

به نام

دانای آشکار و نهان



فصلنامه علمی-پژوهشی علوم و مهندسی خوردگی،

چاپ انجمن خوردگی ایران،

از کلیه اندیشمندان، صاحب نظران، پژوهشگران و دانشجویان گرامی

برای ارسال نتایج مطالعات خود دعوت به عمل می آورد.

مجله علمی - پژوهشی علوم و مهندسی خوردگی



سال دوم، شماره ۴، زمستان ۱۳۹۱، شماره پیاپی ۶، ۶۴۱۷-۲۲۵۱:ISSN

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

صاحب امتیاز: انجمن خوردگی ایران

مدیر مسئول: دکتر جابر نشاطی

سر دبیر: دکتر میرقاسم حسینی

هیئت تحریریه (به ترتیب حروف الفبا):

دکتر سعیدرضا اله کرم، استاد دانشکده مهندسی متالوژی و مواد دانشگاه تهران

دکتر میرقاسم حسینی، استاد دانشکده شیمی دانشگاه تبریز

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

دکتر تقی شهرابی فراهانی، استاد دانشکده فنی و مهندسی دانشگاه تربیت مدرس تهران

دکتر منصور فرزاد، دانشیار دانشگاه صنعت نفت

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

دکتر جابر نشاطی، استادیار پژوهشگاه صنعت نفت

مشاورین (به ترتیب حروف الفبا):

مهندس احمدرضا بحرانی، مهندس جواد خسروی، دکتر هادی عادلخانی، دکتر آرش فتاح الحسینی، مهندس

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

داریوش ماسوری، مهندس محمدرضا نفری

سرپرست اجرایی و ویراستار: عاطفه دانشور و مهدی محمدی ثابت

طراح جلد: حجت عباسیان

همکاران اجرایی:

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

سیاستهای فصلنامه:

فصلنامه علمی- پژوهشی علوم و مهندسی خوردگی همواره از دریافت مقالات اساتید، صاحب‌نظران و دانشجویان استقبال کرده و به ارتقاء سطح دانش و فناوری مهندسی خوردگی در کشور می‌اندیشد. مقالات ارسالی برای فصلنامه نباید قبلاً در نشریه ای چاپ شده و یا در حال بررسی برای چاپ باشد.

فصلنامه در ویرایش علمی و ادبی مقالات آزاد است. نظرات و دیدگاه‌های مطرح‌شده 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: ۸-۸۸۳۴۴۲۸۷ و ۸۸۳۲۷۳۲۴

نمابر: ۸۸۳۴۷۷۴۹

پایگاه اینترنتی: www.jcse.ica.ir

پست الکترونیک: corrosionengineering@ica.ir

شمارگان: ۵۰۰ نسخه

قیمت: ۲۵۰۰۰ ریال

مجله علمی - پژوهشی

علوم و مهندسی خوردگی

سال دوم، شماره ۴، زمستان ۱۳۹۱، شماره پیاپی ۶، ۶۴۱۷-۲۲۵۱ ISSN:



صفحه

عناوین مقاله ها و نویسندگان

- ۷ رسوب دهی الکتروشیمیایی پوشش نانوکامپوزیت Zn-SiC و بررسی رفتار خوردگی آن در محیط های دریایی
محمد سجادی نژاد، علی یزدانی، حمید امیدوار
- ۱۷ بررسی رفتار خوردگی آلیاژ Ni-10Cu-11Fe-6Al-1.86Sn در محیط مذاب کریولیت
ایمان ساومدورودی، کوروش جعفرزاده، حسن بدری
- ۳۱ بررسی رفتار خوردگی اتصالات غیرهمجنس آلیاژهای آلومینیوم ۵۰۵۰ و ۶۰۸۲ به فولاد زنگ نزن ۳۰۴ به روش جوشکاری اصطکاکی اغتشاشی
حمیده معین وزیری، مریم احتشام زاده، مصطفی حبیب نیا، محسن شاکری، سلمان نوروزی
- ۴۱ بررسی میدانی تاثیر جریان های سرگردان ناشی از سیستم حمل و نقل ریلی برقی بر شبکه گاز رسانی تحت حفاظت کاتدی در شهر تهران
محمد درخشانی، سعیدرضا اله کرم، میکائیل عیسی خانی زکریا، مسعود صمدیان، حجت الله شریفی رسایی، اشکان رزمجو
- ۵۵ ایجاد پوشش نانوکامپوزیتی ZnNi/SiC به روش الکتروشیمیایی با استفاده از جریان پالسی مستقیم و پالسی معکوس و بررسی رفتار خوردگی آن
نوید حق مرادی، چنگیز دهقانیان، حمیدرضا خانلرخانی، سعید یاری
- ۷۳ اثر چرخه کار و فرکانس جریان پالسی بر خواص پوشش های نانوکامپوزیتی نیکل-کاربیدسیلیسیم
وحید ضرغامی، محمد قربانی
- ۸۵ ترسیب الکتروشیمیایی پوششهای نانوکامپوزیتی Ni-Mo-PCTFE و بررسی مقاومت به خوردگی آنها در محلول ۳/۵% NaCl
میر قاسم حسینی، مهدی عبدالملکی

رسوب دهی الکتروشیمیایی پوشش نانوکامپوزیت Zn-SiC و بررسی رفتار خوردگی آن در محیط های دریایی

محمد سجادنژاد^{۱*}، علی یزدانی^۲، حمید امیدوار^۳

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

^۲ مربی، دانشگاه صنعتی مالک اشتر

^۳ استادیار، دانشکده مهندسی معدن و متالورژی، دانشگاه صنعتی امیرکبیر

* نویسنده مسئول: mohammadsajjadnejad@yahoo.com

تاریخ دریافت: ۱۳۹۱/۰۶/۱۵ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۱/۱۰/۰۱

چکیده

پوشش های نانوکامپوزیتی Zn-SiC به روش رسوب دهی الکتریکی و تحت جریان مستقیم از یک حمام پایه سولفاتنی تهیه شدند. در این روش، پارامترهای دانسیته جریان اعمالی و غلظت نانوذرات درون حمام مورد بررسی قرار گرفتند. خواص مورفولوژی این پوشش ها توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی و خواص خوردگی آنها توسط آزمون پلاریزاسیون پتانسیودینامیک در محلول 1M NaCl مورد بررسی قرار گرفت. در قسمت بررسی اثر دانسیته جریان، بهینه ای جهت رسیدن به بیشترین درصد نانوذرات رسوبی درون پوشش در دانسیته جریان 0.18 A/cm^2 به میزان ۹۶٪ حجمی مشاهده شد که این میزان، بیشترین مقدار نانوذرات رسوبی در کل نمونه های تهیه شده با جریان مستقیم می باشد.

کلمات کلیدی: پوشش نانوکامپوزیتی، رسوب دهی الکتروشیمیایی، نانوذرات کاربید سیلیسیم، جریان مستقیم.

Electrochemical Deposition of Zn-SiC Nanocomposite Coating and Investigation of its Corrosion Behavior in Marine Environments

Mohammad Sajjadnejad^{1*}, Ali Yazdani², Hamid Omidvar³

¹ PhD student of Materials Science and Engineering, Department of mining and metallurgical engineering, Amirkabir University of Technology

² Lecturer, Malek Ashtar University of Technology

³ Assistant Professor, Department of mining and metallurgical engineering, Amirkabir University of Technology

* Corresponding Author: mohammadsajjadnejad@yahoo.com

Submission: September 05, 2012

Acceptance: December 21, 2012

Abstract

Zn-SiC nanocomposite coatings were prepared from a sulfate bath solution by direct current electrochemical deposition. In this method, applied current density and concentration of nanoparticles in the bath were investigated as key parameters. Morphological and corrosion properties of these coatings were investigated by FESEM and potentiodynamic polarization in 1M NaCl solution respectively. In case of current density, an optimum percent of codeposited SiC nanoparticles was obtained at 0.1 A/cm² by 0.96 vol.%. This was the highest amount of codeposited SiC nanoparticles between all samples produced by direct current electrodeposition.

Keywords: nanocomposite coating, electrochemical deposition, SiC nanoparticles, direct current.

۱- مقدمه

فلز روی استفاده گسترده ای را برای زمینه های آهنی به عنوان پوشش های فداشونده دارد. در مقایسه با آبکاری روی، کامپوزیت های روی دارای خواص مکانیکی و خوردگی بهتری می باشند. لذا اهمیت کامپوزیت (نانو کامپوزیت) های روی اخیراً افزایش پیدا کرده است، که این مسئله به علت خواص مکانیکی و تئوبولژیکی، مقاومت به خوردگی و قابلیت رنگ آمیزی بالاتر آنهاست [۱].

تکنیک های رسوب الکتروشیمیایی روش مناسبی برای تهیه پوشش های کامپوزیتی (نانو کامپوزیتی) با زمینه های فلزی می باشد [۲]. با استفاده از این روشها، ذرات نانومتری متنوعی (غالباً با شکل کروی)، با اندازه های در حدود ۴ تا ۸۰۰ نانومتر (قطر)، به درون پوشش روی وارد می شوند. این ذرات می تواند شامل SiO_2 [۳و۱]، TiO_2 [۴-۶] و Al_2O_3 [۷و۸] و دیگر ذرات باشد.

پوشش دهی کامپوزیتی (نانو کامپوزیتی)، یک حوزه بسیار مفید است که در آن ذرات سرمایی و یا نانو در یک الکترولیت مناسب، به طور همزمان رسوب داده می شوند. این کامپوزیت (نانو کامپوزیت) ها خواص متنوع و گوناگونی دارند که از جمله آنها می توان به استحکام ناشی از پراکندگی، خود روانکاری، نجیب بودن در دمای بالا، مقاومت خوردگی و سایش مناسب و سازگاری شیمیایی و بیولوژیکی نام برد [۹-۱۴]. پارامترهای زیادی مانند پروفیل جریان، ترکیب حمام، pH، غلظت ذرات، دما، سرعت هم زدن، حضور افزودنی ها و غیره به شدت روی خواص پوشش کامپوزیتی (نانو کامپوزیتی) تأثیر می گذارند [۲]. با این وجود، به علت پیچیدگی فرایند، هنوز جنبه های زیادی ناشناخته مانده است.

در این تحقیق، هدف، بررسی تأثیر ماهیت غلظت نانو ذرات SiC بر روی مقاومت خوردگی نانو کامپوزیت Zn-SiC پوشش داده شده بر روی فولاد می باشد.

۲- مواد و روش تحقیق

پوشش های نانو کامپوزیتی Zn-SiC از طریق رسوب دهی الکتروشیمیایی از یک حمام سولفاتی تهیه شدند. اجزای این

حمام عبارتند از ZnSO_4 ۲۰۰ g/L، H_3BO_3 ۲۰ g/L، $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ۰/۳ g/L سدیم دودسیل سولفات (SDS) و میزان مشخصی از نانوذرات کاربرد سیلیسیم با اندازه ذرات میانگین ۵۰ nm که مشخصات آن در جدول ۱ آورده شده است.

قبل از انجام آبکاری، نانوذرات کاربرد سیلیسیم در الکترولیت معلق سازی شدند. مورفولوژی سطح و ترکیب پوشش ها به ترتیب از طریق FE-SEM و EDX مورد بررسی قرار گرفت. همچنین آنالیز ترکیب پوشش ها از طریق آنالیز سطحی بوهرلر مورد تایید قرار گرفت. برای بررسی های خوردگی از آزمون های پلاریزاسیون پتانسیودینامیک در محلول 1M NaCl استفاده شد.

جدول ۱: مشخصات نانوذرات کاربرد سیلیسیم مورد استفاده

جهت اعمال پوشش نانو کامپوزیتی			
نوع نانوذره	اندازه میانگین نانوذرات	سطح ویژه	درصد خلوص
SiC (β)	50 nm	90 m^2/g	+99

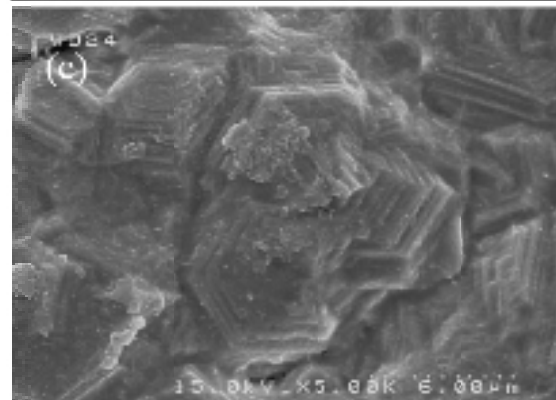
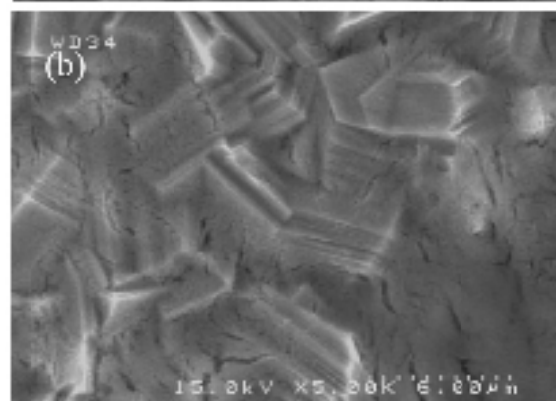
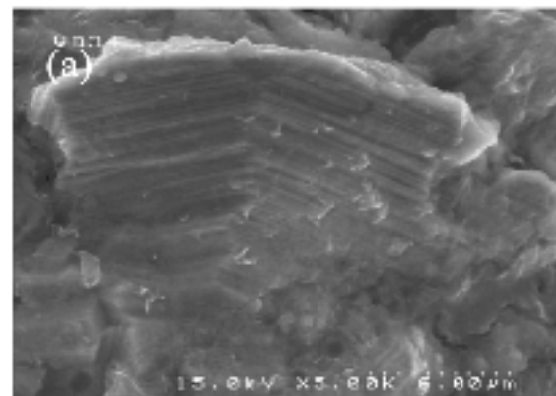
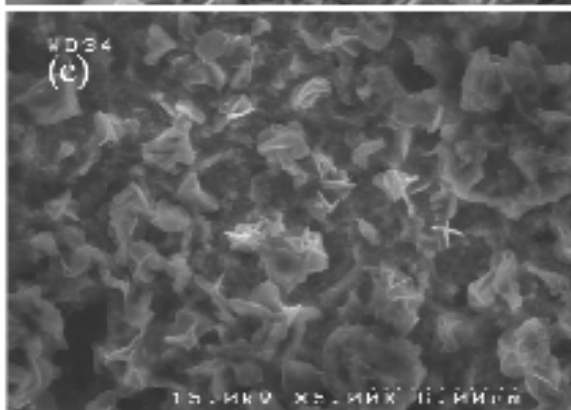
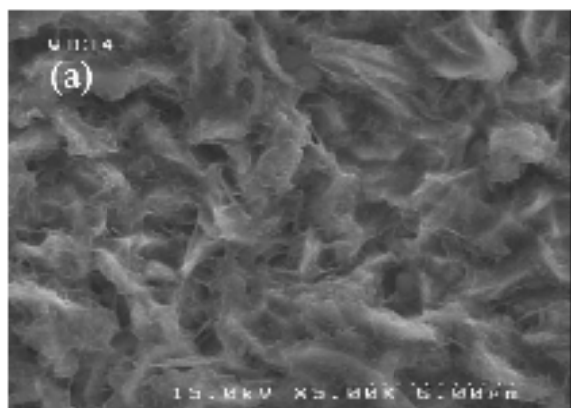
۳- نتایج و بحث

۳-۱- بررسی اثر دانسیته جریان

در شکل ۱ تصاویر FE-SEM از پوشش روی خالص در ۳ دانسیته جریان مشاهده می شود.

همانطور که در شکل ۱-a مشاهده می شود، ساختار به صورت ورقه های هگزاگونال می باشد که یک کریستال هگزاگونال را در مرکز شکل ۱-a تشکیل داده اند. با افزایش دانسیته جریان در شکل های ۱-b و ۱-c مشاهده می شود که به دلیل افزایش دانسیته جریان به عنوان نیروی محرکه یونها به سمت کاتد، سرعت احیاء یونها افزایش پیدا می کند و در نهایت منجر به افزایش تعداد کریستال های هگزاگونال در روی می شود [۱۵ و ۱۶].

در شکل ۲ تصاویر FE-SEM از پوشش های نانو کامپوزیتی روی در دانسیته جریان های متفاوت مشاهده می شود. لازم به ذکر است که این بررسی دانسیته جریان بر روی پوشش نانو کامپوزیتی Zn-SiC (5 g/L) انجام شده است.



شکل ۱: تصاویر FE-SEM مربوط به پوشش روی خالص در دانسیته جریان های (a) ۰/۸، (b) ۰/۱ و (c) 12 A/cm^2 .

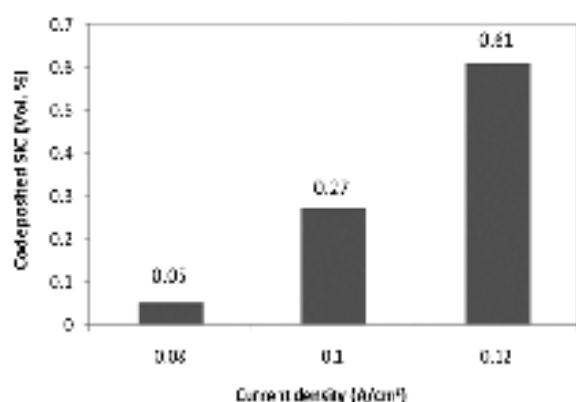
شکل ۲: تصاویر FE-SEM مربوط به پوشش نانوکامپوزیتی Zn-SiC (5 g/L) در دانسیته جریان های (a) ۰/۸، (b) ۰/۱ و (c) 12 A/cm^2 .

لذا در اثر ورود نانوذرات، اندازه کریستال ها به قدری کاهش می یابد که ناگزیر برای این کاهش اندازه، ساختار از حالت هگزاگونال به تیغه ای تغییر می کند [۱۵ و ۱۶].

همچنین مشاهده می شود که با افزایش دانسیته جریان، میزان انرژی اعمالی به یون ها افزایش یافته و سرعت احیای یون ها بیشتر می شود و لذا وقتی از شکل ۲-a به سمت شکل

همانطور که در شکل ۲ مشاهده می شود، با ورود نانوذرات به درون ساختار فلز روی، مورفولوژی روی از ورقه های هگزاگونال به یک ساختار تیغه ای تغییر می کند. این مسئله می تواند به این دلیل باشد که با ورود نانوذرات به درون ساختار فلز روی، با توجه به اینکه این ذرات در درون پوشش مکان های جوانه زنی جدید محسوب می شوند، حضور آنها باعث افزایش میزان جوانه زنی و در نتیجه آن کاهش اندازه کریستال ها می شود.

دانشیه جریان 0.08 A/cm^2 ، یون های روی نسبت به دانشیه جریان 0.12 A/cm^2 کندتر حرکت می کنند و لذا درصد نانوذرات کمتری درون پوشش رسوب می کنند. با افزایش دانشیه جریان، حرکت یون های روی سریع تر شده و در نتیجه درصد حجمی نانوذرات افزایش می یابد. منحنی های پلاریزاسیون پتانسیودینامیک برای پوشش های نانوکامپوزیتی در شکل ۵ نشان داده شده است.



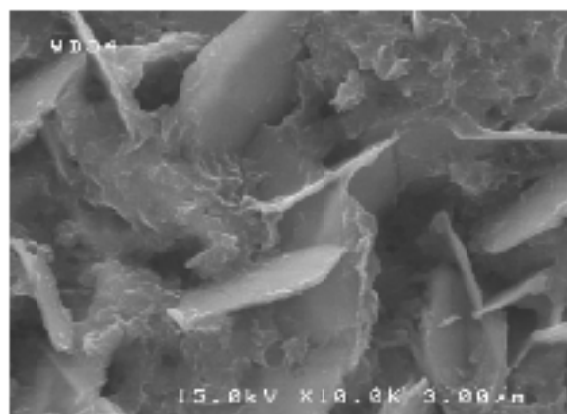
شکل ۴: درصد حجمی نانوذرات کاربید سیلیسیم بر حسب دانشیه جریان در فرایند رسوب دهی جریان مستقیم مربوط به پوشش نانوکامپوزیتی Zn-SiC (5 g/L).

جدول ۲ پارامترهای مهم در این منحنی ها را نشان می دهد. با توجه به داده های بدست آمده، مشاهده می شود که دانشیه جریان خوردگی پوشش نانوکامپوزیتی با افزایش دانشیه جریان پوشش دهی دائما کاهش می یابد. به طور کلی در مورد خوردگی پوشش های نانوکامپوزیتی بایستی به چند نکته مهم اشاره کرد. خوردگی در پوشش های نانوکامپوزیتی پایه فلزی یکنواخت تر از خوردگی در پوشش های فلزی خالص است. این مسئله بدین علت است که سطح فلز در ابعاد میکروسکوپی دارای یک سری عیوب، ترک ها، شیارها و خفرات میکرونی است. لذا نانو ذرات به راحتی وارد این عیوب می شوند و باعث یکنواخت تر شدن خوردگی فلز در قالب یک پوشش کامپوزیتی می شوند.

در این تحقیق همان طور که در جدول ۲ مشاهده می شود، با افزایش دانشیه جریان، به طور کامل دانشیه جریان خوردگی

۲-۲ می رویم، اندازه تیغه ها کوچکتر می شود و در واقع مرزدانه افزایش می یابد.

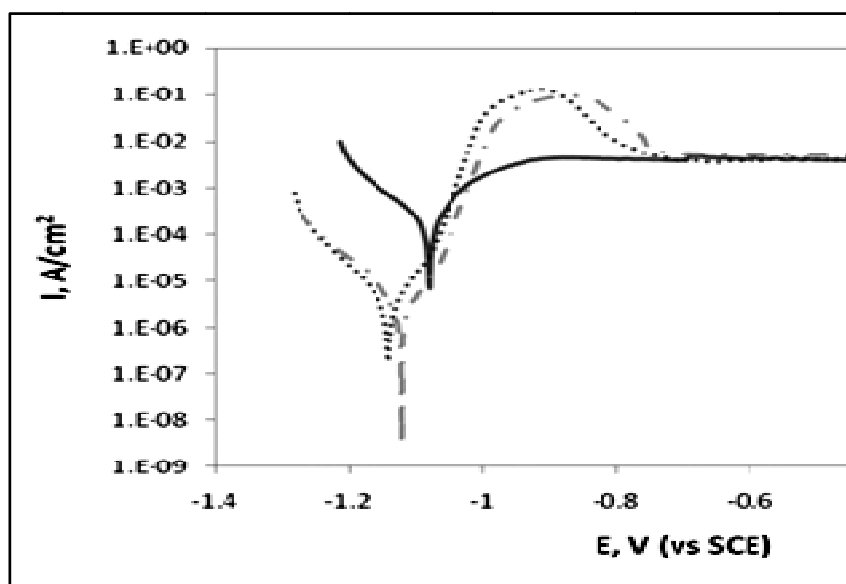
همچنین با توجه به نتایج آنالیز حجمی مربوط به درصد نانوذرات رسوب کرده به درون پوشش در شکل ۴ لازم به ذکر است که تغییر مورفولوژی در اثر تغییر دانشیه جریان به میزان نانوذرات رسوب کرده به درون پوشش هم ارتباط دارد. لذا می توان گفت که میزان حضور نانوذرات درون پوشش هم بر روی میزان کوچک شدن کریستال ها و هم بر روی میزان هموارتر و یکنواخت تر شدن سطح تاثیر می گذارد. شکل ۲-۲ نسبت به شکل a-۲ و شکل b-۲ دارای تیغه های کوچکتری بوده و همچنین دارای سطح هموارتر و یکنواخت تری می باشد. همچنین تاثیر این پارامترها بر روی مقاومت به خوردگی نیز وجود دارد که در ادامه ذکر می شود. در مورد نحوه قرار گرفتن نانوذرات SiC در ساختار فلز روی، در شکل ۳ مشاهده می شود که این نانوذرات بر روی ورقه های روی قرار گرفته اند.



شکل ۳: نحوه قرار گرفتن نانوذرات SiC بر روی ورقه های روی در یک دانشیه جریان معین.

نتایج بدست آمده از آنالیز حجمی از سطح پوشش های نانوکامپوزیتی در سه دانشیه جریان 0.08 A/cm^2 ، 0.1 A/cm^2 و 0.12 A/cm^2 که درصدهای حجمی مربوط به نانوذرات کاربید سیلیسیم هستند در شکل ۴ نشان داده شده است.

با توجه به نتایج آنالیز حجمی، مشخص می گردد که بیشترین میزان رسوب نانوذرات کاربید سیلیسیم در داخل پوشش، مربوط به نمونه آبکاری شده در 0.12 A/cm^2 می باشد. در



شکل ۵: منحنی پلاریزاسیون پتانسیودینامیک پوشش های Zn-SiC (5 g/L) در دانسیته جریان های متفاوت در محلول 1M کلرید سدیم بعد از غوطه وری.

همانطور که از نتایج آنالیز حجمی مربوط به درصد نانوذرات رسوب کرده به درون پوشش در شکل ۶ مشخص است، با افزایش میزان نانوذرات معلق در محلول، میزان ذرات رسوب کرده به درون پوشش ابتدا افزایش و سپس کاهش می یابد. به لحاظ یکنواختی سطح، به نظر می رسد که شکل ۶-a دارای یکنواختی سطح بهتری باشد. همچنین تاثیر این پارامتر بر روی مقاومت به خوردگی نیز وجود دارد که در ادامه ذکر می شود.

همچنین در شکل ۷ میزان نانوذرات رسوب کرده به درون پوشش با استفاده از آنالیز حجمی مشاهده می شود. همانطور که در شکل ۷ مشاهده می شود، با افزایش غلظت نانوذرات درون محلول در دانسیته جریان یکسان، میزان نانوذرات رسوب کرده به درون پوشش ابتدا افزایش پیدا کرده و سپس کاهش می یابد.

در محدوده ای که میزان نانوذرات رسوبی افزایش می یابد، بر مبنای تئوری گوگلیلمی^۱ [۱۴]، با افزایش غلظت نانوذرات در حمام آبکاری، جذب سطحی ذرات روی کاتد ابتدا افزایش می یابد و درصد حجمی ذرات در داخل پوشش افزایش می یابد.

کاهش می یابد و این نشان دهنده بهبود مقاومت به خوردگی است. مسئله بسیار مهم در اینجا این است که با افزایش دانسیته جریان از ۰/۰۸ به ۰/۱۲ A/cm² میزان نانوذرات SiC رسوب کرده درون پوشش افزایش می یابد و به تبع آن با توجه به مبانی رفتار خوردگی پوشش های نانوکامپوزیتی، مقاومت به خوردگی افزایش می یابد.

جدول ۲: نتایج حاصل از منحنی پلاریزاسیون پتانسیودینامیک پوشش های Zn-SiC (5 g/L) در دانسیته جریان های متفاوت

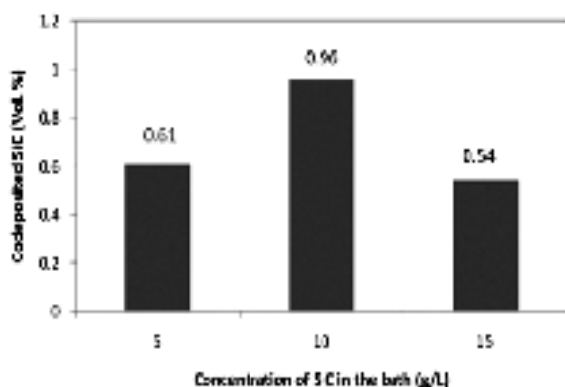
i (A/cm ²)	E_{corr} (V vs SCE)	i_{corr} (μA/cm ²)
0.08	-1.08	24.8
0.1	-1.14	6.8
0.12	-1.12	0.115

۲-۳- بررسی اثر غلظت نانوذرات در داخل الکترولیت

به منظور بررسی اثر غلظت نانوذرات کاربرد سیلیسیم در داخل الکترولیت در دانسیته جریان ثابت ۰/۱۲ A/cm² و تحت تلاطم توسط همزن مغناطیسی در سه غلظت ۵، ۱۰ و ۱۵ گرم بر لیتر تهیه شدند. در شکل ۶ تصاویر FE-SEM از پوشش های نانوکامپوزیتی روی در غلظت های متفاوت نانوذره در محلول مشاهده می شود.

^۱ Guglielmi

توجه به مکانیزم هم رسوبی برای رسوب این نانوذرات
سرامیکی در قالب یک پوشش نانوکامپوزیتی، این مسئله
باعث کاهش مویلیته این ذرات سرامیکی می شود و منجر به
کاهش نانوذرات رسوب کرده به درون پوشش می گردد.

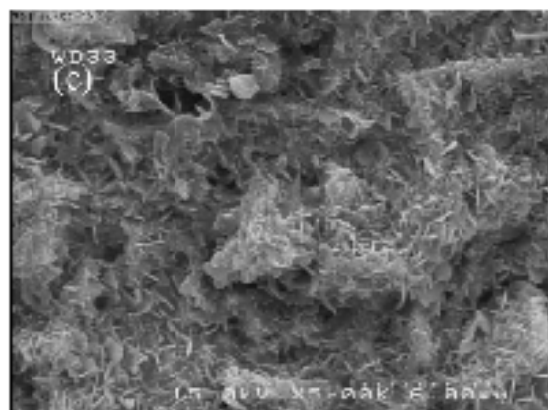
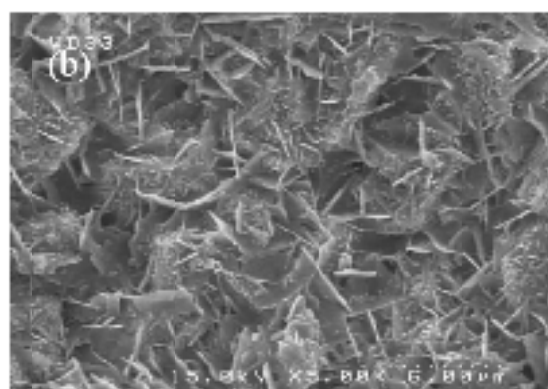
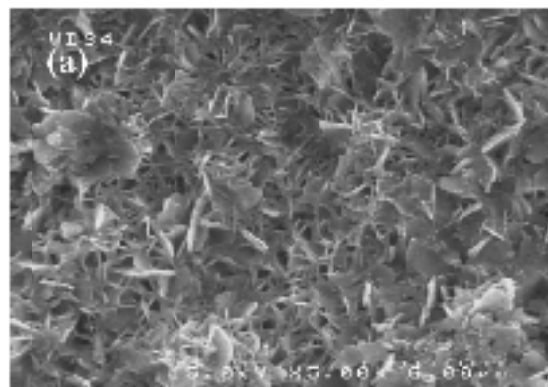


شکل ۷: درصد حجمی نانوذرات کاربید سیلیسیم بر حسب
غلظت نانوذرات کاربید سیلیسیم در حمام مربوط به مربوط به
پوشش کامپوزیتی Zn-SiC در دانسیته
جریان ثابت 0.12 A/cm^2 .

منحنی های پلاریزاسیون پتانسیودینامیک در محلول IM NaCl
مربوط به بررسی تاثیر غلظت نانوذرات درون محلول بر روی
مقاومت به خوردگی پوشش های نانوکامپوزیتی در شکل ۸
مشاهده می شود. نتایج حاصل از این منحنی های
پلاریزاسیون پتانسیودینامیک در جدول ۳ مشاهده می شود.

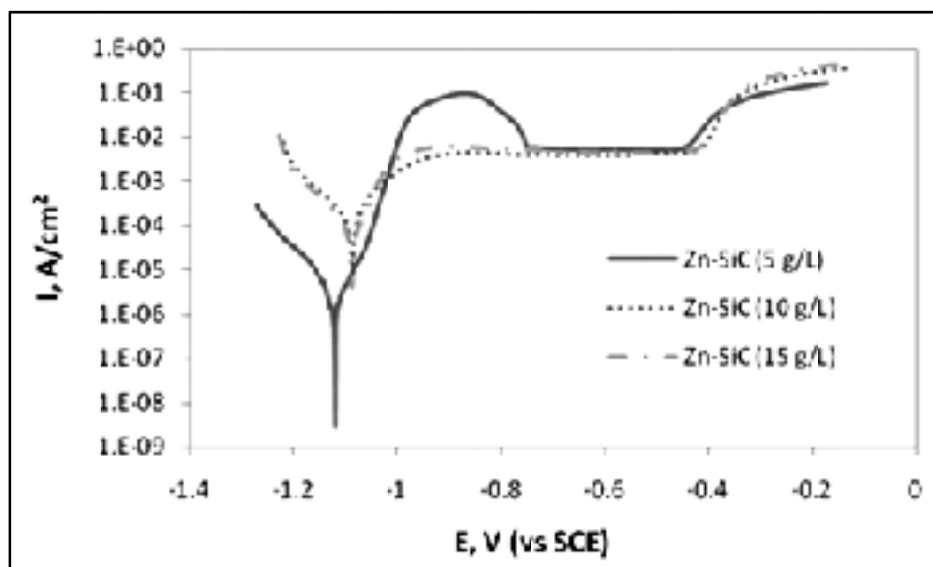
با افزایش غلظت نانوذرات در محلول از ۵ به 10 g/L ،
دانسیته جریان خوردگی افزایش می یابد. با توجه به اینکه در
این محدوده، درصد نانوذرات رسوبی درون پوشش افزایش
می یابد، این افزایش دانسیته جریان خوردگی می تواند به
دلیل توزیع غیر یکنواخت نانوذرات درون پوشش باشد.

همچنین با افزایش غلظت نانوذرات در محلول از ۱۰ به 15 g/L با
کاهش درصد نانوذرات درون پوشش، دانسیته جریان خوردگی
افزایش می یابد که این مسئله با توجه به مکانیزم کامپوزیتی
(نانوکامپوزیتی) شدن پوشش ها امری بدیهی می باشد. این مسئله به
نحوی در تصاویر FE-SEM مربوط به این پوشش ها قابل تایید است.
همانطور که در شکل ۶ مشاهده می شود، شکل ۶-۶ دارای بیشترین
میزان یکنواختی سطح و همچنین کمترین میزان دانسیته جریان خوردگی
می باشد.



شکل ۶: تصاویر FE-SEM مربوط به پوشش نانو کامپوزیتی
Zn-SiC در دانسیته جریان ثابت 0.12 A/cm^2 در
غلظت های مختلف نانوذره در محلول: (a) ۵، (b) ۱۰ و (c) 15 g/L .

همچنین در محدوده ای که میزان نانوذرات رسوبی کاهش
می یابد، این مسئله می تواند به این دلیل باشد که با توجه به
ثابت و یکسان بودن غلظت یون های فلز روی درون محلول،
میزان بار یون های فلزی درون محلول ثابت است. لذا با
افزایش غلظت نانوذرات درون الکترولیت تمرکز یا همان
دانسیته بار (میزان بار یون های فلزی به ازای هر ذره خنثی در
محلول) برای ذرات معلق در محلول کاهش می یابد. لذا با

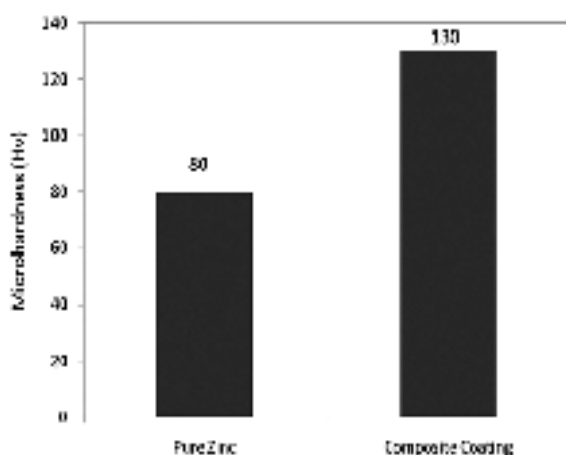


شکل ۸: منحنی های پلاریزاسیون پتانسیودینامیک پوشش های Zn-SiC در غلظت های متفاوت کاربید سیلیسیم در محلول 1M کلرید سدیم.

اندازه دانه استحکام پوشش افزایش می یابد. حال با توجه به اینکه استحکام و سختی رابطه مستقیم دارند، لذا سختی پوشش در اثر ورود این نانوذرات سرامیکی افزایش می یابد. لازم به ذکر است که محققان دیگر نیز افزایش میزان سختی در اثر ایجاد پوشش های کامپوزیتی و نانوکامپوزیتی را تایید کرده اند [۲۰-۱۷].

۳-۳- مقایسه میکروسختی پوشش خالص و نانوکامپوزیتی روی

جهت مقایسه میکروسختی پوشش خالص و نانوکامپوزیتی روی، نمونه های پوشش روی خالص و همچنین پوشش نانوکامپوزیتی Zn-SiC (5 g/L) تحت جریان مستقیم و دانسیته جریان 0.12 A/cm^2 تهیه شدند. در شکل ۹ منحنی میکروسختی این نمونه ها مشاهده می شود.



شکل ۹: مقایسه میکروسختی پوشش خالص و کامپوزیتی Zn-SiC (5 g/L) تحت جریان مستقیم و دانسیته جریان 0.12 A/cm^2 .

جدول ۳: نتایج حاصل از منحنی پلاریزاسیون پتانسیودینامیک پوشش های Zn-SiC در غلظت های متفاوت نانوذرات کاربید سیلیسیم در محلول

SiC in solution (g/L)	E_{corr} (V vs SCE)	i_{corr} ($\mu\text{A/cm}^2$)
5	-1.12	0.115
10	-1.09	38.6
15	-1.09	67.1

همانطور که مشاهده می شود، پوشش نانوکامپوزیتی در این شرایط دارای میزان سختی بیشتری می باشد. این مسئله می تواند به این دلیل باشد که با توجه به ورود نانوذرات سرامیکی به ساختار پوشش فلزی پایه، اندازه دانه های پوشش فلزی زمینه کاهش می یابد. لذا طبق رابطه هال-پچ، با کاهش

۴- نتیجه گیری

محدوده غلظت ۵ تا ۱۰ g/L افزایش و از ۱۰ تا ۱۵ g/L کاهش می یابد. این کاهش میزان نانوذرات رسوبی در محدوده ۱۰ تا ۱۵ g/L می تواند به دلیل کاهش دانسیته بار بر روی ذرات و یا افزایش تمایل به آگلومره شدن آنها باشد. در مورد مورفولوژی پوشش ها نیز مشاهده شد که در اغلب پوشش های خالص، ساختار به صورت ورقه های هگزاگونال و در اغلب پوشش های نانوکامپوزیتی نیز یک ساختار تیغه ای مشاهده شد که این مسئله نشان دهنده تاثیر ورود این نانوذرات بر روی مورفولوژی فلز زمینه می باشد.

در پوشش های نانوکامپوزیتی تهیه شده توسط جریان مستقیم، بیشترین میزان درصد حجمی نانوذرات کاربرد سیلیسیم مربوط به حمام Zn-SiC (10 g/L) در دانسیته جریان 0.12 A/cm^2 حاصل می گردد (۰/۹۶٪). سختی این پوشش ها نیز نسبت به پوشش های روی خالص افزایش یافته است که دلیل این امر، استحکام دهی پراکندگی و ریز شدن دانه های کریستالی توسط رسوب نانوذرات کاربرد سیلیسیم می باشد. با افزایش غلظت نانوذرات در داخل الکترولیت، میزان درصد حجمی نانوذرات رسوب کرده در پوشش در

مراجع

1. Kondo, K., Ohgishi, A., Tanaka, Z. Electrodeposition of zinc-SiO₂ composite (2000) Journal of the Electrochemical Society, 147 (7), pp. 2611-2613.
2. Low, C.T.J., Wills, R.G.A., Walsh, F.C. Electrodeposition of composite coatings containing nanoparticles in a metal deposit (2006) Surface and Coatings Technology, 201 (1-2), pp. 371-383.
3. Tuaweri, T.J., Wilcox, G.D. Behaviour of Zn-SiO₂ electrodeposition in the presence of N,N-dimethyldodecylamine (2006) Surface and Coatings Technology, 200 (20-21), pp. 5921-5930.
4. Gomes, A., Da Silva Pereira, M.I., Mendonça, M.H., Costa, F.M. Zn-TiO₂ composite films prepared by pulsed electrodeposition (2005) Journal of Solid State Electrochemistry, 9 (4), pp. 190-196.
5. Praveen, B.M., Venkatesha, T.V. Electrodeposition and properties of Zn-nanosized TiO₂ composite coatings (2008) Applied Surface Science, 254 (8), pp. 2418-2424.
6. Deguchi, T., Imai, K., Matsui, H., Iwasaki, M., Tada, H., Ito, S. Rapid electroplating of photocatalytically highly active TiO₂-Zn nanocomposite films on steel (2001) Journal of Materials Science, 36 (19), pp. 4723-4729.
7. Mukherjee, D., Palaniswamy, N., Guruviah, S., Belthowska, E., Barbara, P. (1990) Bull. Electrochem, 6, p. 380.
8. Satoshi, O., Hiroaki, N., Shigeo, K., Tetsuya, A., Hisaaki, F., Kazuo, O. (2002) J. Surf Finish Soc. Japan, 53, p. 920.
9. Gay, P.-A., Berçot, P., Pagetti, J. Electrodeposition and characterisation of Ag-ZrO₂ electroplated coatings (2001) Surface and Coatings Technology, 140 (2), pp. 147-154.
10. Grosjean, A., Rezrazi, M., Takadom, J., Berçot, P. Hardness, friction and wear characteristics of nickel-SiC electroless composite deposits (2001) Surface and Coatings Technology, 137 (1), pp. 92-96.
11. Hou, K.H., Ger, M.D., Wang, L.M., Ke, S.T. The wear behaviour of electro-codeposited Ni-SiC composites (2002) Wear, 253 (9-10), pp. 994-1003.
12. Zimmerman, A.F., Palumbo, G., Aust, K.T., Erb, U. Mechanical properties of nickel silicon carbide nanocomposites (2002) Materials Science and Engineering A, 328 (1), pp. 137-146.

13. Chen, W.X., Tu, J.P., Wang, L.Y., Gan, H.Y., Xu, Z.D., Zhang, X.B. Tribological application of carbon nanotubes in a metal-based composite coating and composites (2003) Carbon, 41 (2), pp. 215-222. Cited 188 times.
14. Li, J., Jiang, J., He, H., Sun, Y. Synthesis, microstructure, and mechanical properties of TiO₂/Ni nanocomposite coatings (2002) Journal of Materials Science Letters, 21 (12), pp. 939-941.
15. Frade, T., Bouzon, V., Gomes, A., da Silva Pereira, M.I. Pulsed-reverse current electrodeposition of Zn and Zn-TiO₂ nanocomposite films (2010) Surface and Coatings Technology, 204 (21-22), pp. 3592-3598.
16. Park, H. and Szpunar, J.A. Microstructural characterization of electrogalvanized zinc – iron and zinc-nickel coatings (2000) Textures and Microstructures, 34, pp. 119-146.
17. Gyftou, P., Pavlatou, E.A., Spyrellis, N. Effect of pulse electrodeposition parameters on the properties of Ni/nano-SiC composites (2008) Applied Surface Science, 254 (18), pp. 5910-5916.
18. Hu, F., Chan, K.C. Deposition behaviour and morphology of Ni-SiC electro-composites under triangular waveform (2005) Applied Surface Science, 243 (1-4), pp. 251-258.
19. Bratu, F., Benea, L., Celis, J.-P. Tribocorrosion behaviour of Ni-SiC composite coatings under lubricated conditions (2007) Surface and Coatings Technology, 201 (16-17), pp. 6940-6946.
20. Zhou, Y., Zhang, H., Qian, B. Friction and wear properties of the co-deposited Ni-SiC nanocomposite coating (2007) Applied Surface Science, 253 (20), pp. 8335-8339.

