

به نام

دانای آشکار و نهان



فصلنامه علمی - پژوهشی علوم و مهندسی خوردگی،

چاپ انجمن خوردگی ایران،

از کلیه اندیشمندان، صاحب نظران، پژوهشگران و دانشجویان گرامی

برای ارسال نتایج مطالعات خود دعوت به عمل می‌آورد.

مجله علمی - پژوهشی علوم و مهندسی خوردگی



شماره ۱۵ (پیاپی ۱۱ - سال چهارم)، بهار ۱۳۹۳، ۶۴۱۷-۲۲۵۱-ISSN

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

صاحب امتیاز: انجمن خوردگی ایران

مدیر مسئول: دکتر جابر نشاطی

سرمدیر: دکتر میرقاسم حسینی

هیئت تحریریه (به ترتیب حروف الفبا):

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

دکتر میرقاسم حسینی، استاد دانشکده شیمی دانشگاه تبریز

دکتر ابراهیم حشمت دهکردی، دانشیار پژوهشگاه علوم و فنون هسته ای ایران

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

دکتر منصور فرزام، دانشیار دانشگاه صنعت نفت

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

دکتر جابر نشاطی، استادیار پژوهشگاه صنعت نفت

مشاورین (به ترتیب حروف الفبا):

مهندس احمدرضا بحرانی، مهندس جواد خسروی، دکتر هادی عادلخانی، مهندس علی فضلی نژاد،

مهندس محمدرضا قدیمی، مهندس کاظم کوزه کنانی، دکتر ناصر گیوهچی، مهندس داریوش ماسوری،

مهندس محمدرضا نفری

سرپرست اجرایی: عاطفه دانشور

گرافیک و صفحه آراء: حجت عباسیان

همکاران اجرایی:

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

سیاستهای فصلنامه:

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

فصلنامه در ویرایش علمی و ادبی مقالات آزاد است. نظرات و دیدگاه های مطرح شده در مقالات لزوماً به معنای تایید آنها از سوی انجمن خوردگی ایران نخواهد بود. اقتباس و نقل مطالب مندرج در فصلنامه با ذکر ماخذ بلامانع است.

نشانی دفتر فصلنامه: تهران، خیابان

انقلاب، خیابان شهیدعباس موسوی (فرست)، کوچه

بهبهان، پلاک ۱۱، واحد ۳

تلفن: ۸۸۳۴۴۲۸۷ و ۸۸۳۲۷۳۲۴ نمابر: ۸۸۳۴۷۷۴۹

پایگاه اینترنتی: www.jcse.ica.ir

پست الکترونیک: corrosionengineering@ica.ir

شمارگان: ۵۰۰ نسخه

قیمت: ۵۰/۰۰۰ ریال

مجله علمی- پژوهشی علوم و مهندسی خوردگی



شماره ۱۵ (پیاپی ۱۱ - سال چهارم)، بهار ۱۳۹۳، ۶۴۱۷-۲۲۵۱-ISSN

صفحه

عناوین مقاله‌ها و نویسندگان:

- ۷
شبیه‌سازی سیستم حفاظت کاتدی هیبریدی سازه‌های فراساحلی به روش المان مرزی
محمد خوشحال، تقی شهرابی فراهانی، جابر نشاطی، حمید محرمی
- ۲۳
سازگاری نوار سرد با پوشش کول تار اعمال شده روی خطوط لوله ی گاز
بهرام بروغنی، منصور فرزاد، داوود زارعی، ایمان دانایی
- ۳۳
اثر ضخامت لایه نیکل اولیه آبکاری شده روی آلومینایزینگ فولاد زنگ نزن ۳۱۶ و مطالعه رفتار اکسیداسیون دمای بالای آن
عبدالسلام کریم زاده، علیرضا صبور روح اقدم
- ۴۵
تاثیر فرایند مکانیکی برش مذاب بر ریزساختار و خواص خوردگی آلیاژ آلومینیوم-روی-منگنز-آهن
حسین اعرابی، مصطفی علیزاده
- ۵۷
بررسی رفتار اکسیداسیون پوشش الکترولس Ni-B در دمای ۶۰۰°C
محمد قادری، محسن رضا قلی زاده، سید محمود منیر واقفی
- ۶۵
مکانیزم تاثیر HF بر رفتار خوردگی آلیاژ آلومینیم ۶T-۶۰۶۱ در اسید نیتریک
حسن علی افراسیابی، مریم احتشام زاده
- ۷۳
بهینه سازی روش ساخت و بررسی عملکرد حفاظتی پوشش نانوکامپوزیت اپوکسی در محیط‌های خورنده
فرشته رضایی، اکرم نوری دلاور، علیرضا زاهدی

شبیه‌سازی سیستم حفاظت کاتدی هیبریدی سازه‌های فراساحلی به روش المان مرزی

محمد خوشحال^۱، تقی شهرابی فراهانی^{۲*}، جابر نشاطی^۳، حمید محرمی^۴

^۱ دانشجوی کارشناسی ارشد، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه تربیت مدرس

