Pp. 661-664.
- [10] N. Soltani, N. Tavakkoli, M. Khayat Kashani, M.R. Jalali, A. Mosavizade, Green approach to corrosion inhibition of 304 stainless steel in hydrochloric acid solution by the extract of Salvia officinalis leaves, Corrosion Science, Vol. 62, 2012, Pp.122-135.

- [11] L. Li, X. Zhang, J. Lei, J. He, S. Zhang, F. Pan, Adsorption and corrosion inhibition of *Osmanthus fragran* leaves extract on carbon steel, *Corrosion Science*, Vol. 63, 2012, Pp. 82-90.
- [12] A. Alsabagh, M. Migahed, M. Abdelraouf, E. Khamis, Utilization of green tea as environmentally friendly corrosion inhibitor for carbon steel in acidic media, *International Journal of Electrochemical Science*, Vol. 10, 2015, Pp. 1855-1872.
- [13] P.B. Raja, M.G. Sethuraman, Inhibitive effect of black pepper extract on the sulphuric acid corrosion of mild steel, *Materials letters*, Vol. 62, No. 17, 2008, Pp. 2977-2979.
- [14] A. Bouyanzer, B. Hammouti, L. Majidi, Pennyroyal oil from *Mentha pulegium* as corrosion inhibitor for steel in 1M HCl, *Materials Letters*, Vol. 60, No. 23, 2006, Pp. 2840-2843.
- [15] H. Hassannejad, A. Nouri, Sunflower seed hull extract as a novel green corrosion inhibitor for mild steel in HCl solution, *Journal of Molecular Liquids*, Vol. 254, 2018, Pp 377-382.
- [16] A. Ostovari, S. Hoseinie, M. Peikari, S. Shadizadeh, S. Hashemi, Corrosion inhibition of mild steel in 1M HCl solution by henna extract: A comparative study of the inhibition by henna and its constituents (Lawson, Gallic acid, α -d-Glucose and Tannic acid), *Corrosion Science*, Vol. 51, No. 9, 2009, Pp. 1935-1949.
- [17] M.P. Casaletto, V. Figà, A. Privitera, M. Bruno, A. Napolitano, S. Piacente, Inhibition of Cor-Ten steel corrosion by “green” extracts of *Brassica campestris*, *Corrosion Science*, Vol. 136, 2018, Pp. 91-105.
- [18] E. Alibakhshi, M. Ramezanzadeh, G. Bahlakeh, B. Ramezanzadeh, M. Mahdavian, M. Motamedi, *Glycyrrhiza glabra* leaves extract as a green corrosion inhibitor for mild steel in 1 M hydrochloric acid solution: Experimental, molecular dynamics, Monte Carlo and quantum mechanics study, *Journal of Molecular Liquids*, Vol. 255, 2018, Pp.185-198.
- [19] P. Parthipan, J. Narenkumar, P. Elumalai, P.S. Preethi, A.U.R. Nanthini, A. Agrawal, A. Rajasekar, Neem extract as a green inhibitor for microbiologically influenced corrosion of carbon steel API 5LX in a hypersaline environments, *Journal of Molecular Liquids*, Vol. 240, 2017, Pp. 121-127.
- [20] M. Ramezanzadeh, Z. Sanaei, G. Bahlakeh, B. Ramezanzadeh, Highly effective inhibition of mild steel corrosion in 3.5% NaCl solution by green Nettle leaves extract and synergistic effect of eco-friendly cerium nitrate additive: Experimental, MD simulation and QM investigations, *Journal of Molecular Liquids*, Vol. 256, 2018, Pp. 67-83.
- [21] M. Hosseinzadeh, Z. Hossaini, F. Rostami-Charati, S. Vaseghi, R. Rostamian, Synthesis of Furanone Derivatives Using 15-Nonacosanole Extracted from *Fumaria officinalis* in the Presence of KF/Clinoptilolite Nanoparticles, *Journal of Heterocyclic Chemistry*, Vol. 54, 2017, Pp. 2767-2772.
- [22] M. Gholami, M. Vaseie, S. Erfani, M. Najjarzadeh, M. Hemmati, Comparative study of two treatment strategies using *fumaria officinalis* against acetaminophen-induced hepatotoxicity, *Avicenna Journal of Phytomedicine*, Vol. 5, 2015, Pp. 52-53.
- [23] S. Yesudass, L.O. Olasunkanmi, I. Bahadur, M.M. Kabanda, I. Obot, E.E. Ebenso, Experimental and theoretical studies on some selected ionic liquids with different cations/anions as corrosion inhibitors for mild steel in acidic medium, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, Vol.64, 2016, Pp.252-268.
- [24] D.S. Chauhan, K. Ansari, A. Sorour, M. Quraishi, H. Lgaz, R. Salghi, Thiosemicarbazide and