بررسی رفتار خوردگی آلیاژ Ni-10Cu-11Fe-6Al-1.86Sn در محیط مذاب کریولیت

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

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

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

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

* نویسنده مسئول: isd.metallurgy@gmail.com

تاریخ دریافت: ۱۳۹۱/۰۳/۰۱ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۱/۱۰/۱۰

چکیده

توسعه آندهای خنثی در فرایند هال - هرولت برای تولید آلومینیوم در سال‌های اخیر یکی از چالش‌های مهم و اساسی در این زمینه بوده است. در بررسی حاضر، استفاده از آلیاژ پایه نیکل Ni-10Cu-11Fe-6Al-1.86Sn به عنوان یک آند خنثی فلزی برای استفاده در صنعت تولید آلومینیوم مورد بررسی قرار گرفته است. از این رو، به منظور ایجاد یک لایه اکسیدی سطحی مقاوم به خوردگی، این آلیاژ تحت عملیات حرارتی سطحی قرار گرفت. پس از انجام عملیات حرارتی سطحی در دمای ۱۰۰۰°C برای مدت زمان‌های ۳۰، ۷۰ و ۱۰۰ ساعت بر روی آلیاژ مذکور، رفتار نمونه‌های اکسید شده در محیط کریولیت مذاب و در دمای ۹۳۰°C برای مدت زمان ۷۰ ساعت مورد بررسی قرار گرفت. بررسی‌های EDS و XRD نمونه‌ها نشان داد که با افزایش زمان عملیات حرارتی سطحی، ضخامت لایه اکسیدی تشکیل شده بر روی نمونه‌ها به ترتیب حدود ۰/۹۵μm، ۳۵/۴۸μm و ۴۱/۹۳μm افزایش یافته و پس از انجام عملیات اکسیداسیون سطحی بر روی نمونه‌های فوق، در لایه اکسیدی آنها اکسیدهای مقاوم به خوردگی Al_2O_3 ، NiO ، Fe_2O_3 و SnO_2 تشکیل شدند؛ به طوریکه نمونه اکسید شده به مدت زمان ۱۰۰ ساعت، دارای بیشترین مقاومت به خوردگی در محیط خورنده کریولیت - آلومینا می‌باشد. در نهایت مکانیزم خوردگی ایجاد شده نیز در نمونه‌های خورده شده در محیط مذکور مورد بررسی قرار گرفت.

کلمات کلیدی: آندهای خنثی، اکسیداسیون سطحی، خوردگی در محیط مذاب کریولیت.

Corrosion Behavior of Ni-10Cu-11Fe-6Al-1.86Sn Alloy in Molten Cryolite

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

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

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

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

* Corresponding Author: isd.metallurgy@gmail.com

Submission: May 21, 2012 Acceptance: December 30, 2012

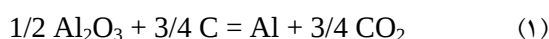
Abstract

Development of inert anodes in the Hall–Heroult for aluminum production has been one of the major challenges in recent years. In the present study, the use of Nickel base alloy of Ni-10Cu-11Fe-6Al-1.86Sn has been studied for using as an inert metal anode in aluminum production industry. Hence, in order to create a corrosion resistant surface oxide layer, the alloy got surface heat treatment. After surface heat treatment at 1000°C for periods of 30, 70 and 100 hours on the alloy, the behavior of oxidized samples examined in molten cryolite at 930°C for 70 hours. EDS and XRD studies showed that with increasing time of surface heat treatment, has increased thickness of the oxide layer formed on the samples respectively about 0.95 μm , 35.48 μm and 41.93 μm and after surface oxidation on the samples, in the oxide layers formed the corrosion resistant oxides of NiO, Al₂O₃, SnO₂ and Fe₂O₃. So that the oxidized sample for 100 hours has the highest corrosion resistance in corrosive cryolite–alumina environment. Finally, the mechanism of corrosion occurred in the corroded samples were studied in the mentioned environment.

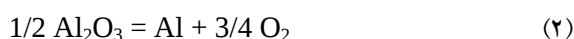
Keywords: Inert Anodes, Surface Oxidation, Corrosion in Molten Cryolite environment.

۱- مقدمه

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



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



با توجه به واکنش های بالا، با جایگزینی آندهای کربنی توسط آندهای خنثی می توان به طور قابل ملاحظه ای از انتشار گازهای گلخانه ای جلوگیری به عمل آورد. توسعه آندهای خنثی برای استفاده در صنعت آلومینیوم، موضوع بررسی ها و مطالعات بسیاری از محققان در این زمینه در سال های اخیر بوده است. در صورت عملی شدن استفاده از آندهای خنثی به جای آندهای کربنی در صنعت آلومینیوم، این راه حل می تواند از نظر انرژی مصرفی، دیدگاه اقتصادی، بهره وری تولید آلومینیوم و مسائل زیست محیطی برای کاربرد در این صنعت بسیار مفید باشد [۴-۶].

تاکنون مواد فلزی بسیاری به عنوان کاندیداهای مورد نظر برای ساخت آندهای خنثی فلزی مورد مطالعه و بررسی قرار گرفته اند. آندهای فلزی را می توان توسط روش های ریخته گری ماسه ای معمولی، ریخته گری تحت خلأ و یا عملیات سinter کردن^۴ پودرهای فلزی تهیه نمود [۷]. آلیاژهای ساخته شده از عناصر نیکل، آلومینیوم، آهن و مس که در

مدت زمان های طولانی می توانند پایدار بمانند، یکی از چند نمونه آلیاژهای مورد بررسی قرار گرفته می باشند [۸]. آندهای خنثی شامل فلزات فوق الذکر، ترکیباتی حاوی ۶۰-۸۰ wt% نیکل، ۳-۱۰ wt% آلومینیوم، ۵-۲۰ wt% آهن، ۱۵wt%-۰ مس و حدود ۵-۰ wt% حاوی یک یا چند عنصر مثل قلع، سریم، سیلیسیم، کروم، منگنز، تیتانیم، مولیبدن، کبالت، نیوبیم، ایتیم و ... تشکیل می دهند [۹ و ۱۰]. با ترکیب شدن این عناصر با یکدیگر، فازهای فلزی و بین فلزی مثل Ni_3Al در هسته این آلیاژها تشکیل شده و مخلوطی از اکسیدهای سطحی بر روی سطح آلیاژ توسط پلاریزاسیون آندی، واکنش میکروپایرتیک^۵ تولید شده در الکترولیت فلوئوریدی مذاب که شامل آلومینای حل شده است و یا توسط عملیات حرارتی در دمای بالا و در اتمسفر گازی اکسیدی ایجاد خواهند شد [۱۱]. این لایه اکسیدی هادی الکتریسته و مقاوم در برابر الکترولیت می باشد. یکی از مواد مورد استفاده در این زمینه، آلیاژ Ni-Cu-Fe است، اما بهترین ترکیب قابل استفاده جهت کاربرد به عنوان آند خنثی فلزی، آلیاژی متشکل از Ni-6Al-10Cu-11Fe-X بوده که بر اساس بررسی های انجام شده، استفاده از عناصر قلع و سریم به عنوان عنصر پنجم X نرخ خوردگی این آلیاژها را می تواند تا حد بسیار زیادی کاهش دهد. در این بررسی ها، مشخص شده که درصد قلع به عنوان عنصر پنجم در این آلیاژها می تواند در محدوده ۱-۳ wt% باشد [۱۰]. پایداری شیمیایی فلزات در اثر تشکیل یک لایه اکسیدی سطحی با ضخامتی مناسب تأمین شده که این لایه اکسیدی سبب محافظت از زیرلایه فلزی در برابر حملات شیمیایی ناشی از کریولیت مذاب و یا مانع از اکسیداسیون آن خواهد شد [۱۲]. از این رو، قبل از بررسی رفتار خوردگی این آلیاژها در کریولیت مذاب، می توان توسط عملیات حرارتی سطحی یک لایه اکسیدی بر روی سطح آنها ایجاد نمود که این لایه سطحی می تواند توسط واکنش فلز با اکسیژن در دماهای بالا ایجاد شود [۱۳]. این عملیات اکسیداسیون سطحی معمولاً باید حدود 500°C تا

^۱. Hall-Heroult Process

^۲. Charles Martin Hall

^۳. Cell Reaction

^۴. Sintering

^۵. Micropyretic Reaction

1000°C بالاتر از درجه حرارت کاری نمونه‌ها در حمام مذاب انجام شود [۱۴].

با توجه به این که نتایج بسیار محدودی در خصوص کارآیی آلیاژهای $\text{Ni-6Al-10Cu-11Fe-Sn}$ به عنوان آندهای خنثی فلزی منتشر شده است، لذا در این بررسی، آلیاژ فوق به عنوان یکی از کاندیداهای استفاده به عنوان آند خنثی فلزی مورد مطالعه قرار گرفت؛ به طوریکه به منظور ایجاد یک لایه اکسیدی مناسب، عملیات اکسیداسیون سطحی بر روی نمونه‌های مورد نظر انجام شده و در نهایت رفتار خوردگی این نمونه‌های اکسید شده در نمک مذاب کریولیت مورد بررسی قرار گرفت.

۲- مواد و روش تحقیق

برای تهیه آلیاژ مورد استفاده در این بررسی، ابتدا توسط عملیات ذوب و ریخته‌گری عناصر خالص موجود در آلیاژ در یک کوره VIM تحت گاز آرگون و در یک قالب ماسه‌ای CO_2 که از قبل آماده شده بود، آلیاژسازی و ریخته‌گری شد. قطعه تهیه شده استوانه‌ای شکل فوق، توسط عملیات برش با دستگاه وایرکات به نمونه‌های دیسکی شکل با ضخامت 3 mm و قطر 2 cm تبدیل شده و در نهایت هر دیسک به چهار قسمت مساوی ربع قرص تقسیم شدند. ترکیب آلیاژ مورد استفاده در این بررسی، در جدول ۱ ارائه شده است.

جدول ۱: ترکیب آلیاژ پایه نیکل مورد بررسی

Ni	Fe	Cu	Al	Sn
Base	۱۰/۶	۱۰/۵۹	۷/۶۷	۱/۸۶

این نمونه‌ها در درجه حرارت 1000°C ، برای مدت زمان‌های ۳۰، ۷۰ و ۱۰۰ ساعت تحت عملیات حرارتی سطحی در هوا قرار گرفتند. پس از انجام این عملیات، نمونه‌های اکسید شده در رزین اپوکسی مانت سرد شده و پس از انجام عملیات متالوگرافی نمونه‌های مذکور، از لایه اکسیدی تشکیل شده بر روی سطحشان آنالیزهای میکروسکوپ الکترونی روبشی

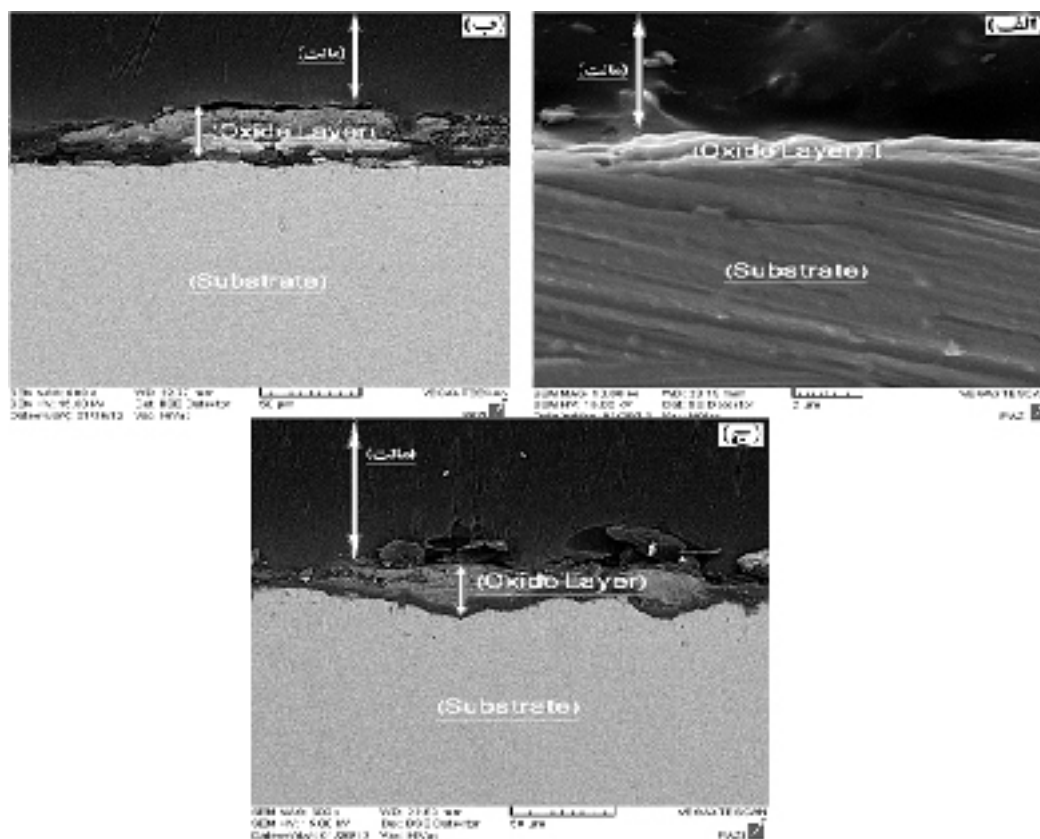
(SEM) و طیف سنجی پراکشی انرژی توسط پرتو ایکس (EDS)، مدل VEGATESCAN ساخت جمهوری چک، گرفته و همچنین برای تشخیص ترکیبات موجود در لایه اکسیدی نمونه‌های اکسید شده، از سطح این نمونه‌ها نیز آنالیز طیف‌سنجی پراش اشعه ایکس (XRD)، مدل PHILIPS, PW3710, 1980 گرفته شد. سپس هر کدام از نمونه‌های اکسید شده برای انجام آزمون‌های خوردگی، درون بوته‌های نیکلی پر شده از مخلوط کریولیت که شامل مخلوط جامدی از ترکیبات Na_3AlF_6 و Al_2O_3 بود، در درجه حرارت 930°C برای مدت زمان ۷۰ ساعت قرار داده شدند. به منظور بررسی رفتار خوردگی نمونه‌های اکسید شده در محیط کریولیت مذاب، نمونه‌های خورده شده پس از انجام آزمایش خوردگی مانت سرد شده و پس از انجام متالوگرافی آنها، از نمونه‌های فوق آنالیزهای SEM و EDS گرفته شد.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- تحلیل نتایج عملیات اکسیداسیون

شکل ۱، تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی لایه اکسیدی نمونه‌های اکسید شده را پس از انجام عملیات حرارتی سطحی در دمای 1000°C برای مدت زمان‌های ۳۰، ۷۰ و ۱۰۰ در هوا نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود، با افزایش زمان عملیات حرارتی سطحی، ضخامت لایه اکسیدی تشکیل شده بر روی نمونه‌ها افزایش یافته است. بر اساس اندازه‌گیری‌های انجام شده، ضخامت لایه اکسیدی تشکیل شده بر روی نمونه‌های فوق به ترتیب (از زمان ۳۰ ساعت تا زمان ۱۰۰ ساعت) حدود $0.95\text{ }\mu\text{m}$ ، $35/48\text{ }\mu\text{m}$ و $41/93\text{ }\mu\text{m}$ به دست آمد.

بر اساس بررسی‌های انجام شده، مشخص شده که با افزودن عناصری مثل قلع، سیلیسیم، تیتانیم یا روی به آلیاژ پایه نیکل Ni-6Al-10Cu-11Fe ضخامت لایه اکسیدی تشکیل شده بر روی آلیاژ فوق به شدت کاهش می‌یابد. این اثر می‌تواند به دلیل تشکیل یک لایه اکسیدی مخلوط متراکم، کاهش جاهای خالی اکسیژن به دلیل کاهش نرخ نفوذ اکسیژن و یا



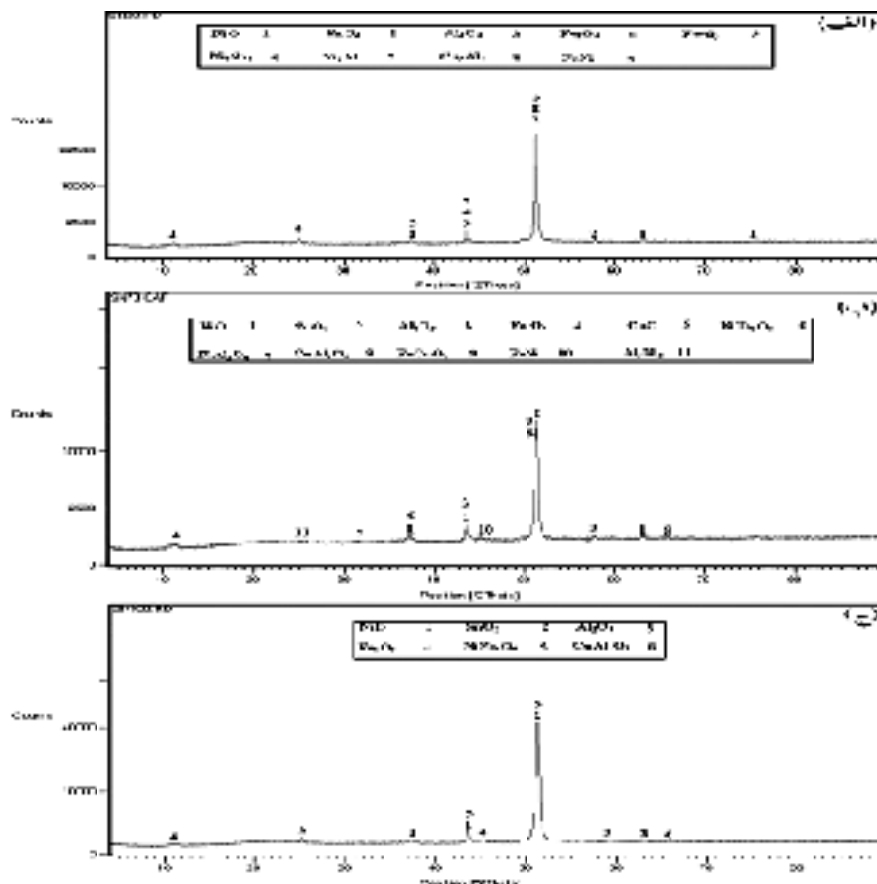
شکل ۱: تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی لایه اکسیدی نمونه‌های Ni-10Cu-11Fe-6Al-1.86Sn اکسید شده در دمای 1000°C و به مدت زمان‌های: (الف) ۳۰، (ب) ۷۰ و (ج) ۱۰۰ ساعت.

تأثیر تغییر در دمای احتراق توسط افزودن فلزات دیگر بر روی تراکم این لایه اکسیدی، باشد [۱۵] که این می‌تواند دلیلی برای ضخامت کم لایه اکسیدی تشکیل شده بر روی نمونه‌های فوق باشد. به منظور یافتن ترکیبات تشکیل شده در شرایط مذکور در لایه اکسیدی نمونه‌ها پس از انجام عملیات حرارتی سطحی بر روی فولاد فوق، آنالیز XRD نیز از سطح نمونه‌های اکسید شده انجام شد که در شکل ۲ ارائه شده است. همان‌طور که در این شکل مشاهده می‌شود، نتایج به دست آمده از آنالیز XRD نیز به وضوح نشان می‌دهد که در لایه اکسیدی نمونه (الف)، بیشتر ترکیب عناصر موجود در زمینه آلیاژ به صورت ترکیبات بین فلزی حضور دارند که نشان‌دهنده ضخامت کم لایه اکسیدی تشکیل شده بر روی این نمونه می‌باشد. همچنین لایه اکسیدی تشکیل شده بر روی نمونه (ج) دارای اکسیدهای مقاوم به خوردگی NiFe_2O_4 ،

Fe_2O_3 ، NiO ، SnO_2 و Al_2O_3 بیشتری نسبت به دو نمونه دیگر بوده و مشخص است که لایه اکسیدی آن به‌طور کامل از اکسیدهای عناصر موجود در آلیاژ تشکیل شده‌اند. با توجه به نتایج فوق، می‌توان گفت که نمونه (الف) نسبت به دو نمونه دیگر دارای لایه اکسیدی نازک‌تری بوده و پس از انجام آزمایش‌های خوردگی بر روی این سه نمونه اکسید شده، می‌توان در مورد مقاومت هر کدام از این لایه‌های اکسیدی در برابر حملات شیمیایی خوردگی صحبت نمود.

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

شکل ۳، تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی لایه خورده شده نمونه‌های اکسید شده را پس از انجام آزمایش‌های خوردگی در محیط کریولیت مذاب و در درجه

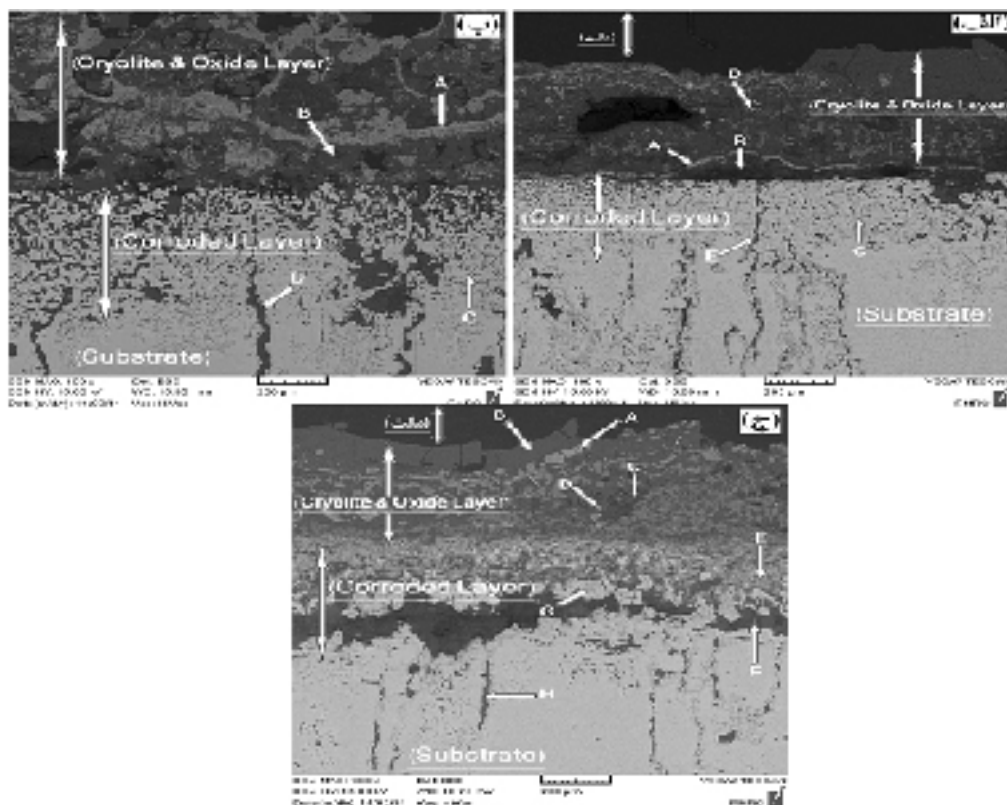


شکل ۲: آنالیزهای XRD از سطح نمونه‌های Ni-10Cu-11Fe-6Al-1.86Sn اکسید شده در دمای ۱۰۰۰°C برای مدت زمان‌های: (الف) ۳۰، (ب) ۷۰ و (ج) ۱۰۰ ساعت.

نمونه). علی‌الظاهر این لایه در نمونه (الف) در شرایط فوق تجزیه نشده و کریولیت از طریق ترک‌ها و تخلخل‌های موجود در آن به زیرلایه نفوذ کرده و همان‌طور که مشاهده می‌شود، این لایه به کلی از سطح نمونه فوق در حال جدا شدن است. از این‌رو، می‌توان نتیجه گرفت که لایه اکسیدی تشکیل شده بر روی این آلیاژ پس از انجام عملیات حرارتی سطحی به مدت زمان ۳۰ ساعت، چسبندگی مناسبی به سطح نمونه نداشته است. در نمونه (ب) به نظر می‌رسد که لایه اکسیدی تشکیل شده بر روی نمونه پس از انجام عملیات حرارتی سطحی به مدت زمان ۷۰ ساعت، درون کریولیت مذاب به تدریج حل شده و این لایه اکسیدی آنچنان نتوانسته در برابر حملات شیمیایی ترکیبات موجود در کریولیت مقاومت کند. در نتیجه این ترکیبات خورنده به راحتی وارد زیرلایه فلزی شده و نمونه را دچار خوردگی کرده‌اند.

حرارت ۹۳۰°C برای مدت زمان ۷۰ ساعت نشان می‌دهد. در جدول ۲ نیز ترکیب مناطق مشخص شده در شکل ۳ بر اساس نتایج حاصل از آنالیزهای EDS گرفته شده از مناطق فوق‌الذکر، ارائه شده است. همان‌طور که در این تصاویر مشاهده می‌شود، پس از انجام آزمایش‌های خوردگی هر سه نمونه دچار خوردگی شده و لایه اکسیدی تشکیل شده پس از انجام عملیات اکسیداسیون سطحی بر روی نمونه‌ها نیز به شدت در محیط کریولیت مذاب حل شدند.

بر اساس جدول ۲، مشخص است که لایه نازک موجود بر روی سطح نمونه (الف) همان اکسید NiO تشکیل شده از عملیات حرارتی سطحی بر روی این نمونه بوده است. این لایه نازک NiO در هر سه نمونه وجود داشته که در نمونه (الف) به صورت کاملاً مشخص و پیوسته، ولی در دو نمونه دیگر این لایه از هم گسیخته است (مناطق A در هر سه



شکل ۳: تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی از لایه خورده شده نمونه‌های Ni-10Cu-11Fe-6Al-1.86Sn اکسید شده به مدت: (الف) ۳۰، (ب) ۷۰ و (ج) ۱۰۰ ساعت، پس از انجام ۷۰ ساعت آزمایش خوردگی در محیط کریولیت مذاب در دمای ۹۳۰°C.

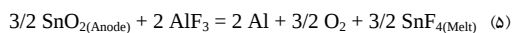
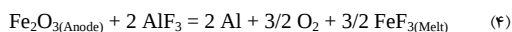
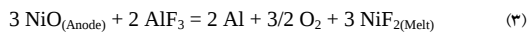
جدول ۲: ترکیب مناطق مشخص شده در شکل ۳ بر اساس نتایج حاصل از آنالیزهای EDS

مناطق	A	B	C	D	E	F	G	H
نمونه اکسید شده به مدت زمان ۳۰ ساعت	لایه حاوی اکسید NiO	منطقه حاوی کریولیت	ترکیب آلیاژ پایه بدون Fe و Al	جزایر حاوی اکسید SnO ₂	کریولیت نفوذ کرده به درون نمونه	-	-	-
نمونه اکسید شده به مدت زمان ۷۰ ساعت	لایه حاوی ترکیبات Al، Sn و Fe، Ni	منطقه حاوی کریولیت	ترکیب آلیاژ پایه	کریولیت نفوذ کرده به درون نمونه	-	-	-	-
نمونه اکسید شده به مدت زمان ۱۰۰ ساعت	لایه حاوی ترکیبات Al، Sn و Fe، Ni	منطقه حاوی کریولیت	منطقه حاوی اکسید Al ₂ O ₃	جزایر حاوی اکسید SnO ₂	جزایر حاوی اکسید NiO	کریولیت نفوذ کرده به زیر لایه اکسیدی	ترکیب آلیاژ پایه	کریولیت نفوذ کرده به درون نمونه

تیره در تصاویر لایه‌های خورده شده حاوی ترکیبات کریولیت هستند. مناطق D در نمونه (الف) و نمونه (ج) نشان‌دهنده جزایری از اکسیدهای قلع هستند که با جدا شدن از لایه اکسید سطحی نمونه‌ها، در محلول کریولیت در حال حل شدن هستند؛ درحالی‌که این جزایر در نمونه (ب)

همچنین در نمونه (ج) مشاهده می‌شود که ترکیبات موجود در کریولیت با تجزیه لایه اکسیدی به زیر آن نفوذ کرده و عملاً در امتداد لایه خورده شده منجر به تجزیه آلیاژ شده و ترک‌های عمیقی به وجود آورده‌اند. با توجه به آنالیزهای EDS ارائه شده از مناطق مذکور در جدول ۱، تمامی مناطق

بر روی آلیاژ شده و یا منجر به از دست رفتن قابلیت حفاظت لایه اکسیدی فوق خواهد شد [۱۷]. برای درک بهتر مکانیزم خوردگی انجام شده در آلیاژها، باید میزان حلالیت اکسیدهای مختلف را در نمک مذاب مورد استفاده، دانست. در جدول ۳، مقدار حلالیت اکسیدهای مختلف در محلول‌های کریولیت - آلومینا در دمای 1010°C ارائه شده است که تمامی این اکسیدها دارای حلالیت‌های متفاوتی در محیط کریولیت هستند [۱۸ و ۱۹]. همان‌طور که مشاهده می‌شود، اکسیدهای قلع و نیکل به ترتیب کمترین میزان حلالیت را در محیط‌های حاوی کریولیت مذاب دارند. از این رو می‌توان گفت که ابتدا لایه اکسیدی تشکیل شده بر روی نمونه‌ها رفته رفته در اثر واکنش‌های فلئوئوریداسیون در این محیط خورنده، از اکسیدهای مقاوم به خوردگی مثل اکسیدهای قلع، آلومینیوم، نیکل و آهن، تهی شده و همان‌طور که اشاره شد، این اکسیدها به صورت جزایری در لایه نمکی اطراف نمونه‌ها پراکنده می‌شوند و خاصیت حفاظتی خود را در برابر خوردگی از دست خواهند داد. برخی از این واکنش‌ها می‌توانند به صورت زیر باشند [۲۱ و ۲۰]:



در اثر انجام این واکنش‌ها، سطح مقاومت خود را در برابر خوردگی از دست داده و چون با حل شدن لایه اکسیدی در نمک مذاب کریولیت، ترکیبات خورنده موجود در کریولیت مستقیماً با سطح نمونه‌ها در تماس هستند، در نتیجه خوردگی نمونه‌ها تشدید خواهد شد. اگر آزمایش خوردگی به بیش از ۷۰ ساعت به طول بینجامد، این جزایر اکسیدی به تدریج و به‌طور کامل در محلول حل شده و به همراه آنها مقادیر بیشتری از آلیاژ پایه نیز خورده خواهد شد. بنابراین می‌توان گفت که نمونه (ج) از بین این سه نمونه مقاومت بهتری را در شرایط مذکور از خود نشان داده است، زیرا لایه اکسیدی موجود بر روی این نمونه پس از انجام عملیات حرارتی سطحی به مدت زمان ۱۰۰ ساعت، دارای چسبندگی بیشتری به سطح نمونه بوده و ضخامت بالاتری داشته و از طرف دیگر، همان‌طور که قبلاً ذکر شد، پس از این مدت

مشاهده نشدند. مناطق روشن مشخص شده در لایه‌های خورده شده هر سه نمونه (منطقه C در نمونه‌های (الف) و (ب) و منطقه G در نمونه (ج))، در حقیقت جزایری هستند که حاوی اکسیدهای نیکل، قلع، آلومینیوم و آهن می‌باشند. این جزایر در حقیقت همان لایه اکسیدی تشکیل شده بر روی نمونه‌ها هستند که توسط کریولیت مذاب تجزیه شده و از سطح نمونه‌ها جدا شدند. این جزایر را می‌توان به وضوح و با تعداد زیادی در لایه کریولیت اطراف نمونه‌ها مشاهده نمود.

شروع خوردگی در دمای بالا به دلیل گسیختگی لایه اکسیدی محافظ بر روی آلیاژها بوده که نمک مذاب به‌طور مستقیم به فلز زیر لایه نفوذ می‌کند. در خوردگی دمای بالا، معمولاً محصولات واکنش خوردگی به صورت رسوبات اکسیدی در لایه نمک مذاب نزدیک به سطح پراکنده شده و رفته رفته در آن حل خواهند شد. با تهی شدن سطح آلیاژ از اکسیدهای محافظی مثل اکسیدهای کروم، آلومینیوم، نیکل و...، سطح آلیاژ متخلخل شده و به نمک مذاب اجازه می‌دهد که به صورت مستقیم با زیر لایه در تماس بوده و سبب ایجاد خوردگی در آلیاژ شود [۱۶]. بنابراین با معیوب بودن لایه اکسیدی تشکیل شده بر روی نمونه‌ها، ترکیبات موجود در کریولیت مذاب از طریق تخلخل‌ها و ترک‌های موجود در لایه اکسیدی به زیر لایه فلزی نفوذ کرده و سبب خوردگی شدیدی در نمونه‌ها خواهند شد، مثل نمونه (الف) که لایه اکسیدی نازک NiO که میزان حلالیت کمتری در این محیط خورنده داشته، دچار تجزیه نشده، ولی ترک‌های موجود در این لایه و نیز چسبندگی نامناسب این لایه سبب ایجاد خوردگی شدیدی در این نمونه شده است. در نمونه‌های (ب) و (ج) علی‌الظاهر خوردگی به وجود آمده ناشی از واکنش‌های شیمیایی انجام شده بین ترکیبات موجود در لایه اکسیدی و ترکیبات موجود در کریولیت مذکور بوده است.

از آنجائی که ترکیب کریولیت حاوی مقادیر زیادی از ترکیبات سدیم و فلئوئور می‌باشد، از این رو خوردگی ناشی از فلئوئورید مذاب سبب حل شدن لایه اکسیدی سطحی محافظ

اکسید شده فوق در مذاب کریولیت حل می شود. با توجه به جزایر اکسیدی منطقه A و منطقه D موجود در لایه خورده شده نمونه (ج) (شکل ۳) و شکل ۴، می توان تشخیص داد که در نمونه خورده شده به مدت زمان ۱۰ ساعت این مناطق در لایه خورده شده آن وجود نداشته و با افزایش زمان آزمایش خوردگی، به تدریج با حل شدن لایه اکسیدی نمونه اکسید شده فوق در کریولیت مذاب، این مناطق در لایه خورده شده آنها تشکیل شده و افزایش یافته اند.

بر اساس نتایج به دست آمده، می توان گفت که در اثر انجام عملیات اکسیداسیون سطحی بر روی آلیاژ فوق (به مدت زمان ۱۰۰ ساعت)، در لایه اکسیدی تشکیل شده بر روی سطح این آلیاژ ترکیبات و اکسیدهای حاوی آلومینیوم، نیکل، قلع و آهن تشکیل شده که از این بین می توان به ترکیبات NiFe_2O_4 و Fe_2O_3 ، SnO_2 ، NiO ، Al_2O_3 اشاره نمود. تمامی این ترکیبات مقاومت بالایی در برابر خوردگی در دمای بالا دارند، اما همه آنها دارای حلالیت کمی در محیط کریولیت مذاب هستند. از این رو، با توجه به پیوستگی هر کدام از لایه های اکسیدی فوق و مقدار آنها در لایه اکسیدی نمونه های اکسید شده می توان در مورد مقاومت این آلیاژ در برابر حملات شیمیایی ترکیبات خورنده کریولیت مذاب اظهار نظر نمود. از آنجائی که نسبت بین حجم مولی فلز و اکسید تشکیل شده بر روی آن نیز بسیار مهم است، اگر مقدار حجم اکسید کمتر از مقدار حجم فلز باشد، لایه اکسیدی غیریوسته خواهد بود و نمی تواند از فلز در برابر پیشروی اکسیداسیون محافظت کند. اگر حجم اکسید بسیار بیشتر از حجم فلز باشد، در لایه سطحی کشش هایی ایجاد کرده و باعث ایجاد ترک در لایه سطحی و در نهایت خرد شدن و جدا شدن آن از روی سطح فلز خواهد شد. در شرایط ایده آل، باید حجم های مولی فلز و اکسید یکسان و معادل یکدیگر باشند؛ هرچند، اگر حجم اکسید کمی بیشتر از حجم فلز باشد، قابل قبول تر است [۲۲].

از این رو، بر اساس نتایج به دست آمده از آزمایش های خوردگی این آلیاژ، می توان گفت که زمان ۱۰۰ ساعت برای انجام عملیات حرارتی سطحی آلیاژ فوق، به گونه ای نبوده که

زمان در لایه اکسیدی حجم بالاتری از اکسید نیکل تشکیل شده است و همان طور که از شکل ۳ مشخص است، لایه حاوی اکسید نیکل موجود بر روی نمونه (ج) دارای ضخامت بالاتری نسبت به همین لایه در نمونه (الف) بوده و خوردگی ایجاد شده در زمینه نمونه (ج) نیز کمتر از دو نمونه دیگر بوده است. به دلیل اینکه در منطقه C نشان داده شده بر روی لایه خورده شده نمونه (ج)، مقادیری از لایه اکسید آلومینیوم سوزنی شکل مشاهده شد، انتظار می رود با افزایش زمان عملیات حرارتی سطحی بر روی این آلیاژ لایه پیوسته تر و متراکم تری از اکسیدهای آلومینیوم، نیکل و حتی قلع به دست آید.

جدول ۳: حلالیت اکسیدهای مختلف در مذاب های

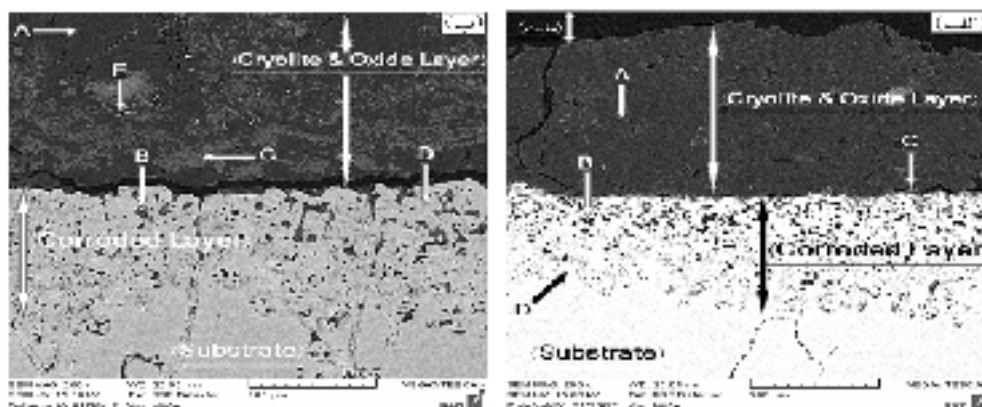
کریولیت و کریولیت - آلومینا در دمای 1010°C [۱۹]

اکسید	NiO	CuO	Cu ₂ O	FeO	Fe ₂ O ₃	SnO ₂
حلالیت در کریولیت (wt%)	1.0 0.41	1.1	0.38 0.28	5.6 5.5	0.8	0.05
حلالیت در کریولیت + 5wt% Al ₂ O ₃ (wt%)	0.08 0.09	0.44	0.23	3.0	0.23 0.4	0.015

۳-۳- مکانیزم خوردگی نمونه های پایه نیکل اکسید

شده در نمک مذاب کریولیت

به دلیل اینکه از بین سه نمونه فوق، نمونه (ج) رفتار بهتری در محیط کریولیت مذاب داشت، به منظور یافتن یک مکانیزم مناسب برای خوردگی این آلیاژ در محیط مذکور، دو نمونه دیگر از این آلیاژ در همان شرایط نمونه (ج) عملیات حرارتی سطحی شده و در دو زمان متفاوت ۱۰ و ۳۰ ساعت در همان شرایط مرحله قبل تحت آزمایش های خوردگی قرار گرفتند که تصاویر SEM لایه خورده شده این دو نمونه در شکل ۴ نشان داده شده و در جدول ۴ نیز ترکیب مناطق مشخص شده در شکل ۴ ارائه شده است. همان طور که در شکل های (۳-ج) و ۴ مشاهده می شود، رفته رفته با افزایش زمان آزمایش خوردگی، لایه اکسیدی موجود بر روی نمونه



شکل ۴: تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی از لایه خورده شده نمونه‌های Ni-10Cu-11Fe-6Al-1.86Sn اکسید شده به مدت ۱۰۰ ساعت، پس از انجام: الف) ۱۰ و ب) ۳۰ ساعت آزمایش خوردگی در محیط کریولیت مذاب در دمای ۹۳۰°C.

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

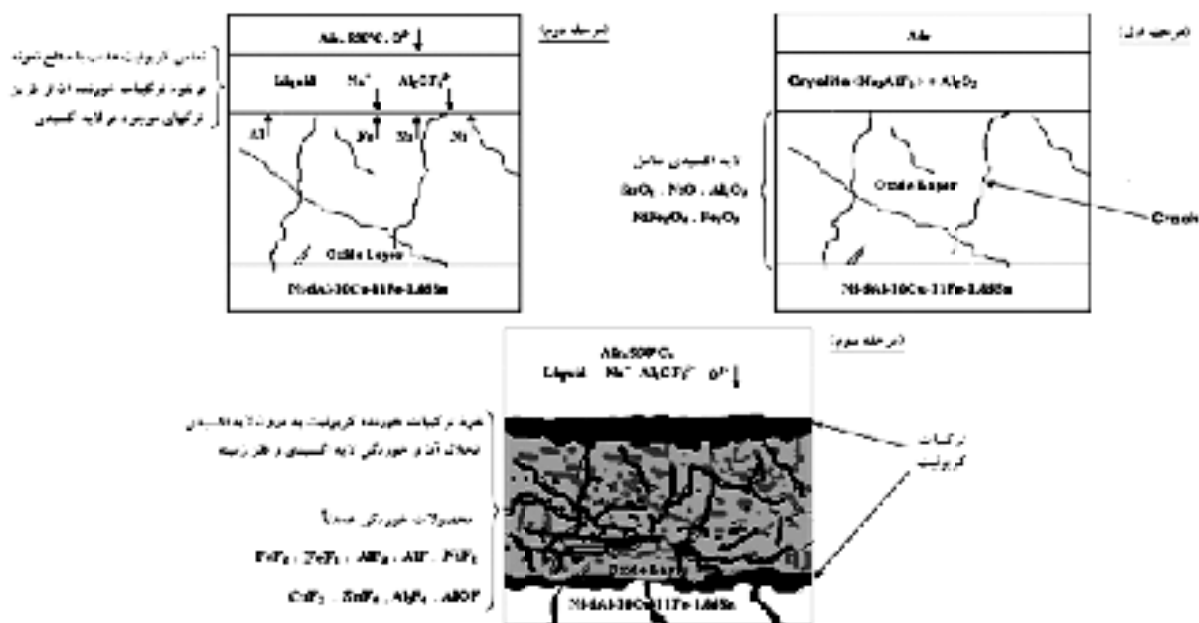
مناطق مشخص شده	A	B	C	D	E
نمونه خورده شده به مدت ۱۰ ساعت	منطقه حاوی کریولیت	کریولیت نفوذ کرده به درون نمونه حاوی مقداری Ni	مناطق حاوی ترکیبات اکسیدی Al، Ni، Cu و Fe	ترکیب آلیاژ پایه بدون Al	-
نمونه خورده شده به مدت ۳۰ ساعت	منطقه حاوی کریولیت	کریولیت نفوذ کرده به درون نمونه حاوی مقداری Sn و Ni	مناطق حاوی ترکیبات اکسیدی Al، Ni و Fe	ترکیب آلیاژ پایه بدون Al	جزایر حاوی اکسید SnO ₂

پایداری کمتری (نسبت به اکسیدهای حاوی نیکل، آلومینیوم و قلع) دارند، به صورت جزایری در کریولیت باقی می‌مانند که در صورت ادامه آزمایش خوردگی، کاملاً در کریولیت حل شده و منجر به از بین رفتن نمونه خواهند شد. البته اگر این لایه‌های اکسیدی پیوسته‌تر و حجیم‌تر (نسبت به حجم فلز پایه) بودند، می‌توانستند رفتار بهتری در برابر خوردگی در محیط فوق از خود نشان دهند.