^۲ استاد بخش مهندسی مواد، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه تربیت مدرس

^۳ استادیار پژوهشگاه صنعت نفت

^۴ دانشیار دانشکده عمران و محیط زیست، دانشگاه تربیت مدرس

* نویسنده مسئول: tshahrabi34@modares.ac.ir

تاریخ دریافت: ۱۳۹۳/۰۱/۲۶ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۳/۰۳/۰۴

چکیده:

ویژگی‌های ساختاری سازه‌های دریایی و محدودیتهای اجرایی سیستم‌های حفاظت کاتدی فداشونده و اعمال جریان بر روی آنها، موجب پیدایش و کاربرد روشی مرکب از هر دو سیستم، تحت عنوان روش حفاظت کاتدی هیبریدی شده است. در این تحقیق مسأله‌ی حفاظت کاتدی هیبریدی و شرایط مرزی حاکم بر آن مطرح شده، سپس نحوه‌ی ایجاد دستگاه معادلاتی که با حل آن توزیع پتانسیل به دست می‌آید، ارائه می‌گردد. برای ایجاد و حل دستگاه معادلات مذکور از روش المان مرزی با در نظر گرفتن المانهای خطی چهارگره‌ای و ایزوپارامتریک روی سطوح سازه و آندها و زبان برنامه‌نویسی فرترن استفاده شده و برای ایجاد رابط کاربری زبان دلفی به کار رفته است. همچنین در انجام عملیات رسم مدل، المان‌بندی و پس‌پردازش از نرم‌افزار GID بهره گرفته شده است. همچنین لازم به ذکر است که عملکرد برنامه‌ی حاضر با حل تعدادی مسأله‌ی انتقال حرارت و مقایسه‌ی نتایج حاصل با نتایج یک نرم‌افزار تجاری المان محدود مورد صحت‌گذاری قرار گرفته است. در پایان چند مسأله‌ی نمونه و نتایج حاصل از اجرای برنامه برای آنها ارائه می‌گردد.

کلمات کلیدی: حفاظت کاتدی، خوردگی، سازه‌ی دریایی، سیستم هیبریدی، شبیه‌سازی، روش المان مرزی.

Simulation of Hybrid Cathodic Protection System on Offshore Structures using boundary element method

M. Khoshhal¹, T. Shahrabi Farahani^{2*}, J. Neshati³, H. Moharrami⁴

¹ M. Sc. Student, Materials Engineering Department, Tarbiat Modares university

² Professor, Materials Engineering Department, Tarbiat Modares university

³ Assistant professor, Research institute of petroleum industry

⁴ Associate Professor, Faculty of civil and Environment Engineering, Tarbiat Modares university

* Corresponding Author: tshahrabi34@modares.ac.ir

Submission: 2014, 04, 15 Acceptance: 2014, 05, 25

Abstract:

Offshore structures' complex and unique designs limit the performance of either sacrificial anode or impressed current cathodic protection. These obstacles lead to development of "Hybrid Cathodic Protection" which is devised to harness both methods benefits. In this study, the potential distribution between the anodes and the structures was determined by finding the solution to relevant systems of mathematical equations based on known boundary conditions. Firstly, BE (boundary element) method by using iso-parametric linear quadrilateral elements on structure and Anodes, was used to define the systems of equations. Then, these equations were solved by a program written in FORTRAN language. Geometrical modeling, mesh generation, pre processing and post processing all were carried out by GID software. To facilitate data input, a user interface was developed in Delphi environment. A comparison between results of this program and a commercial FEM software and verification has been done. Finally, cathodic protection systems for some basic examples were designed by the proposed model and the results were cross checked with reality to show the reliability of the model.

Keywords: Cathodic Protection, Corrosion, Offshore Structure, hybrid system, Simulation, Boundary Element Method.

فهرست علائم:

$\bar{I}$	بردار دانسیته جریان (شار الکتریکی یونهای مثبت) بر حسب A/m^2
iA	بردار دانسیته جریان آنودی (شار الکتریکی) بر حسب A/m^2
iC	بردار دانسیته جریان کاتدی (شار الکتریکی) بر حسب A/m^2
Φ	پتانسیل الکتریکی بر حسب V
$\frac{\partial \Phi}{\partial n}$	گرادیان پتانسیل بر حسب ولت بر متر
Ω	دامنه مسأله (آب دریا)
Γ	مرز مسأله
σ	رسانایی الکتریکی دامنه بر حسب $1/\Omega.m$
Γ_a	مرز آنودی
Γ_c	مرز کاتدی
Γ_i	مرز عایق
n	بردار قایم برون‌سو بر روی مرز دامنه
p	پتانسیل الکتروشیمیایی آند فداشونده بر حسب V
q	دانسیته جریان آند اعمال جریان بر حسب A/m^2
k	تعداد گره‌های مربوط به آند اعمال جریان
j	تعداد گره‌های مربوط به آند فداشونده
m	تعداد کل گره‌ها
I	دانسیته جریان خوردگی بر حسب A/m^2
I_{corr}	دانسیته جریان خوردگی در حالت تعادل بر حسب A/m^2
E	پتانسیل الکتروشیمیایی بر حسب V
E_{corr}	پتانسیل الکتروشیمیایی خوردگی در حالت تعادل بر حسب V
β_a	بتای آنودی نمودار تافل بر حسب $V/decade$
β_c	بتای کاتدی نمودار تافل بر حسب $V/decade$
Φ_{corr}	پتانسیل الکتریکی خوردگی بر حسب V
Lh_s^s	ماتریس سمت چپ در دستگاه معادلات ایجاد شده به کمک روش المان مرزی
Rh_s^s	ماتریس سمت راست در دستگاه معادلات ایجاد شده به کمک روش المان مرزی