- thiocarbohydrazide functionalized chitosan as ecofriendly corrosion inhibitors for carbon steel in hydrochloric acid solution, *International journal of biological macromolecules*, Vol.107, 2018, Pp.1747-1757.
- [25] P. Kannan, T.S. Rao, N. Rajendran, Improvement in the corrosion resistance of carbon steel in acidic condition using naphthalen-2-ynaphthalene-2-carboxamide inhibitor, *Journal of colloid and interface science*, Vol. 512, 2018, Pp. 618-628.
- [26] J. Bregman, *Corrosion inhibitors*, New York: MacMillan.,1963.
- [27] L. Zhou, Y.-L. Lv, Y.-X. Hu, J.-H. Zhao, X. Xia, X. Li, Experimental and theoretical investigations of 1, 3, 5-tris (4-aminophenoxy) benzene as an effective corrosion inhibitor for mild steel in 1M HCl, *Journal of Molecular Liquids*, Vol. 249, 2018, Pp.179-187.
- [28] D. Daoud, T. Douadi, S. Issaadi, S. Chafaa, Adsorption and corrosion inhibition of new synthesized thiophene Schiff base on mild steel X52 in HCl and H₂SO₄ solutions, *Corrosion science*, Vol. 79, 2014, Pp. 50-58.
- [29] I. Ammar, F. El Khorafi, Adsorbability of thiourea on iron cathodes, *Materials and Corrosion*, Vol. 24, No. 8,1973, Pp. 702-707.
- [30] S. Hosseini, M. Salari, E. Jamalizadeh, S. Khezripor, M. Seifi, Inhibition of mild steel corrosion in sulfuric acid by some newly synthesized organic compounds, *Materials Chemistry and Physics*, Vol. 119, No. 1, 2010, Pp.100-105.
- [31] L. Tang, X. Li, G. Mu, L. Li, G. Liu, Synergistic effect between 4-(2-pyridylazo) resorcin and chloride ion on the corrosion of cold rolled steel in 0.5 M sulfuric acid, *Applied surface science*, Vol. 252, No. 18, 2006, Pp. 6394-6401.
- [32] S. Ali, H. Al-Muallem, S. Rahman, M. Saeed, Bis-isoxazolidines: a new class of corrosion inhibitors of mild steel in acidic media, *Corrosion Science*, Vol. 50, No. 11, 2008, Pp. 3070-3077.
- [33] M. Bouklah, B. Hammouti, M. Lagrenee, F. Bentiss, Thermodynamic properties of 2, 5-bis (4-methoxyphenyl)-1, 3, 4-oxadiazole as a corrosion inhibitor for mild steel in normal sulfuric acid medium, *Corrosion Science*, Vol. 48, No. 9, 2006, Pp. 2831-2842.
- [34] F.E.-T. Heikal, M. Deyab, M. Osman, A. Elkholy, Performance of *Centaurea cyanus* aqueous extract towards corrosion mitigation of carbon steel in saline formation water, *Desalination*, Vol. 425, 2018, Pp.111-122.
- [35] M. Faustin, A. Maciuk, P. Salvin, C. Roos, M. Lebrini, Corrosion inhibition of C38 steel by alkaloids extract of *Geissospermum laeve* in 1 M hydrochloric acid: electrochemical and phytochemical studies, *Corrosion Science*, Vol. 92, 2015, 287-300.
- [36] T. Poornima, J. Nayak, A.N. Shetty, Effect of 4-(N, N-diethylamino) benzaldehyde thiosemicarbazone on the corrosion of aged 18 Ni 250 grade maraging steel in phosphoric acid solution, *Corrosion Science*, Vol. 53, 2011, Pp. 3688-3696.
- [37] D.K. Yadav, M.A. Quraishi, B. Maiti, Inhibition effect of some benzylidenes on mild steel in 1M HCl: An experimental and theoretical correlation, *Corrosion Science*, Vol. 55, 2012, Pp. 254-266.
- [38] X. Li, S. Deng, H. Fu, Inhibition of the corrosion of steel in HCl, H₂SO₄ solutions by bamboo leaf extract, *Corrosion Science*, Vol. 62, 2012, Pp. 163-175.