شکل ۵ شماتیک مکانیزم خوردگی رخ داده در حین آزمایش‌های خوردگی نمونه اکسید شده فوق را به صورت کلی نشان می‌دهد. همان‌طور که در این شکل مشاهده می‌شود، در مرحله اول، نمونه اکسید شده در تماس با مخلوط جامد کریولیت می‌باشد که هنوز به صورت مذاب نبوده و خوردگی در نمونه مشاهده نمی‌شود. در این شکل اندک ترک‌های موجود در لایه اکسیدی نمونه فوق نیز نشان داده

حجم اکسیدهای مقاومی مثل اکسیدهای گفته شده در بالا در لایه اکسیدی در تناسب با حجم زیرلایه فلزی باشد. در نتیجه می‌توان گفت که در لایه اکسیدی نمونه اکسید شده به مدت زمان ۱۰۰ ساعت، این اکسیدهای مقاوم به خوردگی کاملاً پیوسته نبوده و این مسئله سبب ایجاد ترک‌های اندکی در لایه اکسیدی نمونه فوق شده است.

با توجه به نتایج حاصل از آزمایش‌های خوردگی نمونه‌های فوق، به نظر می‌رسد که در این آلیاژ (در اولویت اول) کریولیت از میان ترک‌های موجود در لایه اکسیدی نمونه‌ها نفوذ کرده و به زیرلایه می‌رسد که در این حالت لایه‌های اکسیدی در میان انبوهی از کریولیت گرفتار می‌شوند. سپس به آرامی در کریولیت حل می‌شوند، به طوری که در نهایت برخی از این اکسیدها (مثل اکسیدها و ترکیبات حاوی آهن و مس) که انحلال بیشتری در این محیط خورنده داشته و



شکل ۵: شماتیک مکانیزم خوردگی نمونه Ni-6Al-10Cu-11Fe-1.86Sn اکسید شده در محیط کریولیت مذاب.

۴- نتیجه گیری

✓ آلیاژهای Ni-10Cu-11Fe-6Al-1.86Sn در صورت عملیات حرارتی سطحی در مدت زمان مناسبی در محدوده دمایی 50°C تا 100°C بالاتر از درجه حرارت کاری نمونه‌ها در حمام مذاب، برای مثال ۱۰۰ ساعت و یا بالاتر از آن (به دلیل متناسب نبودن ضخامت اکسیدهای تشکیل شده بر روی سطح آلیاژ فوق با فلز زمینه در مدت زمان‌های کمتر از ۱۰۰ ساعت)، مقاومت خوبی را در محیط کریولیت مذاب از خود نشان می‌دهند.

✓ تشکیل اکسیدهای مقاومی مانند اکسیدهای آلومینیوم، نیکل و قلع در لایه اکسیدی، ضخامت مناسب لایه اکسیدی و چسبندگی عالی این لایه به سطح آلیاژ، سهم به‌سزایی در مقاومت به خوردگی این آلیاژها داشته که این امر به زمان عملیات حرارتی سطحی و دمای آن بستگی دارد. از این‌رو، هدف از انجام عملیات حرارتی سطحی نمونه و انتخاب زمان و دمای آن باید به گونه‌ای باشد که اکسید عناصر فوق به صورت پیوسته بر روی آلیاژ تشکیل شوند.

✓ در صورت افزایش زمان اکسیداسیون سطحی در شرایط فوق، اکسیدهای مقاوم به خوردگی NiO ، NiFe_2O_4 ،

شده است. در مرحله دوم، درجه حرارت تا دمای مورد نظر افزایش یافته و در این حالت کریولیت جامد در تماس با نمونه ذوب شده و ترکیب کریولیت به دو یون Na^+ و $\text{Al}_2\text{OF}_6^{2-}$ تجزیه شده و شروع به نفوذ به درون لایه اکسیدی نمونه مذکور می‌کند. در این مرحله در اثر واکنش لایه اکسیدی با ترکیبات خورنده کریولیت، رفته رفته اکسیدهای تشکیل شده بر روی سطح نمونه در محلول حل شده و در اثر خوردگی موضعی ایجاد شده توسط یون‌های حاوی فلوئور در لایه اکسیدی، این ترکیبات خورنده به زیرلایه اکسیدی نمونه نفوذ کرده و منجر به خوردگی شدید نمونه فوق شده‌اند.

در مرحله سوم نیز نفوذ ترکیبات خورنده کریولیت از طریق ترک‌های موجود در لایه اکسیدی به زیرلایه فلزی و همچنین نفوذ مرزخانه‌ای و موضعی یون‌های خورنده فلوئور را می‌توان مشاهده نمود که در اثر انحلال لایه اکسیدی در ترکیبات خورنده کریولیت، جزایر خاکستری رنگ که نشان دهنده مناطق حاوی اکسیدهای عناصر موجود در آلیاژ فوق است، به وجود آمده‌اند.

کم موجود در لایه اکسیدی نمونه‌ها به زیر آنها و انحلال تدریجی لایه اکسیدی بوده و با افزایش زمان آزمایش خوردگی، این اکسیدها به صورت جزایری در کریولیت مذاب باقی مانده و در نهایت منجر به خوردگی شدید نمونه‌ها می‌شود.

Al_2O_3 (به صورت پیوسته)، Fe_2O_3 و SnO_2 در لایه اکسیدی سطحی آلیاژ پایه نیکل مذکور تشکیل خواهند شد. ✓ مکانیزم خوردگی ایجاد شده در نمونه‌های اکسید شده فوق در نمک کریولیت مذاب، عمدتاً در اثر نفوذ ترکیبات خورنده کریولیت از طریق خوردگی موضعی ایجاد شده توسط یون‌های فلوئور موجود در کریولیت و ترک‌های بسیار

مراجع

1. C.M. Hall, "Process of Reducing Aluminum From Its Fluoride Salts by Electrolysis", US Patent No. 400,664, (1889).
2. J. Thonstad and E. Olsen, "Cell Operation and Metal Purity Challenges for the Use of Inert Anodes", JOM, (2001), Pp. 36-38.
3. R.P. Pawlek, "Inert Anodes: An Update", TMS Light Metals, (2002), Pp. 449-456.
4. R.P. Pawlek, "Inert Anodes: Research, Development and Potential", Light Metals Ago, 60 (1-2)(2002), Pp. 50-55.
5. V.A. Blinov, et al., "Inert Anodes: Advantage, Problems and Economic Analysis of Implementation", 7th International Conference on Aluminum of Siberia, Krasnoyarsk, September 2001, Pp. 72-80.
6. D.A. Simakov, et al., "Inert Anodes for the Electrolytic Production of Aluminum", Tsvetnye Metally, 76 (12)(2001), Pp. 95.
7. R.P. Pawlek, "Inert Anodes: An Update", TMS Light Metals, (2004), Pp. 283-287.
8. V. Subramanian, M.G. Lakshmikantha and J.A. Sekhar, "Modelling of Sequential Reactions During Micropyretic Synthesis", Metallurgical Materials Trans Actions, 27A (4)(1996), Pp. 961-972.
9. J.A. Sekhar, J.J. Liu and J.-J. Duruz, "Stable Anodes for Aluminum Production Cells", US Patent No. 5,510,008, (1994).
10. J.J. Liu, J.-J. Duruz, V. de Nora and J.A. Sekhar, "Improvement in Anodes Used in Hall-Heroult Cells, Clean Products and Processes", Springer – Velarg, (1999), Pp. 180-186.
11. J.A. Sekhar, V. de Nora and J.J. Liu, "Ultrastable Anodes for Aluminum Production Cells", International Patent WO No. 98/12,363, (1996).
12. D.R. Sadoway, "Inert Anodes for the Hall-Heroult Cell: the Ultimate Materials Challenge", the Center for Research and Technology Development of the American society of Mechanical Engineers at the request of the Office of Industrial Technology of the U.S. Department of Energy, (1999).
13. D.R. Sadoway, "Advanced Materials for the Energy Efficient Production of Aluminum", Final Report by Massachusetts Institute of Technology to US.DOE, 13053-9 (1994).
14. O. Crottaz and J.-J. Duruz, "Nickel-Iron Alloy-Based Anodes for Aluminum Electrowinning Cells", International Patent WO No. 00/06804, (2000).
15. J.A. Sekhar, H. Deng, J. Liu, E. Sum, J.-J. Duruz, V. de Nora, "Micropyretically Synthesized Porous Non-Consumable Anodes in the Ni-Al-Cu-Fe-X System", TMS Light Metals, (1997), Pp. 347-354.
16. T.S. Sidhu, S. Prakash and R.D. Agrawal, "Hot Corrosion and Performance of Nickle-Based Coatings", Current Science Vol. 90, No. 1(2006), Pp. 41-47.
17. L.C. Olsen, Ph. D. Thesis, University of Wisconsin-Madison, 2009.
18. T.E. Jentoftsen, Ph. D. Thesis, Norwegian University of Science and Technology, 2000.

19. J. Thonstad, P. Fellener, G.M. Haarberg, J. Hives, H. Kvande and A. Sterten, "Aluminum Electrolysis. Fundamentals of the Hall-Heroult Process", 3rd Edition, Aluminum-Verlag, Dusseldorf, 2001.
20. H. Xiao, Ph. D. Thesis, Norwegian Institute of Technology, 1993.
21. H. Zhang, V. de Nora and J. A. Sekhar, "Materials Used in Hall-Heroult Cell for Aluminum Production", A Publication of TMS Minerals, Metals and Materials, (1994).
22. I. Galasiu, R. Galasiu, J. Thonstad, "Inert Anodes for Aluminum Electrolysis", Düsseldorf, Germany, Aluminum-Verlag Marketing & Kommunikation GmbH, 1st Edition, Pp.. 3-157, (2007).

بررسی رفتار خوردگی اتصالات غیرهمجنس آلیاژهای آلومینیوم ۵۰۵۰ و ۶۰۸۲ به فولاد زنگ نزن ۳۰۴ به روش جوشکاری اصطکاکی اغتشاشی

حمیده معین وزیری^۱، مریم احتشام زاده^{۲*}، مصطفی حبیب نیا^۳، محسن شاکری^۴، سلمان نوروزی^۵

^۱ دانشجوی کارشناسی ارشد، دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه شهید باهنر کرمان

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

^۳ دانشجوی دکتری مکانیک، دانشگاه نوشیروانی بابل

^۴ دانشیار، دانشگاه نوشیروانی بابل

^۵ استادیار، دانشگاه نوشیروانی بابل

* نویسنده مسئول: ehtesham@uk.ac.ir

تاریخ دریافت: ۱۳۹۱/۱۱/۱۵ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۲/۰۴/۱۹

چکیده

در این مقاله ورق‌هایی از جنس آلیاژهای آلومینیوم ۵۰۵۰ و ۶۰۸۲ با روش جوشکاری اصطکاکی اغتشاشی به فولاد زنگ نزن ۳۰۴ متصل شد. از سه منطقه ناحیه مرکزی خط جوش، ناحیه متأثر از جوش و فلز پایه در هر دو طرف خط جوش نمونه برداری شد و رفتار خوردگی این مناطق در محلول ۳/۵٪ NaCl و با روش پلاریزاسیون پتانسیودینامیک و طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی (EIS) مورد مطالعه قرار گرفت. نتایج نشان داد که بیشترین دانسیته جریان خوردگی مربوط به ناحیه مرکزی خط جوش در محل اتصال دو صفحه می‌باشد. در ورق‌های آلومینیوم، ناحیه متأثر از جوش مقاوت به خوردگی کمتری نسبت به فلز پایه نشان داد با این حال مقاوت به خوردگی فولاد زنگ نزن ۳۰۴ در همه نواحی حفظ شد.

کلمات کلیدی: جوشکاری اصطکاکی اغتشاشی، رفتار خوردگی، پلاریزاسیون پتانسیودینامیک، طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی.

Evaluating the Corrosion Behavior of Dissimilar Joints of Aluminum Alloys 6082 and 5050 to Stainless Steel 304 Produced by Friction Stir Welding

Hamideh Moeinvaziri¹, Maryam Ehteshamzadeh^{*2}, Mostafa Habibnia³, Mohsen Shakeri⁴,
Salman Noruzi⁵

¹. M. SC. Student, Department of Material Science and Engineering, ShahidBahonar University of Kerman.

². Associate professor, Department of Material Science and Engineering, ShahidBahonar University of Kerman.

³. Ph. D student, Department of Mechanical Engineering, BabolNoshirvani University of Technology.

⁴. Associate professor, Department of Mechanical Engineering, BabolNoshirvani University of Technology.

⁵. Assistant professor, Department of Mechanical Engineering, BabolNoshirvani University of Technology

* Corresponding Author: ehtesham@uk.ac.ir

Submission: February 03, 2013

Acceptance: July 10, 2013

Abstract

In this research, sheets of aluminum alloys 6082 and 5050 were joined to stainless steel 304 by friction stir welding. The corrosion behavior of parent metal, heat affected zone and boundary line of joints in each side of the sheets was studied in 3.5% NaCl media by potentiodynamic polarization and electrochemical impedance spectroscopy (EIS). Results showed that maximum current density belonged to the galvanic cell of the boundary lines of the joints. For the aluminum sheets, the corrosion resistance of HAZ was lower than parent metals. On the other hand the corrosion resistance of stainless steel 304 was the same in all regions.

Keywords: Friction Stir Welding, Corrosion Behavior, Potentiodynamic Polarization, Electrochemical Impedance Spectroscopy.

۱- مقدمه

کاهش وزن وسیله نقلیه شده و نه تنها موجب کاهش هزینه‌های ناشی از مصرف سوخت می‌شود بلکه در حفاظت از محیط زیست نیز مؤثر خواهد بود [۵]. این اتصالات می‌توانند کاربرد گسترده‌ای در صنایع کشتی‌سازی و حمل و نقل دریایی داشته باشند. مطالعاتی در زمینه رفتار خوردگی اتصالات همجنس آلومینیوم و یا فولاد صورت گرفته است [۶-۸]، اما در مورد اتصالات غیرهمجنس نیاز به تحقیقات بیشتر می‌باشد. در این تحقیق از آلیاژهای آلومینیوم ۶۰۸۲ و ۵۰۵۰ و فولاد زنگ‌نزن ۳۰۴ استفاده شده که همگی کاربرد فراوانی در صنایع دریایی دارند و رفتار خوردگی نواحی مختلف جوش در اتصالات ایجاد شده به روش جوشکاری اصطکاکی اغتشاشی مورد بررسی قرار گرفته است.

۲- مواد و روش تحقیق

۲-۱ آماده سازی ورق و انجام جوشکاری

ورق‌های نورد سرد شده آلومینیوم ۵۰۵۰ و ۶۰۸۲ به ضخامت سه میلی متر با روش جوشکاری اصطکاکی اغتشاشی و به کمک دستگاه فرز عمودی به فولاد زنگ نزن آستینیتی ۳۰۴ با ضخامت مشابه، متصل شد. نمونه‌ها در ابعاد $10 \times 10 \text{ cm}^2$ بوسیله دستگاه گیوتین برش داده شده دستگاه فرز جهت موازی و مسطح نمودن لبه اتصال ماشینکاری و سپس سوهانکاری شد تا اکسیدهای محل اتصال کاملاً زدوده شود. سرعت خطی جوشکاری 50 mm/min ، مقدار آفست (فاصله پین از لبه ورق) $1/8 \text{ mm}$ ، مقدار زاویه انحراف (زاویه ابزار نسبت به محور افقی) 20° و مقدار سرعت دورانی 630 rpm انتخاب شد.

۲-۲ ارزیابی رفتار خوردگی

نمونه‌هایی به ابعاد 1 cm^2 از نواحی مختلف جوش شامل ناحیه مرکزی خط جوش، ناحیه متأثر از جوش و فلز پایه تهیه و به کمک کاغذ سنباده از شماره ۳۲۰ تا ۵۰۰۰ آماده سازی شد. تست‌های خوردگی الکتروشیمیایی بوسیله دستگاه پتانسیواستات-گالوانواستات EG&G مدل A263 با استفاده

جوشکاری اصطکاکی اغتشاشی^۱ (FSW) برای اولین بار در سال ۱۹۹۱ در مؤسسه جوش انگلستان^۲ (TWI) به عنوان یک تکنیک جوشکاری حالت جامد ابداع شد. از آنجا که این روش یک فرآیند اتصال حالت جامد می‌باشد که هیچ ذوبی در حین فرآیند ایجاد نمی‌شود، عیوبی که در حالت‌های جوشکاری ذوبی به دلیل ذوب موضعی فلز بوجود می‌آید، در این روش حذف می‌شود. تغییرات میکروساختاری باعث ایجاد نواحی مختلف جوش می‌شود که این نواحی شامل فلز پایه^۳ (PM)، ناحیه متأثر از حرارت و کارمکانیکی^۴ (TAMZ)، ناحیه اغتشاش^۵ (SZ) و ناحیه متأثر از جوش^۶ (HAZ) می‌باشد. در ناحیه فلز پایه افزایش دما به اندازه‌ای نیست که سبب تغییر در ساختار ناحیه جوش شود. ناحیه متأثر از جوش که نسبت به دیگر نواحی بیشترین فاصله را از خط مرکزی جوش داراست در حین فرآیند تغییر شکل پلاستیک نمی‌دهد، اما میکروساختار در اثر سیکل‌های حرارتی تغییر کرده و بر خواص مکانیکی تأثیر می‌گذارد. در ناحیه متأثر از حرارت و کارمکانیکی علاوه بر تغییر دما، کارمکانیکی نیز روی فلز انجام می‌شود. ناحیه اغتشاش که در واقع محل تماس قطعه کار و پین است، ناحیه‌ای با تبلور مجدد کامل می‌باشد و ماده در دمای بالا و تحت تغییر شکل نسبتاً شدید قرار می‌گیرد [۱-۳]. اتصال فلزات غیرهمجنس یک ایده جالب در صنعت طراحی و ساخت قطعات صنعتی می‌باشد. هدف از اتصال دو فلز غیرهمجنس ترکیب خواص مکانیکی و حرارتی دو فلز است. به عنوان مثال ترکیب خواص مکانیکی همچون استحکام بالای فلز اولیه و خواصی مانند مقاومت به خوردگی فلز ثانویه که می‌تواند در صنایع زیادی استفاده شود [۴]. در وسایل نقلیه اتصال فولاد به آلومینیوم باعث

^۱ Friction Stir Welding

^۲ The Welding Institute

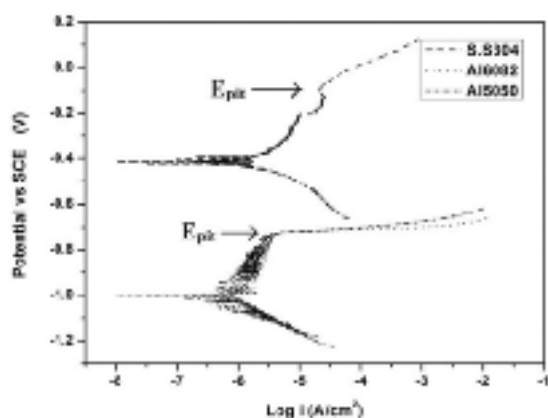
^۳ Parent Metal

^۴ Thermo Mechanically Affected Zone

^۵ Stir Zone

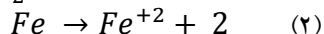
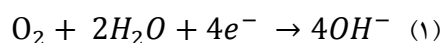
^۶ Heat Affected Zone

دریافت فولاد زنگ نزن در این محلول مقاومت به خوردگی بهتری را داراست. لایه محافظ در فولادهای زنگ نزن آستنیته مقاوم تر از لایه محافظ آلیاژهای آلومینیوم می باشد. این فولادها مقاومت به خوردگی بالای خود را مدیون این لایه محافظ مقاوم و متراکم می باشند که علت آن نیز حضور کروم در این فیلم می باشد. افزایش ناگهانی دانسیته جریان در E_{pit} مربوط به ایجاد حفره و پایداری خوردگی حفره ای می باشد [۹]. آلیاژهای آلومینیوم ۵۰۵۰ و ۶۰۸۲ رفتار خوردگی مشابهی داشته و نمودارهای پلاریزاسیون آنها بر یکدیگر منطبق است.



شکل ۱: منحنی های پلاریزاسیون آلیاژهای مورد استفاده

برای فولاد واکنش کاتدی که روی سطح رخ می دهد، احیا اکسیژن و واکنش آندی، یونیزاسیون فلز می باشد.



اما درون حفره مکانیزم خوردگی متفاوت می باشد. پس از وقوع واکنش آندی یونیزاسیون فلز، یون فلز تولید شده، توسط مولکولهای آب هیدرولیز می گردد. سپس هیدروکسید تولید شده با یونهای کلر که به درون حفره مهاجرت کرده اند، واکنش داده و کلرید آهن تولید می شود. در مرحله بعد کلرید آهن با آب واکنش داده و مجدداً هیدروکسید آهن تولید می شود.

برای آلومینیوم نیز در محیط آبی واکنش کاتدی که روی سطح رخ می دهد همانند آنچه که در مورد فولاد گفته شد،

از سل استاندارد سه الکترودی شامل الکتروود مرجع کالومل، الکتروود کمکی از جنس پلاتین و الکتروود کاری و در محلول ۳/۵٪ NaCl انجام شد. پس از قرارگیری نمونه ها در محلول به مدت ۲ ساعت و به ثبات رسیدن پتانسیل و اندازه گیری OCP^7 ، آزمون امپدانس الکتروشیمیایی طبق استاندارد ASTM-G106 در پتانسیل مربوط به OCP و در گستره فرکانس ۱۰mHz تا ۱۰۰kHz و با استفاده از سیگنال سینوسی با دامنه پتانسیل $1 \pm mV$ انجام شد و از نرم افزار ZSimWin3.21 جهت مدل سازی داده ها طبق مدار الکتریکی پیشنهادی استفاده شد. همچنین آزمون پلاریزاسیون پتاسیودینامیک بر اساس استاندارد ASTM-G 59-97 انجام شد.

نمونه های دیگری نیز به روش مشابه از ناحیه اغتشاش آلومینیوم تهیه شد و به مدت ۲۵ روز در محلول قرار داده شد و سپس سطح نمونه ها توسط میکروسکوپ نوری مورد مطالعه قرار گرفت.

۳-۲ طیف سنجی پراش اشعه ایکس

نمونه هایی با ابعاد $1cm^2$ از نواحی HAZ در هر یک از ورق های آلومینیوم تهیه شده و به منظور شناسایی ساختارهای بین فلزی از طیف سنجی پراش اشعه ایکس استفاده شد. دستگاه مورد استفاده Philips X'pert بوده و آزمایش مورد نظر با پرتو Cu- α با طول موج ۱/۵۴۰ آنگستروم و در رنج ۳۰ تا ۱۲۰ درجه انجام گرفت.

۳- نتایج و بحث

۳-۱ آزمون الکتروشیمیایی پلاریزاسیون

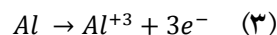
در شکل ۱ رفتار پلاریزاسیون فلزات مورد استفاده قبل از انجام فرآیند جوشکاری و در جدول ۱ پارامترهای حاصل از این نمودار نشان داده شده است. آلیاژهای آلومینیوم و فولادهای زنگ نزن از جمله فلزات با قابلیت تشکیل لایه محافظ می باشند. همانطور که از نمودارها نیز می توان

⁷. Open Circuit Potential

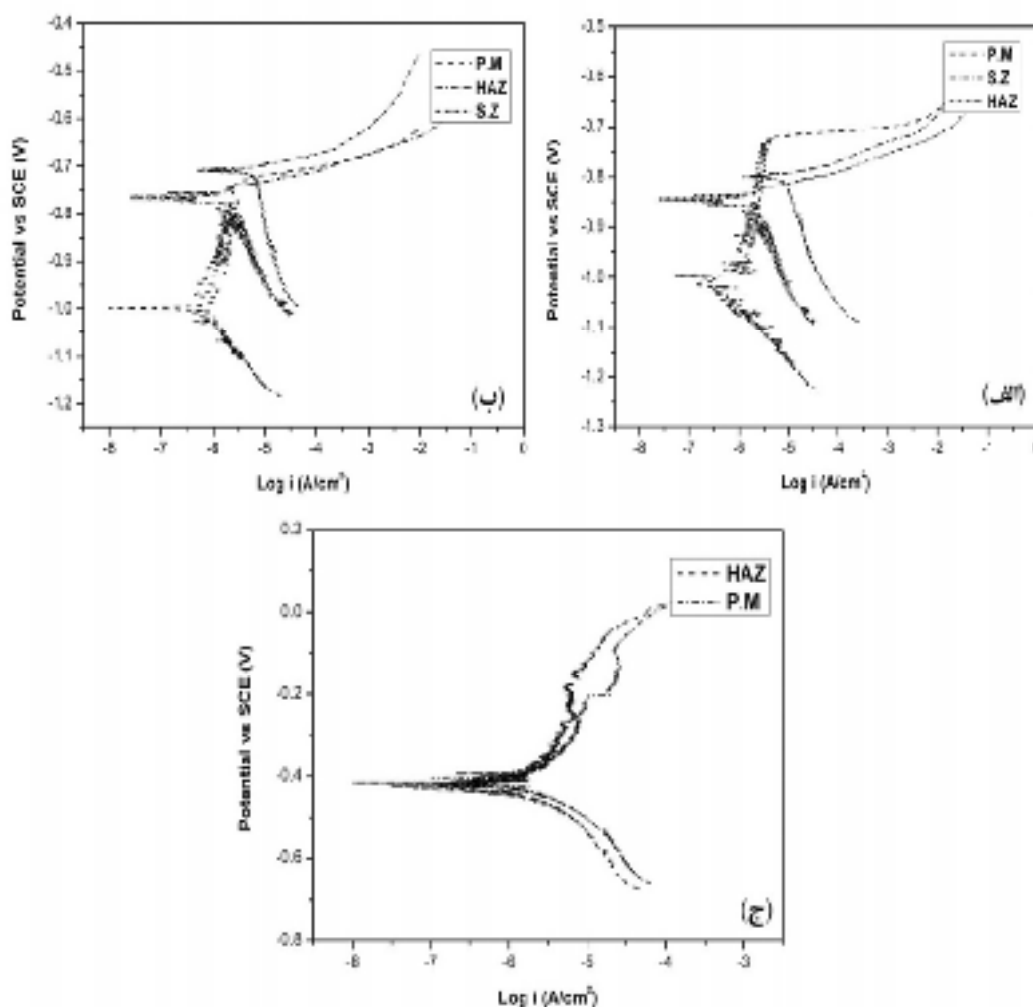
نواحی مختلف جوش در سمت آلومینیوم و فولاد می‌باشد. با توجه به شکل و داده‌های حاصل از آن که در جدول ۱ گزارش شده است، می‌توان دریافت که چه در آلیاژ ۵۰۵۰ و چه در آلیاژ ۶۰۸۲، دانسیته جریان خوردگی در ناحیه HAZ و در محل اتصال افزایش داشته است.

با توجه به نتایج حاصل از تفرق اشعه ایکس (شکل ۳) می‌توان ترسیب فازهای بین فلزی مانند $Fe_{13}Al_4$ در ناحیه متأثر از جوش را عاملی برای تضعیف شدن فیلم محافظ و افزایش تمایل به ایجاد حفره در آن دانست، چرا که ترک‌ها معمولاً در محل ذرات بین فلزی موجود در آلومینیوم و به ویژه در مجاورت فازهای بین فلزی حاوی مس و آهن تشکیل می‌شوند [۹].

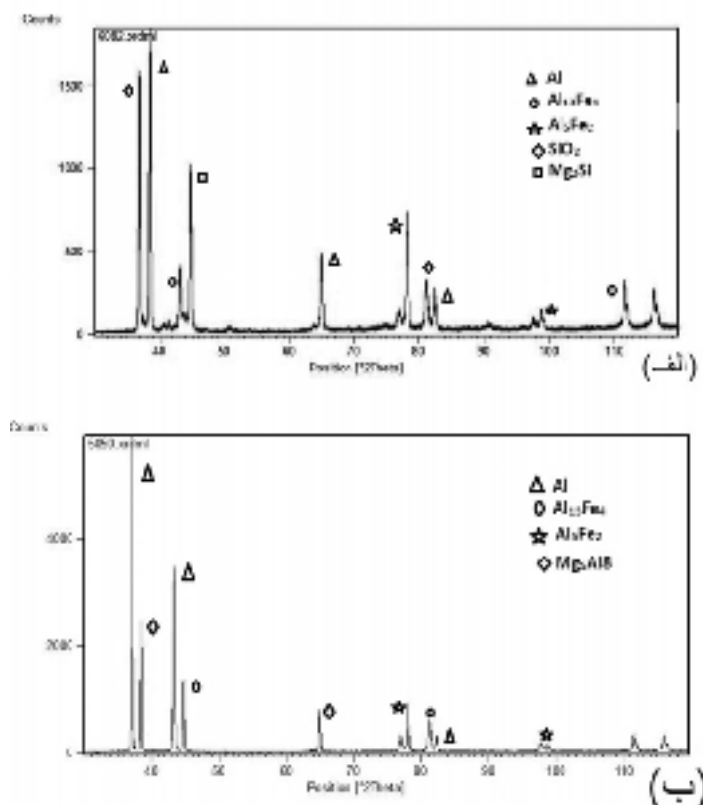
احیای اکسیژن می‌باشد و تولید یون آلومینیوم واکنش آندی را تشکیل می‌دهد.



آنچه که درون حفره رخ می‌دهد متفاوت از واکنش‌های سطحی است. هیدرولیز یون‌های آلومینیوم و تصاعد هیدروژن به عنوان واکنش کاتدی و نیز مهاجرت یون‌های هیدروژن به خارج از حفره، pH داخل حفره را تعیین می‌کند. در pH تولید شده هیدروکسید آلومینیوم تشکیل می‌شود و مانند آنچه که در مورد فولاد گفته شد، یون‌های کلرید تولید کلرید آلومینیوم کرده و هیدرولیز کلرید آلومینیوم منجر به تشکیل دوباره هیدروکسید آلومینیوم می‌شود [۱۰-۱۲]. شکل ۲ نشان دهنده رفتار



شکل ۲: منحنی‌های پلاریزاسیون مناطق مختلف جوش آلیاژ الف) ۶۰۸۲ ب) ۵۰۵۰ ج) فولاد ۳۰۴



شکل ۳: الگوی پراش اشعه ایکس آلیاژهای آلومینیوم (الف) ۶۰۸۲ و (ب) ۵۰۵۰

جدول ۱: پارامترهای پلاریزاسیون پتانسیودینامیک نواحی مختلف جوش آلومینیوم ۵۰۵۰ و ۶۰۸۲ به فولاد زنگ نزن ۳۰۴: فلز پایه (PM)، ناحیه متأثر از جوش (HAZ)، ناحیه مرکزی جوش (SZ)

	Al5050	Al6082	S.S304
$E_{corr}(PM)$ (V)	-۰/۹۹	-۱	-۰/۴۱
$I_{corr}(PM)$ (A/cm ²)	۱/۱۸	۱/۲۲	۱/۱
$E_{corr}(HAZ)$ (V)	-۰/۷۸	-۰/۸۰	-۰/۴۲
$I_{corr}(HAZ)$ (A/cm ²)	۱/۰۹	۱/۷۰	۱
$E_{corr}(SZ)$ (V)	-۰/۷	-۰/۸	—
$I_{corr}(SZ)$ (A/cm ²)	۶/۱۲	۵/۱۳	—

فولاد باعث می شود که آلومینیوم ماهیت آنندی داشته و به شدت دچار خوردگی شود اما فولاد زنگ نزن علی رغم آنکه در محیط های حاوی یون کلرید به خوردگی حفره ای حساس می باشد، به عنوان کاتد عمل کرده و دچار

دانسیته جریان خوردگی در ناحیه مرکزی خط جوش برای هر دو آلیاژ آلومینیوم بسیار بیشتر از نواحی دیگر می باشد. با قرارگیری مقطع مرکزی جوش در محلول، یک کوپل گالوانیکی ایجاد می شود. پتانسیل کمتر آلومینیوم نسبت به

در دیگر روش‌های جوشکاری به شدت به خوردگی مرزدهانه ای حساس می‌باشد.

۲-۳ امپدانس الکتروشیمیایی (EIS)

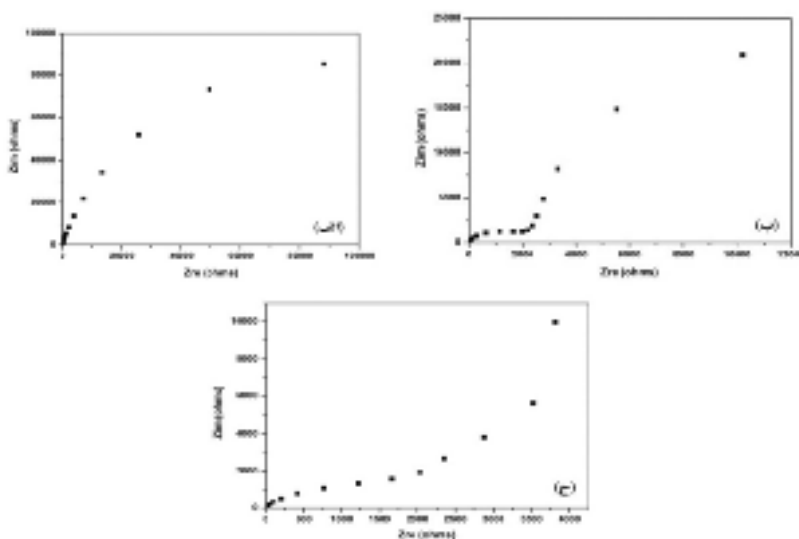
نمودارهای امپدانس الکتروشیمیایی فلزات پایه در شکل ۵ نشان داده شده است. با توجه به این نمودارها و داده‌های حاصل از مدار معادل آنها (شکل ۶) که در جدول ۲ گزارش شده است، می‌توان دریافت که لایه اکسیدی آلیاژهای آلومینیوم از دو قسمت تشکیل می‌شود. به محض قرارگیری آلومینیوم در معرض هوا روی سطح آن اکسید آلومینیوم تشکیل می‌شود و پس از قرار گرفتن در محیط آبی لایه دیگری روی سطح آن تشکیل می‌شود که عموماً در اثر هیدراته شدن آلومینیوم ایجاد می‌شود. مقادیر توان فرکانس (n) نشان می‌دهد که لایه داخلی متراکم‌تر است. با توجه به این مطلب که ثابت‌های این دو لایه در مدار به صورت سری قرار گرفته‌اند می‌توان دریافت که این لایه‌ها چسبندگی خوبی به یکدیگر دارند. مدار معادل مربوط به فولاد زنگ نزن ۳۰۴ نشان دهنده آن است که لایه اکسیدی روی سطح بر خلاف آلومینیوم تنها از یک لایه ایجاد شده است. مقاومت پلاریزاسیون بالای این فلز نسبت به آلیاژهای آلومینیوم نشان دهنده مقاومت به خوردگی بهتر آن می‌باشد.

خوردگی نمی‌شود. در واقع فولاد سطح مؤثر را برای واکنش کاتدی افزایش می‌دهد. علاوه بر این تکه‌هایی از فولاد که طی فرآیند جوشکاری در محل اغتشاش آلومینیوم قرار می‌گیرد نیز به عنوان کاتد عمل کرده و نه تنها باعث افزایش نسبت سطح کاتد به آن‌د می‌شوند، بلکه به دلیل ایجاد ترک، باعث افزایش تمرکز خوردگی در مجاورت خود می‌شوند (شکل ۴).

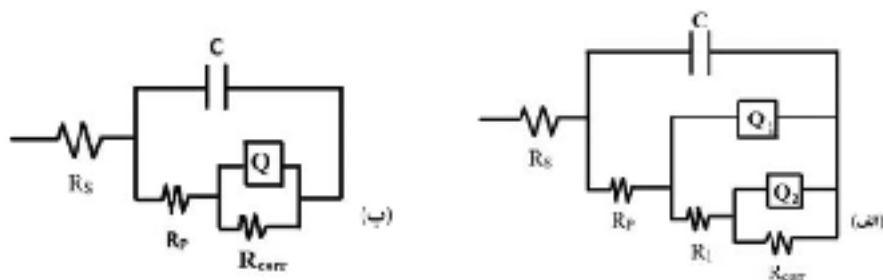


شکل ۴: تصویر میکروسکوپی از مناطق آنودی و کاتدی در ناحیه اغتشاش آلومینیوم

ذرات فولادی که در ناحیه اغتشاش آلومینیوم قرار گرفته‌اند بدون تغییر باقی مانده و آلومینیوم به طور موضعی دچار خوردگی شده است. رفتار خوردگی فولاد زنگ نزن ۳۰۴ در ناحیه HAZ بسیار شبیه فلز پایه است زیرا دمای ورودی به این قسمت به حدی نیست که موجب تغییرات میکروساختاری گردد. در حالیکه ناحیه HAZ ایجاد شده



شکل ۵: منحنی‌های نایکویست فلزات پایه (الف) فولاد ۳۰۴ (ب) آلومینیوم ۶۰۸۲ (ج) آلومینیوم ۵۰۵۰



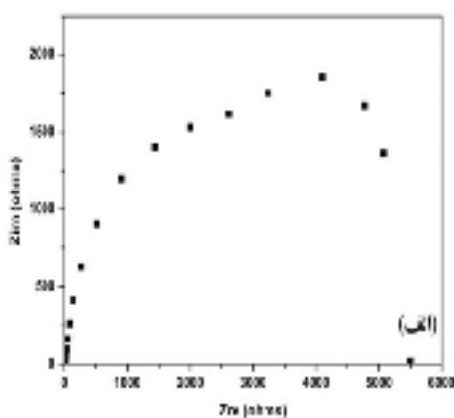
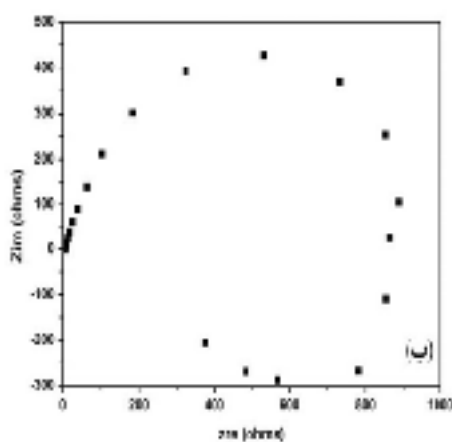
شکل ۶: مدار معادل پیشنهادی جهت مدلسازی داده‌های امپدانس (الف) آلومینیوم ۵۰۵۰ و ۶۰۸۲ (ب) فولاد ۳۰۴

جدول ۲: پارامترهای مدار معادل پیشنهادی برای فلزات پایه

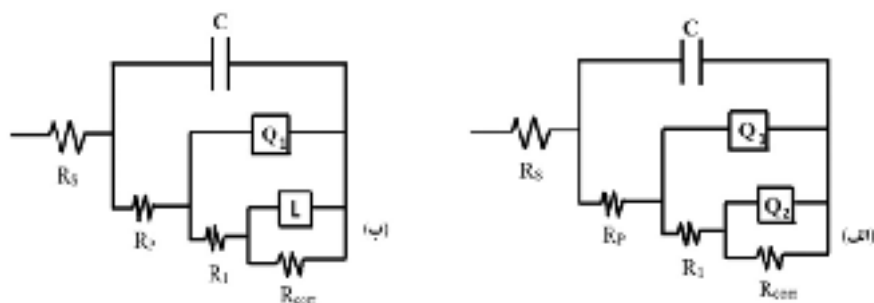
	$R_s (\Omega)$	$C (\mu F)$	$R_p (\Omega)$	$Y_{0(1)} (\Omega^{-1} s^n)$	n_1	$R_1 (\Omega)$	$Y_{0(2)} (\mu \Omega^{-1} s^n)$	n_2	$R_2 (\Omega)$
Al5050	۵/۵۴	۵/۶	۳۲	۲/۸۰	۰/۸۶۹	۸۳۶۱	۱/۵	۰/۹۹۹	۱۰۲۰
Al6082	۵/۳۸	۵/۰۰	۳۲	۴/۶۸	۰/۹۹۳	۲۸۸۳	۱/۵	۰/۹۹۳	۷۷
S.S 304	۵/۸۸	۵/۲۶	۲۹۹۴۵	۵/۸۵	۰/۸۰۰	۴	۵/۴	—	—

که علت آن ایجاد حفره‌ها و ترک‌های بیشتر در مجاورت ذرات فولادی قرار گرفته در این لایه‌ها می‌باشد (شکل ۹). در ناحیه مرکزی خط جوش آلایز ۶۰۸۲ نیز شاهد کاهش مقاومت پلاریزاسیون و مقاومت لایه‌های اکسیدی می‌باشیم. در این آلایز لایه اکسیدی چسبیده به سطح فلز رفتار القایی را نشان می‌دهد که ناشی از جذب و واجذب پیوسته واکنش‌دهنده‌ها روی سطح فلز می‌باشد.

در شکل ۷ و ۸ به ترتیب نمودارهای امپدانس الکتروشیمیایی نواحی مرکزی خط جوش و مدارهای معادل آنها نشان داده شده است. با توجه به این نمودارها و داده‌های حاصل (جدول ۳) می‌توان دریافت که مدار معادل ناحیه مرکزی خط جوش آلومینیوم ۵۰۵۰ مشابه مدار معادل فلز پایه می‌باشد. مقایسه مقاومت پلاریزاسیون این مقطع با آلایز پایه نشان می‌دهد که مقاومت به خوردگی کمتر شده است. علاوه بر این مقاومت لایه‌های اکسیدی روی سطح نیز کاهش یافته



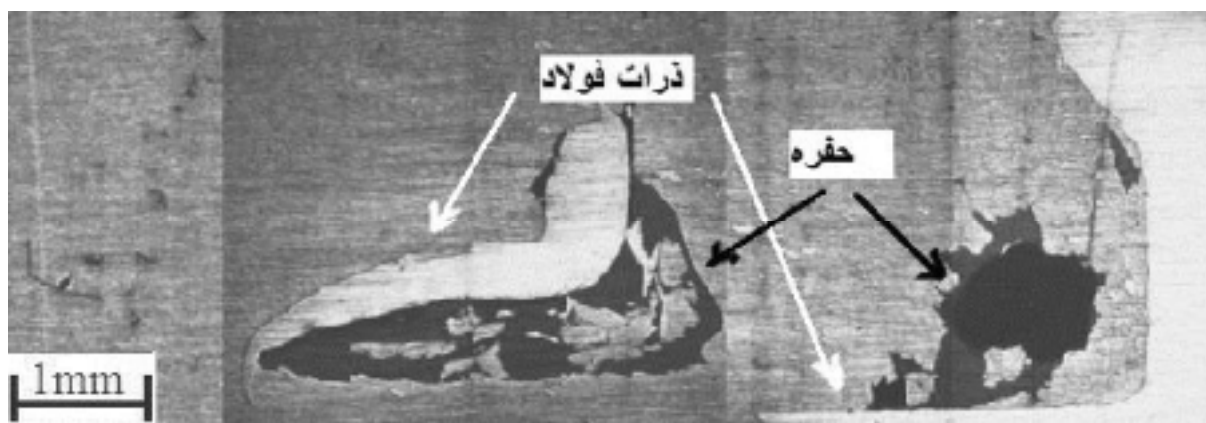
شکل ۷: منحنی‌های نایکوئیست ناحیه مرکزی خط جوش (الف) ۵۰۵۰ (ب) ۶۰۸۲



شکل ۸: مدار معادل ناحیه مرکزی جوش الف) آلومینیوم ۵۰۵۰ ب) آلومینیوم ۶۰۸۲

جدول ۳: پارامترهای مدار معادل پیشنهادی برای نواحی مرکزی جوش

	$R_s (\Omega)$	$C (\mu F)$	$R_p (\Omega)$	$Y_{0(1)} \mu (\Omega^{-1} S^n)$	n_1	$R_1 (\Omega)$	$Y_{0(2)} (\mu \Omega^{-1} S^n)$	$L (H)$	n_2	$R_2 (\Omega)$
Al5050	۶/۲۳۹	۹/۵۵	۱۵/۳۰	۱/۱۹	۰/۸۶	۳۳۵۴	۹/۷۴	-	۰/۸۹۵	۱۰۰۸
Al6082	۵/۱۲۰	۱/۴۹	۲۷/۶۰	۱/۳۰	۰/۸۰	۳۱۲۷	-	۳۱۰۵	۰/۸۴۳	۶۶



شکل ۹: حفره‌های ایجاد شده در مجاورت ذرات فولاد در ناحیه اغتشاش

۴- نتیجه گیری

آلومینیوم به علت وجود نواحی تمرکز تنش در ترک‌های ایجاد شده در پوسته محافظ در این ناحیه، کمتر از فلز پایه این آلیاژها می‌باشد. در ورق فولاد به دلیل حرارت ورودی کم ساختار فلز در ناحیه HAZ تغییر نکرده و مقاومت به خوردگی آن در این ناحیه حفظ شده است.