۱- مقدمه

۱-۱- سیستم حفاظت کاتدی هیبریدی

به منظور حفاظت از سازه‌های دریایی نظیر سکوها دو روش کلی برای تأمین جریان لازم برای پلاریزه کردن سطح فلز و حفاظت آن وجود دارد:

الف) حفاظت کاتدی با استفاده از آندهای فدا شونده

ب) سیستم حفاظت کاتدی با اعمال جریان

معمولاً سیستم فدا شونده به دلیل سهولت طراحی، نصب، راه‌اندازی و پایش نسبت به سیستم اعمال جریان کاربرد گسترده‌تری دارد.

لیکن سنگین بودن سیستم آنودی در حالت فدا شونده باعث می‌شود که علی‌رغم پیچیدگی طراحی و اجرا، در مواردی استفاده از سیستم اعمال جریان ارجحیت پیدا نماید. با این حال محدودیتها و ویژگی‌های اکثر سازه‌های دریایی موجب پیدایش روشی مرکب از روش آندهای فدا شونده و روش اعمال جریان خارجی، تحت عنوان روش هیبریدی شده است. در مورد سکوها حجمی از سازه که به صورت شناور باقی می‌ماند، بسیار حائز اهمیت است که این موضوع بر روی انتخاب سیستم حفاظت کاتدی می‌تواند مؤثر باشد و معمولاً به منظور کاهش وزن، سیستم هیبریدی به جای سیستم آندهای فداشونده توصیه می‌شود.

حتی در مورد سازه‌هایی که قرار است به طور کلی به روش اعمال جریان مورد حفاظت قرار گیرند، از آنجا که زمان نسبتاً زیادی بین غوطه‌ورسازی اولیه سازه و انجام کامل عملیات حفاظت کاتدی با اعمال جریان وجود دارد معمولاً آندهای فدا شونده‌ای را در مناطق حساس سازه قرار می‌دهند تا این سطوح را پلاریزه نمایند. همچنین این آندها در هنگام قطع سیستم اعمال جریان به منظور ارزیابی و تعمیرات در طول عمر سازه وظیفه‌ی حفاظت از سازه را به عهده خواهند داشت [۱].

در این تحقیق به معرفی پیش‌نیازهای ریاضی و مفهومی برای ایجاد نرم افزار شبیه‌سازی سیستم‌های حفاظت کاتدی قابل اجرا بر روی سازه‌های دریایی که بر پایه‌ی روش المان مرزی قادر به حل مسأله‌ی پتانسیل خارجی و نمایش نتایج آن است، پرداخته می‌شود. لازم به ذکر است که این نرم‌افزار به منظور کنترل طراحی سیستم حفاظت کاتدی پیش از اجرای آن ایجاد شده است.

۱-۲- مدلسازی رایانه‌ای طراحی حفاظت کاتدی سازه‌های فراساحلی

مدلسازی رایانه‌ای و استفاده از روش عددی به منظور طراحی حفاظت کاتدی سازه‌های فراساحلی (Offshore Structures) اولین بار توسط استرومن و کین (Strommen and Kein) در سال ۱۹۸۶ و برپایه‌ی روش تفاضل محدود (Finite Difference Method) صورت گرفته است [۲]. یکی از محدودیت‌های این روش مربوط به عدم امکان تعریف دقیق هندسه‌های پیچیده بوده و بنابراین روش المان محدود جایگزین آن شد و تحقیقات زیادی بر پایه‌ی آن انجام گرفت. از آنجا که در روش‌های مذکور، بخصوص در مسایلی با دامنه‌ی نامحدود، المان‌بندی دامنه الزامی است، برای مسایلی همچون حفاظت کاتدی سازه‌های دریایی، روش المان مرزی که فقط بر روی مرز مسأله احتیاج به المان‌بندی دارد، به عنوان روشی کارآمدتر معرفی

و یا به بیان دیگر $\vec{i} = -\sigma(\frac{\partial \phi}{\partial x}, \frac{\partial \phi}{\partial y}, \frac{\partial \phi}{\partial z})$ ، که هر دو بیانی از

قانون اهم می‌باشند.