فرم اشتراک فصلنامه

فصلنامه علمی - پژوهشی علوم و مهندسی خوردگی توسط انجمن خوردگی ایران و با هدف انتشار نتایج جدیدترین تحقیقات و پژوهش‌های انجام‌شده در زمینه علم و مهندسی خوردگی فلزات منتشر می‌شود. علاقمندان به اشتراک فصلنامه می‌توانند مبلغ ۴۰۰/۰۰۰ ریال را برای اشتراک ۴ شماره (با پست سفارشی) به حساب بانک شهر، کد ۳۲۹، میدان فردوسی به شماره ۷۰۰۸۱۴۴۹۷۵۹۳ به نام انجمن خوردگی ایران واریز نموده و اصل فیش بانکی را به همراه فرم تکمیل‌شده زیر به دفتر فصلنامه ارسال نمایند. خواهشمند است هرگونه تغییر در نشانی پستی خود را به دفتر فصلنامه اطلاع دهید.

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

نمابر: ۸۸۳۴۷۷۴۹

تلفن: ۸-۸۸۳۴۴۲۸۷ و ۸۸۳۲۷۳۲۴

پست الکترونیک: corrosionengineering@ica.ir

بایگاہ اینترنتی: corrosionengineering.ica.ir

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

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 تمامی اندیشمندان، صاحب‌نظران، پژوهشگران و دانشجویان گرامی برای ارسال نتایج مطالعات خود دعوت به عمل می‌آورد. به همین منظور، از نویسندگان محترم تقاضا دارد در تهیه و ارسال مقالات خود نکات زیر را مدنظر قرار دهند:

۱- مقالات قابل پذیرش

- **مقالات پژوهشی:** حاوی نتایج بدست آمده از مطالعات و پژوهش‌های علمی و کاربردی
- **مقالات مروری:** شامل گردآوری نتایج غالب مطالعات قبلی در موضوعی مشخص که نویسنده بواسطه تخصص ویژه خود، گردآوری کاملی انجام داده و درخصوص موضوعات اظهارنظر می‌کند. در این نوع مقالات که توسط صاحب‌نظران نگاشته می‌شود، حداقل ۳۰ مرجع مورد استفاده قرار می‌گیرد که حداقل ۱۰٪ آن‌ها متعلق به خود نویسنده است.
- **مقالات کوتاه:** شامل یادداشت‌های فنی، گزارش‌های مختصر فنی و مقالات نقدکننده است که معمولاً در قالب ۲-۳ صفحه و با رعایت کلیه اصول مقاله‌نویسی، نگاشته می‌شود.
- لازم به ذکر است مقالات باید حداقل ۵۰٪ خوردگی را در بر داشته باشند

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 بازپس‌گیری مقاله خود را نخواهد داشت.
- پس از چاپ هر یک از مقالات ارسالی، به هر یک از نویسندگان، یک نسخه از اصل فصلنامه اعطا خواهد شد.
- استفاده از مندرجات فصلنامه با ذکر ماخذ مجاز است.

۳- آماده‌سازی مقاله

- متن مقاله باید در محیط نرم‌افزار Microsoft Word 2010-2017 با فاصله خطوط ۱ سانتیمتر و به شکل تک ستونی تایپ شود. برای عنوان فارسی مقاله از قلم (B Yagut, Bold, 25) برای عناوین نویسندگان و مشخصات آن‌ها به فارسی از قلم (B Yagut, Bold, 12)، برای چکیده فارسی از قلم (B Zar, Bold, 12)، برای متن مقاله از قلم (B Zar, Regular, 12)، برای تیتراها از قلم (B Zar, Bold, 12)، برای مراجع انگلیسی، چکیده انگلیسی و هر لغت انگلیسی که در متن مقاله ظاهر می‌شود از قلم (Times New Roman, Regular, 10)، برای عنوان انگلیسی از قلم (Times New Roman, Bold, 26) و برای عناوین نویسندگان و مشخصات آنها به انگلیسی از قلم (Times New Roman, Bold, 12) استفاده شده و فاصله متن از لبه صفحه بر روی ۲/۵ سانتیمتر تنظیم شود. متن کامل مقاله 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 بخش های تقدیر و ضمایم به اختیار نویسنده است.
- عنوان مقاله باید گویا، دقیق و رسا بوده و در برگیرنده 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 بخش های مقدمه و هدف، روش کار، نتایج و نتیجه گیری باشد. در پایان چکیده مقاله باید ۸-۳ واژه کلیدی ذکر شود. شکل ها، جداول و نمودارها باید در محل مناسب خود در داخل متن تنظیم شده و دارای عنوان کامل باشند. عکس ها و شکل های ارسالی باید اصل، امکان استفاده رنگی و سیاه و سفید هم زمان (درج در سایت و چاپ سیاه و سفید) و با کیفیت بوده و برای مشخص کردن بخش های مختلف یک شکل حتما از حروف فارسی استفاده شود.
- برای بیان مراجع در انتهای مقاله از این الگوها استفاده شود. برای سایر موارد حسب مورد اطلاعات کافی داده شود:

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

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

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

۴- فایل های مورد نیاز برای ارسال

الف) فایل Word مقاله به طور کامل و به صورتی که عکس های مقاله دارای وضوح مناسب باشد ب) فایل PDF مقاله بدون نام و مشخصات نویسنده

۵- ارسال مقالات

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

۶- فرایند ارزیابی

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

۷- اطلاعات تماس

نشانی دفتر فصلنامه: تهران، خیابان انقلاب، خیابان شهید عباس موسوی (فرست)، کوچه بهبهان، پلاک ۱۱، واحد ۳
تلفن: ۸۸۳۴۲۸۷ و ۸۸۳۲۷۳۲۴، نامبر: ۸۸۳۴۷۷۴۹، پست الکترونیک: corrosionengineering@ica.ir

انتقادات و پیشنهادات: علاقمندان به می توانند انتقاد یا پیشنهاد خود را به پست الکترونیک مجله ارسال نمایند.



Quarterly Journal of Corrosion Sciences and Engineering

Vol. 8, No. 17 (Serial No. 27), June. 2018, 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: Hadi Adelkhani, PhD

Editor-in-Chief: Mohammad Ali Golozar, Prof

<i>Titles & Authors:</i>	Page
The Effect of Different Percentages of Functionalized Graphite Nano-Platelets on Corrosion Resistance Performance of Zinc Rich Epoxy Coatings <i>S. Mohammadi</i>	7
Investigation on Corrosion of Welded Pipeline Steel Under Disbonded Coating Protected by Cathodic Protection <i>R. Ashari1, A. Eslami, M. Shamanian</i>	21
The Effect of Titania-Halloysite Nanotubes Nanocomposite Coatings on the Corrosion Behavior of 316L Stainless Steel Substrate in Ringer Solution <i>M. Farrokhi-Rad, M. Mohammadalipour, T. Shahrabi</i>	35
The Effect Stress on Cracking of Type 304 Stainless Steel Amine Exchanger Sheets in a Gas Sweetening Plant <i>H. Panahi, A. Eslami, M.A. Golozar</i>	49
Investigation of Corrosion and Structural Properties of the Coating Created by Active Screen Plasma Nitriding on Al1050 <i>K. Taherkhani, M. Soltanieh</i>	61
Investigation of Anti-corrosion Effect of Gum Arabic on the Aluminum Corrosion in Alkaline Medium <i>M. R. Sovizi, R. Abbasi</i>	75
The Inhibitory Effect of Fumaria Officinalis Rxttract on the Corrosion Behavior of Carbon Steel in 2 Molar Hydrochloric Acid Solution <i>F. Raei Shahreza, N. Soltani, N. Tavakkoli, H. Salavati, M. Khayatkashani</i>	87



Quarterly Journal of Corrosion Sciences and Engineering

Vol. 8, No. 17 (Serial No. 27), June. 2018, 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: Hadi Adelkhani, PhD

Editor-in-Chief: Mohammad Ali Golozar, Prof

Editorial Board (In Persian alphabetical order):

Saeed Reza Allahkaram, Prof.,

Faculty of Metallurgy & Materials, University of Tehran

Kourosh Jafarzadeh, PhD.,

Associate Prof, Malek-Ashtar University of Technology

Mohammad Ali Golozar, Prof.,

Emeritus Professor of Materials Engineering

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

Hadi Adelkhani, PhD.,

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

Mansour Farzam, PhD,

Associate Prof., Petroleum university of Technology

Rouha Kasra Kermanshahi, Prof.,

Faculty of Microbiology, Al-zahra University

Jaber Neshati, PhD,

Associate Prof., Research Institute of Petroleum Industry

Consultants:

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

Graphic & Design: Hojjat Abbasian

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

Address: Unit 3, No. 11, Behbahan alley,
Mousavi St., Ferdowsi Sq., Tehran-Iran,
Zip Code: 1581976415
Tel.: +98 21 88327324
+98 21 88344287
+98 21 88344288
Fax: +98 21 88347749
Web: www.ica.ir, www.jcse.ica.ir
Email: Corrosionengineering@ica.ir
Price: 50000 Rials

Policies:

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