نتایج حاصل از رفتار خوردگی نواحی مختلف جوش نشان می‌دهد که بیشترین دانسیته جریان خوردگی مربوط به ناحیه مرکزی خط جوش می‌باشد که علت این امر تشکیل کوپل گالوانیکی در این قسمت است که در آن آلومینیوم نسبت به فولاد رفتار آنودی داشته و به شدت دچار خوردگی می‌شود. همچنین مقاومت به خوردگی در ناحیه HAZ آلیاژهای

مراجع

1. A. Scialpi, M. De Giorge, L.A.C.DeFilippis, R. Nobile, F.W. Panella, Mechanical analysis of ultra-thin friction stir welding joined sheets with dissimilar and similar materials, *Materials and Design*, Vol. 29, 2008, Pp. 928-936.
2. A. Simar, Y. Brechet, B. De Meester, A. Denquin, C. Calluis, T. Pacdoen, Integrated modeling of friction stir welding of 6xxx series Al alloy: process, microstructure and properties, *Progress in Material Science*, Vol. 57, 2010, Pp.95-183.
3. C.G. Rhodes, M.W. Mahoney, W.H. Bingel, Effects of friction stir welding on microstructure of 7075 aluminium, *ScriptaMaterialia*, Vol. 36, 1997, Pp. 69-75.
4. E. Taban, J. E. Gould, J. C. Lippold, Dissimilar friction welding of 6061-T6 aluminium alloy and AISI-1018 steel: properties and microstructural characterization, *Materials and Design*, Vol. 31, 2010, Pp. 2305-2311.
5. K. Kimapong, T. Watanabe, "Lap joint of A5083 aluminium alloy and SS400 steel by friction stir welding", *Materials Transition*, 46, 2005, 835-841.
6. C. Chen, J. Zhang, G. Jipping, Microstructure and electrochemical behaviors of the friction stir welding of dissimilar weld, *Environmental Science*, Vol. 23, 2011, Pp. 532-538.
7. S. Maggiolino, C. Schmid, Corrosion resistance in FSW and in MIG welding techniques of AA6XXX, *materials processing technology*, Vol. 197, 2008, Pp. 237-240.
8. S. H. C. Park, Y. S. Sato, H. Kokawa, K. Okamoto, S. Hirano, M. Inagaki, Rapid formation of the sigma phase in 304 stainless steel during friction stir welding, *ScriptaMaterialia*, Vol. 49, 2003, Pp.1175-1180.
۹. ای.ای. استنبری، ر.ا. باچانان، اصول خوردگی الکتروشیمیایی، ترجمه مریم احتشام زاده، انتشارات دانشگاه شهید باهنر کرمان، ۱۳۸۹
10. K. S. Rao, K. P. Rao, Pitting Corrosion of Heat Treatable Aluminium Alloys and Welds: A Review, *Trans Indian*, Vol. 57, 2004, Pp. 593-610.
11. A. M. A. Alsamuraee, H. A. Ameen, S. I. J. Alrubaiey, Evaluation of the pitting Corrosion for Aluminium Alloys in 3.5% NaCl Solution with Range of Temperature (100-500)°C, *Scientific and Industrial Research*, Vol. 51, 2011, Pp. 283-296.
12. S. Yahaya, A. A. Rahim, A. M. Shah, R. Adnan, Inhibitive Behaviour of Corrosion of Aluminium Alloy in NaCl by Mangrove Tannin, *SainsMalaysiana*, Vol. 49, 2011, Pp. 953-957.

بررسی میدانی تاثیر جریان‌های سرگردان ناشی از سیستم حمل و نقل ریلی برقی بر شبکه گاز رسانی تحت حفاظت کاتدی در شهر تهران

محمد درخشانی^۱، سعیدرضا اله کرم^{۲*}، میکائیل عیسی خانی زکریا^۳، مسعود صمدیان^۴،
حجت الله شریفی رسایی^۵، اشکان رزمجو^۶

^۱ دانشجوی کارشناسی ارشد خوردگی و حفاظت از مواد، پردیس دانشکده های فنی دانشگاه تهران

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

^۳ کارشناس ارشد خوردگی و حفاظت از مواد، پردیس دانشکده های فنی دانشگاه تهران

^۴ سرپرست امور پژوهش و فناوری شرکت گاز استان تهران

^۵ مهندس ارشد طراح برق و حفاظت کاتدی شرکت گاز استان تهران

^۶ پژوهشگر شرکت گاز استان تهران

* نویسنده مسئول: akaram@ut.ac.ir

تاریخ دریافت: ۱۳۹۱/۱۰/۳۰ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۲/۰۴/۲۲

چکیده

به منظور بررسی نحوه تاثیرگذاری جریان‌های سرگردان خطوط ریلی برقی بر خطوط لوله گازرسانی؛ ابتدا نقشه‌های شهری، خطوط مترو و شبکه گاز استان تهران بر روی هم منطبق شده و نقشه جامعی به منظور انجام بررسی‌های میدانی تهیه و تدوین شد. طبق این بررسی‌ها شبکه گازرسانی با خطوط مترو در شهر تهران در حدود ۲۱۳ نقطه تلاقی داشته و در حدود ۱۰۰۱۵۰ متر با یکدیگر موازی هستند. اندازه‌گیری‌های پتانسیل بصورت یک ساعته در تمام نقاط اندازه‌گیری و ۲۴ ساعته در نقاط انتخابی به منظور بررسی دقیق‌تر تاثیر جریان‌های سرگردان دینامیکی بر پتانسیل خطوط لوله، انجام شد. نتایج نشان داد که تاثیر جریان‌های سرگردان بر پتانسیل خطوط لوله بصورت نوساناتی در پتانسیل حفاظتی آشکار می‌شود. این نوسانات می‌تواند منجر به خروج خط لوله از منطقه پتانسیل حفاظتی شده و با ایجاد خوردگی باعث بروز تخریب در لوله‌های گاز شود. در بررسی‌های صورت گرفته دامنه نوسان پتانسیل خط لوله به میزان ۱۰۰ میلی ولت به عنوان معیاری در نظر گرفته شده است که بیش از این میزان نشانگر حضور جریان‌های سرگردان دینامیک بطور موثر در اطراف خط لوله است. نتایج نشان داد که دامنه نوسانات در نقاط اندازه‌گیری شده در منطقه یک شهر تهران مقادیری بین ۳۰ میلی‌ولت تا ۳ ولت را نشان می‌دهد که نیاز به بررسی دارد. نتایج حاصل از کوپین‌گذاری در یکی از نقاط نشان داد که سرعت خوردگی کوپین متصل به خط لوله (تحت تاثیر جریان سرگردان) در حدود ۴/۴ mpy بوده که از سرعت خوردگی آزاد کوپین (۲/۶ mpy) در حدود ۱/۵ برابر بیشتر است.

کلمات کلیدی: جریان‌های سرگردان، خطوط ریلی برقی، مترو، خطوط انتقال گاز، حفاظت کاتدی.

Field Investigation of the Effect of Stray Current Generated by DC Traction Systems on Cathodically Protected Gas Distribution Pipelines in the City of Tehran

Mohamad Derakhshani¹, Saeed Reza Allahkaram^{2*}, Michael Isakhani-Zakaria³, Masoud Samadian⁴, Hojatollah Sharifi Rasaey⁵, Ashkan Razmjoo⁶

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

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

³ MSc, School of Metallurgy and Materials Engineering, University of Tehran

⁴ Head of Research & Technology Affairs, Tehran Province Gas Company

⁵ Senior Design Engineer of Cathodic Protection System, Tehran Province Gas Company

⁶ Research & Technology Affairs, Tehran Province Gas Company

*Corresponding Author: akaram@ut.ac.ir

Submission: January 19, 2013

Acceptance: July 13, 2013

Abstract

Stray current from DC Traction systems (metro) can affect buried metallic structures from corrosion point of view. In order to investigate these effects on cathodically protected gas distribution pipelines, the metro lines and the gas pipeline maps were superimposed on the urban map of city of Tehran in order to prepare a comprehensive locational map. 213 intersections and almost 100150 meters of parallel sections of pipelines were found with respect to the railway right of way, which were specified for field measurements. The potential measurements were carried out in specific time periods of the day and the data was collected for one hour at each test point. In order to thoroughly investigate the effects of dynamic stray current on the pipelines, 24-hour measurements pipe-to-soil potentials were carried out. The results showed that dynamic stray current from DC traction appears as potential fluctuations on pipeline applied cathodic potentials. The fluctuations faded away during the period of metro shut down systems between 11:30 pm to 4:30 am. These fluctuations can cause the pipeline potential to exit the safe potential zone and can result in corrosion of the zones, where the DC stray current leaves the pipeline and enters the soil. In this study, a maximum potential shift of 100 mv in the pipe-to-soil potential was considered as a commencement criterion for effective dynamic stray current that requires further investigations. Results showed that a potential fluctuation range between 30 mV to 3 V exists in measured points on pipelines, which can exceed the proposed criterion and can cause damage. Corrosion rates influenced by stray currents were also calculated using coupons at a specific region. Results showed that coupons connected to the pipeline had a corrosion rate of 4.4 mpy (with cathodic protection and under influence of stray currents) which was about 1.5 times more than that of free corrosion rate of 2.6 mpy (for unconnected coupons to the pipelines, i.e. without cathodic protection).

Keywords: Stray Current, DC Traction Systems, Buried Pipelines, Cathodic Protection.

۱- مقدمه

جریان‌های سرگردان، جریان‌های الکتریکی هستند که به منظور دستیابی به مسیرهای با مقاومت الکتریکی کمتر، از مسیر اصلی خود خارج شده و وارد محیط‌های الکترولیتی مانند آب یا خاک می‌شوند. این جریان‌ها بسته به منبع خود می‌توانند AC یا DC باشند. یکی از منابع شناخته شده تولید جریان‌های سرگردان سیستم‌های حمل و نقل ریلی برقی (مترو) هستند. عمدتاً به دلایل اقتصادی ریل‌های حرکت در این سیستم‌ها مسیر برگشت جریان الکتریکی به منبع خود نیز هستند. این جریان‌ها از فصل مشترک ریل و زمین به درون خاک نشت کرده و مسیری به موازات مسیر اصلی خود از درون خاک پیدا می‌کنند [۱-۲].

مقدار ماکزیمم جریان سرگردانی که شبکه مترو برقی را ترک می‌کند و مسیرش را در داخل زمین می‌بندد، تابعی از دو پارامتر مهم ولتاژ ریل‌ها (ولتاژ تماسی) و مقاومت الکتریکی بین ریل‌ها و تأسیسات و تجهیزات موجود در مسیر می‌باشد. به دلیل مقاومت بین ریل و زمین، و نیز مقاومت خود ریل‌ها، یک افزایش ولتاژی بین ریل‌ها و زمین محلی در اثر عبور جریان از آن‌ها بوجود می‌آید که به ولتاژ تماسی یا ولتاژ ریل معروف است. ولتاژ ریل باتوجه به ملاحظات و نکات ایمنی، باید در حد مجاز محدود شود تا خطرات جانی نداشته باشد. حداقل مقدار مقاومت الکتریکی نیز به وسیله مشخصات طراحی بدست می‌آید. افزایش مقاومت بین ریل و زمین باعث افزایش ولتاژهای تماسی و کاهش جریان‌های سرگردان می‌گردد [۳-۴].

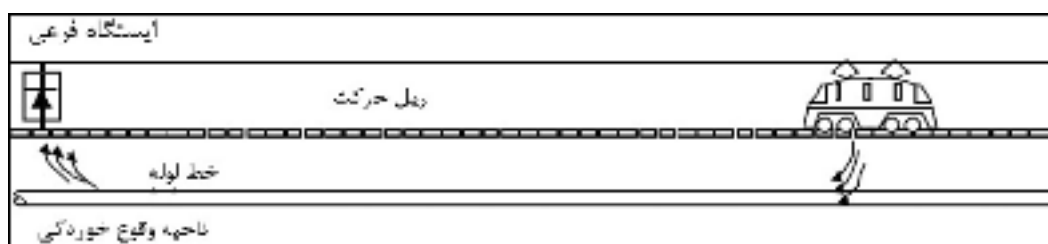
امکان نفوذ این جریان‌ها به لوله‌های گاز مدفون که به صورت موازی و یا متقاطع با خطوط ریلی مترو قرار دارند، وجود دارد. این جریان‌ها از مسیرهای با کمترین مقاومت و در جایی

که پوشش سطح لوله‌ها معیوب باشد به داخل لوله انتشار می‌یابند و نقطه ورود جریان، نقطه کاتدی نامیده می‌شود. نقطه خروج جریان از لوله یا هر سازه‌ی مدفون دیگر را نقطه آندی می‌نامند و خوردگی در نقاط آندی متمرکز می‌شود (شکل ۱) [۵].

در حالت کلی، کنترل مدرن جریان سرگردان حاصل از خطوط ریلی را می‌توان به دو قسمت طبقه بندی کرد: الف) اصلاح سیستم حمل و نقل و ب) اصلاح ساختارهای زیرزمینی همسایه. این دو دسته اصلاحات با انجام دادن یک یا چند مورد از موارد زیر انجام می‌شود.

۱. کاهش مقاومت مدار ریل بازگشتی
 ۲. افزایش مقاومت نشت جریان به داخل زمین
 ۳. افزایش مقاومت بین زمین و سازه‌های فلزی زیرزمینی
 ۴. افزایش مقاومت سازه‌های زیرزمینی فلزی
- موارد ۱ و ۲ به اصلاح سیستم حمل و نقل مربوط می‌شوند در حالی که موارد ۳ و ۴ به اصلاح ساختارهای زیرزمینی مربوط می‌شوند [۶-۷].

بررسی‌ها بر روی تاثیر جریان‌های سرگردان بر خطوط لوله مدفون، مطابق با استاندارد، با اندازه‌گیری‌های مداوم پتانسیل خطوط لوله‌ی مورد اشاره آغاز می‌شود. پژوهش‌های مشابه در کشورهای دیگر نیز با پتانسیل‌سنجی‌ها نسبت به الکترودهای مرجع آغاز شده است. در تمام پژوهش‌های مشابه، تاثیر جریان‌های سرگردان به شکل تغییرات نوسانی در نمودار پتانسیل لوله نسبت به خاک، نشان داده شده است. بطور مثال شکل ۲ تغییرات پتانسیل لوله‌های تحت جریان‌های سرگردان متروی شهر شانگهای را نسبت به الکتروده مرجع Cu/CuSO_4 نشان می‌دهد.



شکل ۱: مسیر حرکت جریان‌های سرگردان ناشی از خطوط مترو [۲].



شکل ۲: تغییرات پتانسیل لوله مدفون نسبت به الکترود مرجع Cu/CuSO_4 در متروی شانگهای [۸].

زمین (بخصوص با بالا رفتن عمر خطوط مترو و افزایش امکان آسیب دیدگی عایق‌های ریل‌ها)، امکان نفوذ این جریان‌ها به لوله‌های گاز مدفون در شهر تهران وجود دارد. از آنجایی که خطوط لوله گاز درون شهری نقش شاهرگ حیاتی را در تامین و انتقال ماده سوختی به واحدهای صنعتی و منازل ایفا می‌کند، بحث پیشگیری از خوردگی این لوله‌ها دارای اهمیت بسیار بالایی است. به همین منظور برای بررسی میزان جریان‌های سرگردان موجود بر روی خطوط لوله گاز شهر تهران، پتانسیل‌سنجی‌های دقیق بر روی نقاط اندازه‌گیری انتخاب شده صورت پذیرفت. در مرحله بعدی بررسی‌های بیشتر در کنار اندازه‌گیری‌های کمی با استفاده از کوپن‌های خوردگی در یک نقطه‌ای انتخابی تحت عنوان پایلوت انجام شد و نتایج مورد بحث و بررسی قرار گرفت.

همانگونه که دیده می‌شود، پتانسیل لوله تغییراتی در حدود ۰/۴ ولت را نشان می‌دهد. پتانسیل متوسط نیز در حدود ۰/۴۲- ولت بوده که خیلی کمتر از معیار حفاظت استاندارد است [۸-۱۰].

همچنین در پژوهش میدانی که توسط K.E. Davis در ایالت ایلینوی آمریکا صورت گرفت، نمودار تغییرات پتانسیل خط لوله گاز در تقاطع با سیستم حمل و نقل ریلی بصورت شکل ۳ بدست آمد. همانطور که ملاحظه می‌شود در این مورد نیز تاثیر جریان‌های سرگردان خطوط ریلی بر روی پتانسیل خطوط لوله بصورت نوسانات با دامنه‌ای در حدود ۱ ولت قابل مشاهده است [۱۱].

سیستم حمل و نقل ریلی برقی (مترو) در تهران، یکی از عوامل عمده‌ی تولید جریان‌های سرگردان است. به دلیل امکان نشت جریان‌های الکتریکی از طریق خطوط ریلی به



شکل ۳: تغییرات پتانسیل لوله نسبت به خاک تحت تاثیر جریان سرگردان مترو در ایلینوی آمریکا [۱۱].

۲- روش تحقیق

در راستای تعیین نقاط مناسب برای انجام مطالعات میدانی، نقشه‌های مسیر رو گذر و زیر گذر مترو تهران و نقشه‌های مربوط به خطوط گاز رسانی ۶۰psi و ۲۵۰psi تهیه شدند. در نهایت نقشه خطوط مترو تهران و خطوط انتقال گاز، انطباق داده شدند.

جهت اندازه‌گیری پتانسیل خطوط لوله بر اساس استانداردهای اندازه‌گیری [۱۲، ۱۰]، از الکتروود مرجع Cu/CuSO_4 استفاده شد. همچنین به منظور قرائت پتانسیل و ثبت پیوسته نتایج، مولتی متر مدل Ziegler RM-16 و دیتالاگر مدل Ziegler RM-232 ساخت آلمان مورد استفاده قرار گرفت. در نقاط اندازه‌گیری مشخص شده، مطابق این استانداردها، پتانسیل خطوط لوله به مدت یک ساعت و با فواصل زمانی یک ثانیه ثبت شد و همچنین در برخی نقاط اندازه‌گیری، پایش ۲۴ ساعته پتانسیل صورت گرفت که طی آن پتانسیل خطوط در فواصل زمانی پنج ثانیه ثبت شد. پس از انتقال داده‌ها به کامپیوتر، نتایج به صورت نمودارهای پتانسیل- زمان ترسیم شدند و مورد بررسی قرار گرفتند. لازم به ذکر است که زمان پتانسیل سنجی برای تمامی اندازه‌گیری‌های یک ساعته در فاصله زمانی ۹ صبح تا ۴ بعد از ظهر و مربوط به روزهای شنبه تا چهارشنبه می‌باشد. دلیل این انتخاب آن بود که در این بازه زمانی از روزهای کاری و غیر تعطیل توالی حرکت قطارهای مترو یکنواخت بوده و داده‌های حاصل قابل مقایسه می‌باشند.

برای تهیه کوپن‌های خوردگی از ورق فولاد API X65 (جنس خطوط لوله انتقال گاز) با ضخامت ۳ میلی‌متر استفاده شد که در ابعاد ۵×۵ cm برش داده شدند. پس از کدگذاری نمونه‌ها، اتصال الکتریکی نمونه‌ها نیز از طریق سیم مسی با پوشش عایق برقرار شد، بطوریکه محل اتصال سیم به کوپن نیز کاملاً عایق شده بود. به منظور شبیه سازی نقص پوشش خط لوله، نمونه‌های آماده شده با پوشش کول‌تار (مشابه پوشش خطوط لوله گازرسانی شهر تهران) پوشش داده شده و نقص‌هایی با ابعاد یک سانتی‌متر مربع بر روی آن‌های ایجاد شد (شکل ۴). کوپن‌ها در عمق ۱/۵ متر از سطح زمین و به

فاصله حدود ۶ متر از لوله گاز ۱۰ اینچ که در حفاصل کمتر از ۵ متری از خطوط ریلی مترو که در عمق ۲۰ متری بود، قرار داده شدند.



شکل ۴: کوپن خوردگی با پوشش کول‌تار و نقص عمدی یک سانتی متر مربعی.

پس از خارج نمودن کوپن‌های مدفون، تمیزکاری محصولات خوردگی، اندازه‌گیری مقدار کاهش وزن، محاسبه مقدار کاهش وزن با استفاده از دانسیته جریان کوپن (رابطه‌ی فارادی) انجام گردید و سرعت خوردگی کوپن‌ها بر اساس استانداردها و مراجع صورت گرفت [۱۶-۱۳].

۳- نتایج و بحث

۳-۱- انطباق و بررسی نقشه‌ها

شکل ۵ نمای نزدیکی از نقشه انطباق داده شده خطوط مترو و شبکه گازرسانی است که خطوط مختلف مترو و مسیر لوله‌های گاز در آن به خوبی دیده می‌شود.

با توجه به اینکه جریان‌های سرگردان در مسیرهای موازی و متقاطع با خطوط مترو و خطوط لوله مدفون امکان ورود و خروج به لوله گاز از محل نقص پوشش را دارند، در ادامه و بر اساس نقشه‌های موجود، نقاط تلاقی و مسیرهای موازی خطوط لوله ۶۰psi و ۲۵۰psi با خطوط مختلف مترو تعیین شدند که نتایج حاصل بصورت تعداد تلاقی و طول توازی خطوط انتقال گاز با خطوط مترو در فاصله کمتر از ۲۰۰ متر از خطوط مترو در جدول ۱ آمده است.

با بررسی نقشه‌ها و تعیین مناطقی که در معرض جریان‌های نشر یافته از خطوط مترو هستند، نقاط مختلف جهت انجام بررسی‌های میدانی تعیین شدند. مناطق گازرسانی در محدوده

معیار جریان سرگردان معرفی شده است. میزان اختلاف قابل قبول در استانداردهای کشورهای مختلف متفاوت است. بطور مثال بر اساس استاندارد ملی کشور چین برای بازرسی خوردگی خطوط لوله فولادی مدفون در خاک، هنگامی که شیفیت مثبت پتانسیل لوله نسبت به خاک بیشتر از ۲۰ میلی‌ولت یا گرادیان پتانسیل خاک بیشتر از ۰/۵ میلی‌ولت بر متر باشد، می‌توان نتیجه گرفت که جریان سرگردان بطور موثر در محیط حضور دارد. وقتی که شیفیت مثبت پتانسیل لوله نسبت به خاک بیشتر از ۱۰۰ میلی‌ولت باشد یا گرادیان پتانسیل خاک بیشتر از ۲/۵ میلی‌ولت بر متر باشد، بایستی اقدامات لازم برای حفاظت سازه از این جریان‌ها صورت گیرد. البته پذیرش این استاندارد برای جریان سرگردان در کشورهای مختلف، متفاوت است. در انگلستان، ماکزیمم شیفیت مثبت پتانسیل قابل پذیرش برای سازه‌های فلزی مدفون در خاک برابر ۲۰ میلی‌ولت و در ژاپن این مقدار برابر ۵۰ میلی‌ولت می‌باشد. در این پژوهش حداکثر دامنه تغییرات مجاز پتانسیل برابر با ۱۰۰ میلی‌ولت در نظر گرفته شده است [۲، ۹ و ۱۷].

نکته‌ای که همیشه در بررسی جریان‌های سرگردان بایستی مدنظر قرار داد این است که جریان‌های سرگردان در حالت کلی دارای منابع متفاوتی هستند و تنها بر اساس نمودارهای یک ساعته‌ای که دارای نوسانات پتانسیل می‌باشند، نمی‌توان ادعا نمود که قطعا نوسانات مشاهده شده مربوط به ناشی جریان از خطوط مترو است و بررسی‌های بیشتری مورد نیاز است. بر همین اساس پتانسیل سنجی‌هایی بصورت ۲۴ ساعته برنامه‌ریزی شده است.

تغییرات پتانسیل یکی از نقاط اندازه‌گیری (در منطقه یک گازرسانی) در طول ۲۴ ساعت، در شکل ۶ نمایش داده شده است. همانگونه که مشاهده می‌شود نوسانات پتانسیل خطوط لوله ناشی از جریان‌های سرگردان خطوط ریلی برقی در ساعات کاری منجر به خروج خط لوله از منطقه حفاظتی ایده‌آل از نقطه نظر پتانسیل شده است. این امر بدین معنی است که در زمان‌هایی، پتانسیل خط لوله به مقادیری مثبت تر از ۸۵۰- میلی‌ولت (نسبت به الکتروود مرجع مس/ سولفات

خطوط متروی درون شهری، تهران را به ۹ منطقه مجزا تقسیم کرده‌اند که در هر یک از این مناطق، تعدادی T/P (Test point) با توجه به میزان نزدیکی به مترو انتخاب شدند. بایستی توجه داشت که در انتخاب نقاط اندازه‌گیری تمام تلاش بر این اساس بوده است که نواحی تقاطع و طول‌های توازی که در بررسی‌های نقشه‌ای بدست آمده‌اند، بطور دقیق مدنظر قرار گرفته باشند.



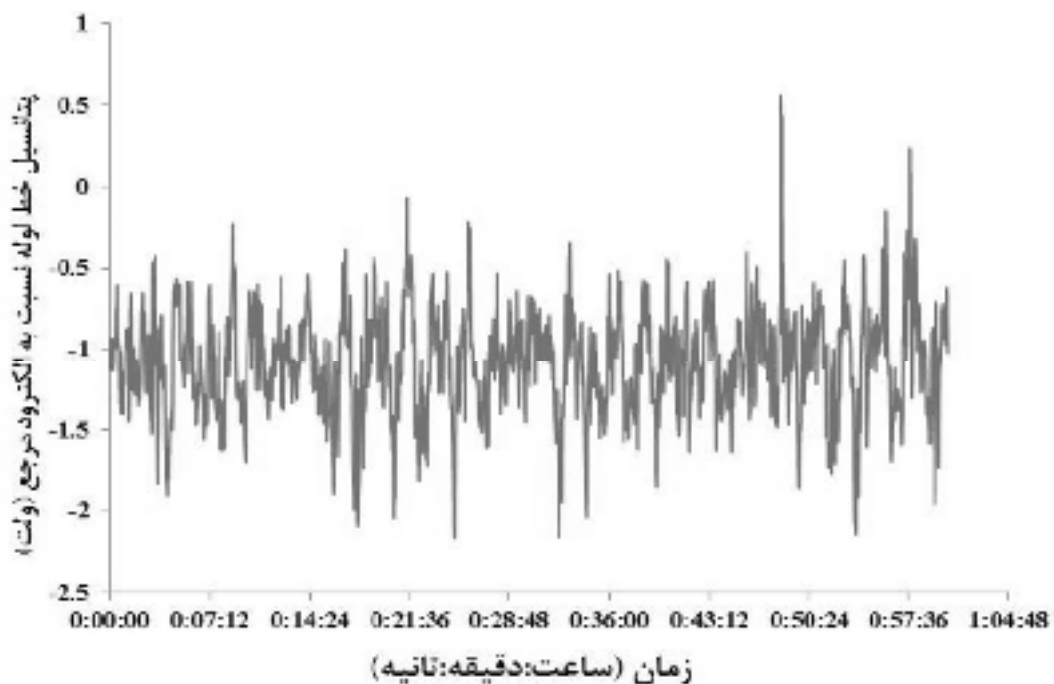
شکل ۵: نمای نزدیک بخشی از نقشه‌های منطبق شده خطوط لوله گاز و خط مترو تهران.

جدول ۱: تعداد نقاط تلاقی و طول توازی خطوط گاز با خطوط مختلف مترو در فاصله‌ی کمتر از ۲۰۰ متر

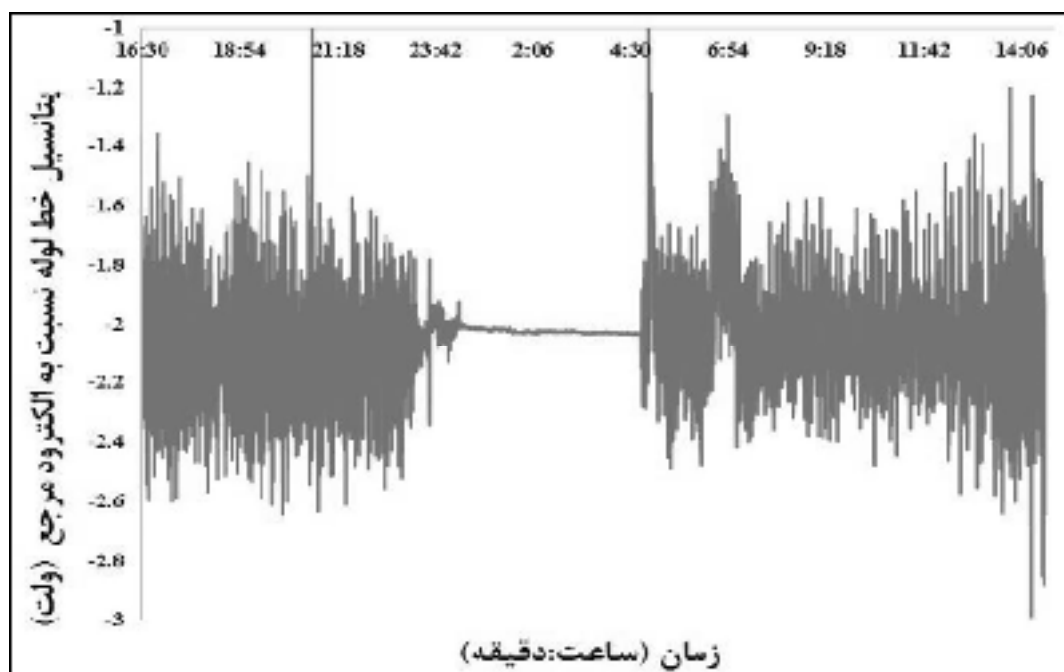
شماره خط مترو	تعداد تلاقی	طول توازی (m)
خط ۱	۶۱	۳۲۸۰۰
خط ۲	۷۰	۳۲۸۵۰
خط ۴	۸۲	۳۴۵۰۰
کل خطوط	۲۱۳	۱۰۰۱۵۰

۳-۲- بررسی‌های میدانی، اندازه‌گیری و پایش پتانسیل خطوط لوله انتقال گاز

در شکل ۶ نمودارهای مربوط به پتانسیل سنجی برای یک اندازه‌گیری یک ساعته (در منطقه یک گازرسانی) آورده شده است. همانگونه که قبلا نیز اشاره گردید، میزان نوسان موجود در نمودارها نمایانگر شدت جریان سرگردان موجود در اطراف سازه است. برای بدست آوردن این میزان و به منظور حذف خطاهای اندازه‌گیری، مقدار میانگین ۱۰ درصد پتانسیل‌های پایین از مقدار میانگین ۱۰ درصد پتانسیل‌های بالا کسر شده است و مقدار بدست آمده بعنوان



شکل ۶: نمودار تغییرات پتانسیل برای یک T/P در منطقه یک گازرسانی به مدت یک ساعت.



شکل ۷: نمودار تغییرات پتانسیل برای یک T/P در منطقه یک گازرسانی به مدت ۲۴ ساعت.

پیدا کرده که با توجه به نوع پوشش خطوط، حفاظت بیش از حد اتفاق می‌افتد.

مس) رسیده که به معنی وقوع خوردگی است. همچنین در زمان‌هایی مقدار پتانسیل به منفی‌تر از ۲۱۰۰ میلی ولت افت

مترو در آن‌ها توسعه یافته صورت گرفته و تیپ بندی نقاط مشابه جدول ۲ انجام شد. پس از بررسی نتایج، یک منطقه به عنوان پایلوت جهت کوپن گذاری و انجام بررسی‌های بیشتر انتخاب شد.

۳-۳- استفاده از کوپن‌های خوردگی در منطقه پایلوت

منطقه مورد نظر جهت کوپن گذاری تحت عنوان پایلوت، در دانشکده دامپزشکی دانشگاه تهران (واقع در خیابان آزادی حدفاصل خیابان اسکندری و دکتر قریب و در نزدیکی ایستگاه توحید در مسیر خط ۴ متروی تهران) انتخاب شد. پس از حفر زمین به عمق قرارگیری خط لوله (حدود ۱/۵ متر)، کوپن‌ها در داخل حفره قرار داده شد که تعدادی با اتصال و تعدادی بدون اتصال به خط لوله بودند و اطراف آن‌ها با خاک الک شده پر شد و مابقی حفره تماماً با خاک پر شد و سیم‌های متصل به نمونه‌ها جهت انجام اندازه‌گیری‌ها در باند باکس آن جمع‌آوری شد.

نقص عمدی ایجاد شده بر روی کوپن‌ها در واقع شرایطی مشابه نقص پوشش خط لوله از نظر شیمیایی و الکتریکی ایجاد می‌کند. روش استفاده از کوپن‌های خوردگی بطور ویژه در تفسیر و آنالیز اطلاعات پتانسیل لوله نسبت به خاک و میزان بازدهی و اثر بخشی سیستم حفاظت کاتدی و در مواردی که افت پتانسیل اهمی ناشی از جریان‌های سرگردان وجود دارد کاربرد دارد و اندازه‌گیری کمی نرخ خوردگی را در سازه‌های مدفون فراهم می‌کند [۱۷-۱۶].

اندازه‌گیری مقاومت خاک در این منطقه بر اساس روش جعبه خاک [۱۲] صورت گرفت که معادل $2450 \Omega \cdot \text{cm}$ بدست آمد. پتانسیل کوپن آزاد (بدون اتصال به خط لوله) در حدود 540 mV - اندازه‌گیری شد. پتانسیل کوپن‌های متصل به خط لوله بطور مداوم در حال نوسان بود. جهت بررسی این نوسانات، مقادیر پتانسیل به مدت ۲۴ ساعت ثبت شد که نمودار تغییرات آن در شکل ۸ آمده است. همانطور که ملاحظه می‌شود، پتانسیل کوپن‌های متصل به خط لوله، نوساناتی کاملاً مشابه با خود خط لوله دارند.

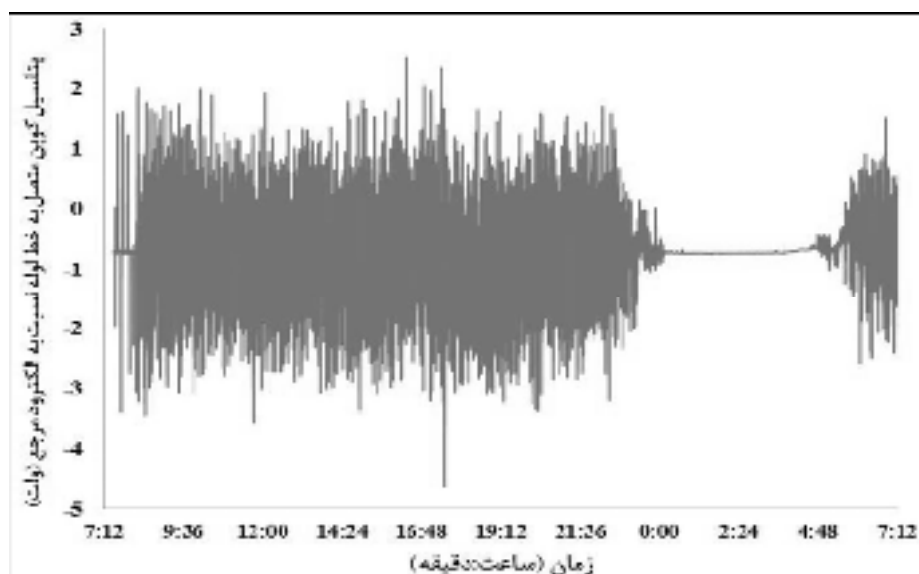
نکته قابل توجه در این نمودار وجود ناحیه تقریباً خطی در وسط نمودار است. در این ناحیه میزان نوسانات پتانسیل به مرور کاهش یافته و به مقدار بسیار ناچیزی می‌رسد و در ادامه پس از گذشت حدود ۵ ساعت دوباره به مرور افزایش پیدا کرده و به مقادیر قبل از این بازه نزدیک می‌شود. با توجه به زمان شروع اندازه‌گیری، کاهش میزان نوسانات از حدود ساعت ۲۳:۳۰ آغاز می‌شود و تشدید دوباره نوسانات نیز از حدود ساعت ۴:۳۰ بامداد روز بعد شروع می‌شود. با توجه به ساعات کاری خطوط متروی تهران مشاهده می‌شود که این بازه‌ی زمانی حدود ۵ ساعته، منطبق بر زمان خاموشی شبانه خطوط برقی مترو است و بدین ترتیب می‌توان با اطمینان بیشتری ادعا نمود که نوسانات مشاهده شده مربوط به جریان نیست یافته از خطوط متروی تهران می‌باشد.

نتایج پتانسیل‌سنجی‌های نقاط مختلف در منطقه یک گازی شهر تهران در جدول ۲ قابل مشاهده می‌باشد. طبق استانداردهای حفاظت کاتدی [۱۲]، خط لوله به منظور حفاظت از خوردگی بایستی حداقل تا -0.85 V ولت پلاریزه شود. با توجه به نمودارهای مشابه شکل ۴، میانگین پتانسیل در نقطه‌ی اندازه‌گیری به عنوان معیاری از تامین شدن میزان حفاظت کاتدی مورد نظر، محاسبه شده است. همچنین پتانسیل‌های منفی‌تر از -2.1 V - ولت نیز به عنوان حفاظت بیش از حد در نظر گرفته شده است. همانگونه که اشاره شده میزان نوسانات کمتر از ۱۰۰ میلی‌ولت، مطلوب ارزیابی شده است. در مقایسه با اندازه‌گیری انجام شده در اطراف متروی شهر شانگهای که در حدود ۴۰۰ میلی‌ولت نوسان در پتانسیل خطوط لوله ایجاد می‌کند، و متروی شهر ایلینوی که روی خطوط لوله در حدود ۱ ولت نوسان نشان می‌دهد، مقادیر اندازه‌گیری شده در منطقه یک گازرسانی تحت تاثیر متروی تهران (جدول ۲) نوساناتی با حدود دامنه‌ی بین ۳۰ میلی‌ولت تا ۳ ولت (ردیف‌های ۴ و ۱۳ جدول) را نشان می‌دهد که این امر از نظر خوردگی بسیار بحرانی است.

پایش پتانسیل خطوط لوله در نقاط انتخابی در اطراف خطوط مترو، در نه منطقه از مناطق گازرسانی شهر تهران که خطوط

جدول ۲: نتایج پتانسیل سنجی نقاط مختلف در منطقه یک گازرسانی تهران

ردیف	کد T/P	٪۱۰ بیشترین پتانسیل (ولت)	٪۱۰ کمترین پتانسیل (ولت)	پتانسیل میانگین (ولت)	فاصله میان ٪۱۰ بالا و ٪۱۰ پایین (ولت)	شرایط از نظر خطر جریان‌های سرگردان
۱	T/P7952	-۰/۵۸۵	-۰/۵۶۲	-۰/۶۲۰	۰/۰۶۷	قابل قبول
۲	T/P7909	-۰/۶۶۹	-۰/۷۷۲	-۰/۷۱۹	۰/۱۰۳	نسبتاً بحرانی
۳	IJ7945	-۰/۴۵۱	-۰/۵۴۴	-۰/۴۹۶	۰/۰۹۳	قابل قبول
۴	44V1	-۰/۷۵۸	-۰/۷۸۹	-۰/۷۷۴	۰/۰۳۱	قابل قبول
۵	160V1	-۰/۶۹۸	-۰/۸۸	-۰/۷۸۷	۰/۱۸۲	نسبتاً بحرانی
۶	80V2	-۰/۵۲۳	-۱/۶۶۳	-۱/۰۸	۱/۱۴۰	فوق بحرانی
۷	T/P2183	-۰/۷۸۴	-۰/۸۲۱	-۰/۸۰۳	۰/۰۳۷	قابل قبول
۸	T/P7922	-۰/۷۹۲	-۰/۹۱۹	-۰/۸۵۹	۰/۱۲۷	نسبتاً بحرانی
۹	T/P7913	-۰/۹۷۵	-۱/۱۵۴	-۱/۰۶۶	۰/۱۷۹	نسبتاً بحرانی
۱۰	17V1	-۰/۶۷۷	-۰/۹۱۴	-۰/۷۹۲	۰/۲۳۷	بحرانی
۱۱	A11	-۱/۰۷۷	-۱/۲۱	-۱/۱۵۴	۰/۱۳۳	نسبتاً بحرانی
۱۲	DRS54	-۱/۶۶۱	-۲/۳۷۱	-۲/۰۴۵	۰/۷۰۹	فوق بحرانی
۱۳	منطقه پایلوت	۰/۷۷۴	-۲/۳۱۸	-۰/۷۱۲	۳/۱۰۲	فوق بحرانی



شکل ۸: نمودار تغییرات پتانسیل کوپن متصل به خط لوله در منطقه پایلوت.

اطلاعات مربوط به این اندازه‌گیری در جدول ۳ بصورت مجزا آمده است. پارامترهایی مشابه آنچه در اندازه‌گیری‌های میدانی قبلی استخراج شده بود، در این اندازه‌گیری نیز محاسبه شد.

با توجه به جدول ۳، پتانسیل ساکن کوپن (در غیاب جریان سرگردان) و پتانسیل میانگین در طول روز، از محدوده حفاظتی خارج بوده و امکان وقوع خوردگی وجود دارد. دامنه‌ی نوسانات پتانسیل نیز بیشتر از سه ولت است که می‌تواند سازه را از نظر خوردگی در شرایط بسیار بحرانی قرار دهد. به منظور اندازه‌گیری‌های کمی سرعت خوردگی، می‌بایست مقادیر جریان کوپن‌ها را اندازه‌گیری کرد.

جهت بررسی وضعیت ورود و خروج جریان کوپن‌ها، از یک آمپر متر که در مسیر اتصال خط لوله به کوپن قرار گرفته بود، استفاده شد و نتایج حاصل در طول ۲۴ ساعت با سرعت نمونه‌برداری یک داده در هر پنج ثانیه ثبت شدند. نمودار تغییرات جریان کوپن با نقص پوشش 1cm^2 در شکل ۹ آمده است. با توجه به نمودار، جریان منفی نشانه ورود جریان و جریان مثبت نشانه خروج جریان از نمونه است. در طول مدت شب، همانطور که ملاحظه می‌شود، نوسانی در جریان وجود نداشته و صرفاً جریان حفاظتی به نمونه وارد می‌شود.