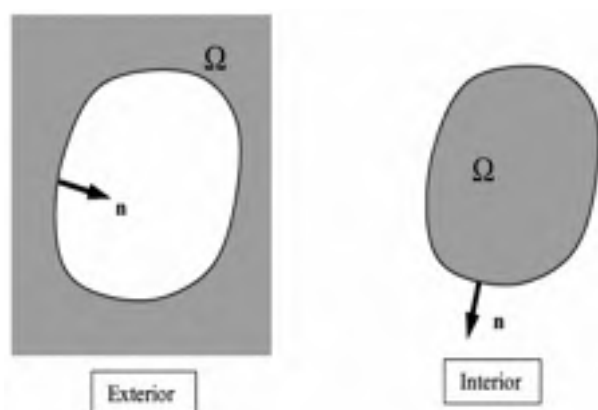
پایستاری بار الکتریکی داخل دامنه، حکم می‌کند که $\text{div}(i)=0$ باشد:

$$\text{div}(-\sigma \text{grad} \phi) = 0 \Rightarrow \nabla \cdot (-\sigma \nabla \phi) = 0 \quad \text{in } \Omega \quad (2)$$

که Ω دامنه‌ی مسأله بوده و از آنجا که رسانایی آب دریا (σ) معمولاً ثابت در نظر گرفته می‌شود، می‌توانیم برای پتانسیل الکتریکی ϕ معادله‌ی زیر را که به معادله‌ی لاپلاس معروف است به دست آوریم: [۱۵]:

$$\nabla^2 \phi = \frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \phi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \phi}{\partial z^2} = 0 \quad (3)$$

درجه خوردگی سازه بستگی مستقیم به پتانسیل الکتریکی روی سطح داشته و فرآیند خوردگی در اثر اعمال درست جریان الکتریکی توسط یونهای مثبت از جانب آندها، قابل کنترل و خنثی شدن می‌باشد. هدف از شبیه‌سازی حفاظت کاتدی تعیین توزیع پتانسیل بر سطح سازه می‌باشد و از آنجا که سطح سازه همان مرز دامنه‌ی الکترولیت است، مسأله‌ی پتانسیل در دامنه‌ی الکترولیت تعریف می‌گردد. اگر فرض کنیم محلول خورنده داخل یک دامنه‌ی فیزیکی با نام Ω قرار داشته باشد، این دامنه ممکن است محدود باشد، مانند مخزن حاوی الکترولیت؛ و یا نامحدود اما با مرز بسته، مانند بدنه‌ی زیر دریایی، کشتیها و پایه‌ی سکوها داخل آب دریا. مسأله‌ی پتانسیل در حالت اول از نوع داخلی (Interior Potential Problem) و در حالت دوم از نوع خارجی (Exterior Potential Problem) می‌باشد [۱۶].



شکل ۱- دامنه‌ی مسأله‌ی پتانسیل داخلی و مسأله‌ی پتانسیل خارجی [۱۷]

شده است [۳]. بررسی‌ها نشان داده که روش المان مرزی با دقت زیاد در مسایل حفاظت کاتدی با دامنه‌ی محدود نظیر حفاظت کاتدی داخل مخازن نیز قابل استفاده بوده و در برخی مسایل استفاده‌ی ترکیبی از روشهای المان محدود و المان مرزی مناسب است. از این دست می‌توان به شبیه‌سازی عددی حفاظت کاتدی خطوط لوله توسط بورتلس و دکونینگ اشاره نمود. آنها از روش المان مرزی برای مدلسازی دامنه‌ی خارجی لوله یعنی خاک و از روش المان محدود برای دامنه‌ی داخلی آن استفاده نموده‌اند [۴].

یکی دیگر از مزایای مدلسازی و استفاده از برنامه‌های رایانه‌ای که بخشی از تحقیقات را به خود اختصاص می‌دهد، قابلیت ارزیابی سریع بخشهای مختلف حفاظت شده می‌باشد. در کنار تلاش‌های قابل ملاحظه‌ای که در استفاده از روش المان محدود برای شبیه‌سازی حفاظت کاتدی صورت گرفته، پیشرفتهای شبیه‌سازی سیستمهای حفاظت کاتدی اکثراً بر پایه‌ی روش المان مرزی بوده و توسط برخی شرکت‌های نفتی و دریایی گزارش شده است [۵ تا ۱۲]، که البته فعالیت‌های انجام شده جنبه‌ی تجاری و حتی در برخی موارد جنبه‌ی سیاسی و نظامی پیدا نموده و بعضاً دستیابی به نتایج آنها دشوار است. با بررسی دقیق‌تر تحقیقات پیشین و نیز تحقیقاتی که در داخل کشور انجام شده، ملاحظه می‌شود که اکثر آنها بر روش آندهای فداشونده تمرکز نموده و تا حد زیادی از ساده‌سازی منحنی پلاریزاسیون، که شرط مرزی مهمی در مسایل حفاظت کاتدی به شمار می‌رود، بهره برده‌اند. علاوه بر این استفاده از نرم‌افزارهای تجاری رکن اصلی این تحقیقات را تشکیل داده و در بسیاری از آنها نتایج حاصل از ساخت مدل فیزیکی مسأله، به کمک مدل ریاضی آمده است. در این تحقیق کد المان مرزی برای حل معادله‌ی لاپلاس که دارای هر سه نوع شرط مرزی نیومن، دیریکله و غیرخطی (منحنی پلاریزاسیون) است، در محیط زبان برنامه‌نویسی فرترن نوشته شده و با افزودن رابط‌های کاربری مناسب امکان شبیه‌سازی سیستم حفاظت کاتدی هیبریدی مهیا گردیده است. همچنین مدل ریاضی، شرایط مرزی و تعدادی مثال حل شده از انواع سیستم‌های حفاظت کاتدی ارائه شده است.