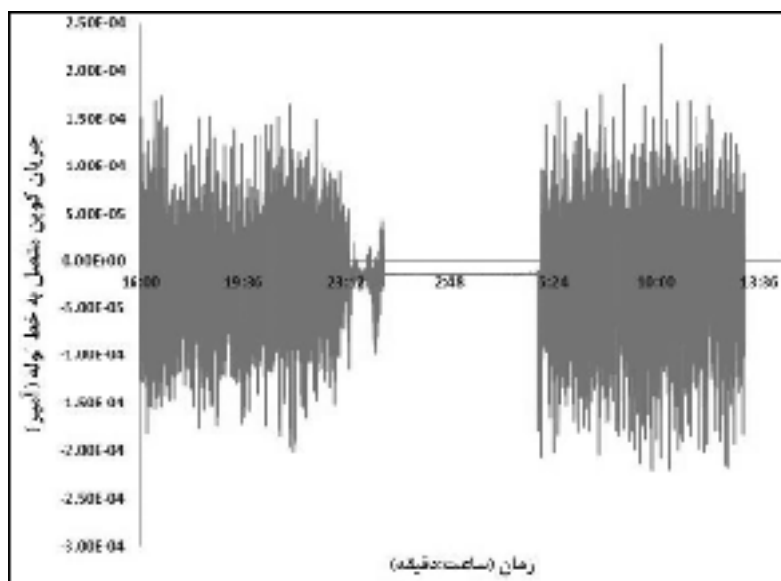
اطلاعات حاصل از آنالیز نمودار شکل ۹ در جدول ۴ آمده است. همانطور که ملاحظه می‌شود پارامترهای مختلفی از نمودار استخراج شده‌اند که به منظور بررسی تاثیرات جریان‌های سرگردان می‌توانند بسیار مفید باشند. جریان

حفاظتی، میانگین مقادیر جریانی است که در زمان خاموشی مترو وارد نمونه می‌شود. مقادیر مثبت جریان به عنوان جریان خروجی از کوپن و مقادیر منفی آن به عنوان جریان ورودی به کوپن در نظر گرفته شده‌اند. مدت زمان ورود جریان به کوپن و خروج جریان از آن نیز در جدول آورده شده است. زمان قرارگیری در حالت خروج جریان نیز با در نظر گرفتن متوسط جریان خروجی می‌تواند در محاسبه سرعت خوردگی مورد استفاده قرار گیرد.

بر اساس استانداردهای ذکر شده در روش تحقیق، سرعت خوردگی کوپن با استفاده از متوسط جریان خروجی در مدت زمان مربوطه، در حدود $3/485\text{ mpy}$ بدست می‌آید. نتایج حاصل از محاسبات کاهش وزن کوپن‌ها نیز نشان داد که سرعت خوردگی کوپن متصل به خط لوله (در معرض حفاظت کاتدی و جریان سرگردان) در حدود $4/4\text{ mpy}$ است. بیشتر بودن این مقدار نسبت به مقدار محاسبه شده می‌تواند به این دلیل باشد که زمان در معرض قرارگیری جهت اندازه‌گیری کاهش وزن در حدود ۳ ماه بوده است، اما اندازه‌گیری بر اساس جریان کوپن در مدت ۲۴ ساعت صورت گرفته است. این مقدار نسبت به سرعت خوردگی آزاد کوپن (بدون اتصال به خط لوله) که در حدود $2/6\text{ mpy}$ است تقریباً ۱/۵ برابر است. بنابراین حضور جریان سرگردان حتی در صورت اعمال حفاظت کاتدی می‌تواند منجر به خوردگی با سرعت‌هایی بیش از سرعت خوردگی در غیاب حفاظت کاتدی منجر شود.

جدول ۳: اطلاعات بدست آمده از نمودار تغییرات پتانسیل کوپن خوردگی متصل به خط لوله

محل اندازه‌گیری	پتانسیل ساکن (ولت)	۱۰٪ بیشترین پتانسیل (ولت)	۱۰٪ کمترین پتانسیل (ولت)	پتانسیل میانگین (ولت)	فاصله میان ۱۰٪ بالا و ۱۰٪ پایین (ولت)
منطقه پایلوت	-۰/۷۵	۰/۷۷۴	-۲/۳۱۸	-۰/۷۱۲	۳/۱۰۲



شکل ۹: نمودار تغییرات جریان کوپن متصل به خط لوله در منطقه پایلوت.

جدول ۴: اطلاعات بدست آمده از نمودار تغییرات جریان کوپن خوردگی متصل به خط لوله

محل اندازه‌گیری	جریان حفاظتی اعمالی ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	حداکثر جریان ورودی ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	حداکثر جریان خروجی ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	متوسط جریان ورودی ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	متوسط جریان خروجی ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	زمان قرارگیری در ورود جریان (ثانیه)	زمان قرارگیری در خروج جریان (ثانیه)
منطقه پایلوت	۱۳/۸	۱۶۳	۱۱۷	۳۵	۳۴/۶	۵۶۶۵۵	۱۹۱۹۰

خطوط مترو) به پایان رسانده که منجر به تیپ‌بندی جامع مناطق مختلف بر اساس میزان جریان‌های سرگردان و همچنین میزان تامین حفاظت شده است. پژوهش فوق هم‌اکنون در مرحله شبیه‌سازی فرآیندهای مرتبط و تاثیرگذار و بررسی روش‌های جلوگیری از اثرگذاری جریان‌های سرگردان بر خوردگی خطوط لوله در حال پیگیری است که نتایج آن متعاقباً در نشریات داخلی و خارجی انتشار خواهد یافت.

۴- نتیجه‌گیری

طبق بررسی‌های اولیه بر روی نقشه‌های موجود، شبکه گازرسانی با خطوط مترو در شهر تهران در حدود ۲۱۳ نقطه تلاقی داشته و در حدود ۱۰۰۱۵۰ متر در فاصله‌ی کمتر از ۲۰۰ متر از خط مترو با یکدیگر موازی هستند. تاثیر جریان‌های سرگردان بر پتانسیل خطوط لوله تحت حفاظت کاتدی بصورت نوسانات در نمودار پتانسیل بر

این امر می‌تواند به این دلیل باشد که اولاً نمونه متصل به خط لوله در طول مدت خاموشی مترو (با توجه به جدول ۳) در مقادیر پتانسیل کمتر از مقدار حفاظتی -850mV قرار دارد. ثانیاً در طول مدت فعالیت مترو در طول یک روز (با توجه به جدول ۴) برای مدت ۵ ساعت در معرض خوردگی قرار می‌گیرد. به این ترتیب نرخ خوردگی در حضور جریان سرگردان از نرخ خوردگی آزاد کوپن (در غیاب حفاظت و جریان سرگردان) بیشتر است.

بنابراین نقش جریان‌های نشر یافته از خطوط مترو بر روی پتانسیل اعمالی به خطوط لوله گاز به وضوح قابل مشاهده است. به این ترتیب به نظر می‌رسد که در مناطقی از شبکه گازرسانی شهر تهران در اطراف خطوط مترو که نوسانات پتانسیل به مقادیر بحرانی می‌رسد، نیاز به اقدامات لازم جهت جلوگیری از خوردگی و تخریب خطوط در اثر جریان‌های ناشی خطوط مترو وجود دارد. نگارندگان، بررسی‌های میدانی مربوطه را در تمامی نقاط شهر تهران (در مجاورت

بر اساس اندازه‌گیری مقادیر کاهش وزن کوپن‌ها در مدت سه ماه، سرعت خوردگی آزاد در حدود $2/6$ mpy و سرعت خوردگی کوپن متصل به خط لوله در حدود $4/4$ mpy محاسبه شد.

طبقه‌بندی تمامی نقاط اندازه‌گیری در منطقه یک گازرسانی تهران (در مجاورت خط مترو) و تیپ‌بندی آن مناطق از نظر میزان حفاظت تامین شده و میزان حضور جریان‌های سرگردان، نشان از وجود مناطقی در تهران با میزان جریان‌های سرگردان بالاتر از حد مجاز دارد که می‌بایستی مورد توجه قرار گیرد.

تشکر و قدردانی

بدینوسیله از امور پژوهش شرکت گاز استان تهران در خصوص حمایت‌های معنوی و مالی ایشان نسبت به تحقیق فوق صمیمانه تشکر و قدردانی می‌گردد.

حسب زمان مشاهده می‌شود که دامنه این نوسانات، متناسب با میزان حضور جریان سرگردان دینامیک است.

پتانسیل‌سنجی پیوسته ۲۴ ساعته نشان‌دهنده کاهش و از بین رفتن نوسانات در طول ساعات خاموشی خط مترو (بین ساعات ۲۳:۳۰ تا ۴:۳۰ بامداد روز بعد) بود که این نکته تاییدی بر آن است که منبع جریان‌هایی که موجب نوسان پتانسیل خط لوله شده‌اند، خط متروی تهران است.

دامنه نوسانات در نقاط اندازه‌گیری شده در منطقه یک شهر تهران مقادیری بین ۳۰ میلی‌ولت تا حدود ۳ ولت را نشان می‌دهد که از نقطه نظر خوردگی می‌تواند شرایط نسبتاً شدیدی را ایجاد کند.

با اندازه‌گیری جریان کوپن‌ها در منطقه‌ی پایلوت و استفاده از مقادیر متوسط جریان خروجی و مدت زمان خروج جریان در مدت ۲۴ ساعت، سرعت خوردگی معادل $3/485$ mpy تخمین زده شد.

مراجع

1. K. D. Pham, R. S. Thomas, Analysis of Stray Current, Track-to-Earth Potentials & Substation Negative Grounding in DC Traction Electrification Systems, Proc. Conf. IEEE/ASME Joint Rail Conference, Toronto, Canada, 2001, Pp. 124-136.
2. European Standard EN 50162, Protection against corrosion by stray current from direct current systems, European Committee for Standardization, 2001.
3. Y. S. Tzeng, C. H. Lee, Analysis of Rail Potential and Stray Currents in a Direct-Current Transit System, Proc. Conf. IEEE Transactins on Power Delivery, 2010, Vol. 25, No. 3.
4. K. Zakowski, W. Sokolski, 24-hour characteristic of interaction on pipelines of stray currents leaking from tram tractions, Corrosion Science, Vol. 41, 1999, Pp. 2099-2111.
5. I. Cotton, C. Charalambous, P. Aylott, P. Ernst, Stray Current Control in DC Mass Transit Systems, IEEE Transactions on Vehicular Technology, Vol. 54, No. 2, 2005, Pp. 85-93.
6. M. Niasati, A. Gholami, Overview of Stray Current Control in DC Railway Systems, Proc. Conf. on Railway Engineering Challenges for Railway Transportation in Information Age (ICRE), 2008, Pp. 14-23.
7. S. Nikolakakos, Stray currents: Generation, Interference Effects and Control, Proc. Conf. Corrosion 98, 1998, Paper No. 559, Pp. 348-356.
8. Z. G. Chen, Application of a stray current monitoring system based upon virtual instrument, Proc. Conf. on Automation and Logistics (ICAL), 2010, Pp. 112-120.
9. British Standard BS EN 13509, Cathodic Protection Measurement Techniques, British Standard Institution, 2003.
10. NACE Standard SP0207, Performing Close-Interval Potential Surveys and DC Surface Potential Gradient Surveys on Buried or Submerged Metallic Pipelines, NACE International, 2007.

11. K. E. Davis, Evaluation of Cathodic Protection Levels on Natural Gas Distribution Systems, Corrosion 98, Paper No. 665, 1998, Pp. 217-226.
12. NACE Standard RP0169-96, Control of external corrosion on underground or submerged metallic piping systems, NACE International, 1996.
13. ASTM Standard G1-03, Preparing, cleaning, and evaluating corrosion test specimens, ASTM International, 1999.
14. ASTM Standard G102, Calculation of Corrosion Rates and Related Information from Electrochemical Measurements, ASTM International, 1999.
15. P. D. Simon, Quantifying LRT stray current effects using coupons, Proc. Conf. Corrosion 2005, Paper No. 05246, Pp. 87-96.
16. P. Cohn, AC / DC Interference Corrosion in Pipelines: Summary Report, The Danish Gas Technological Centre, 2006.
17. National Chinese Standard GB/T 19285, Inspection of Corrosion Protection for Buried Steel Pipelines, AQSIQ, 2003.

ایجاد پوشش نانوکامپوزیتی ZnNi/SiC به روش الکتروشیمیایی با استفاده از جریان پالسی مستقیم و پالسی معکوس و بررسی رفتار خوردگی آن

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

^{۴،۳،۱} دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی خوردگی و حفاظت مواد دانشگاه تهران

^۲ استاد، دانشکده مهندسی متالورژی و مواد دانشگاه تهران

*نویسنده مسئول: cdehghan@ut.ac.ir

تاریخ دریافت: ۱۳۹۲/۰۳/۱۸ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۲/۰۴/۲۴

چکیده

در این مقاله به بررسی خواص پوشش نانو کامپوزیتی ZnNi/SiC، اعمال شده به روش الکتروشیمیایی با استفاده از جریان پالسی مستقیم و معکوس پرداخته شده است. برای بررسی مورفولوژیکی، ساختاری و ترکیب شیمیایی پوشش از روش های میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)، طیف سنجی پراکندگی انرژی اشعه ایکس (EDS) و آنالیز پراش اشعه ایکس (XRD) استفاده شد. روش پلاریزاسیون الکتروشیمیایی و طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی (EIS) برای مشخص ساختن مقاومت به خوردگی مورد استفاده قرار گرفت. نتایج حاصل مشخص ساخت که در پوشش نانوکامپوزیتی، نمونه ای که با روش پالسی مستقیم اعمال شده بود و دوره کاری آن (Duty Cycle) آن برابر با ۴۲.۸۵٪ بود به دلیل این که دارای ساختاری فشرده تر و تخلخل کمتر و نیز مقدار نیکل بیشتری در پوشش است، دارای خواص خوردگی بهتری نسبت به دیگر نمونه ها است.

کلمات کلیدی: ZnNi، جریان پالسی، دوره کاری، فرکانس، جریان آندی، نانوکامپوزیت.

Electrodeposition of ZnNi/SiC Nanocomposite Coating by Pulse and Pulse Reverse Current and Evaluation of its Corrosion Behavior

Navid Haghmoradi¹, Changiz Dehghanian², Hamidreza Khanlarkhani³, Saeed Yari⁴

^{1, 3, 4} MSc Student, Corrosion and Protection of Materials Engineering, University of Tehran

² Professor, University of Tehran

*Corresponding Author: cdehghan@ut.ac.ir

Submission: June 08, 2013

Acceptance: July 15, 2013

Abstract

In this study the characteristics of ZnNi/SiC nanocomposite coatings electrodeposited by pulse and pulse reverse current were evaluated. Morphology, structure and composition of the coatings were studied by using Scanning Electron Microscopy (SEM), Energy Dispersive Spectroscopy (EDS) and X-Ray Diffraction Analysis. Electrochemical Polarization and Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) were used to evaluate corrosion properties of different coatings. Final results showed that among nanocomposite coatings, the direct pulse current deposited sample with the duty cycle of 42.85% have better corrosion behavior, due to its more dense structure, less porosity and more Ni content, than other samples.

Keywords: ZnNi, Pulse Current, Duty Cycle, Frequency, Anodic Current, Nanocomposite.

۱- مقدمه

یکی از معایب بزرگ فولاد در صنایع مختلف رفتار خوردگی آن می باشد. در این میان روش های مختلف که برای بهبود خواص خوردگی آن استفاده می شود، آبکاری الکتریکی که در آن یک لایه نازک از فلز روی، نیکل، کادمیم و ... روی فولاد پوشش داده می شود به تناوب مورد استفاده بوده است. نقش اصلی این پوشش های فلزی ایجاد یک سد بین زیرلایه فولادی و محیط خورنده است [۱]. برای چندین دهه پوشش الکتروشیمیایی روی به عنوان یک پوشش مناسب از لحاظ اقتصادی و مقاومت به خوردگی مورد استفاده قرار می گرفت. ولی در چند دهه اخیر پوشش روی خالص جای خود را در برخی کاربردها به پوشش آلیاژی روی به دلیل خواص بهتر داده است [۴-۲]. در این میان آلیاژ Zn-Ni سهم زیادی دارد. دلیل این امر خواص محافظتی بالای آن در مقابل خوردگی است. به علاوه پوشش Zn-Ni از لحاظ خواص مکانیکی و پایداری حرارتی بهتر از پوشش Zn و یا دیگر پوشش های روی می باشد. آلیاژ Zn-Ni با داشتن ۱۰-۱۵٪ وزنی نیکل بالاترین مقاومت به خوردگی را داراست و به عنوان جایگزینی برای پوشش کادمیم در صنایع اتومبیل استفاده می شود [۱، ۵]. علاوه بر این، این پوشش جایگزین مناسبی برای پوشش کادمیم به دلیل مشکلات زیست محیطی که ایجاد می کند و سمی بودن فلز کادمیم است. حضور Zn در آلیاژ Zn-Ni نقش محافظت کننده کاتدی زیرلایه پایه آهنی را دارد، و Ni مقاومت به خوردگی را افزایش می دهد [۶]. اگرچه پوشش Zn-Ni خواص مناسبی را در حفاظت فولاد در مقابل خوردگی دارد ولی هنوز احتیاج به بهبود خواص دارد. یکی از این روش ها استفاده از پوشش کامپوزیتی آلیاژ Zn-Ni است. به طور مثال نتیجه تحقیق در مورد رسوب همزمان ذرات Al_2O_3 در زمینه Zn-Ni باعث بالا رفتن مقدار نیکل در پوشش می شود که به تبع آن خواص خوردگی بهتری از خود نشان می دهد [۷]. نتیجه تحقیق دیگر در مورد پوشش های کامپوزیتی Zn-Ni-CNT (نانولوله کربنی)، Zn-TiO₂ و Zn-carbon black (کامپوزیت روی-کربن سیاه)، حاکی از آن است که استفاده

از این ذرات به عنوان فاز تقویت کننده کامپوزیت، باعث بالا رفتن مقاومت به خوردگی فولاد می شود. Praveen و همکارانش با استفاده از ذرات Fe_2O_3 به این نتیجه رسیدند که رسوب همزمان این ذرات با Zn-Ni باعث کاهش اندازه دانه پوشش می شود. این پوشش از لحاظ ظاهری روشن تر، فشرده تر و دارای خواص خوردگی بهتری است. و دیگر اینکه ذرات اکسید آهن در این پوشش جهت گیری کریستالی پوشش را تغییر می دهند [۱].

روش دیگری که برای بهبود خواص پوشش های مختلف که به روش الکتروشیمیایی اعمال می شوند، وجود دارد استفاده از جریان پالسی مستقیم و یا پالسی معکوس به جای جریان مستقیم است. در نوع جریان پالسی سه نوع پارامتر وجود دارد که خصوصیات یک جریان پالسی را مشخص می کند: دانسیته جریان پیک یا جریان کاتدی i_c ، دوره زمانی اعمال جریان (On-time or t_{on})، و دوره زمان قطع جریان (Off-time or t_{off}). در اینجا دانسیته جریان میانگین، i_m ، معادل دانسیته جریانی است که در حالت جریان مستقیم استفاده می شود. یعنی با فرض اینکه در هر دو روش یک مقدار فلز ثابت روی کاتد در یک زمان ثابت بنشیند، این دانسیته جریان میانگین این گونه محاسبه می شود:

$$i_m = i_c t_{on} / (t_{on} + t_{off})$$

که در آن i_m نمایانگر دانسیته جریان میانگین، i_c برابر دانسیته جریان کاتدی، t_{on} برابر زمان اعمال جریان و t_{off} برابر زمان قطع جریان است. عبارت:

$$t_{on} / (t_{on} + t_{off})$$

به عنوان چرخه کاری (Duty Cycle) شناخته می شود و یکی از پارامترهایی است که می تواند تغییر یابد و خواص نهایی پوشش را تعیین کند. کمیت دیگری که به عنوان یک متغیر در آبکاری پالسی مد نظر است فرکانس است که با عبارت:

$$1 / (t_{on} + t_{off})$$

نشان داده می شود. نتیجه برخی تحقیقات بیانگر آن است که برای نیل به پوششی با اندازه دانه ریزتر باید دوره زمانی قطع

نمونه ها از روش مکانیکی استفاده شد و سطح نمونه ها تا میزان آینه‌ای پولیش شد. برای چربی زدایی سطح نمونه ها از محلول استون در محیط اولتراسونیک به مدت ۱۰ دقیقه استفاده شد. برای بررسی مقاومت به خوردگی نمونه های پوشش آلیاژی و کامپوزیتی از روش پلاریزاسیون الکتروشیمیایی و طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی (EIS) استفاده گردید. در این دو روش از محلول ۳.۵٪ وزنی NaCl، دمای ۲۵ درجه سانتیگراد و نرخ اسکن ۱ mV/s برای روش پلاریزاسیون الکتروشیمیایی و فرکانس های ۱۰ mHz تا ۱۰۰ kHz برای روش EIS استفاده گردید. در این آزمایش نمونه های پوشش داده شده با مساحت سطح 1cm^2 ، الکترود Pt و الکترود اشباع کالومل به ترتیب به عنوان الکترودهای کاری، کمکی و مرجع مورد استفاده قرار گرفت. برای بررسی مورفولوژی و ریز ساختار پوشش از SEM و برای تحلیل شیمیایی عناصر موجود در پوشش از روش EDS استفاده گردید. برای بررسی فاز های تشکیل شده در پوشش و محاسبه اندازه دانه بلوری آن ها از آنالیز XRD استفاده شد.

۳- نتایج و بحث

شکل ۱ نمایانگر نمودار حاصل از آنالیز ترکیب شیمیایی با استفاده از روش EDS پوشش های مختلف اعمال شده با استفاده از جریان پالسی در دوره های کاری، فرکانس و جریان های معکوس مختلف است. همان طور که مشاهده می شود (شکل ۱ الف و ب) در صورت استفاده از دوره کاری ۴۲.۸۵٪، ترکیب آلیاژی پوشش دارای مقدار بیشتری از نیکل خواهد بود، در صورتی که مقدار ذرات در پوشش به کمترین مقدار خود خواهد رسید. در این تحقیق با ثابت نگه داشتن دانسیته جریان میانگین برابر با 3.5 A/dm^2 که از ضرب کردن دانسیته جریان پیک در دوره کاری بدست می آید، در حقیقت میزان بارالکتریکی که در فعل و انفعالات الکتروشیمیایی شرکت می کنند ثابت نگه داشته شده است.

جریان بیشتری نسبت به دوره زمانی اعمال جریان وجود داشته باشد. با این روش حتی می توان پوشش های نانوساختار تولید کرد که کاربردهای خاصی در زمینه های خاص دارند [۸-۱۰]. نوع دیگری از جریان پالسی وجود دارد که در آن پس از دوره زمانی اعمال جریان که به آن جریان کاتدی می گویند، بلافاصله یا پس از یک تاخیر زمانی، جریان به صورت عکس یا به صورت آندی به سیستم اعمال می شود. به این نوع اعمال جریان، جریان پالسی معکوس (Reverse Pulse, RP) می گویند. نتایج متفاوتی از تاثیر جریان پالسی معکوس بر پوشش آلیاژی ZnNi گزارش شده است که دلیل آن استفاده از محیط های پوشش دهی مختلف با میزان pH مختلف بوده است [۱۱، ۱۲].

هدف از این تحقیق ایجاد پوشش نانوکامپوزیتی ZnNi/SiC از یک محلول اسیدی کلریدی و بررسی تاثیرات متفاوتی است که پارامترهای مختلف جریان های پالسی مستقیم و پالسی معکوس مانند دوره کاری، فرکانس و مقدار دانسیته جریان معکوس بر خواص مختلف پوشش نظیر مورفولوژی، ساختار، ترکیب شیمیایی، اندازه دانه بلوری و خواص خوردگی پوشش مذکور می گذارند.

۲- روش تحقیق

در این تحقیق از ذرات SiC با اندازه متوسط 50 nm (Kaier, Hefei, China)، برای تولید پوشش استفاده شد. از حمام کلریدی به منظور اعمال پوشش نانوکامپوزیتی ZnNi/SiC با استفاده از فرآیند پوشش دهی الکتروشیمیایی بر روی فولاد کم کربن (St37) استفاده گردید. شرایط محیط و ترکیب حمام در جدول ۱ آمده است. در تمام موارد دانسیته جریان کاتدی به گونه ای تعیین شد تا حاصل ضرب مقدار آن در عدد دوره کاری برابر با ۳.۵ گردد تا به عنوان مقایسه ای با جریان مستقیم با دانسیته جریان 3.5 A/dm^2 (جریان پالسی با دوره کاری ۱۰۰٪) باشد. به منظور توزیع یکنواخت ذرات در حمام از هم زن اولتراسونیک به مدت نیم ساعت قبل از هر فرآیند و هم زن مکانیکی با سرعت ۲۰۰ rpm در حین فرآیند استفاده شد. برای آماده سازی

جدول ۱: شرایط و حمام پوشش دهی

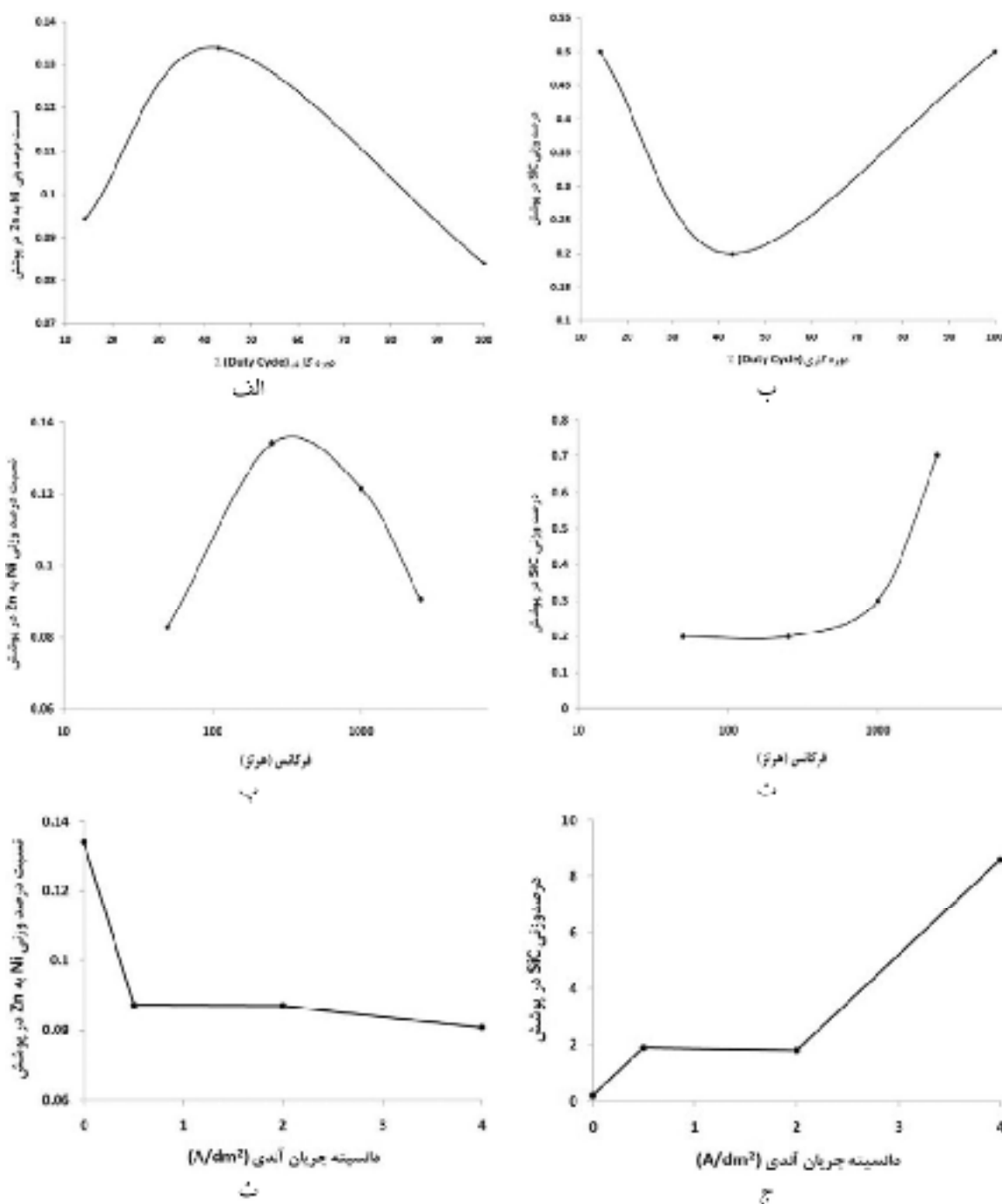
اندازه نمونه‌ها	$30 \times 45 \times 5 \text{ mm}^2$
ترکیب حمام	120g/L ZnCl ₂ - 90g/L NiCl ₂ .6H ₂ O - 130g/L NH ₄ Cl - 25g/L H ₃ BO ₃ - 1g/L SDS (Sodium Dodecyl Sulfate) - 0g/L, 0.5g/L, 4g/L, 11g/L و 25g/L SiC نانوپودر
(%) دوره کاری	100 و 42.85, 14.28
فرکانس (Hz)	2500, 1000, 285, 50
جریان آندی در پالس معکوس (A/dm ²)	4 و 2, 0.5, 0
زمان پوشش دهی (min)	30

خواهد شد که این رسوب مانعی بر سر رسوب نیکل خواهد بود.

همان‌طور که در شکل ۱ ث دیده می‌شود، با کمترین مقدار استفاده از جریان معکوس، میزان نیکل در پوشش کاهش می‌یابد. می‌توان کاهش مقدار نیکل را تا حدی به افزایش میزان ذرات الحاقی در پوشش نیز نسبت داد. درست در دو دانسیته جریان معکوسی که میزان ذرات الحاقی با هم تفاوت خاصی با هم ندارند (شکل ۱ج)، یعنی در 2 A/dm^2 و 0.5 A/dm^2 میزان نیکل در پوشش نیز تفاوت خاصی نشان نمی‌دهد. ولی در دانسیته جریان آندی 4 A/dm^2 با اینکه افزایش قابل توجهی در مقدار ذرات الحاقی در پوشش را شاهد هستیم، مقدار نیکل در پوشش به میزان نامحسوسی کاهش می‌یابد. این نتیجه مغایر با پیش بینی کاهش محسوس مقدار نیکل در پوشش در صورت افزایش مقدار ذرات در پوشش است. دلیل این امر می‌تواند به این نکته باز گردد که با اعمال دانسیته جریان‌های آندی بیشتر، در حین دوره اعمال این جریان، پوشش شروع به خورده شدن می‌کند. از آنجاییکه فلز روی نسبت به فلز نیکل از لحاظ الکتروشیمیایی فعال‌تر است، روی بیشتر خورده می‌شود. و مقدار نیکل در پوشش افزایش می‌یابد. ولی مقدار بیشتر ذرات در پوشش باعث کاهش مقدار نیکل خواهد شد. در نتیجه که وجود جریان آندی از یک طرف و حضور ذرات در پوشش به ترتیب در افزایش و کاهش مقدار نیکل در پوشش در تقابل هستند.

پس با افزایش دوره کاری در اصل زمان On افزایش می‌یابد، ولی همزمان دانسیته جریان پیک کاهش خواهد یافت. پس در کل می‌توان گفت این روند باز می‌تواند به بالا یا پایین رفتن تمایل به رسوب دهی Anomalous تحت شرایط مختلف مربوط شود. به طوری که با افزایش میزان ذرات در پوشش این پدیده تشدید می‌شود و پوشش دارای مقدار نیکل کمتری خواهد بود. شایان ذکر است که پدیده رسوب دهی Anomalous به پدیده‌ای گفته می‌شود که در فلز فعال‌تر که در اینجا Zn است، به صورت ترجیحی نسبت به فلز نیکل رسوب می‌کند.

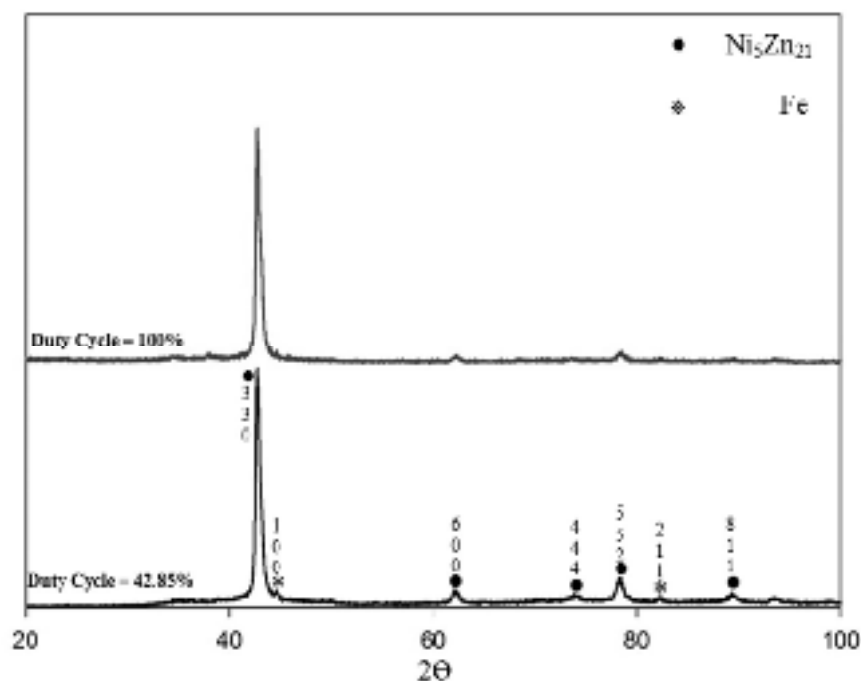
با افزایش فرکانس تا محدوده ۲۸۵ Hz تغییر محسوسی در مقدار ذرات الحاقی در پوشش دیده نمی‌شود (شکل ۱ ت). ولی تا همین مقدار فرکانس بر مقدار نیکل در آلایژ ZnNi افزوده شده است (شکل ۱ پ). در فرکانس‌های بالا، شاهد افزایش در مقدار نانوذرات در پوشش خواهیم بود ولی این افزایش الحاق ذرات در پوشش خود باعث کاهش مقدار نیکل در پوشش می‌شود که با نتایج قسمت‌های قبل هم‌خوانی دارد. یعنی با افزایش قابل توجه ذرات در پوشش، مقدار نیکل در آن کاهش می‌یابد. دلیل تشدید پدیده رسوب دهی Anomalous در اینجا می‌تواند به افزایش تمایل به رسوب دهی فلز Zn در اثر حضور مستقیم این ذرات مرتبط باشد و یا به طور غیر مستقیم، حضور این ذرات سرامیکی باعث افزایش آزاد شدن گاز هیدروژن شده و به تبع آن بالا رفتن pH موضعی رسوب بیشتر هیدروکسید روی را باعث



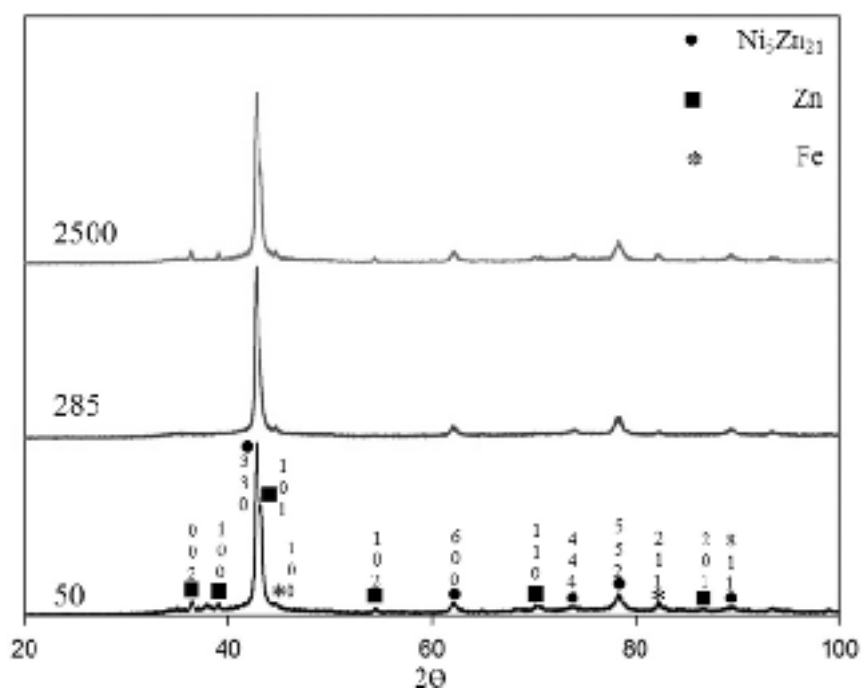
شکل ۱: ترکیب شیمیایی پوشش‌های مختلف نسبت نیکل به روی در پوشش‌های اعمال شده تحت الف) دوره‌های کاری مختلف، پ) فرکانس‌های مختلف، ت) جریان‌های آنودی مختلف و مقدار SiC در پوشش‌های اعمال شده تحت ب) دوره‌های کاری متفاوت، ج) فرکانس‌های مختلف، د) جریان‌های آنودی مختلف

و فاز گاما در اینجا در جهت‌گیری‌های مختلف بلوری نیز تشکیل شده است. به طور کلی افزایش فاز گاما ($\text{Ni}_5\text{Zn}_{21}$) در پوشش نشان‌دهنده افزایش مقدار نیکل در پوشش است که این نیز در نمودار EDS مشهود است.

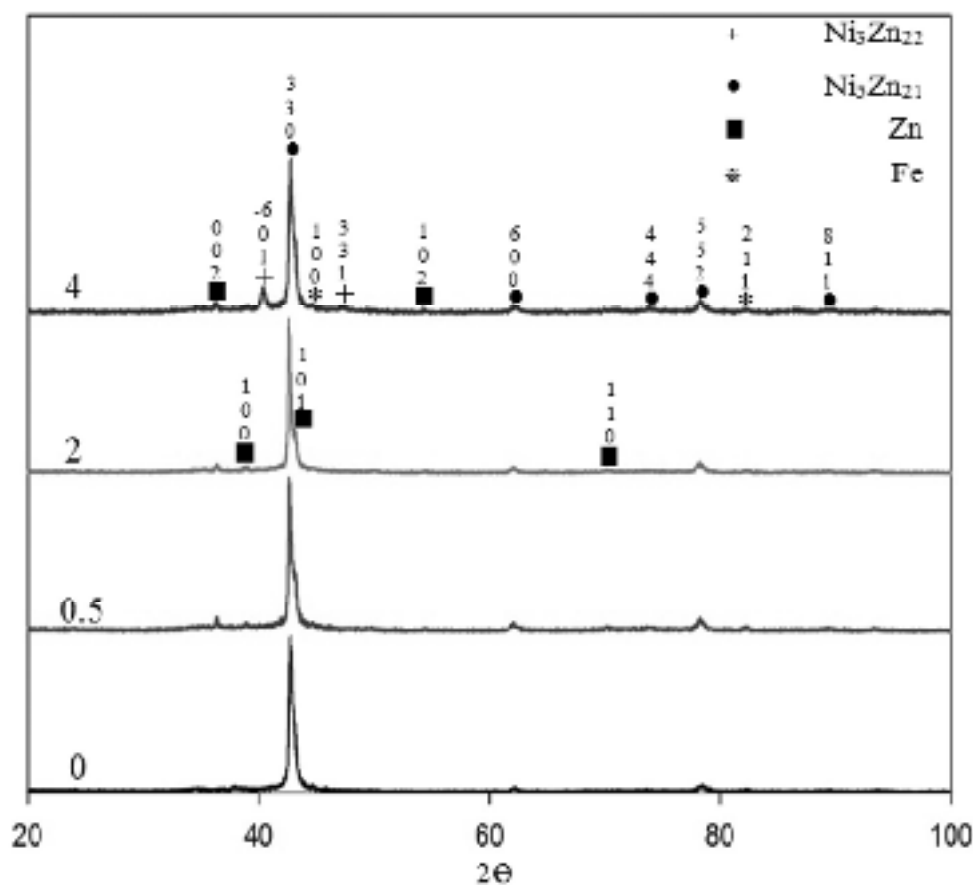
نتیجه آنالیز پراش اشعه ایکس پوشش‌های اعمال شده در دوره‌های کاری، فرکانس و جریان‌های معکوس مختلف در شکل ۲ نشان‌دهنده این است که با کاهش دوره کاری تغییری در تنوع فازها در پوشش دیده نمی‌شود (شکل ۲ الف)



شکل ۱۲ الف: آنالیز پراش اشعه ایکس (XRD) پوشش‌های اعمال شده در دو دوره کاری ۴۲.۸۵٪ و ۱۰۰٪.



شکل ۱۲ ب: آنالیز پراش اشعه ایکس (XRD) پوشش‌های اعمال شده در فرکانس‌های ۲۵۰۰ Hz، ۲۸۵ Hz، و ۵۰ Hz.



شکل ۲: آنالیز پراش اشعه ایکس (XRD) پوشش‌های اعمال شده در جریان‌های آندی ۰، ۰.۵، ۲ و ۴.

صفحه مختلف (۳۳۱) و (۶۰۱-) در نمودار مربوطه دیده می‌شود.

شکل ۳ مقدار اندازه دانه پوشش‌های بدست آمده را نشان می‌دهد. همانطور که دیده می‌شود شکل ۳ الف در حقیقت مقایسه‌ای بین نمونه پوشش داده شده با جریان مستقیم و نمونه پوشش داده شده با جریان پالسی است. مشاهده می‌شود که با استفاده از جریان پالسی، با این که مقدار کمتری ذره در پوشش قرار گرفته است (با توجه به نتایج EDS) اندازه دانه کاهش یافته است که دلیل آن را می‌توان این گونه ذکر کرد که با استفاده از دوره کاری بیشتر، مدت زمانی که در یک چرخه جریان در حال اعمال شدن است افزایش می‌یابد (t_{on})، که این منجر به کاهش تامین یون‌های مورد نیاز خواهد شد. در نتیجه آن نرخ جوانه‌زنی پایین می‌آید و نرخ رشد افزایش می‌یابد و اندازه دانه نهایی بیشتر خواهد بود. در ضمن در حین پوشش‌دهی پالسی یک لایه دوگانه الکتریکی پایدار

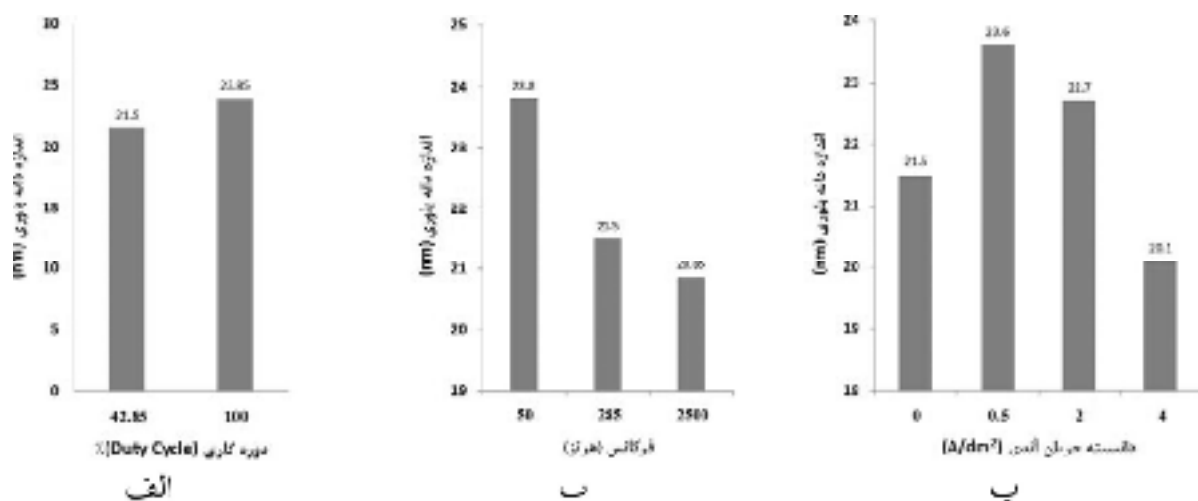
با افزایش فرکانس از ۵۰ Hz به ۲۸۵ Hz حذف پیک‌های مربوط به فاز Zn مشاهده می‌شود که این خود بیانگر افزایش نسبت نیکل به روی در پوشش است. با افزایش بیشتر فرکانس به ۲۵۰۰ Hz باز افزایش پیک‌های فاز فلز روی در صفحات بلوری با اندیس‌های (۰۰۲)، (۱۰۰)، (۱۰۱)، (۱۰۲)، (۱۱۰) و ... مشاهده می‌شود (شکل ۲ ب). در مورد جریان پالسی معکوس با افزایش دانسیته جریان آندی یا معکوس از ۰ به ۰.۵ و ۲، شاهد پدیدار شدن پیک‌های فلز روی خواهیم بود که این خود نشان از کاهش مقدار نیکل در پوشش دارد (شکل ۲ پ). با افزایش هر چه بیشتر جریان معکوس بر پیچیدگی نمودار XRD افزوده می‌شود. به طوری که در جهت‌گیری‌های مختلف بلوری بر شدت پیک‌های حاصل از فاز Zn افزوده شده است. علاوه بر آن نوع دیگری از فاز به جز فازهای گاما، روی و زیرلایه آهنی دیده می‌شود که فرمول شیمیایی این فاز برابر است با Ni_3Zn_{22} و در دو

افزایش اندازه دانه خواهد شد (شکل ۳ پ). با افزایش بیشتر میزان جریان آنودی، روند کاهش در اندازه دانه دیده می‌شود که دلیل آن از یک طرف می‌تواند به انحلال بیشتر دانه‌های رشد کرده در مرحله جریان کاتدی مربوط باشد، که از رشد بیش از حد دانه‌ها جلوگیری می‌کند و از طرف دیگر به افزایش غلظت ذرات در پوشش مرتبط باشد که حضور این ذرات به عنوان مانعی برای رشد دانه‌ها عمل می‌کنند. از طرف دیگر به دلیل آن که میزان جریان کاتدی نیز در این جا با افزایش میزان جریان آنودی با نسبت مناسب افزایش می‌یابد تا میزان بار الکتریکی مناسب و ثابت در فعل و انفعالات الکتروشیمیایی شرکت کند، به این دلیل با افزایش میزان جریان کاتدی در هر دوره یا سیکل، جوانه زنی افزایش می‌یابد و این خود به کاهش اندازه دانه می‌انجامد.