۲- مدل ریاضی

با فرض اینکه سرعت آب کم باشد به گونه‌ای که در واکنش‌های الکتروشیمیایی در حال انجام در الکترولیت، هیچگونه مداخله‌ای نداشته باشد، می‌توان معادله‌ی زیر را برای دانسیته‌ی جریان در نظر گرفت [۱۳ و ۱۴]:

$$\vec{i} = -\sigma \nabla \phi \quad (1)$$

$$K_1(p, Q) = \frac{\partial \lambda(p, Q)}{\partial n} \quad (7)$$

$$K_2(p, Q) = \lambda(p, Q) = \frac{1}{4\pi\sigma} \left[\frac{1}{r(p, Q)} \right] \quad (8)$$

برای اینکه معادله‌ی انتگرال مرزی کاملاً از نوع مرزی باشد می‌بایست نقطه‌ی داخلی p را به روی مرز انتقال داده (از این به بعد به صورت P نمایش داده می‌شود) که معادله‌ی زیر به دست می‌آید:

$$C(P)\phi(P) + \int_S K_1(P, Q)\phi(Q)dS(Q) = \int_S K_2(P, Q) \frac{\partial \phi(Q)}{\partial n} dS(Q) \quad (9)$$

که تابع $C(P)$ با احاطه کردن نقطه‌ی مرزی P توسط کره‌ای کوچک به شعاع ϵ و با گرفتن حد $\epsilon \rightarrow 0$ از معادله‌ی بالا به دست می‌آید. تابع $C(P)$ به طور صریح قابل دستیابی نمی‌باشد و به طور غیرمستقیم با بکارگیری تعاریف فیزیکی ساده از مسئله‌ی پتانسیل به دست می‌آید. معادله‌ی انتگرال مرزی به دست آمده معادله‌ی انتگرالی است که متغیرهای مرزی مسئله $(\phi$ و $\frac{\partial \phi}{\partial n})$ را به K_1 و K_2 ارتباط می‌دهد. روش معمول انتگرال گیری عددی گوس برای حل عددی انتگرالها به جز آنهایی که تکنیکی دارند به کار می‌رود. برای دقت بیشتر می‌توان از روش انتگرال گیری عددی گوس با تعداد متغیری از نقاط انتگرال گیری استفاده نمود، که در تحقیق حاضر این عمل توسط تابعی که به همین منظور نوشته شده انجام می‌پذیرد. در این تابع بسته به فاصله‌ی دو گره‌ی P و Q از هم در هر جهت مختصاتی المانها، از ۱ تا ۸ نقطه‌ی گوسی ممکن است در نظر گرفته شود. از آنجا که در مرحله‌ی هم‌گذاری برای تشکیل دستگاه معادلات، نقاط گره‌ای دورتر اثر کمتری بر یک گره (گره P_i) دارند، لذا هرچه این فاصله بیشتر باشد نقطه گوسی کمتری کفایت می‌کند. بدین ترتیب معادله‌ی انتگرال مرزی به جای اینکه نسبت به مرز S نوشته شود، نسبت به مختصات محلی هر المان یعنی ξ و η قابل بازنویسی است:

$$C(P)\phi(P) + \sum_{m=1}^M \sum_{n=1}^8 \phi(Q) \int_{-1}^1 \int_{-1}^1 K_1(P, Q) N_n(\xi, \eta) J(\xi, \eta) d\xi d\eta = \sum_{m=1}^M \sum_{n=1}^8 \frac{\partial \phi(Q)}{\partial n} \int_{-1}^1 \int_{-1}^1 K_2(P, Q) N_n(\xi, \eta) J(\xi, \eta) d\xi d\eta \quad (10)$$

که M تعداد کل المانها، که N تابع شکل هر گره بوده و (ξ, η) مختصات محلی هر المان می‌باشد. دو بخش انتگرالی در بالا را