همانطور که در شکل ۴ الف و ب مشاهده می‌شود با اعمال دوره‌های کاری کمتر، ساختاری غیریکنواخت نسبت به حالتی ایجاد می‌شود که دوره کاری ۱۰۰٪ استفاده شده است. چون حاصلضرب میزان دوره کاری در جریان پیک اعمالی برابر یک مقدار ثابت است، در نتیجه می‌توان غیر یکنواختی حاضر به افزایش میزان جریان در دوره‌های اعمال جریان دانست. به عنوان مثال در حالتی که دوره کاری برابر ۱۰۰٪ است، که دراصل جریان مستقیم است، دانسته جریان مورد استفاده برابر ۳.۵ آمپر بر دسی متر مربع است ولی

نمی‌تواند در سطح کاتد تشکیل شود و مرحله جوانه زنی در هر پالس به مرحله رشد پایدار نمی‌رسد که بلافاصله جریان قطع می‌شود. به همین دلیل نرخ رشد دانه به شدت کاهش می‌یابد. علاوه بر این گفته می‌شود در زمان‌هایی که جریان قطع است، فرصت‌های مناسبی برای آزاد شدن تنش است [۱۳]. با افزایش فرکانس از ۵۰ Hz به ۲۵۰۰ Hz اندازه دانه کاهش می‌یابد (شکل ۳ ب). این نتیجه با نتیجه حاصل از تحقیق محققین دیگر نیز هم‌خوانی دارد که گزارش کرده‌اند با افزایش فرکانس پوشش‌دهی پالسی، اندازه دانه بلوری پوشش کاهش می‌یابد [۸].

نتیجه تحقیق برخی محققین در مورد تاثیر جریان آنودی در پوشش‌دهی پالسی بر فرآیند اعمال پوشش به این گونه است که، در زمان‌هایی که جریان آنودی به قطعه اعمال می‌شود نه تنها مرحله رشد متوقف می‌شود، بلکه قسمت‌های ناپایدار نیز در محلول حل می‌شوند. از این مناطق ناپایدار می‌توان به مناطق دارای تمرکز تنش در پوشش اشاره کرد. بدین ترتیب تنش کمتری در پوشش نسبت به پوشش‌های اعمال شده تنها با جریان پالسی باقی می‌ماند [۱۳]. می‌توان گفت یکی دیگر از مناطق ناپایدار که در اثر اعمال جریان آنودی ممکن است در محلول حل شوند، برخی جوانه‌های ایجاد شده در مرحله اعمال جریان کاتدی است. به همین دلیل تعداد جوانه‌هایی که فرصت رشد می‌یابند کاهش یافته و در نهایت منجر به

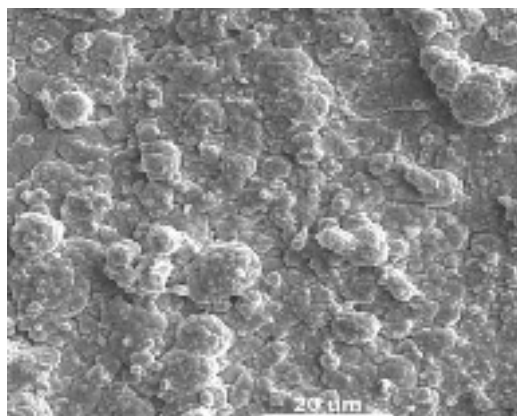


شکل ۳: اندازه‌های دانه پوشش‌های اعمال شده در (الف) دو دوره کاری ۴۲.۸۵٪ و ۱۰۰٪، (ب) فرکانس‌های ۵۰ Hz و ۲۵۰۰ Hz و (پ) جریان‌های آنودی ۰.۵، ۲ و ۴ A/dm².

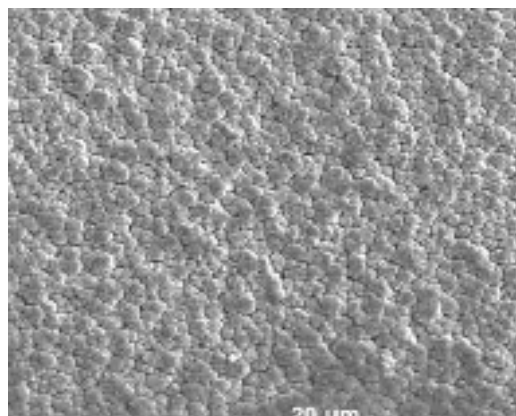
دندریتی تشکیل شده‌اند. این مناطق دندریتی در بزرگنمایی‌های بالاتر به خوبی مشاهده می‌شوند (شکل ۴ ح و خ). مشاهده مناطق دندریتی در پوشش نشان از جوانه‌زنی بلوری الکتروشیمیایی دارد که تحت فرآیند انتقال جرم کنترل می‌شود [۱۴].

همانطور که در شکل ۴ الف دیده می‌شود، در صورت استفاده از جریان پالسی بدون جریان آندی، پوششی بدست می‌آید که دارای فشردگی و تراکم بیشتری نسبت به دیگر نمونه‌ها است. ولی این نمونه پوششی غیر یکنواخت تشکیل می‌دهد که در تمام مناطق آن اجزایی با شکل‌های نامنظم و مختلف وجود دارد. با استفاده از جریانی پالسی با جریان آندی 0.5 A/dm^2 ، مشاهده می‌شود که از همواری پوشش کاسته شده ولی ساختار آن بسیار منظم است (شکل ۴ د). به طوری که پوشش مورد نظر از قسمت‌های کاملاً کروی با سطوحی کاملاً هموار و یکنواخت تشکیل شده است. در میان انواع اجسام، اشکال کروی دارای کمترین نسبت سطح به حجم می‌باشند، بنابراین هرچه ساختار مورد نظر کروی‌تر باشد نسبت سطح به حجم آن کاهش یافته و انرژی سطحی آن به کمترین مقدار می‌رسد. دلیل آن این است که در زمان اعمال جریان آندی، پوشش مورد نظر به صورت آند عمل کرده و شروع به خورده شدن می‌کند. چون پدیده خوردگی یک پدیده سطحی است پس ساختارهایی که دارای بیشترین انرژی سطحی هستند ابتدا شروع به خورده شدن می‌کنند و در نهایت مورفولوژی که دارای کمترین مقدار انرژی سطحی باشد، که در اینجا مورفولوژی کروی شکل است، باقی می‌ماند. با استفاده از مقدار بیشتر جریان آندی در اعمال پوشش (4 A/dm^2)، مقدار خوردگی حاصل از جریان آندی در دوره پالس، افزایش می‌یابد. به همین دلیل در شکل ۴ ذ مشاهده می‌شود که ساختاری کروی تشکیل می‌گردد که دیگر دارای سطح هموار و یکنواخت نیست. دلیل آن اینست که با افزایش دانسیته جریان آندی، مقدار خوردگی شدت می‌یابد و حتی ساختارهای کروی نیز از سطح شروع به خورده شدن می‌کنند. مورفولوژی و ساختار نهایی پوشش‌های بدست آمده در این تحقیق تاثیر بسزایی در

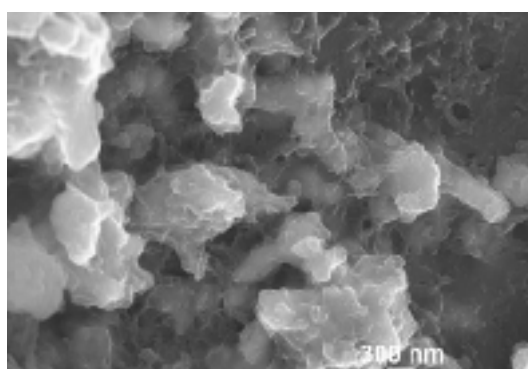
در حالتی که دوره کاری 42.85% است، دانسیته جریانی که در t_{on} استفاده می‌شود برابر 8.16 A/dm^2 خواهد بود که بیش از ۲ برابر حالت جریان مستقیم است. ولی از طرفی با کمی دقت در شکل‌های ۴ ب مشاهده می‌شود که در حالت جریان مستقیم یا دوره کاری 100% مرز بین توده‌های مختلف بسیار مشخص است و حتی در برخی مناطق حفره‌های مشاهده می‌گردد. در مقام مقایسه با آن، پوشش بدست آمده با دوره کاری 42.85% ، دارای توده‌های غیر مشخص و ساختاری فشرده تر است. در تصاویر با بزرگنمایی بیشتر (شکل ۴ پ و ت)، همانطور که مشخص است نمونه بدست آمده با دوره کاری 100% دارای سطحی بسیار زبر است که به صورت ریز حفراتی در سطح نمونه دیده می‌شود. پوشش بدست آمده با دوره کاری کمتر فاقد این زبری سطح در این مقیاس است و ریزحفره‌های مذکور در آن دیده نمی‌شود. دلیل آن می‌تواند این باشد که در حالت پوشش دهی پالسی، در دوره‌های وقفه یا زمان‌هایی که جریان اعمال نمی‌شود، رشد پوشش متوقف می‌شود و پوشش در معرض الکترولیت که در اصل یک محیط خورنده است، قرار می‌گیرد. در این حالت پوشش شروع به خورده شدن می‌کند که ابتدا مناطق پرانرژی‌تر واکنش داده و خورده می‌شوند. به همین دلیل ابتدا گوشه‌ها و مناطقی که دارای ضخامت کمتری هستند و یا نقاط ناهمواری ریز دارند با خورده شدن حذف می‌شوند و زبری سطح کم می‌شود [۱۲]. در شکل ۴ ث و ج و چ ریزتر بودن ساختار پوشش‌های بدست آمده در فرکانس‌های بالاتر است مشهود است. در فرکانس‌های پایین تر میزان زمان‌های اعمال و قطع جریان بیشتر است، به همین منظور در زمان اعمال جریان، جوانه زنی صورت می‌گیرد و با توجه به زمان بیشتر، این جوانه فرصت بیشتری برای رشد دارد تا زمانی که جریان قطع شود. در دوره بعدی اعمال جریان جوانه‌های جدید تشکیل خواهد شد. به همین دلیل در فرکانس‌های بالاتر در یک زمان ثابت میزان جوانه زنی از فرکانس‌های پایین بیشتر است، ولی میزان رشد این جوانه‌ها کمتر خواهد بود. نکته دیگری که از این تصاویر بدست می‌آید، تشکیل مناطقی است که از طریق رشد



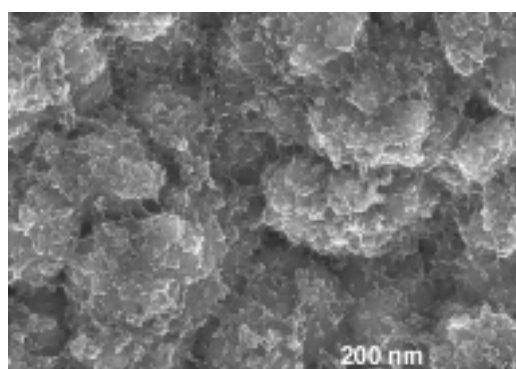
شکل ۴ الف: پوشش اعمال شده با دوره کاری ۴۲.۸۵٪،
فرکانس ۲۸۵Hz، جریان آنودی 0 A/dm^2



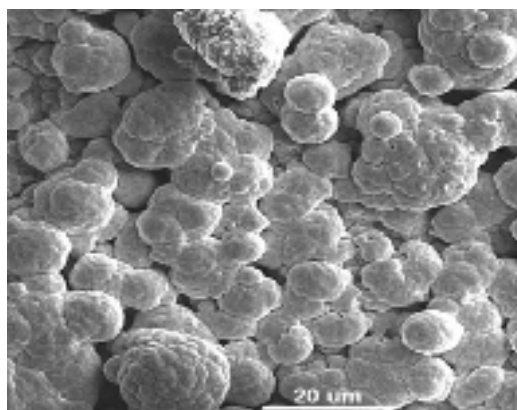
شکل ۴ ب: پوشش اعمال شده با جریان مستقیم با دوره
کاری ۱۰۰٪



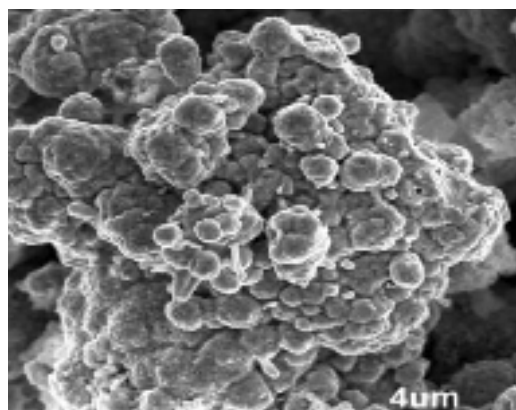
شکل ۴ پ: پوشش اعمال شده با دوره کاری ۴۲.۸۵٪،
فرکانس ۲۸۵Hz، جریان آنودی 0 A/dm^2 با
بزرگنمایی بیشتر



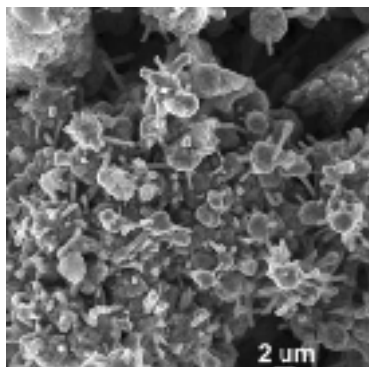
شکل ۴ ت: پوشش اعمال شده با دوره کاری ۱۰۰٪ یا
جریان مستقیم با بزرگنمایی بیشتر



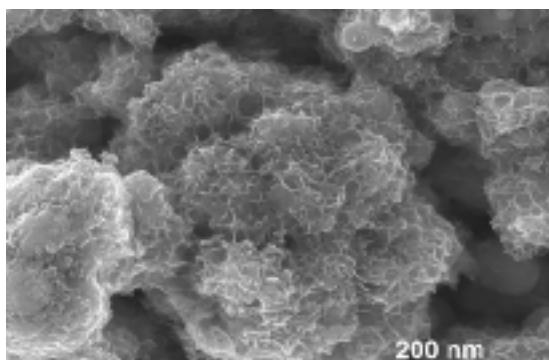
شکل ۴ ث: پوشش اعمال شده با دوره کاری ۴۲.۸۵٪،
فرکانس ۵۰ Hz، جریان آنودی 0 A/dm^2



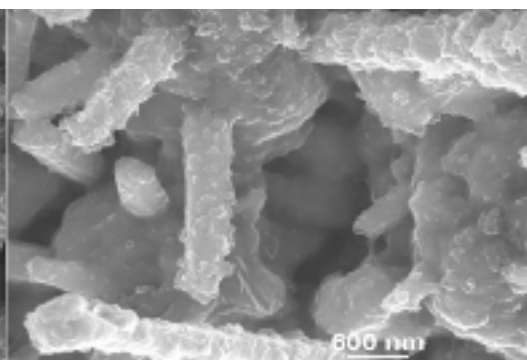
شکل ۴ ج: پوشش اعمال شده با دوره کاری ۴۲.۸۵٪،
فرکانس ۱۰۰۰Hz، جریان آنودی 0 A/dm^2



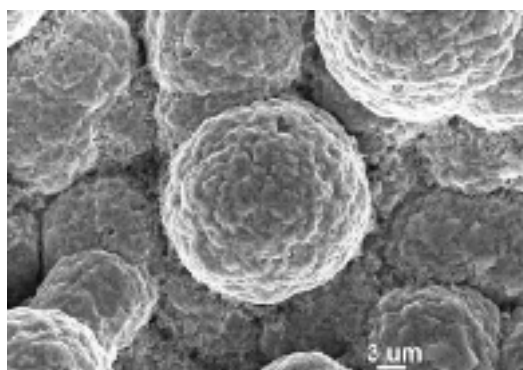
شکل ۴ چ: پوشش اعمال شده با دوره کاری ۴۲.۸۵٪، فرکانس ۲۵۰۰ Hz، جریان آنودی 0.5 A/dm^2



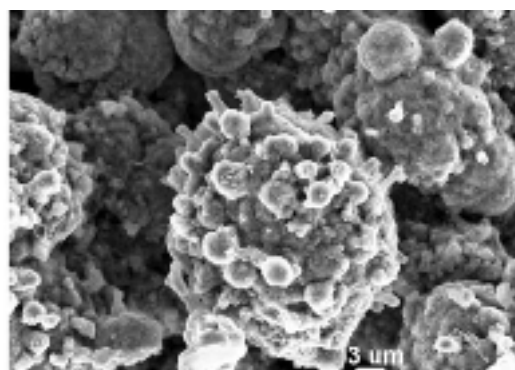
شکل ۴ ح: پوشش اعمال شده با دوره کاری ۴۲.۸۵٪، فرکانس ۵۰ Hz، جریان آنودی 0.5 A/dm^2 با بزرگنمایی بیشتر.



شکل ۴ خ: پوشش اعمال شده با دوره کاری ۴۲.۸۵٪، فرکانس ۲۵۰۰ Hz، جریان آنودی 0.5 A/dm^2 با بزرگنمایی بیشتر.



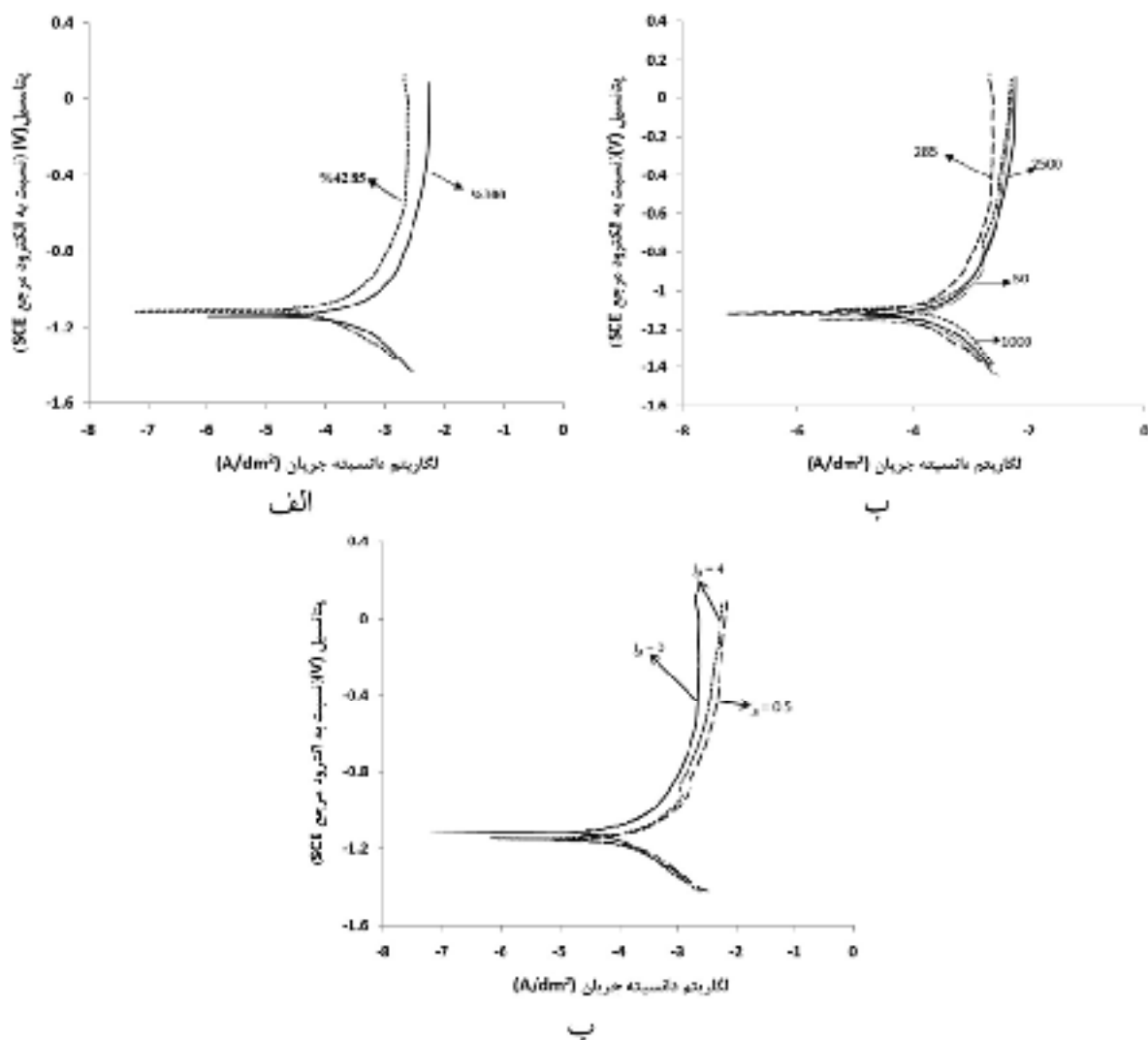
شکل ۴ د: پوشش اعمال شده با جریان آنودی 0.5 A/dm^2



شکل ۴ ذ: پوشش اعمال شده با جریان آنودی 4 A/dm^2

فشاردگی بیشتری دارد (حتی با دانستن این که این پوشش دارای سطحی ناهموار و ناهمگن از نظر ریز ساختار است)، و دیگر اینکه مقدار نیکل در آن بیشتر است، میزان جریان و نرخ خوردگی در آن کمتر از پوشش اعمال شده با دوره کاری ۱۰۰٪ است و پتانسیل خوردگی آن نیز مثبت تر است (شکل ۵ الف).

خواص خوردگی نهایی پوشش دارد. زیرا نوع ساختار انرژی سطحی را مشخص می کند که این خود در مقاومت پوشش در مقابل محیط خورنده بسیار عامل تاثیرگذاری است. با توجه به شکل ۵ و جدول ۲ که نمایانگر اطلاعات مربوط به آزمایش پلاریزاسیون پوشش های مختلف است، به دلیل این که از نظر میزان تخلخل ظاهری پوشش اعمال شده با دوره کاری ۴۲.۸۵٪ دارای ریز حفرات کمتری بوده و



شکل ۵: نمودار پلاریزاسیون پوشش‌های اعمال شده در الف) دو دوره کاری ۴۲.۸۵٪ و ۱۰۰٪، ب) فرکانس‌های ۵۰ Hz، ۲۸۵ Hz، ۱۰۰۰ Hz و ۲۵۰۰ Hz (جریان‌های آنودی ۰.۵، ۰.۰۵ و ۰.۴ A/dm²).

جدول ۲: میزان جریان و پتانسیل خوردگی پوشش‌های اعمال شده در شرایط مختلف

جریان آنودی (A/dm ²)			فرکانس (Hz)				دوره کاری (%)		
۰.۵	۰	۰.۴	۲۵۰۰	۱۰۰۰	۲۸۵	۵۰	۱۰۰	۴۲/۸۵	
-114.6	-115.7	-111.7	-112.7	-109.5	-111.7	-114.5	-113.7	-111.7	E _{corr} (mv)
4.1×10 ⁻⁵	3.3×10 ⁻⁵	1.47×10 ⁻⁵	4.5×10 ⁻⁵	5.9×10 ⁻⁵	1.47×10 ⁻⁵	4.1×10 ⁻⁵	3.7×10 ⁻⁵	1.47×10 ⁻⁵	i _{corr} (A.cm ⁻²)

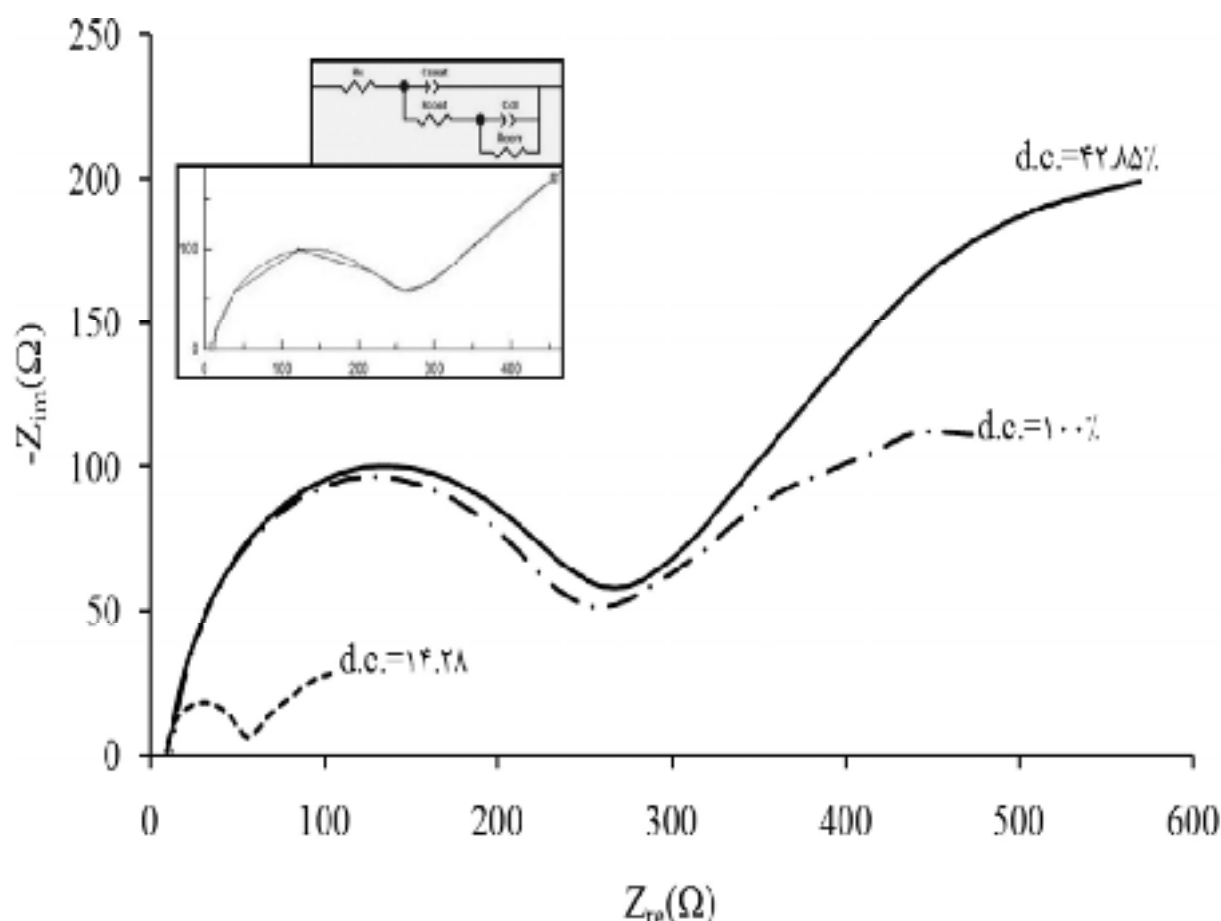
اهم است (دربرابر ۱۰۱ اهم برای دوره کاری ۱۴.۲۸٪ و ۵۴۰ اهم برای دوره کاری ۱۰۰٪).

از نظر خوردگی بهترین پوششی که در فرکانس‌های مختلف اعمال شده است و دارای کمترین مقدار جریان خوردگی و نرخ خوردگی است، پوشش بدست آمده در فرکانس

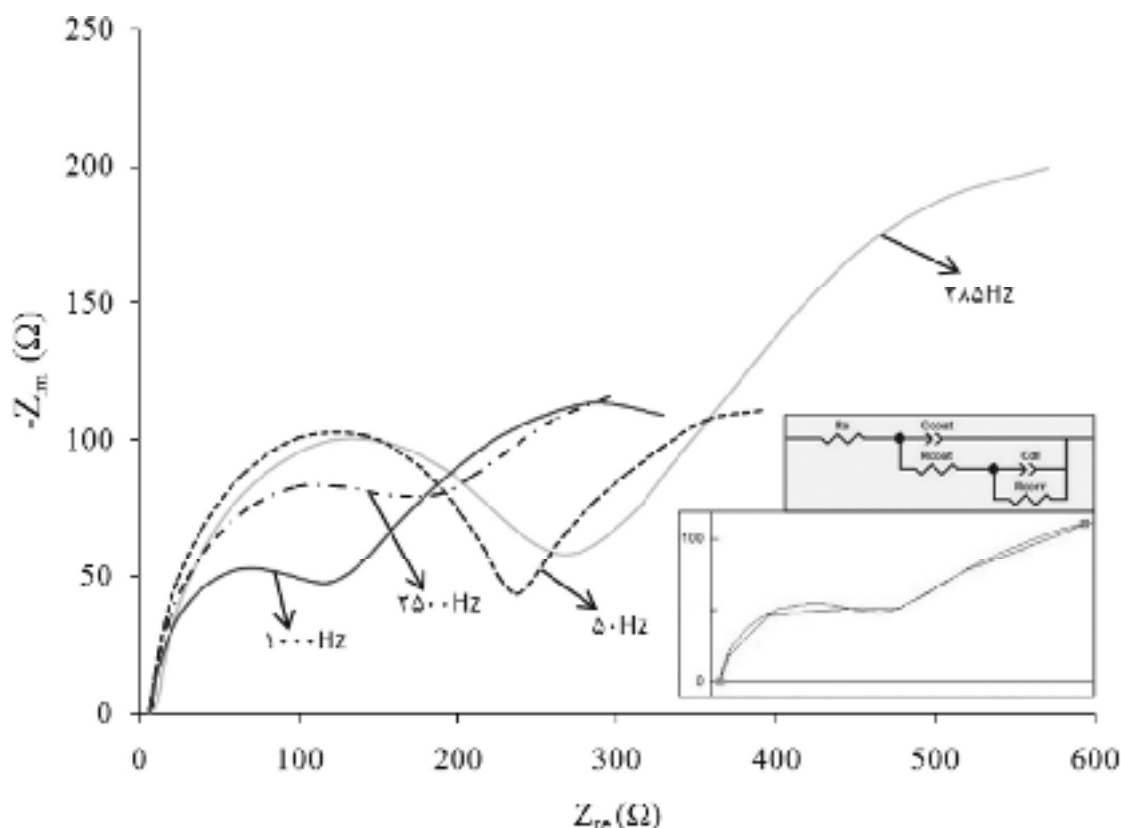
نتایج طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی نیز موید همین مطلب است که پوشش بدست آمده با استفاده از دوره کاری ۴۲.۸۵٪ دارای بیشترین مقاومت به خوردگی است (شکل ۶ الف). مقاومت انتقال بار پوشش اعمال شده با دوره کاری ۴۲.۸۵٪ بیشترین مقدار را دارد که برابر با ۱۶۰۰

دلیل آن را به توزیع ذرات سرامیکی SiC در پوشش نسبت داد که در این فرکانس مقدار آن‌ها به میزان زیادی در پوشش افزایش یافته است. همانطور که از شکل ۶ ب که نمودار نایکویست EIS را نشان می‌دهد، نمونه پوشش داده شده با فرکانس ۲۸۵ هرتز دارای بیشترین مقاومت به انتقال بار با مقدار ۱۶۰۰ اهم است (در برابر ۲۹۱ اهم برای فرکانس ۵۰ هرتز، ۴۱۰ اهم برای ۱۰۰۰ هرتز و ۴۰۰ اهم برای ۲۵۰۰ هرتز).

۲۸۵ هرتز است. با وجود اینکه در دیگر پوشش‌ها (با توجه به تصاویر SEM) مقدار ناهمواری و تخلخل پوشش افزایش یافته است و مقدار نیکل کمتری نیز دارند، خواص خوردگی مقداری افت کرده است. در مورد پوشش اعمال شده با فرکانس ۲۵۰۰ هرتز نیز می‌توان گفت با وجود کاهش مقدار نیکل در آن و افزایش تخلخل و غیریکنواختی ساختار پوشش، افزایش در دانسیته جریان خوردگی به میزان قابل توجهی رخ نداده است (شکل ۵ ب و جدول ۲). شاید بتوان



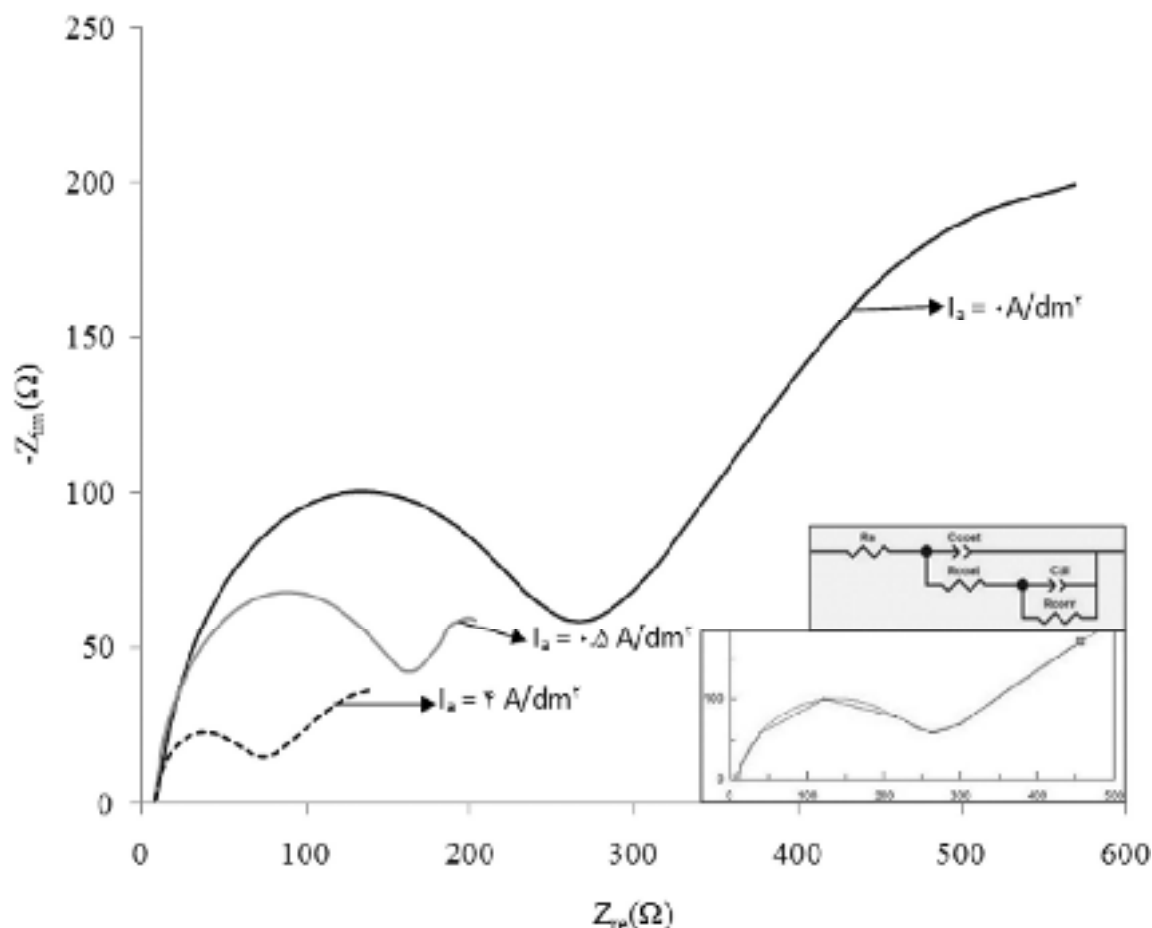
شکل ۳ الف: نمودار نایکویست آنالیز EIS پوشش‌های اعمال شده در دوره‌های کاری ۱۴.۲۸٪، ۴۲.۸۵٪ و ۱۰۰٪ (شکل و نمودار سمت چپ شکل، به ترتیب مدار معادل الکتریکی و نمودار همساز شده با نمودار نایکویست نمونه پوشش اعمال شده با دوره کاری ۴۲.۸۵٪ (به عنوان مثال) است).



شکل ۶: نمودار نایکوئیست آنالیز EIS پوشش‌های اعمال شده در فرکانس‌های ۵۰ Hz، ۲۸۵ Hz، ۲۵۰۰ Hz و ۱۰۰۰ Hz. (شکل و نمودار سمت راست شکل، به ترتیب مدار معادل الکتریکی و نمودار همساز شده با نمودار نایکوئیست نمونه پوشش اعمال شده با فرکانس ۱۰۰۰ هرتز (به عنوان مثال) است.)

جریان معکوس 0.5 A/dm^2 با مقدار آن در پوشش اعمالی با جریان معکوس 4 A/dm^2 ، تفاوت زیادی ندارد، ولی جریان و نرخ خوردگی آن کمتر است. دلیل آن باز بر می‌گردد به فشردگی و تراکم پوشش که با توجه به تصاویر SEM، دیده می‌شود که در دانسیته جریان معکوس 0.5 A/dm^2 ، پوششی یکنواخت‌تر و متراکم‌تر به دست می‌آید. در این قسمت نیز اطلاعات بدست آمده از آنالیز طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی نمونه‌های مختلف که تحت جریان‌های آندی مختلف بدست آمده‌اند، بیانگر آن هستند که پوشش بدست آمده بدون استفاده از جریان آندی دارای مقاومت انتقال بار بیشتری نسبت به بقیه پوشش‌ها است (۱۶۰۰ اهم) که این خود نشان از خوردگی کمتر آن دارد (شکل ۶ پ) (در برابر مقدار مقاومت انتقال بار 480 اهم برای جریان آندی 0.5 A/dm^2 و 230 اهم برای جریان آندی 4 A/dm^2).

همانطور که در شکل ۵ پ و جدول ۲ مشاهده می‌شود نمونه اعمال شده بدون جریان معکوس دارای کمترین مقدار جریان خوردگی است و پتانسیل خوردگی آن مثبت‌تر از بقیه نمونه‌ها است. دلیل این امر می‌تواند به این نکته باز گردد که با توجه به مقدار بیشتر نیکل در این پوشش که از داده‌های EDS بدست آمده است، پتانسیل خوردگی آن به سمت مقادیر مثبت سیر می‌کند و از آنجاییکه میزان تخلخل آن از بقیه نمونه‌ها کمتر است (با توجه به تصاویر SEM) و همچنین از سطحی نسبتاً هموار نسبت به آن‌ها برخوردار است، جریان خوردگی آن کمتر از بقیه نمونه‌ها خواهد بود. همانطور که در این تصاویر مشاهده می‌شود میزان ناهمگنی و غیر یکنواختی در پوشش اعمال شده با جریان معکوس 4 A/dm^2 از بقیه نمونه‌ها بیشتر است، مضاف بر این که مقدار نیکل در آن نیز از همه نمونه‌ها کمتر است (با توجه به داده‌های EDS). با اینکه مقدار نیکل در پوشش اعمال شده با



شکل ۶: نمودار نایکوئیست آنالیز EIS پوشش‌های اعمال شده در جریان‌های آنودی 0 ، 0.5 و 4 A/dm^2 . (شکل و نمودار سمت راست شکل، به ترتیب مدار معادل الکتریکی و نمودار همساز شده با نمودار نایکوئیست نمونه پوشش اعمال شده بدون جریان آنودی (به عنوان مثال) است).

۴- نتیجه‌گیری

بهترین خواص خوردگی را خواهد داشت. با استفاده از جریان معکوس در روند پوشش‌دهی پالسی، تغییرات شدیدی در مورفولوژی پوشش دیده شد که می‌توان گفت با افزایش میزان جریان معکوس تخلخل پوشش نیز افزایش می‌یابد. در این میان پوشش اعمال شده بدون جریان معکوس بهترین خواص خوردگی را از خود نشان داد، زیرا دارای تخلخل کمتر و ظاهری فشرده‌تر است. در نهایت این گونه نتیجه‌گیری شد که میزان تخلخل و مقدار نیکل در آن، نقشی اساسی در تعیین خواص خوردگی پوشش را دارد، تا عاملی مانند مقدار SiC در پوشش.

پوشش نانوکامپوزیتی ZnNi/SiC با استفاده از جریان پالسی مستقیم و معکوس بر روی زیرلایه فولاد کم کربن، در یک محیط اسیدی کلریدی ایجاد شد. نتیجه بررسی‌های مختلف بر روی این پوشش‌ها که در شرایط مختلف ایجاد شده بودند، نشان داد که عوامل زیادی بر ترکیب شیمیایی پوشش نهایی، نوع فازهای موجود در آن، مورفولوژی و در نهایت خواص خوردگی آن تاثیرگذار است. با افزایش دوره کاری از 14.28% به 100% میزان نیکل در پوشش، در یک غلظت ثابت از نانوذرات SiC، ابتدا افزایش و دوباره کاهش می‌یابد. پوششی که در اینجا بیشترین مقدار نیکل را دارد

مراجع

1. C.M. PraveenKumar, T. V. Venkatesha, K. Vathsala, K. O. Nayana, Electrodeposition and corrosion behavior of Zn–Ni and Zn–Ni–Fe₂O₃ coatings. *Journal of Coatings Technology and Research*, Vol. 9, Issue. 1, 2012, Pp. 71-77 .
2. C. Muller, M. Sarret, and M. Benballa, Complexing agents for a Zn–Ni alkaline bath. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, Vol. 519, Issue. 1-2, 2002, Pp. 85-92.
3. R.M. Gnanamuthu, R. Mohan, G. Saravanan, C. W. Lee, Comparative study on structure, corrosion and hardness of Zn–Ni alloy deposition on AISI 347 steel aircraft material. *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 513, 2012, Pp. 449-45۴.
4. S.H. Mosavat, M.E. Bahrololoom, and M.H. Shariat, Electrodeposition of nanocrystalline Zn–Ni alloy from alkaline glycinate bath containing saccharin as additive. *Applied Surface Science*, Vol. 257, Issue. 20, 2011, Pp. 8311-8316.
5. M. Benballa, L. Nils, M. Sarret, C. Muller, Zinc –nickel codeposition in ammonium baths, *Surface and Coatings Technology*, Vol. 123, Issue. 1, 2000, Pp. 55-61.
6. M.E. Soares, C.A.C. Souza, and S.E. Kuri, Characteristics of a Zn–Ni electrodeposited alloy obtained from controlled electrolyte flux with gelatin. *Materials Science and Engineering: A*, Vol. 402, Issue. 1-2, 2005, Pp. 16-21.
7. H.Y. Zheng, M.Z. An, J.F. Lu, Surface characterization of the Zn–Ni–Al₂O₃ nanocomposite coating fabricated under ultrasound condition. *Applied Surface Science*, Vol. 254, Issue. 6, 2008, Pp. 1644-1650.
8. M. Zemanová, Corrosion resistance of zinc electrodeposited from acidic and alkaline electrolytes using pulse current. *Chemical Papers*, Vol. 63, No. 5, 2009: Pp. 574-578.
9. R.S. Bhat, A.C. Hegde, Development of Nano Structured Cyclic Multilayer Zn–Ni Alloy Coatings Using Triangular Current Pulses, *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*, Vol. 47, No. 2, 2011, Pp. 112-119.
10. A. Zoikis-Karathanasis, E.A. Pavlatou, N. Spyrellis, Pulse electrodeposition of N–P matrix composite coatings reinforced by SiC particles, *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 494, Issue. 1-2, 2010, Pp. 396-403.
11. Y. Boonyongmaneerat, S. Saenapitak, K. Saengkiattiyut, Reverse pulse electrodeposition of Zn–Ni alloys from a chloride bath, *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 487, Issue 1-2, 2009, Pp. 479-482.
12. R. RamanauskasJus, L. Gudaviciute, A. Kalinichenko, R. Juskenas, Pulse plating effect on microstructure and corrosion properties of Zn – Ni alloy coatings, *Journal of Solid State Electrochemistry*, Vol. 9, Issue. 12, 2005, Pp. 900-908.
13. L.M. Chang, D. Chen, R.J. Zhang, Effects of different plating modes on microstructure and corrosion resistance of Zn–Ni alloy coatings. *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 479, Issue. 1-2, 2009, Pp. 489-493.
14. N. Eliaz, K. Venkatakrishna, A.C. Hegde, Electroplating and characterization of Zn–Ni, Zn–Co and Zn–Ni–Co alloys. *Surface & Coatings Technology*, Vol. 205, Issue. 7, 2010, Pp. 1969-1978.

اثر چرخه کار و فرکانس جریان پالسی بر خواص پوشش های نانوکامپوزیتی نیکل- کاربیدسیلسیم

وحید ضرغامی^۱، محمد قربانی^۲

^۱ کارشناس ارشد خوردگی و حفاظت از مواد، دانشکده مهندسی و علم مواد، دانشگاه صنعتی شریف

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

* نویسنده مسئول: ghorbani@sharif.edu

تاریخ دریافت: ۱۳۹۱/۱۰/۰۶ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۲/۰۴/۲۴

چکیده

پوششهای کامپوزیتی Ni-SiC کاربرد گسترده ای در صنعت (ابزارآلات ضدسایش، پوششهای مقاوم به خوردگی، پوششهای کشتی ها و بویلرها و...) داشته و به دلیل دارا بودن خواصی نظیر مقاومت به سایش و مقاومت به خوردگی بالا و خواص تریبولوژی خاص، مورد توجه محققان هستند. در این پژوهش پوشش کامپوزیتی نیکل- کاربید سیلسیم توسط جریان پالسی با استفاده از الکترو دپازیشن چرخان ایجاد شد. درصد ذرات موجود در پوشش با تغییر فرکانس و چرخه کار در فرکانس ۱۰ هرتز و چرخه کار ۸۰ درصد به بیشترین مقدار خود رسید. تحت این شرایط پوششی با ۱۶/۲ درصد حجمی از نانو ذرات سیلسیم کاربید با ابعاد ۵۰ نانومتر حاصل شد. کمترین زبری در فرکانس ۱۰۰ هرتز در چرخه کار ۵۰ درصد برابر ۰/۳۸ میکرومتر حاصل گردید. در پوشش های حاصل با افزایش درصد حجمی ذرات موجود در پوشش دانسیته جریان خوردگی از ۷/۰۹ میکروآمپر بر سانتی مترمربع در حالت پوشش نیکل خالص به ۰/۱۵ میکروآمپر بر سانتی مترمربع در حالت کامپوزیتی حاوی ۷/۸ درصد حجمی ذرات SiC می رسد و مقاومت الکتروشیمیایی پوشش از ۱۰۲۹ اهم به ۷۲۳۲ اهم می رسد. مورفولوژی پوشش ها به صورت گل کلمی شکل و یا ترکیبی از هرم و حالت گل کلمی شکل حاصل شد.

کلمات کلیدی: پوشش نیکل- کاربید سیلسیم، جریان پالسی، فرکانس، چرخه کار، الکترو دپازیشن چرخان

Effect of duty cycle and frequency of pulsed current on the properties of nickel - silicon carbide nanocomposite coatings

Vahid Zarghami ¹, Mohammad Ghorbani ^{2*}

¹ MSc of department, Materials Science and Engineering, Sharif University of Technology, Tehran, Iran.

² Professor of department of Materials Science and Engineering, Sharif University of Technology, Tehran, Iran.

*Corresponding Author: ghorbani@sharif.edu

Submission: December 26, 2012 Acceptance: July 25, 2013

Abstract

Ni-SiC composite coatings are widely used in industry (equipment high wear resistance coatings, corrosion resistant coatings, ship and boiler coatings, . . .). Its unique properties in high wear resistance, corrosion resistance and tribological properties. Researchers tend to investigate this coating. This study covers Ni-SiC composite coating under pulsed current using a rotating disk electrode. Coating properties were investigated by changing the duty cycle and frequency of pulsed current in waats' bath. Percent of the particles in the coating changes by the frequency and duty cycle. Amount of nanoSiC particles inside the deposit reached its maximum value in frequency of 10 Hz and 80% as duty cycle. In this condition, amount of nanoSiC particles inside the deposit was calculated at 16.2% as volume percent. The size of SiC powders is 50 nm in this state. Least roughness amount is 0.38 micrometer. It obtained at a frequency of 100 Hz and 50% as duty cycle. In nano composite coating with increasing of particle volume percent in coat the corrosion current density decreased from $7.09 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ to $0.015 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. Also EIS resistant is increased from 1029Ω to 7232Ω . With increasing rotation speed of the electrode the morphology changed from composition of the pyramid-shaped and flower cabbage to flower cabbage mode completely.

Keywords: Ni-SiC coating, pulsed current, frequency, duty cycle, rotating disk electrode.

۱- مقدمه

در دو دهه اخیر پوشش های کامپوزیتی از پیشرفت چشمگیری برخوردار بوده اند. در دهه های ۷۰ و ۸۰ تحقیقات بر روی تولید پوششهایی با خواص عالی مکانیکی، خوردگی و سایشی متمرکز گردید. با ظهور مواد نانو ساختار در سه دهه گذشته، تکنیکهای رسوبدهی الکتروشیمیایی راههای مشخصی برای تولید گونه های مختلف مواد نانو ساختار فراهم آوردند. این گونه ها، رسوبهای نانوکریستالی، نانوایرها، نانوتیوبها، نانومولتی لایرها و نانوکامپوزیت ها را در بر می گرفت [۱ و ۲]. با متنوع تر شدن ذرات در ابعاد نانو، استفاده از نانوذرات در پوشش های کامپوزیتی نیز رایج شد. نانوذرات در مرز دانه ها مانع از حرکت نابجاییها و رشد ناشی از تبلور مجدد در دمای بالا می شوند، لذا میکروسختی و پایداری حرارتی به گونه قابل توجهی افزایش می یابد. در اثر بهبود ساختار کریستالی و افزایش سختی، مقاومت به سایش نیز بالا میرود [۳]. میکرو سختی نانو کامپوزیت های Ni/SiC دو برابر میکرو سختی نیکل است و همچنین مقاومت به سایش این کامپوزیت بیشتر و ضریب اصطکاک آن کمتر است [۵]. لذا با افزودن SiC و WC به نیکل، سختی و مقاومت به سایش نیکل افزایش می یابد [۶]. همچنین در سال های اخیر علاوه بر SiC و WC در شبکه های فلزی یا آلیاژی، ذرات مختلفی از قبیل B_4C ، CaF_2 ، SiO_2 ، Al_2O_3 ، Cr_2O_3 ، ZrO_2 ، TiO_2 ، $PTFE$ (پلی تترا فلئورو اتیلن)، پلی اتیلن، گرافیت، نانوتیوبهای کربنی و غیره مورد استفاده قرار گرفته اند [۷-۱۴]. افزودن TiO_2 به شبکه نیکل، سبب افزایش سختی و کاهش دمای تبلور مجدد آن می گردد زیرا این ماده، عیوب شبکه از قبیل دوقلویی ها، نابجایی ها و مرزدانه های نیکل را افزایش می دهد [۱۲]. افزودن ذرات ZrO_2 به شبکه نیکل، سبب افزایش میکرو سختی و خواص ضد سایشی آن می گردد [۱۳]. کامپوزیت Cr/Cr_2O_3 به منظور استفاده در دماهای بالا در مواد ضد سایشی تهیه شده است. علت مقاومت به سایش این ماده، تشکیل یک اکسید براق در سطح در حین سایش می باشد [۱۴]. مقاومت به خوردگی این پوشش نیز در اثر

تشکیل لایه اکسیدی بر روی سطح، افزایش می یابد. ذرات سرامیکی، مانع خوردگی در مرزدانه می شوند و نقش دیگر ذرات به دام افتاده، کوچک نمودن دانه ها می باشد. به عنوان مثال TiO_2 و SiC رشد ستونی دانه های نیکل را متوقف کرده و سایت های جدید جوانه زنی را افزایش می دهند و در اثر محبوس شدن ذرات، نظم رشد دانه ها بهم می خورد و تنشهای داخلی بیشتری در پوشش ایجاد می شود [۱۵].

روشهای مختلف پوشش دهی کامپوزیتی بر مبنای معلق نگه داشتن ذرات درون الکترولیت در هنگام رسوبدهی از روش الکترولیتی استوار هستند. از اینرو تلاطم الکترولیت بخش جدایی ناپذیر تولید این پوششهاست. با این رویکرد و از لحاظ عملی روشهای تولید این پوششها را به سه روش عمده پوشش دهی با الکترود موازی، رسوبدهی با الکترود افقی و الکترود چرخان میتوان تقسیم بندی کرد. در روش پوشش دهی با الکترود موازی آند در بالای حمام قرار میگیرد و کاتد به صورت افقی زیر آند خواهد بود. در طول فرآیند رسوبدهی در فواصل زمانی مشخص الکترولیت به شدت همزده میشود. رسوبدهی با الکترود عمودی به عنوان روش مرسوم خوانده می شود که ذرات غیرقابل حل، درون الکترولیت مورد استفاده جهت پوشش دهی فلز پایه به وسیله همزدن معلق نگه داشته می شوند، و در الکترولیت، بین آند و کاتد عمودی و موازی جریان الکتریکی برقرار می شود [۱۶]. روش الکترود چرخنده به دو گونه زیر تقسیم می شوند: کاتد چرخنده به دور خود $^{(1)}$ (CR) و کاتد چرخنده به دور آند $^{(2)}$ (ACR) که در نوع اول الکترود چرخنده، سلول الکتروشیمیایی مرسوم مورد استفاده قرار می گیرد با این تفاوت که تلاطم در محلول از طریق چرخیدن کاتد به دور خودش رخ می دهد و رسوب الکتروشیمیایی پوشش نانوکامپوزیتی تشکیل می شود. در مقابل، در نوع دوم الکترود چرخنده (ACR) تلاطم از طریق چرخش کاتد به دور آند ایجاد می شود [۱۷].

¹-Cathode Rotating²- Anode Circumference Rotating

سیلیسیم در فرایند رسوبدهی پالسی با استفاده از الکتروکودینگ دیسک چرخان بررسی خواهد شد.

۲- مواد و روش تحقیق

۲-۱- زیر لایه

زیر لایه در نظر گرفته شده برای آبکاری پوشش نانوکامپوزیتی، ورق مس خالص با ضخامت نیم میلیمتر و به صورت دیسکی به قطر ۱۵ میلیمتر بود. ابتدا نمونه ها توسط سنباده های ۶۰۰ و ۱۰۰۰ و ۲۵۰۰ صیقلی شدند. برای حذف چربی ها و آلودگی های سطحی، نمونه ها به مدت ۱۰ دقیقه در داخل استون در معرض امواج التراسونیک مدل Soltec با انرژی ۸۰ وات قرار گرفتند و نهایتاً توسط آب مقطر شسته شده و خشک گردیدند.

۲-۲- محلول آبکاری نیکل-سیلیسیم کاربید

در این پژوهش از حمام وات برای رسوبدهی پوشش کامپوزیتی Ni-SiC در سل RDE تحت شرایط جریان پالسی استفاده گردید. در این حمام از سولفات نیکل جهت تامین یون نیکل حمام به صورت غیر کمپلکس استفاده می شود. از کلرید نیکل جهت استفاده از قابلیت یون کلر در افزایش چگالی جریان های حدی با شکستن لایه نفوذی و اسید بوریک برای ثابت نگه داشتن pH حمام و کم کردن تمایل به هیدرولیز و کاهش ایجاد نمک های بازی استفاده می گردد. ترکیب این حمام در جدول ۱ آمده است.

جدول ۱: ترکیب حمام وات مورد استفاده

مقدار	ماده
۳۰۰ گرم در لیتر	نیکل سولفات
۴۰ گرم در لیتر	نیکل کلرید
۳۰ گرم در لیتر	اسید بوریک

ذرات SiC به کار رفته به شکل کروی بوده و دارای اندازه قطر ۵۰ نانومتر می باشند. دمای مورد استفاده ۵۰ درجه سانتیگراد و pH محلول ۴/۵ می باشد. به منظور پخش یکنواخت ذرات SiC در حمام و ایجاد سوسپانسیون پایدار

تا کنون انواع جریان های مستقیم، پالسی و مثلثی برای تولید پوشش های کامپوزیتی مورد استفاده قرار گرفته اند، تغییر نوع جریان اعمالی روی میزان SiC درون پوشش و دیگر خواص پوشش تاثیر گذار است. جریان پالسی یک روش رسوبدهی همزمان ذرات جامد ترکیبات فلزی یا غیر فلزی یا پلیمرها با یک زمینه فلز یا آلیاژ است. در آبکاری پالسی، پتانسیل یا جریان به سرعت بین دو مقادیر متفاوت جابجا می شود [۱۸]. با افزایش چرخه کاری، جریان پیک پالسی به جریان مستقیم نزدیک می شود. لایه نفوذی جریان پالسی، متشکل از یک لایه ساکن و یک لایه متحرک است. در فرکانس های بالا، لایه دوگانه در زمان ON به طور کامل شارژ نمی شود و در زمان OFF به طور کامل دشارژ نمی شود. به طوری که اگر فرکانس به مقدار بالای ۵۰۰ Hz برسد ضخامت لایه نفوذی معادل آبکاری با جریان مستقیم خواهد شد. با این وجود در Ip خیلی بالا از فرکانس های بالا می توان استفاده کرد زیرا شارژ و دشارژ لایه دوگانه در زمان کوتاه تری صورت می گیرد و سرعت آبکاری جریان پالسی تحت تاثیر تبلور الکتریکی افزایش می یابد [۱۹]. به طور کلی تحت جریان پالسی، علاوه بر افزایش میزان کاربید سیلیسیم درون پوشش، شدت جوانه زنی نیکل نیز افزایش می یابد در نتیجه اندازه دانه زمینه نیکلی نیز کاهش می یابد. در زمان های خاموش جریان در حالت پالسی، آنیون ها و دیگر اجزاء بیگانه بر روی پوشش قرار گرفته، از ادامه رشد آن در زمان برقراری جریان جلوگیری می کنند. در نتیجه در پالس بعدی جریان نیکل وادار به جوانه زنی مجدد خواهد شد. نتیجه حاصل پوشش بسیار ریز دانه با تنش داخلی خواهد شد. چنین پوشش های ریز دانه ای سختی بسیار بالایی خواهد داشت. هر چه زمان آسایش طولانی تر باشد میزان ممانعت کنندگی و در نتیجه ریز دانه گوی پوشش نیز بیشتر خواهد شد [۲۰].

با توجه به توضیحات داده شده در رابطه با خواص پوشش های کامپوزیتی Ni-SiC و روش های مختلف اعمال این پوشش ها، در این مقاله اثر فرکانس و چرخه کار جریان پالسی بر خواص پوشش های نانوکامپوزیتی نیکل-کاربید

$$V_F = \frac{\text{atom}\%(\text{Si}) \times V_s(\text{SiC})}{\text{atom}\%(\text{Si}) \times V_s(\text{SiC}) + \text{atom}\%(\text{Ni}) \times V_s(\text{Ni})} \quad (2)$$

در رابطه (۱) حجم مولی ماده مورد نظر از تقسیم جرم مولکولی بر چگالی به دست می آید [۲۱]. در رابطه (۲) درصد حجمی ذرات SiC رسوب کرده در پوشش به دست می آید. در این رابطه V_s بیانگر حجم مولی اجزاء و $\text{atom}\%$ نیز درصد مولی جزء در پوشش را نشان می دهد. مورفولوژی پوشش های نانوکامپوزیتی حاصل توسط میکروسکوپ الکترونی SEM بررسی گردید. میکروسکوپ الکترونی مورد استفاده جهت بررسی ریز ساختار پوشش ها ساخت شرکت تی اسکن (Tescan) و مدل وگا (Vega) بود. به منظور بررسی زبری پوشش های حاصل از دستگاه رافنس سنج مدل EMD- 1500- 311 استفاده گردید. نتایج حاصل به صورت میانگین رافنس بر حسب تغییر سرعت چرخش کاتد گزارش گردید. رفتار خوردگی پوشش نانوکامپوزیتی حاصل در محلول کلرور سدیم ۳/۵ درصد مولی بررسی گردید. بررسی خواص خوردگی (انجام آزمون پلاریزاسیون خطی) توسط دستگاه Auto Lab الکتروشیمیایی مدل PGSTAT 302N انجام شد. برای رسم منحنی های پلاریزاسیون سرعت جاروب پتانسیل ۵ mV/sec در نظر گرفته شده و پتانسیل ها نسبت به الکترود مرجع کالومل اشباع (SCE) ثبت شد. الکترود آند از ورق فولاد زنگ نزن بوده و برای الکترود کاری سطح پوشش ها یک سطح کاملاً پوشیده شده و حدود ۱ cm² از سطح در معرض محلول قرار داده شد. جهت مطالعه مقاومت پوشش از یک دستگاه EG&G مدل 237A استفاده شد. محدوده فرکانس ۱۰ میلی هرتز تا ۱۰۰ کیلوهرتز برای به دست آوردن نمودار نایکوئیست در نظر گرفته شد. محلول مورد استفاده برای انجام آزمایش ها نیز محلول ۳/۵ درصد NaCl بوده است. داده های حاصل جهت تعیین مقاومت پوشش، توسط نرم افزار ZsimDemo330 مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفتند.

حمام ها قبل از پوشش دهی به مدت ۲۰ دقیقه در معرض التراسونیک پرابدار مدل S-4000- 010 قرار گرفتند.

۲-۳- سلول الکتروشیمیایی

برای تهیه پوشش های لازم از یک سلول الکتروشیمیایی RDE استفاده گردید. در این سلول آند و کاتد به صورت عمودی نسبت به همدیگر قرار می گیرند. کاتد چرخان که دیسک مسی بر سر آن قرار می گیرد به یک روتور چرخان وصل می گردد. آند پلاتینی نیز در کف سلول روبه روی کاتد قرار می گیرد. لذا با استفاده از این تکنیک پوشش هایی با ضخامت ۲۵ میکرون ایجاد شدند. ضخامت سنجی پوشش ها توسط دستگاه ضخامت سنج پوشش Elcometer انجام شد.

۲-۴- بررسی اثر چرخه کار و فرکانس

به منظور بررسی سرعت چرخش کاتد از حمامی حاوی ۲۰ گرم بر لیتر ذرات ۵۰ نانومتری SiC استفاده گردید. دانسیته جریان پیک ۵ آمپر بر دسیمتر مربع مورد استفاده قرار گرفت. شرایط بررسی شده در جدول ۳ آمده است. علاوه بر موارد جدول ۲ نمونه ای در حمام نیکل خالص تحت سرعت چرخش کاتد ۶۰۰ دور بر دقیقه نیز ایجاد شد تا در بررسی خواص خوردگی پوشش جهت مقایسه با پوشش های کامپوزیتی مورد استفاده قرار گیرد. در این بررسی تمامی حالت های ممکن بررسی شد تا اثر تقابلی فرکانس و چرخه کار مورد بررسی قرار گیرد.

۲-۵- بررسی خواص پوشش

ترکیب شیمیایی پوشش ها توسط طیف نگاری EDX بررسی گردید. میزان ذرات سیلیسیم کاربرد رسوب کرده توسط این آنالیز در بزرگنمایی ۲۰ برابر تعیین گردیدند. برای محاسبه درصد حجمی ذرات رسوب کرده در داخل پوشش از فرمول زیر به نحو زیر استفاده شد:

$$V_S(X) = \frac{M(X)}{\rho(X)} \quad (1)$$

جدول ۲: اطلاعات مربوط به بررسی فرکانس و چرخه کار اعمالی

کد پوشش	D.C.(%)	F(Hz)	کد پوشش	D.C.(%)	F(Hz)
۱	۲۰	۱	۶	۵۰	۱۰۰
۲	۲۰	۱۰	۷	۸۰	۱
۳	۲۰	۱۰۰	۸	۸۰	۱۰
۴	۵۰	۱	۹	۸۰	۱۰۰
۵	۵۰	۱۰	۱۰	۱۰۰	مستقیم

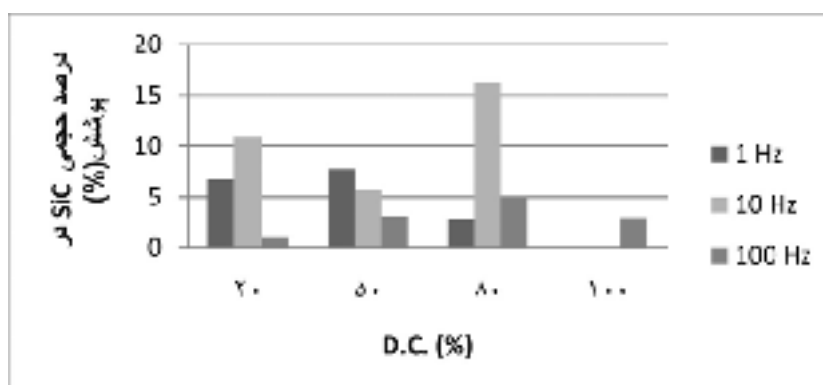
۳- نتایج و بحث

۳-۱- بررسی اثر فرکانس و چرخه کار بر ترکیب

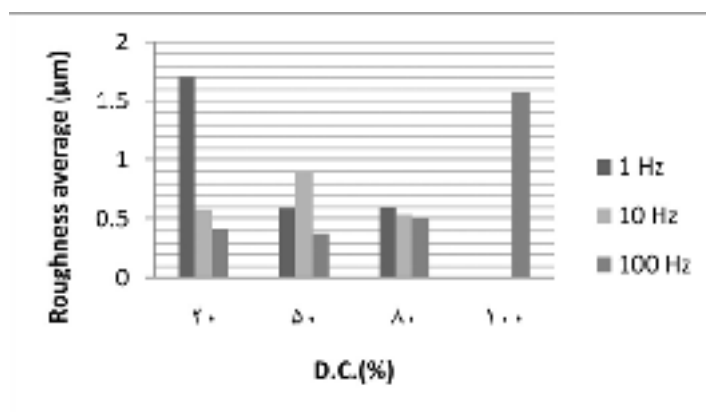
شیمیایی پوشش

در این مطالعه از سه فرکانس ۱ و ۱۰ و ۱۰۰ هرتز در چرخه های کاری ۲۰ و ۵۰ و ۸۰ درصد استفاده گردید. برای بررسی اثر تقابلی میان متغیرها تمامی حالات ممکن بررسی شدند. نتایج حاصل از این مطالعه در شکل ۱ نشان داده شده است.

بیشترین مقدار ذرات رسوب کرده در پوشش در فرکانس ۱۰ هرتز در چرخه کار ۸۰ درصد حاصل گردید. به غیر از فرکانس ۱ هرتز بیشترین درصد ذرات به طور کلی در چرخه کار ۸۰ درصد در فرکانس های ۱۰ و ۱۰۰ حاصل شده است. همان طور که قبلا نیز در مقدمه بحث شد میزان رسوب ذرات در حالت پالسی بیشتر از حالت جریان مستقیم است [۱۹-۲۰].



شکل ۱: نمودار اثر فرکانس و چرخه کار بر میزان ذرات رسوب کرده در پوشش تحت جریان پیک ۵ آمپر بر دسیمترمربع در سرعت چرخش ۶۰۰ دور بر دقیقه.



شکل ۲: نمودار اثر فرکانس و چرخه کار بر میزان زبری پوشش تحت جریان پیک ۵ آمپر بر دسیمترمربع در سرعت چرخش ۶۰۰ دور بر دقیقه.

پوشش R50-c: حاوی ۱۶/۲ درصد حجمی سیلیسیم کاربید حاصل از فرکانس ۱۰ هرتز و چرخه کار ۸۰ درصد.

منحنی های پلاریزاسیون حاصل در شکل ۳ نشان داده شده است. همان طور که مشاهده می شود در تمامی منحنی ها یک منطقه پسو کوچکی در شاخه آندی منحنی ها دیده می شود که این ناحیه می تواند به دلیل اکسید شدن لایه نیکل و یا ایجاد دی اکسیدسیلیسیم در سطح پوشش باشد. روند کلی حاکم بر منحنی ها حاکی از آن است که سرعت و پتانسیل خوردگی نسبت به پوشش خالص به ترتیب کاهش و افزایش یافته اند. نتایج حاصل برای سرعت و پتانسیل خوردگی پوشش ها در جدول ۳ آمده است. با زیاد شدن درصد حجمی ذرات SiC ۵۰ نانومتری در پوشش سرعت خوردگی کاهش می یابد. منتهی یک تناقض در روند مقاومت به خوردگی این پوشش ها مشاهد می گردد و آن هم این است که در پوشش R50-c علی رغم زیاد بودن درصد ذرات مدفون در پوشش سرعت خوردگی نسبت به پوشش های با درصد SiC بالاتر بیشتر است در حالی که انتظار می رفت کمتر باشد. این رفتار می تواند در اثر وجود ترک در پوشش به دلایلی چون آگلومره شدن ذرات و ایجاد ذرات درشت درون پوشش و ایجاد تنش و ترک بر روی سطح رخ دهد.

۳-۲- بررسی اثر فرکانس و چرخه کار بر زبری پوشش

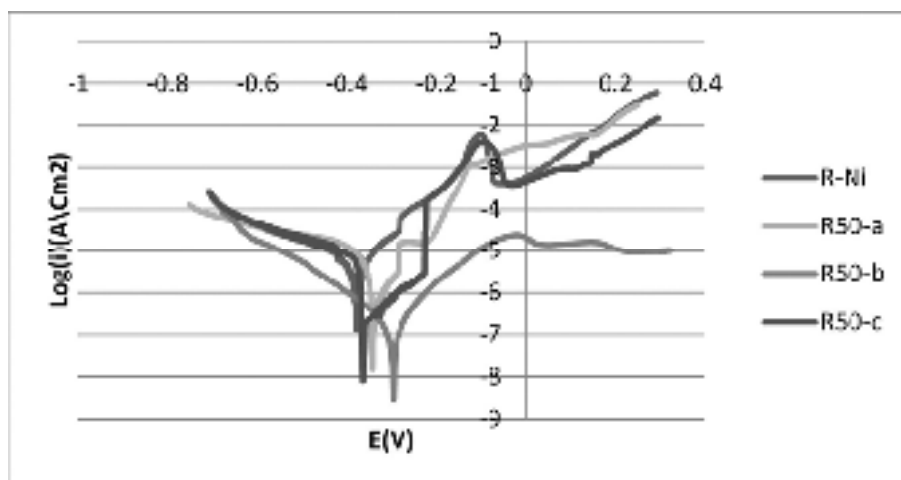
شکل ۲ نمودار اثر فرکانس و چرخه کار بر میزان زبری پوشش راتحت جریان پیک ۵ آمپر بردسی متر مربع در سرعت چرخش ۶۰۰ دور بر دقیقه نشان می دهد.

کمترین زبری در فرکانس ۱۰۰ هرتز در چرخه کار ۵۰ درصد برابر ۰/۳۸ میکرومتر حاصل گردید. این حاکی از آن است که در این حالت نشست به صورت آرام صورت گرفته و ذرات توانسته اند در فضاهای خالی سطح به خوبی رسوب نمایند.

۳-۳- بررسی مقاومت به خوردگی پوشش ها با درصد SiC مختلف در پوشش

به منظور بررسی اثر درصد حجمی ذرات SiC ۵۰ نانومتری در پوشش از چهار پوشش به شرح زیر استفاده گردید: پوشش R-Ni: نیکل خالص به دست آمده از حمام نیکل فاقد ذرات سیلیسیم کاربید حاصل از فرکانس ۱۰ هرتز و چرخه کار ۸۰ درصد.

پوشش R50-a: حاوی ۲/۹ درصد حجمی سیلیسیم کاربید حاصل از فرکانس ۱۰۰ هرتز و چرخه کار ۵۰ درصد.
پوشش R50-b: حاوی ۷/۸ درصد حجمی سیلیسیم کاربید حاصل از فرکانس ۱ هرتز و چرخه کار ۵۰ درصد.



شکل ۳: دیاگرام های پلاریزاسیون انجام شده در محلول ۳/۵ درصد NaCl پوشش های نانوکامپوزیتی Ni-SiC حاوی ذرات ۵۰ نانومتری در سرعت جاروب شدن پتانسیل ۵ mV/sec

جدول ۳: اطلاعات مربوط به مطالعه خوردگی پوشش های نانوکامپوزیتی Ni-SiC حاوی ذرات ۵۰ نانومتری در سرعت جاروب شدن پتانسیل ۵ mV/sec در محلول ۳/۵ درصد NaCl.

پوشش	icorr ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	Ecorr (V)	β_c (V/dec)	β_a (V/dec)
R-Ni	۷/۰۹	-۰/۴۰	۰/۱۸	۰/۳۳
R50-a	۰/۰۳	-۰/۳۴	۰/۲	۰/۳۵
R50-b	۰/۰۱۵	-۰/۳۰	۰/۵	۰/۴
R50-c	۰/۰۷۶	-۰/۳۶	۰/۵	۰/۱۲

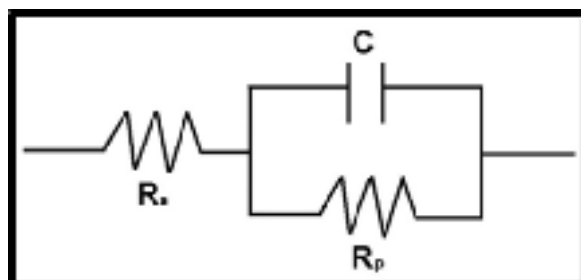
پوشش R50-a: حاوی ۲/۹ درصد حجمی سیلیسیم کاربرد حاصل از فرکانس ۱۰۰ هرتز و چرخه کار ۵۰ درصد پوشش R50-b: حاوی ۷/۸ درصد حجمی سیلیسیم کاربرد حاصل از فرکانس ۱ هرتز و چرخه کار ۵۰ درصد منحنی های نایکوئیست حاصل در شکل ۵ نشان داده شده است. همان طور که مشاهده می شود با افزایش میزان ذرات SiC در پوشش مقاومت پوشش افزایش و ظرفیت خازنی کاهش می یابد. نتایج حاصل برای مقاومت پوشش و ظرفیت خازنی و مقاومت محلول در جدول ۴ آمده است. مکانیزم افزایش مقاومت پوشش می تواند به این نحو باشد که نانو ذرات خنثی سیلیسیم کاربرد در زمینه نیکل قرار گرفته و درزها و شکاف ها و حفره ها را پر می کنند. در نتیجه اولاً یک پوشش فشرده و یکنواختی حاصل می شود ثانیاً نانو ذرات SiC به عنوان یک مانع فیزیکی خنثی و نیمه هادی باعث افزایش مقاومت پوشش می شوند. از آنجایی که خازن نماینده باردار شدن فصل مشترک است. بعد از تخلیه لایه دوگانه خوردگی به شدت کاهش می یابد چرا که دیفوزیون کنترل کننده آن می شود و دیگر انتقال بار کنترل کننده نیست. لذا ظرفیت بالای خازن به معنی مقاومت کم پوشش در برابر خوردگی می باشد. در نتیجه افزایش نقطه ماکزیم منحنی های نایکوئیست با توجه به رابطه $C = 1/2\pi fZ''$ در پوشش های مورد بررسی باعث کاهش ظرفیتی خازنی می شود که این به معنی افزایش مقاومت به خوردگی پوشش هم به دلیل افزایش مقاومت الکتروشیمیایی پوشش و هم به دلیل کاهش ظرفیت خازنی آن است [۲۲].

مکانیزم افزایش مقاومت به خوردگی می تواند به این نحو باشد که نانو ذرات خنثی سیلیسیم کاربرد در زمینه نیکل قرار گرفته و درزها و شکاف ها و حفره ها را پر می کنند. در نتیجه اولاً یک پوشش فشرده و یکنواختی حاصل می شود ثانیاً نانو ذرات SiC به عنوان یک مانع فیزیکی خنثی شروع خوردگی را به تعویق می اندازند و به این نحو خوردگی بهبود می یابد [۲۲].

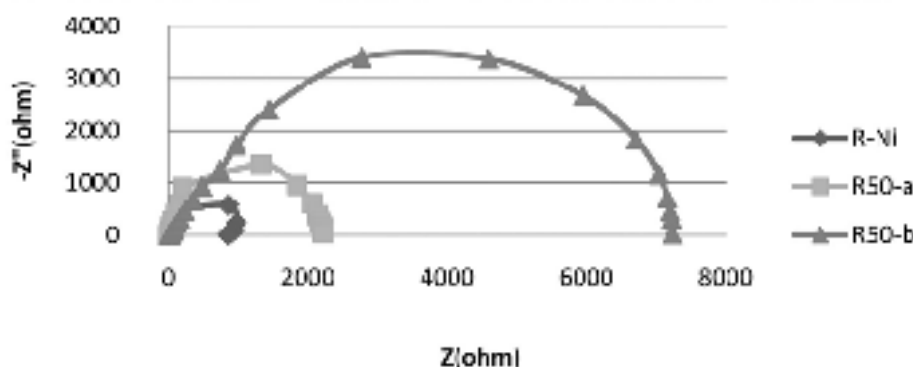
۳-۴- بررسی مقاومت الکتروشیمیایی پوشش (EIS)

جهت مطالعه مقاومت پوشش از دستگاه EG&G استفاده شد. در EIS پیل الکتروشیمیایی توسط یک مدار الکتروشیمیایی معادل که هر قسمت آن مربوط به یک فرایند فیزیکی، شیمیایی و یا الکتروشیمیایی رخ داده در پیل می باشد، مدل سازی می شود. اگر امپدانس مدل فرض شده با امپدانس مشاهده شده تفاوت داشته باشد، مدل تغییر می کند تا زمانی که نتایج تطابق قابل قبولی داشته باشند. در این بررسی مدار معادل مطابق ساده ترین حالت (شکل ۴) توسط نرم افزار ZsimDemo330 مدل سازی شد. در این شکل R_p مقاومت پلاریزاسیون، R_s مقاومت محلول بین الکتروود کاری و الکتروود مرجع می باشد. C ظرفیت فصل مشترک پوشش / الکتروولیت می باشد که در حالات ساده در واقع ظرفیت لایه دوگانه است.

به منظور بررسی اثر درصد حجمی ذرات SiC ۵۰ نانومتری در پوشش از سه پوشش به شرح زیر استفاده گردید: پوشش R-Ni: نیکل خالص به دست آمده از حمام نیکل فاقد ذرات سیلیسیم کاربرد حاصل از فرکانس ۱۰ Hz و چرخه کار ۸۰٪.



شکل ۴: مدار الکتریکی معادل پوشش Ni-SiC



شکل ۵: منحنی های نایکوئیست به دست آمده در محلول ۳/۵ درصد NaCl پوشش های نانوکامپوزیتی Ni-SiC حاوی ذرات ۵۰ نانومتری

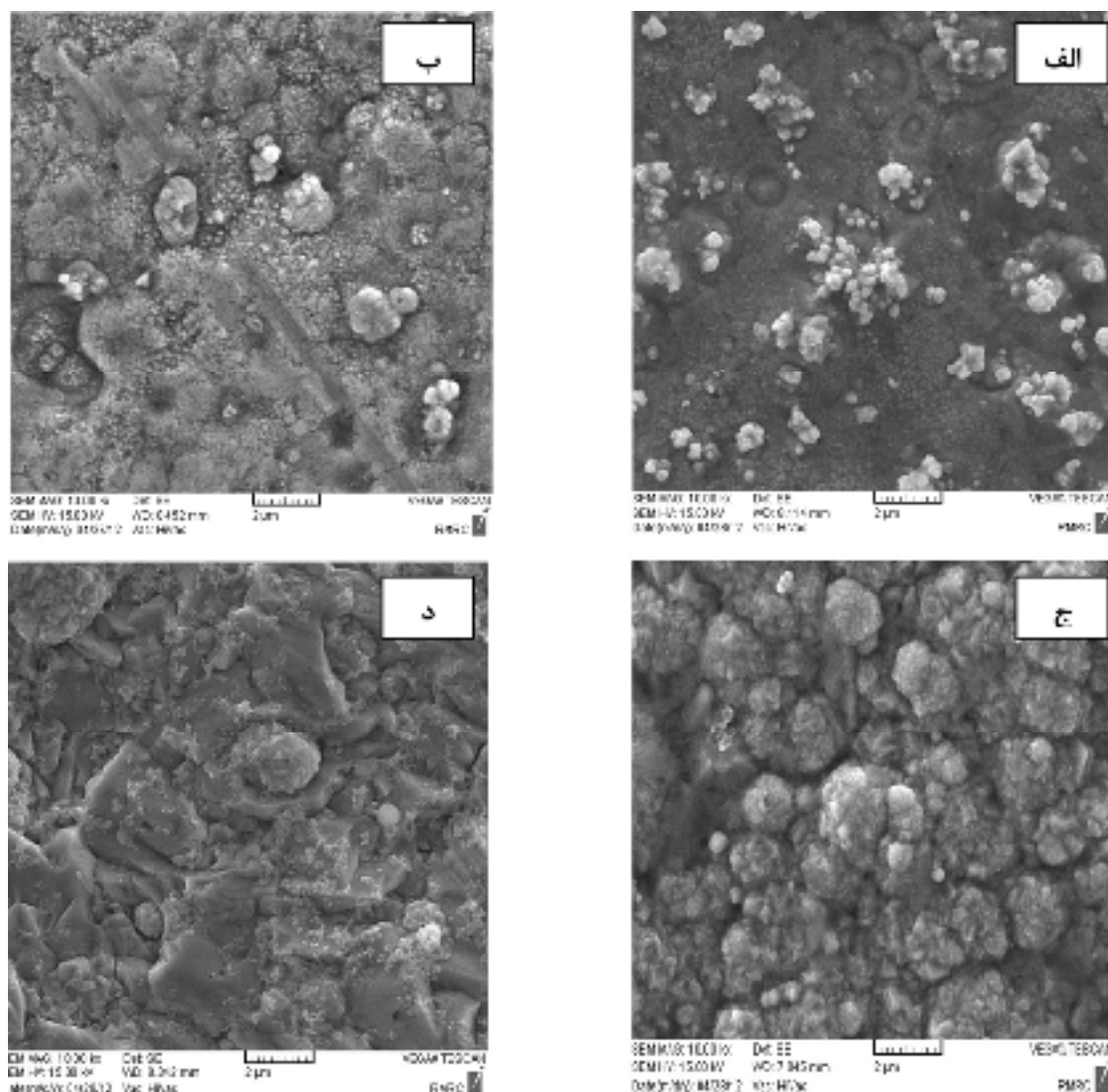
جدول ۴: اطلاعات مربوط به مطالعه EIS پوشش های نانوکامپوزیتی Ni-SiC حاوی ذرات ۵۰ نانومتری در محلول ۳/۵ درصد NaCl

پوشش	Rp(ohm)	C(μF)	Rs(ohm)
R-Ni	۱۰۲۹	۴۲/۲	۱۴/۹
R50-a	۲۴۵۱	۱۵/۳	۱۴/۹
R50-b	۷۲۳۲	۲/۲۷	۱۴/۹

ذرات موجود در محلول در اثر چرخیدن الکترود می باشد. شکل ۶- ج تصویر SEM پوشش Ni-SiC را در چرخه کار ۵۰ درصد و فرکانس ۱ هرتز نشان می دهد. در این حالت ساختار به صورت گل کلمی در آمده است. شکل ۶- د تصویر SEM پوشش Ni-SiC در چرخه کار ۸۰ درصد و فرکانس ۱۰ هرتز را نشان می دهد. در این شکل به خوبی رقابت میان رشد طبیعی نیکل بر روی زیر لایه به صورت هرمی شکل و اثر ذرات و چرخش الکترود به خوبی قابل مشاهده می باشد که برخی مناطق ساختار هرمی و در بعضی مناطق ساختار گل کلمی دیده می شود.

۳-۵- بررسی مورفولوژی پوشش های Ni-SiC

شکل ۶- الف تصویر SEM پوشش Ni-SiC حاوی ذرات ۵۰ نانومتری به دست آمده تحت جریان پالسی (چرخه کار ۲۰ درصد و فرکانس ۱۰ هرتز) ۵ آمپر بر دسیمترمربع در سرعت چرخش ۶۰۰ دور بر دقیقه از حمام حاوی ۲۰ گرم بر لیتر SiC را نشان می دهد. ذرات سفید پراکنده بر روی مورفولوژی پوشش ذرات SiC هستند که تا حدودی آگلومره شده و بر روی کل سطح پخش گردیده اند. شکل ۶- ب تصویر SEM پوشش Ni-SiC را در چرخه کار ۲۰ درصد و فرکانس ۱۰۰ هرتز نشان می دهد. گودی ایجاد شده بروی سطح پوشش به دلیل ایجاد خطوط سایش توسط



شکل ۶: تصویر SEM پوشش Ni-SiC حاوی ذرات ۵۰ نانومتری به دست آمده تحت جریان پالسی ۵ آمپر بر دسیمترمربع در چرخه کار و فرکانس (الف) ۲۰ درصد و ۱۰ هرتز، (ب) ۲۰ درصد و ۱۰۰ هرتز، (ج) ۵۰ درصد و ۱ هرتز، (د) ۸۰ درصد و ۱۰ هرتز در بزرگنمایی ۱۰۰۰۰ برابر

۴- نتیجه گیری

در این پژوهش پوشش کامپوزیتی نیکل- کاربید سیلیسیم توسط جریان پالسی با استفاده از الکتروود دیسک چرخان ایجاد شده است. پارامتر مورد بررسی تغییر فرکانس و چرخه کار جریان پالسی در حمام وات بوده است. درصد ذرات موجود در پوشش با تغییر فرکانس و چرخه کار در فرکانس ۱۰ هرتز و چرخه کار ۸۰ درصد به بیشترین مقدار خود رسید. تحت این شرایط پوششی با ۱۶/۲ درصد حجمی از نانو ذرات با ابعاد ۵۰ نانومتر حاصل شد. کمترین زبری در فرکانس ۱۰۰ هرتز در چرخه کار ۵۰ درصد برابر ۰/۳۸ میکرومتر حاصل

گردید. در پوشش های حاصل با افزایش درصد حجمی ذرات موجود در پوشش مقاومت به خوردگی و مقاومت الکتروشیمیایی پوشش افزایش می یابد. کمترین دانسیته جریان خوردگی در پوشش دارای بیشترین مقدار درصد کاربید سیلیسیم برابر ۰/۱۵ میکرو آمپر بر سانتی متر مربع به دست آمد. در این حالت مقاومت الکتروشیمیایی پوشش برابر با ۷۲۳۲ اهم تعیین گردید. تصاویر SEM ایجاد ساختارهایی به صورت گل کلمی شکل یا مرکب از هرم و گل کلمی شکل را تایید نمود.