بدیهی است در مورد سازه‌های مدفون در خاک مانند خطوط لوله و سازه‌های غوطه‌ور در آب همچون سازه‌های دریایی مسئله‌ی حفاظت کاتدی از نوع مسئله‌ی پتانسیل خارجی و در دامنه‌ی بی‌نهایت تعریف شده، و از نظر ریاضی توسط معادله‌ی لاپلاس قابل بیان است [۱۸]. بنابراین لازم است معادله‌ی لاپلاس با شرایط مرزی مربوط به سطوح آند و کاتد حل شود تا مقادیر پتانسیل بر روی مرز مسئله که همان سطح سازه است، به دست آید. با توجه به هندسه‌ی اینگونه مسایل و نیز غیرخطی بودن تمام یا برخی از شرایط مرزی بدون استفاده از روشهای حل عددی امکان حل معادله و یافتن مجهولات وجود ندارد. در این تحقیق، روش حل عددی المان مرزی (Boundary Element method) که از موفق‌ترین روش‌های حل عددی در این نوع مسایل به شمار می‌رود، مورد استفاده قرار گرفته است.

چنانچه نقطه p داخل دامنه مسئله و نقطه Q روی مرز دامنه فرض شود، جواب پایه‌ای سه بعدی معادله‌ی لاپلاس که بر اساس جواب سه بعدی پتانسیل متمرکز یا چشمه‌ی نقطه‌ای p به دست آمده به صورت زیر است:

$$\lambda(p, Q) = \frac{1}{4\pi\sigma} \cdot \frac{1}{r(p, Q)} \quad (4)$$

که r فاصله‌ی بین p و Q بوده و جهت بردار آن از p به سمت Q می‌باشد

با فرض وجود دو تابع پیوسته λ و ϕ که مشتقات اول و دومشان نیز پیوسته است با استفاده از اصل دوم قضیه گرین معادله انتگرالی مربوط به سطح ایجاد می‌گردد. پتانسیل مجهول در هر نقطه و جواب پایه‌ای سه بعدی برای معادله لاپلاس می‌باشد. با اعمال اصل دوم قضیه گرین همانطور که در زیر نشان داده شده است معادله از حالت انتگرال حجمی dV به انتگرال سطحی dS تبدیل می‌شود:

$$\int_V (\phi \nabla^2 \lambda - \lambda \nabla^2 \phi) dV = \int_S \left(\phi \frac{\partial \lambda}{\partial n} - \lambda \frac{\partial \phi}{\partial n} \right) dS \quad (5)$$

و معادله‌ی انتگرال مرزی که پتانسیل هر نقطه را به پتانسیل و مشتق پتانسیل گره‌ها مربوط می‌کند، به صورت زیر ایجاد می‌شود:

$$\phi(p) + \int_S K_1(p, Q)\phi(Q)dS(Q) = \int_S K_2(p, Q) \frac{\partial \phi(Q)}{\partial n} dS(Q) \quad (6)$$

که K_1 و K_2 به صورت زیر قابل تعریف هستند:

خارج شدن است (مناطق آندی) و مقدار صفر به معنی عدم وجود شار (مناطق عایق) می‌باشد. بنابراین نمایش ریاضی منطقه‌ی عایق (Γ_f) که جریانی از آن نمی‌گذرد به صورت زیر خواهد بود:

$$n \cdot \vec{i} = -\sigma \frac{\partial \phi}{\partial n} = 0 \Rightarrow \frac{\partial \phi}{\partial n} = 0 \quad (14)$$

شرط اول: در سطح عایق

شکل ۳ شماتیک گرادیان پتانسیل در داخل دامنه‌ی Ω و نزدیک به سطوح آند (Γ_a) و کاتد (Γ_c) را نشان می‌دهد. علامت گرادیان پتانسیل در نزدیک سطوح بر اساس بردار نرمال به دست آمده است و با توجه به رابطه‌ی (۱۳) شار بار الکتریکی در مناطق آندی، از سطح سازه به آب دریا وارد شده و در مناطق کاتدی از آب دریا به سطح سازه وارد می‌شود.

در سطح آند (Γ_a)، بسته به نوع آند، دانسیته‌ی جریان آندی و یا پتانسیل الکتریکی آن مقداری ثابت بوده، لیکن در سطح کاتد (Γ_c)، رابطه بین دانسیته جریان و اختلاف پتانسیل به وسیله منحنی پلاریزاسیون مشخص می‌گردد [۱۳، ۱۶، ۱۸ و ۱۹]. بنابراین شرایط مرزی در سطح آند و سازه را می‌توان به صورت زیر نوشت:

$$\frac{\partial \phi}{\partial n} = \text{Const} \quad \text{شرط دوم: در سطح آند اعمال جریان} \quad (15)$$

$$\phi = \text{Const} \quad \text{شرط سوم: در سطح آند فدا شونده} \quad (16)$$

$$\frac{\partial \phi}{\partial n} = f_c(\phi) \quad \text{شرط چهارم: در سطح سازه} \quad (17)$$

شرط مرزی دوم که از نوع نیومن (Neumann) است، نشان می‌دهد که هر نقطه‌ای از سطح آند اعمال جریان دارای شار الکتریکی ثابتی است حال آنکه بر اساس شرط سوم که یک شرط دیریکله (Dirichlet) محسوب می‌شود، پتانسیل الکتریکی در سطوح آند فداشونده مقداری ثابت می‌باشد. شرط چهارم نیز از روی منحنی پلاریزاسیون سطوح کاتدی منتج شده و چون رابطه‌ی بین پتانسیل و دانسیته جریان یک رابطه‌ی غیرخطی است، بنابراین یک شرط مرزی غیرخطی به شمار می‌رود [۲۰].

برای حل چنین مسائلی با شرط مرزی غیرخطی، تنها راه حل دستگاه معادلات ایجاد شده، بهره‌گیری از روشهای محاسبات عددی است.

با توجه به ماهیت منحنی‌های پلاریزاسیون که معمولاً به صورت توابع اکپانسیل تقریب زده می‌شوند، کاربرد روش تکرار عددی مناسب‌تر است [۲۱]. اینگونه روشها حاصل یک سری تقریب متوالی هستند که با تکرارهای کافی جواب تقریبی که از جواب

می‌توان به صورت توابع $A_{m,c}$ و $B_{m,c}$ در نظر گرفت.

$$C(P)\phi(P) + \sum_{m=1}^M \sum_{c=1}^N \phi(Q) A_{m,c}(P,Q) = \sum_{m=1}^M \sum_{c=1}^N \frac{\partial \phi(Q)}{\partial n} B_{m,c}(P,Q) \quad (11)$$

برای ایجاد ماتریسهای دستگاه معادلات خطی می‌بایست هر گره را به عنوان نقطه‌ی P در نظر گرفت:

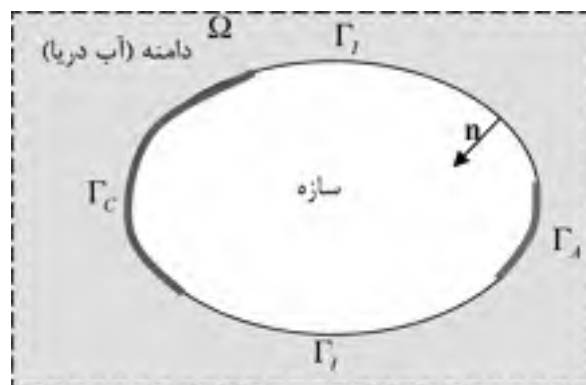
$$[A][\phi] = [B] \left[\frac{\partial \phi}{\partial n} \right] \quad (12)$$

که ماتریسهای A و B به ترتیب شامل توابع $A_{m,c}$ و $B_{m,c}$ می‌باشد.

۳- شرایط مرزی (Boundary Conditions) برای سازه‌ی

غوطه‌ور در آب دریا و استفاده از روش المان مرزی

تصویر شماتیک که در شکل ۲ رسم شده، بخشی از دامنه‌ی نامحدود آب دریا را نشان می‌دهد که سازه‌ای با سطح Γ در آن غوطه‌ور شده و Γ_a و Γ_c به ترتیب سطوح آندی، کاتدی و عایق سازه می‌باشند. پتانسیل الکتریکی ϕ در این دامنه، در معادله‌ی لاپلاس صدق می‌کند.