مراجع

1. C. T. J. Low, R. G. A. Wills, F. C. Walsh, "Electrodeposition of composite coatings containing nanoparticles in a metal deposit", Surface & Coating Technology, Vol. 21, 2006, Pp.371-383.
2. S. Wang, W. J. Wei, "Kinetics of electroplating process of nano-sized ceramic particle/Ni composite", Materials Chemistry and Physics, Vol.78, 2003, Pp. 574-580.
3. Y.S. Dong, P.H. Lin, H.X. Wang, "Electroplating Preparation Of Ni-Al₂O₃ Graded Composite Coatings Using A Rotating Cathode", Surface & Coatings Technology, Vol. 200, 2006, Pp. 3633- 3636.
4. Y.Zhou, H.Zhang, B.Qian, "Fabrication and wear properties of the co-deposited Ni-SiCnanocomposite coating", Applied Surface Science, Vol. 253, 2007, Pp. 8335-8339.
5. Y.Yao, S.Yao, L.Zhang, H.Wang, "Electrodeposition and mechanical and corrosion resistance properties of Ni-W/SiCnanocomposite coatings", Material Letters, Vol. 61, 2007, Pp. 67-70.
6. M.Surender, B.Basu, R.Balasubramaniam, "Wear characterization of electrodeposited Ni-WC composite coatings", Tribology International, Vol. 37, 2004, Pp. 743-749.
7. Gang Wu,, Ning Li, Derui Zhou, KurachiMitsuo , "Electrodeposited Co -Ni-Al₂O₃ composite coatings ",J. Surface and Coatings Technology, Vol. 176, 2004, pp. 157-164.
8. M. Pushpavanam, "Properties of Ni-WC electrocomposites", Plating and Surface Finishing vol. 84, 1997, Pp. 88-90.
- 9.Y. L. Wang, Y. Z. Wan, "Electrodeposition and characterization of Al₂O₃-Cu(Sn), CaF₂-Cu(Sn) and talc-Cu(Sn) electrocomposite coatings", Surface & Coatings Technology, Vol. 106, 1998, Pp.162-166.
10. V. Bhalla, G. Ramasamy, N. Singh, M. Pushpavanam, "Friction and wear characteristic of electrodeposited copper composites", Plating and Surface Finishing 82 (1995), Pp. 58-67.
11. D. Yang, C. Jiang, "A chromium/graphite electrodeposited composite coating for unlubricated sliding wear", Plating and Surface Finishing, Vol. 85, 1998, Pp. 110-112.
12. C.S.Lin, C.Y.Lee, C.F.Chang, C.H.Chang, "Annealing behavior of electrodeposited Ni-TiO₂ composite coatings", Surface and Coating Technology, Vol. 200, 2006, Pp. 36902-3697.
13. W.Wang, F.Hou, H.Wang, H.Guo, "Fabrication and characterization of Ni-ZrO₂ composite nano-coatings by pulse electrodeposition", ScriptaMaterialia Vol.53, 2005, Pp. 613-618.
14. K.Kumar, R.Chandramohan, D.Kalyanaraman, "Effect of heat treatment on Cobalt and Nickel electrodeposited surfaces with Cr₂O₃ dispersions", Applied Surface Science, Vol. 227, 2004, Pp. 383-386.
15. I.Garcia, A.Conde, G.Langelaan, J.Fransaer, J.P.Celis, "Improved corrosion resistance through microstructural modifications induced by co-deposition of SiC-particles with electrolytic nickel", Corrosion Science, Vol. 45, 2003, Pp. 1173-1178.
16. N. Sombatsompop, K. Sukeemith, T. Markpin, N. Tareelap, "A new experimental apparatus of electro-codeposited system for Ni-WC composite coatings", Materials Science and Engineering, Vol. 381, 2004, Pp. 175-188.
17. Allen J. Bard, Larry R. Faulkner, "Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications", Second Edition, John Wiley & Sons, INC, 2001.
18. M. S. Chandrasekar, MalathyPushpavanam, "Pulse and pulse reverse plating Conceptual, advantages and applications", ElectrochimicaActa, Vol. 53, 2008, Pp. 3313-3322.
19. D. Landolt, A. Marlot, "Microstructure and composition of pulse-plated metals and alloys", Surface and Coatings Technology, Vol. 169 -170, 2003, Pp.8-13.

20. E.A. Pavlatou, M. Stroumbouli, P. Gyftou, " Hardening Effect Induced By Incorporation Of SiC Particles In Nickel Electrodeposits", Journal of Applied Electrochemistry, Vol. 36, 2006, Pp. 385-394.
21. A. Sohrabi, A. Dolati, M. Ghorbani, M.R. Barati, P. Stroeve, Elucidation of the Structural Texture of Electrodeposited Ni/SiCNanocompositeCoatings, J. Phys. Chem. Vol.116, 2012, Pp. 4105-4118.
22. L. Benea, P. L. Bonora, A. Borello and S. Martelli, Effect of SiC size dimensions on the corrosion wear resistance of the electrodeposited composite coating, J. Mat.& Corr., Vol. 53, 2002, Pp. 23-29.

ترسیب الکتروشیمیایی پوششهای نانوکامپوزیتی Ni-Mo-PCTFE و بررسی مقاومت به خوردگی آنها در محلول ۳/۵٪ NaCl

میر قاسم حسینی^{۱*}، مهدی عبدالملکی^۲

^۱ استاد، گروه شیمی فیزیک، دانشکده شیمی، دانشگاه تبریز

^۲ دانشجوی دکتری شیمی فیزیک، دانشکده شیمی، دانشگاه تبریز

* نویسنده مسئول: mg-hosseini@tabrizu.ac.ir

تاریخ دریافت: ۱۳۹۲/۰۲/۲۱ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۲/۰۴/۲۶

چکیده

در این تحقیق پوششهای کامپوزیتی نیکل-مولیبدن-پلی کلرو تری فلئورو اتیلن (Ni-Mo-PCTFE) به صورت پوشش دهی الکتروشیمیایی از یک حمام ستراته در حضور غلظتهای مختلفی از پلی کلرو تری فلئورو اتیلن (PCTFE) بر روی صفحات مس ترسیب، اثر غلظت پلی کلرو تری فلئورو اتیلن (PCTFE) بر روی مقاومت به خوردگی تعیین و مورفولوژی سطح و ترکیب پوششهای کامپوزیتی با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبش (SEM) و پراش انرژی اشعه ایکس (EDX) مطالعه شد. همچنین، مقاومت به خوردگی پوششهای حاصل با استفاده از تکنیک های پتانسیل مدار باز (OCP)، طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی (EIS) و پلاریزاسیون تافلی در محلول ۳/۵٪ NaCl بررسی شد. نتایج این مطالعات نشان دهنده جابجایی قابل ملاحظه پتانسیل خوردگی در جهت پتانسیلهای نجیب تر، کاهش در دانسیته جریان خوردگی و افزایش در مقاومت انتقال بار با مشارکت PCTFE در زمینه Ni-Mo بود. بیشترین مقدار مقاومت انتقال بار برای پوشش کامپوزیتی ترسیب داده شده از حمام حاوی ۸ g/L PCTFE بدست آمد.

کلمات کلیدی: پوششهای نانو کامپوزیتی، نیکل-مولیبدن-پلی کلرو تری فلئورو اتیلن، طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی، رفتار خوردگی.

Electrochemical Deposition of Ni-Mo-PCTFE Nanocomposite Coatings and Investigation of their Corrosion Resistance in 3.5 wt. % NaCl Solution

Mir Ghasem Hoesseini^{1*}, Mehdi Abdolmaleki²

¹ Professor of Department of Physical Chemistry, Faculty of Chemistry, Tabriz University.

² Ph.D Student, Department of Physical Chemistry, Faculty of Chemistry, Tabriz University.

* Corresponding Author: mg-hosseini@tabrizu.ac.ir

Submission: May 11, 2013 Acceptance: July 17, 2013

Abstract

In this research, the Ni-Mo-PCTFE nanocomposite coatings in the presence of various concentrations of PCTFE were prepared on copper sheets by electrodeposition from citrate bath. Effect of PCTFE concentration on the corrosion resistance was determined. Surface morphology and composition of the composite coatings were characterized by scanning electron microscopy (SEM), energy dispersive X-ray (EDX) measurements. Also, corrosion resistance of coatings was evaluated using open-circuit potential (E_{OCP}) measurements, electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and Tafel polarization techniques in 3.5 wt.% NaCl solution. The study reveals significant shift in corrosion potential towards the noble direction, decrease in corrosion current density and increase in charge transfer resistance with the incorporation of PCTFE particles in the Ni-Mo matrix. The highest value of charge transfer resistance was obtained for Ni-Mo-PCTFE coating deposited from solution with concentration of 8 g /L PCTFE.

Keywords: Nanocomposite coatings, Ni-Mo-PCTFE, Electrochemical impedance spectroscopy, Corrosion behavior.

۱- مقدمه

(سدیم دودسیل بنزن سولفونات) به عنوان ماده پخش کننده ذرات PCTFE در حمام پوشش دهی الکتروشیمیایی استفاده شد. همچنین مقاومت به خوردگی پوششهای کامپوزیتی حاصل با استفاده از تکنیکهای پتانسیل مدار باز (OCP)، طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی (EIS) و پلاریزاسیون تافلی در محلول NaCl ۳/۵٪ بررسی گردید.

۲- مواد و روش تحقیق

تمامی محلولها از آب مقطر دو بار تقطیر شده و مواد شیمیایی مرکب تهیه شدند. پوششهای کامپوزیتی Ni-Mo-PCTFE بر روی صفحات مسی مانت شده با خلوص ۹۹/۹٪ و با ابعاد $1\text{ cm}^2 \times 1\text{ cm}^2 \times 0.1\text{ cm}^2$ ترسیب داده شدند. پیش از ترسیب، الکترودها با کاغذ سنباده های ۶۰۰، ۱۰۰۰ و ۲۵۰۰ سنباده زده شدند سپس در محلول سدیم هیدروکسید ۳۰٪ به مدت ۵ دقیقه چربی گیری شده و در آب مقطر شسته شدند. در ادامه نمونه های چربی گیری شده در محلول اسید سولفوریک ۱۰٪ حدود ۲ دقیقه اکسید زدایی (اسید شویی) شده، مجدداً در آب مقطر شسته شده، پس از خشک کردن با یک ترازوی آزمایشگاهی با حساسیت ۰/۰۱ g وزن شده و جهت ترسیب در محلول پوشش دهی قرار داده شدند. ترکیب و شرایط حمام پوشش دهی الکتروشیمیایی Ni-Mo-PCTFE در جدول ۱ داده شده است.

مورفولوژی سطح و ترکیب درصد عناصر پوششهای کامپوزیتی با استفاده از دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبش (SEM) و پراش انرژی اشعه ایکس (EDX) فیلپس (Philips) مدل Model XL30 بررسی شد.

آلیاژهای Ni-Mo با خصوصیات نظیر مقاومت به خوردگی و مقاومت حرارتی بالا و فعالیت الکتروکاتالیستی مطلوب نظیر آزاد شدن گاز هیدروژن و اکسیژن شناخته شده اند. آنها همچنین به عنوان پوششهای محافظ برای فلزات و آلیاژهای مختلف در محیطهای خورنده بکار می روند [۵-۱]. تکنیک پوشش دهی الکتروشیمیایی به عنوان یک شاخه مهمی از مهندسی سطح، رشد و توسعه یافته است. اگرچه فلزاتی مانند تنگستن و مولیبدن را نمی توان به تنهایی بر روی یک سطح ترسیب داد اما این فلزات را در حضور عناصری مانند نیکل، آهن و کبالت می توان بر روی یک سطح ترسیب داد البته وجود مواد کمپلکس کننده در حمام پوشش دهی الکتروشیمیایی نیز لازم است [۶].

در بین فلزات، مولیبدن به خاطر سختی بالا، مقاومت به خوردگی بالا، نقطه ذوب بالا و قیمت نسبتاً پایین اهمیت بیشتری دارد. پوششهای کامپوزیتی Ni-Mo به خاطر خواص مطلوب و نداشتن اثرات زیست محیطی جایگزین مناسبی برای پوششهای کروم سخت می باشند. اخیراً ذرات جامدی مانند ZrO_2 ، PTFE، SiC و ... در حمامهای پوشش دهی الکتروشیمیایی نیکل-مولیبدن استفاده شده که این ذرات می توانند در شبکه کریستالی این آلیاژها به دام بیفتند و پوششهای کامپوزیتی را ایجاد کنند [۷، ۸].

در کار قبلی برای اولین بار پوششهای نانوکامپوزیتی Ni-P-PCTFE به طریق الکتروکاتالیست تهیه گردید و مقاومت به خوردگی آنها به طور کامل در محلول NaCl ۳/۵٪ مطالعه شد [۹] و کار حاضر نیز برای اولین بار به تهیه پوششهای کامپوزیتی Ni-Mo-PCTFE در حضور غلظتهای مختلفی از PCTFE و بررسی مقاومت به خوردگی آنها در محلول NaCl ۳/۵٪ می پردازد. در این کار از یک سورفکتانت

جدول ۱: ترکیب شیمیایی و شرایط حمام پوشش دهی الکتروشیمیایی Ni-Mo-PCTFE

کاتد	آند	i (mA/cm ²)	t (min)	T (°C)	pH	سورفکتانت	PCTF E	سدیم سیترات	آمونیم مولیدات	نیکل سولفات
مس	پلاتین	۱۵۰	۳۰	۳۰	۹	۰/۱ g/L	-۲۰ g/L	۸۵ g/L	۴۷ g/L	۲۵ g/L

می دهد. یک مکانیسم پنج مرحله ای برای همرسوبی ذرات کامپوزیتی با فلزات پیشنهاد شده است [۱۰]. در مرحله اول، ذرات در بالک محلول، گونه های یونی را جذب می کنند. در مرحله دوم و سوم، ذرات با همرفت و نفوذ، به سمت کاتد منتقل می شوند. در مرحله چهارم، بر روی سطح کاتد جذب شده بطوریکه هنوز توسط ابر یونی احاطه شده اند و در مرحله آخر، ذرات در نتیجه احیای بعضی از کاتیونهای فلزی جذب شده و درون شبکه فلزی جای می گیرند. از این تصاویر به خوبی معلوم است که این پوششها از کلونی های ذرات کروی شکل تشکیل شده اند که شامل چندین ذره کوچکتر با ابعاد نانومتری (تقریباً ۸۰-۴۰ نانومتر) می باشند. فرق بین مورفولوژی سطح پوشش آلیاژی Ni-Mo و کامپوزیتی Ni-Mo-PCTFE در این است که اندازه ذرات پوشش آلیاژی بزرگتر و مرز بین دانه ای بیشتری مشاهده می شود. همچنین، در پوشش آلیاژی ترکهای مشاهده می شود که جز نواقص سطحی بوده، الکترولیت به راحتی از این ترکها عبور کرده و موجب تسریع خوردگی فلز زیر لایه می شود. در مورد پوششهای کامپوزیتی Ni-Mo-PCTFE می توان مشاهده کرد که سطح پوشش یکنواخت تر، مرز بندی دانه ای کمتر و اندازه ذرات کوچکتر شده و نیز ترکها و نواقص در سطح مشاهده نمی شود. با این اوصاف انتظار می رود که مقاومت به خوردگی برای این پوششها افزایش یابد.

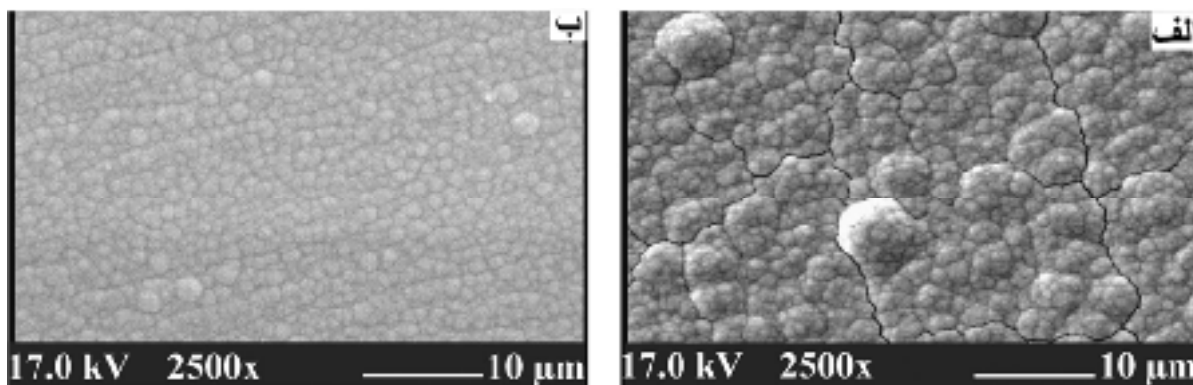
تستهای خوردگی الکتروشیمیایی شامل پتانسیل مدار باز (OCP)، طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی (EIS) و پلاریزاسیون تافلی در محلول ۳/۵٪ NaCl توسط یک دستگاه پتانسیواستات/ گالوانواستات پیشرفته (مدل EG&G PARSTAT 2263) مجهز به نرم افزار Powersuite انجام گرفت. در این آزمایشات یک توری پلاتینی با سطح هندسی 20 cm^2 به عنوان الکترودمکی استفاده شده و تمامی پتانسیلها نسبت به الکترودم مرجع کالومل (SCE) اندازه گیری شد.

پیش از اندازه گیریهای امپدانس و پلاریزاسیون تافلی، نمونه ها جهت بدست آوردن پتانسیل مدار باز (OCP) در محلول ۳/۵٪ NaCl غوطه ور شدند. مدت زمان غوطه وری نمونه ها در محلول کلرید سدیم برای تثبیت پتانسیل، ۳۵ min بود. منحنی های پلاریزاسیون تافلی در محدوده پتانسیل $0/2\text{ V} \pm$ نسبت به OCP و با سرعت اسکن $0/2\text{ mV/s}$ ثبت شدند. اندازه گیریهای امپدانس در محدوده فرکانس ۱۰۰ KHz - ۱ mHz انجام گرفته و داده های EIS بدست آمده با استفاده از نرم افزار ZView (II) آنالیز شدند.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- بررسی مورفولوژی سطح و ساختار پوششها

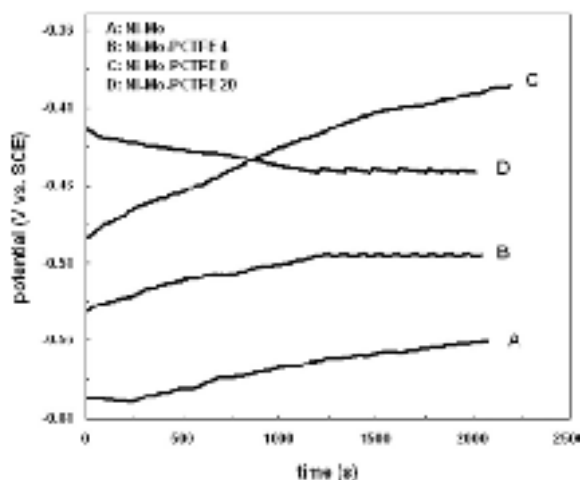
شکل ۱، اختلاف مورفولوژی سطح و ساختار پوشش آلیاژی Ni-Mo و کامپوزیتی Ni-Mo-PCTFE را که از محلولی با غلظت ۸ g/L PCTFE ترسیب داده شده است، نشان



شکل ۱: تصاویر SEM پوشش (الف) Ni-Mo و (ب) پوشش کامپوزیتی Ni-Mo-PCTFE ترسیب شده از محلولی با غلظت ۸ g/L PCTFE

۲-۳- اندازه گیری پتانسیل مدار باز با زمان

شکل ۲، تغییرات پتانسیل مدار باز نسبت به زمان را برای پوششهای کامپوزیتی Ni-Mo-PCTFE در محلول ۳/۵٪ NaCl نشان می دهد. همانطور که مشاهده می شود، با افزایش PCTFE، شیف E_{OCP} به سمت مقادیر مثبت تر پیش رفته که این امر نشان دهنده افزایش مقاومت به خوردگی کامپوزیتهای حاصل در مقایسه با پوشش Ni-Mo خالص است. همچنین کامپوزیتهای حاصل در مدت زمان کمتری به پتانسیل پایداری رسیدند. مقدار E_{OCP} برای کامپوزیتی که از حمام شامل PCTFE ۸ g/L ترسیب داده شده بود از همه مثبتتر است که این امر نشان دهنده افزایش مقاومت به خوردگی این پوشش در مقایسه با پوششهای دیگر است (۰/۴۶۵ V vs. SCE).



شکل ۲: منحنیهای پتانسیل مدار باز با زمان پوششهای کامپوزیتی Ni-Mo-PCTFE در محلول ۳/۵٪ NaCl

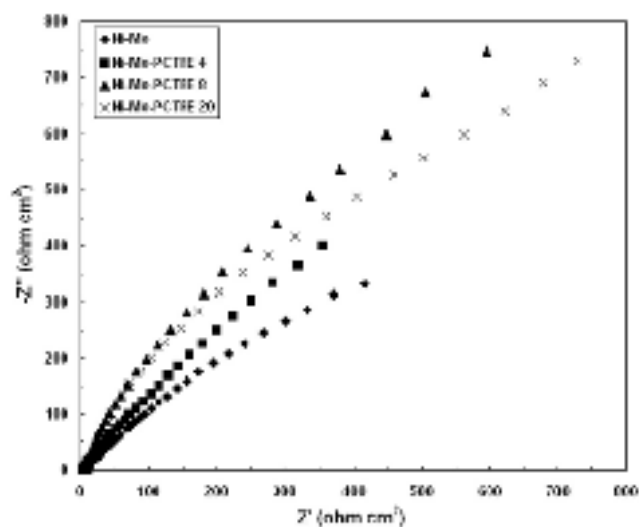
۳-۳- اندازه گیری امپدانس الکتروشیمیایی

شکلهای ۳ و ۴ به ترتیب نمودارهای نایکویست و بد-فاز پوششهای کامپوزیتی Ni-Mo-PCTFE را در محلول ۳/۵٪ NaCl نشان می دهد. نمودارهای نایکویست از دو لوپ خازنی تشکیل شده که در هم فرو رفته اند و زیاد

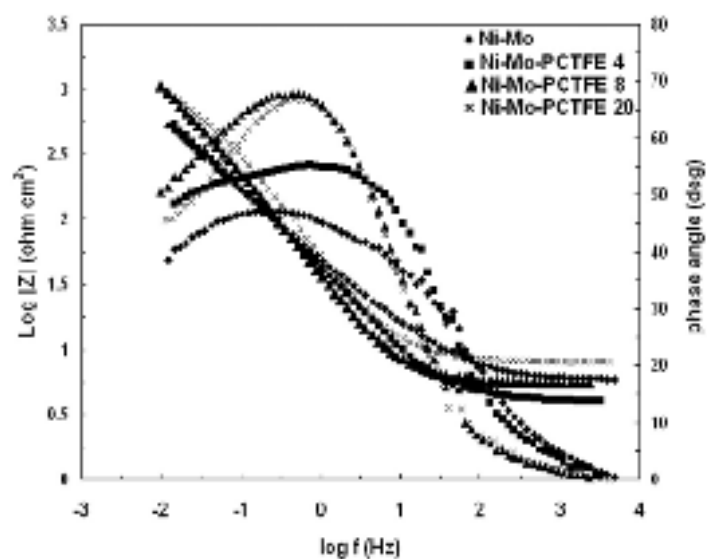
مشخص نمی باشند، ولی در نمودارهای فاز شکستگی مربوط به هر لوپ، به صورت تغییر فاز مشخص شده است که در واقع وجود دو لوپ خازنی را در نمودارهای نایکویست تأیید می کند. این دو لوپ خازنی در واقع وجود یک لایه سطحی و یک انتقال بار در سطح مشترک لایه سطحی (پوشش) و فلز را نشان می دهد. به طور کلی در این نمودار ها دو ثابت زمانی ($\tau=RC$) مشاهده می شود. ثابت زمانی در فرکانسهای بالا مربوط به پوشش و در فرکانسهای پایین مربوط به لایه دوگانه است. علت این پدیده مربوط به رابطه معکوس بین ظرفیت خازن با ضخامت ($d=1/C$) و همچنین رابطه عکس بین فرکانس ماکزیمم (ω_{max}) و ثابت زمانی ($\tau=RC$) می باشد ($\omega_{max}=1/RC$). با توجه به اینکه ضخامت لایه دوگانه کوچکتر از پوشش است، می توان نتیجه گرفت که لوپ خازنی در فرکانسهای بالا مربوط به پوشش و لوپ خازنی در فرکانسهای پایین مربوط به لایه دوگانه است. در شکل ۵، یک مدل فیزیکی به همراه مدار معادل پیشنهاد شده که بیشترین تطابق را با نتایج تجربی دارد. در این مدار معادل، R_s مقاومت محلول بین الکترود کار و الکترود مرجع، R_1 و CPE_1 به ترتیب مقاومت و عنصر فاز ثابت مربوط به رشد لایه سطحی (پوشش)، CPE_2 و R_2 عنصر فاز ثابت (خازن لایه دوگانه) و مقاومت انتقال بار در سطح مشترک فلز با لایه سطحی (پوشش) می باشد. مقدار امپدانس CPE با استفاده از رابطه زیر محاسبه می شود [۱۱ و ۱۲]:

$$Z = \frac{1}{T(j\omega)^p} \quad (1)$$

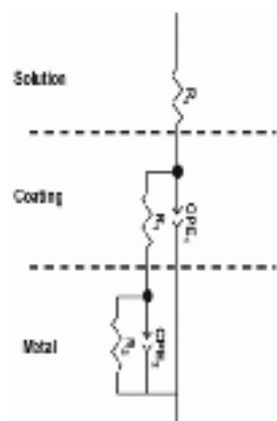
در این معادله، ω : فرکانس زاویه ای؛ T ظرفیت خازن و p : ضریب غیر یکنواختی سطح را نشان می دهد.



شکل ۳: دیاگرامهای نایکویست پوششهای کامپوزیتی Ni-Mo-PCTFE در محلول ۳/۵٪ NaCl



شکل ۴: منحنیهای بد- فاز پوششهای کامپوزیتی Ni-Mo-PCTFE در محلول ۳/۵٪ NaCl



شکل ۵: مدل فیزیکی و مدار معادل الکتریکی برای پوششهای کامپوزیتی Ni-Mo-PCTFE

جدول ۲: مقادیر عناصر مدار معادل بعد از فیت کردن داده های امپدانس برای پوششهای کامپوزیتی Ni-Mo-PCTFE در محلول ۳/۵٪ NaCl

Element	PCTFE (0 g/L)	PCTFE (4 g/L)	PCTFE (8 g/L)	PCTFE (20 g/L)
$R_s (\Omega \text{ cm}^2)$	5.83	4.2	5.43	8.1
$CPE_1-T (F \text{ cm}^2)$	0.00031	0.004816	0.0065	0.0043
CPE_1-P	0.725	0.77	0.826	0.803
$R_1 (\Omega \text{ cm}^2)$	29	76.31	535.4	314.7
$CPE_2-T (F \text{ cm}^2)$	0.005	0.00395	0.0142	0.0106
CPE_2-P	0.57	0.46	0.193	0.801
$R_2 (\Omega \text{ cm}^2)$	1516	2610	3650	3200
Error (%)	2	1.91	3.56	2.58

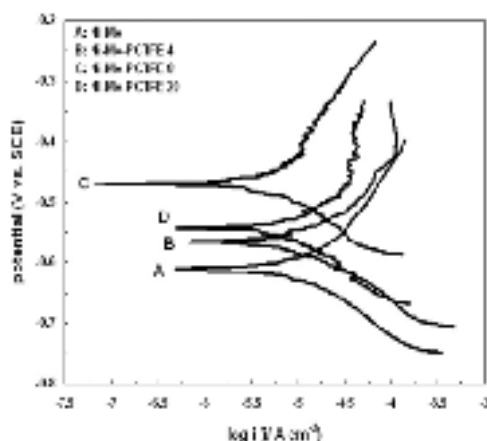
مقاومت به خوردگی در غلظتهای بیشتر از ۸ گرم بر لیتر بدلیل تنشهای ایجاد شده در ساختار پوشش در نتیجه افزایش PCTFE در آن است. بنابراین غلظت ذرات کامپوزیتی در محلول پوشش دهی برای ایجاد یک پوشش کامپوزیتی یکنواخت و مقاوم در برابر خوردگی باید بهینه شود. در این کار، غلظت PCTFE ۸ g/L غلظت بهینه محلول پوشش دهی الکتروشیمیایی است زیرا بیشترین مقدار CPE_1-P (۰/۸۲۶) و بیشترین مقاومت انتقال بار مربوط به پوشش کامپوزیتی ترسیب داده شده از این غلظت است (3650 ohm cm^2).

ردیف آخر جدول ۲، درصد خطای داده های تجربی با نتایج حاصل از فیت کردن نمودار ها را نشان می دهد که کمتر از ۴٪ می باشد و این امر صحت مدار معادل و میزان انطباق بالای داده های تجربی با تئوری را نشان می دهد.

۳-۴- اندازه گیری پلاریزاسیون تافلی

در شکل ۶، منحنی های پلاریزاسیون تافلی پوششهای کامپوزیتی Ni-Mo-PCTFE در محلول ۳/۵٪ NaCl نشان داده شده است. همچنین مقادیر دانسیته جریان (i_{corr}) و پتانسیل خوردگی (E_{corr}) نمونه ها در جدول ۳ آورده شده است. همانطور که مشاهده می شود، با افزایش غلظت PCTFE پتانسیل خوردگی (E_{corr}) پوششهای کامپوزیتی در مقایسه با پوشش آلیاژی Ni-Mo نجیتر، دانسیته جریان خوردگی (i_{corr}) این پوششها کمتر و در نتیجه مقاومت به خوردگی آنها بیشتر شده است. در این شکل، کمترین دانسیته

در جدول ۲، مقادیر عناصر مدار معادل بدست آمده از فیت کردن نمودار ها نشان داده شده است. از روی مقادیر بدست آمده برای $CPE-P$ ، لزوم استفاده از CPE به جای خازن معلوم می شود. همچنین، در غلظت ۸ گرم بر لیتر PCTFE، بیشترین مقدار را داشته که نشان دهنده صاف بودن سطح پوششهای ترسیب داده شده در این غلظت است. بطور کلی هرچه مقدار $CPE-P$ به یک نزدیکتر باشد، میزان زبری سطح کمتر بوده و CPE به عنوان یک خازن ایده ال عمل می کند. ملاحظه نمودارهای نایکویست و داده های جدول، بیانگر این مطلب است که با افزایش غلظت PCTFE از ۰ به ۸ گرم بر لیتر در حمام پوشش دهی الکتروشیمیایی، مقاومت انتقال بار افزایش یافته و افزایش بیشتر از این مقدار، کاهش شدیدی را در مقاومت انتقال بار ایجاد می کند. دو دلیل برای افزایش مقاومت به خوردگی پوششهای کامپوزیتی Ni-Mo-PCTFE در مقایسه با پوشش آلیاژی Ni-Mo خالص می توان پیشنهاد داد. دلیل اول این است که همرسوبی ذرات PCTFE، پوششی یکنواخت و متراکمی را ایجاد می نماید بطوریکه ترکها و خلل و فرج پوشش بسیار ناچیز بوده و الکترولیت نمی تواند از پوشش عبور کرده و خوردگی فلز زیر لایه را تسریع کند. دلیل دوم این است که چون PCTFE یک ذره غیر قطبی است پس وجود این ذرات در پوشش موجب می شود که سطح فعال فلزی کمتری در اختیار محلول خورنده قرار گیرد و در نتیجه مقاومت به خوردگی کامپوزیت افزایش یابد. احتمالاً کاهش



شکل ۶: منحنی های پلاریزاسیون تافلی پوششهای کامپوزیتی Ni-Mo-PCTFE در محلول ۳/۵٪ NaCl

جریان خوردگی و بیشترین مقاومت خوردگی مربوط به پوشش ترسیب داده شده از محلول حاوی ۸ g/L PCTFE می باشد ($2/2 \mu\text{A}/\text{cm}^2$). با توجه به نتایج حاصل، حضور ذرات PCTFE در پوشش، موجب صاف و یکنواخت تر شدن پوشش شده و لذا کانال های نفوذ یون خورنده کاهش و انحلال پوشش کمتر شده است. در نتیجه مقاومت به خوردگی آنها در مقایسه با پوشش آلیاژی خالص Ni-Mo افزایش یافته است. نتایج اندازه گیریهای پلاریزاسیون تافلی، نتایج مطالعات OCP و EIS را تأیید می کند.

جدول ۳: مقادیر پتانسیل و دانسیته جریان خوردگی بدست آمده از منحنی های پلاریزاسیون تافلی

نمونه	E_{corr} (mV vs. SCE)	i_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)
Ni-Mo	-۶۰۴	۱۶/۹۸
Ni-Mo-PCTFE 4	-۵۶۲	۱۲/۰۲
Ni-Mo-PCTFE 8	-۴۶۵	۲/۲
Ni-Mo-PCTFE 20	-۵۳۳	۱۰/۱۴

۴- نتیجه گیری

(۴) اندازه گیری های EIS نشان داد که نمودار های نایکویست از دو ثابت زمانی تشکیل شده اند که وجود یک لایه سطحی و یک انتقال بار در سطح مشترک لایه سطحی (پوشش) و فلز را نشان داد. در منحنیهای نایکویست ابتدا مقاومت به خوردگی پوششهای آلیاژی با افزایش غلظت PCTFE تا ۸ g/L افزایش و بعد از آن کاهش یافت. این تغییرات به ترکیب درصد عناصر در پوششهای آلیاژی (ساختار پوشش) و زبری یا صافی سطح پوشش ها بستگی دارد. نتایج منحنی های پلاریزاسیون تافلی نیز کمترین جریان خوردگی را برای پوششهای کامپوزیتی نشان داده و نتایج مطالعات OCP و EIS را تأیید کرد.

(۱) در این پروژه برای اولین بار پوششهای کامپوزیتی Ni-Mo-PCTFE از یک حمام سیترا ته و در حضور غلظتهای مختلفی از PCTFE سنتز شد و مطالعات خوردگی آنها در محلول ۳/۵٪ NaCl بررسی گردید.

(۲) مقایسه مورفولوژی پوشش آلیاژی Ni-Mo با پوششهای کامپوزیتی Ni-Mo-PCTFE نشان داد که پوششهای کامپوزیتی Ni-Mo-PCTFE صافتر، یکنواخت تر و فاقد عیوب سطحی هستند. به عبارتی وجود PCTFE در پوشش موجب بهبود ساختار پوشش شده است.

(۳) نتایج پتانسیل مدار باز نشان داد که به علت پایداری بالای پوششهای کامپوزیتی، E_{OCP} برای این پوششها به سمت مقادیر مثبت تر جابجا شد.

مراجع

1. E. Beltowska-Lehman, E. Chassaing, Electrochemical investigation of the Ni-Cu-Mo electrodeposition system, *Journal Applied Electrochemistry*, Vol. 27, No. 5, 1997, Pp. 568-572
2. Y. Zeng, S.W. Yao, X.Q. Cao, X.H. Huang, Z.Y. Zhong, H.T. Guo, Electrodeposition mechanism of Ni-Mo-P alloy in the solution of ammoniac citrate, *Chinese Journal of Chemistry*, Vol. 15, No. 3, 1997, Pp. 193-200
3. L.Y. Wang, J.P. Tu, W.X. Chen, Friction and wear behavior of electroless Ni-based. CNT composite coatings, *Wear*, Vol. 254, No. 12, 2003, Pp. 1289-1293
4. M. Popczyk, J. Niedbala, A. Budniok, E. Lagiewka, 4th Kurt Schwabe Corrosion Symposium, Mechanisms of Corrosion Prevention Proceedings, Helsinki University of Technology, Espoo, Finland, 13-17 June (2004) 202.
5. J.M. Jakšić, M.V. Vojnovic, N.V. Krstajic, Kinetic analysis of hydrogen evolution at Ni-Mo alloy electrodes, *Electrochimica Acta*, Vol. 45, No. 25-26, 2000, Pp. 4151-4158
6. E. Chassaing, K. Vu Quang, Variation des tensions internes et de l'epaisseur de fissuration des revetements electrolytiques Ni-Mo avec les conditions experimentales, *Electrodeposition and Surface Treatment*, Vol. 2, No. 2, 1974, Pp. 65-73
7. B. Jiang, B.S. Xu, S.Y. Dong, Y. Yi, P.D. Ding, Contact fatigue behavior of nano-ZrO₂/Ni coating prepared by electro-brush plating, *Surface and Coatings Technology*, Vol. 202, No. 3, 2007, Pp. 447-452
8. Y.S. Huang, X.T. Zeng, I. Annergren, Development of electroless NiP-PTFE-SiC composite coating, *Surface and Coatings Technology*, Vol. 167, No. 2-3, 2003, Pp. 207-211
9. M.G. Hosseini, M. Abdolmaleki, S. Ashrafpoor, R. Najjar, Deposition and corrosion resistance of electroless Ni-PCTFE-P nanocomposite coatings, *Surface and Coatings Technology*, Vol. 206, No. 22, 25, 2012, Pp. 4546-4552
10. Z. Guo, X. Zhu, D. Zhai, X. Yang, Electrodeposition of Ni-W Amorphous Alloy and Ni-W-SiC Composite Deposits, *Journal of Material Science and Technology*, Vol. 16, No. 3, 2000, Pp. 323-326
11. W.S. Tait, *An Introduction to Electrochemical Corrosion Testing for Practicing Engineers and Scientists*, Pair O Docs Publications, Racine, WI, 1994, p. 79.
12. I.D. Raistrick, D.R. Franceschetti, in: J.R. Macdonald (Ed.), *Impedance Spectroscopy*, Wiley, New York, 1987, p. 27.

فرم اشتراک فصلنامه

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

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

نمابر: ۸۸۳۴۷۷۴۹

تلفن: ۸-۸۸۳۴۴۲۸۷ و ۸۸۳۲۷۳۲۴

پست الکترونیک: corrosionengineering@ica.ir

پایگاه اینترنتی: www.jcse.ica.ir

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

فصلنامه علمی پژوهشی علوم و مهندسی خوردگی

دستورالعمل نگارش و ارسال مقالات

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

۱- مقالات قابل پذیرش

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

۲- قوانین چاپ

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

۳- آماده‌سازی مقاله

- ✓ متن مقاله باید در محیط نرم‌افزار Microsoft Word 2003-2010 با فاصله خطوط ۱ سانتیمتر و به شکل تک ستونی تایپ شود.
- برای عنوان فارسی مقاله از قلم (Zar, Bold, 16)، برای عناوین نویسندگان و مشخصات آنها به فارسی از قلم (Zar, Regular, 12)، برای چکیده فارسی از قلم (Zar, Regular, 13)، برای متن مقاله از قلم (Zar, Regular, 14)، برای تیترها از قلم (Zar, Bold, 14)، برای مراجع انگلیسی، چکیده انگلیسی و هر لغت انگلیسی که در متن مقاله ظاهر می‌شود از قلم (Calibri, Regular, 12)، برای عنوان انگلیسی از قلم (Calibri, Bold, 14) و برای عناوین نویسندگان و مشخصات آنها به انگلیسی از قلم (Calibri, Regular, 10) استفاده شده و فاصله متن از لبه صفحه بر روی ۲.۵ سانتیمتر تنظیم شود. متن کامل مقاله به همراه چکیده‌های انگلیسی و فارسی نباید از ۱۵ صفحه تجاوز نماید.

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

✓ برای بیان مراجع در انتهای مقاله از این الگوها استفاده شود. برای سایر موارد حسب مورد اطلاعات کافی داده شود:

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

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

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

۴- فایلهای مورد نیاز برای ارسال

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

۵- ارسال مقالات

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

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

۶- فرایند ارزیابی

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

۷- اطلاعات تماس

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

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

Titles & Authors	Page
Electrochemical deposition of Zn-SiC Nanocomposite Coating and Investigation of its Corrosion Behavior in Marine Environments <i>Mohammad Sajjadnejad, Ali Yazdani, Hamid Omidvar</i>	7
Corrosion Behavior of Ni-10Cu-11Fe-6Al-1.86Sn Alloy in Molten Cryolite <i>Iman Savehdoroudi, Kourosh Jafarzadeh, Hasan Badri</i>	17
Evaluating the Corrosion Behavior of Dissimilar Joints of Aluminum Alloys 6082 and 5050 to Stainless Steel 304 Produced by Friction Stir Welding <i>Hamideh Moeinvaziri, Maryam Ehteshamzadeh, Mostafa Habibnia, Mohsen Shakeri, Salman Noruzi</i>	31
Field Investigation of the Effect of Stray Current Generated by DC Traction Systems on Cathodically Protected Gas Distribution Pipelines in the City of Tehran <i>Mohamad Derakhshani, Saeed Reza Allahkaram, Michael Isakhani-Zakaria, Masoud Samadian, Hojatollah Sharifi Rasaey, Ashkan Razmjoo</i>	41
Electrodeposition of ZnNi/SiC Nanocomposite Coating by Pulse and Pulse Reverse Current and Evaluation of its Corrosion Behavior <i>Navid Haghmoradi, Changiz Dehghanian, Hamidreza Khanlarkhani, Saeed Yari</i>	55
Effect of Duty Cycle and Frequency of Pulsed Current on the Properties of Nickel - Silicon Carbide Nanocomposite Coatings <i>Vahid Zarghami Mohammad Ghorbani</i>	73
Electrochemical Deposition of Ni-Mo-PCTFE Nanocomposite Coatings and Investigation of the their Corrosion Resistance in 3.5 wt. % NaCl Solution <i>Mir Ghasem Hoesseini, Mehdi Abdolmaleki</i>	85



Quarterly Journal of
Corrosion Sciences and Engineering

Vol. 2, No. 4, July 2013, Serial No. 6, ISSN: 2251-6417

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

License Holder: Iranian Corrosion Association

Managing Director: Jaber Neshati, PhD

Editor-in-Chief: Mir Ghasem Hosseini, PhD

Editorial Board (In Persian alphabetical order):

Saeed Reza Allahkaram, Prof.,

Faculty of Metallurgy & Materials, University of Tehran

Mir Ghasem Hosseini, Prof.,

Faculty of Chemistry, University of Tabriz

Ebrahim Heshmat Dehkordi, PhD,

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

Taghi Shahrabi Farahani, Prof.,

Faculty of engineering & Technology, Tarbiat Modares University

Mansour Farzam , PhD,

Assistant Prof., Petroleum university of Technology

Rouha Kasra Kermanshahi, Prof.,

Faculty of Microbiology, Al-zahra University

Jaber Neshati, PhD,

Assistant Prof., Research Institute of Petroleum Industry.

Consultants:

Javad Khosravi, Hadi Adelkhani, Arash Fatta alhoseini, Ali Fazlikhani, Mohammadreza Ghadimi, Kazem Kuzeh kanani, Naser Givehchi, Darioush Masouri, Mohammadreza Nafari

Executive Supervisor, Editor: Atefeh daneshvar & Mehdi Mohammadi Sabet

Cover Design: Hojjat Abbasian

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

Address: Unit 3, No. 11, Behbahan alley, Mousavi St., Ferdowsi Sq.,

Tehran-Iran,

Zip Code: 1581976415

Tel.: +98 21 88327324

+98 21 88344287

+98 21 88344288

Fax: +98 21 88347749

Web: www.jcse.ica.ir

Email:

Corrosionengineering@ica.ir

Price: 2500 Rials

Policies:

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