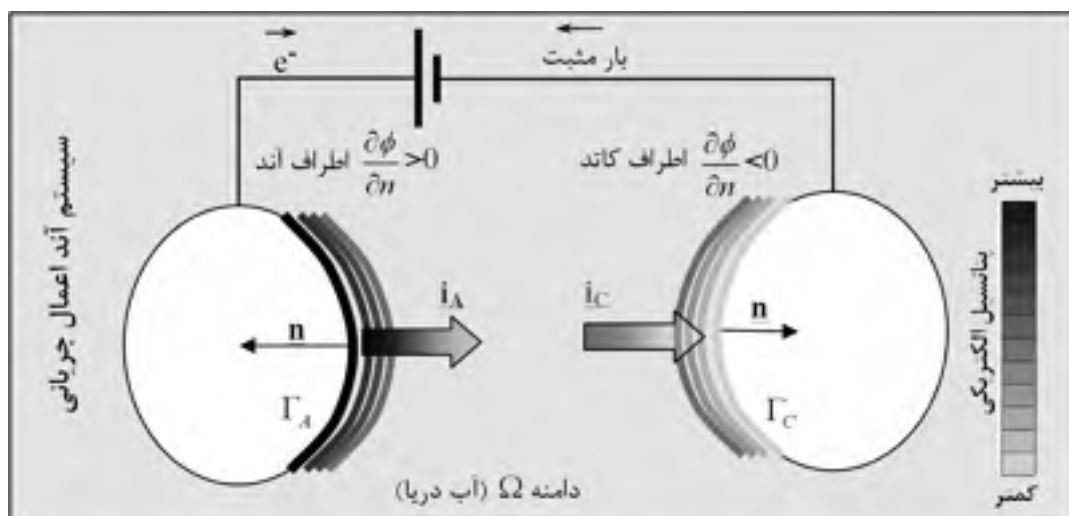


شکل ۲- مساله پتانسیل مرتبط با حفاظت کاتدی اعمال جریان برای جسم غوطه‌ور

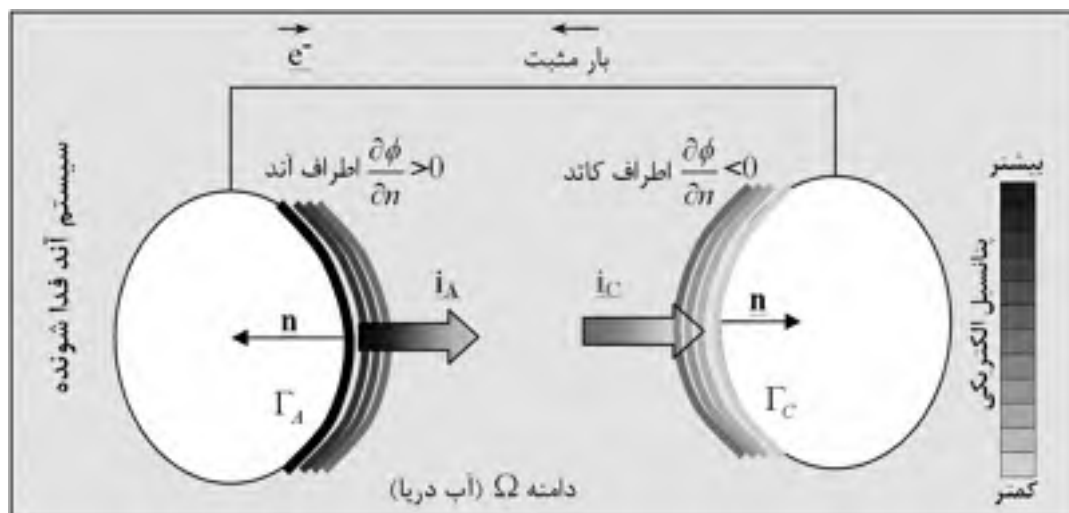
اگر n بردار نرمال برون سو (Outward Normal) بر سطوح دامنه مذکور باشد (شکل ۲)، شار الکتریکی (دانسیته جریان) ورودی به سطح سازه از ضرب داخلی بردار نرمال و بردار شار الکتریکی موجود در دامنه حاصل می‌شود:

$$i_n = n \cdot \vec{i} = -\sigma n \cdot \nabla \phi \quad (13)$$

چنانچه علامت این شار مثبت باشد مفهومی این است که شار الکتریکی به داخل سازه وارد شده (مناطق کاتدی) و در صورتیکه علامتش منفی باشد یعنی شار الکتریکی از سطح سازه در حال



شکل ۳- الف. نمایش شماییک میدان الکتریکی در دامنه‌ی آب دریا در اطراف نواحی آند اعمال جریان و کاتد از سازه



شکل ۳- ب. نمایش شماییک میدان الکتریکی در دامنه‌ی آب دریا در اطراف نواحی آند فداشونده و کاتد از سازه

پلاریزاسیون که به جنس الکتروود و الکترولیت و شرایط آزمایش بستگی دارد به دست می‌آید و عموماً تابعی غیرخطی از پتانسیل (ϕ) است. همانطور که نشان داده شده تنها شرط مرزی غیرخطی مربوط به سطوح کاتد بوده و q و p به ترتیب دانسیته جریان آند اعمال جریان و پتانسیل آند فداشونده می‌باشند.

به طور کلی ممکن است بیان تحلیلی از تابع $f(\phi)$ مقدور نباشد که به همین دلیل معمولاً منحنی پلاریزاسیون آزمایشگاهی به صورت رابطه‌ی دانسیته جریان و پتانسیل رسم و به کار برده می‌شود. در شرایط کاملاً ایده‌آل جریان کاتدی $i_c(\phi)$ توسط رابطه‌ی باتلر-ولمر (Butler-Volmer) بیان می‌گردد و با قرار دادن ضرایب لازم در رابطه‌ی (۱۹) [۲۲] و یا رابطه‌ی (۲۰) [۲۳] تابع منحنی واقعی پلاریزاسیون که توسط معادله‌ی باتلر-ولمر تقریب زده می‌شود، به دست می‌آید.

صحیح اختلافی کمتر از خطای دلخواه دارد، به دست می‌آید. به طور خلاصه مسأله‌ی حفاظت کاتدی هیبریدی، با معادله‌ی لاپلاس با شرایط مرزی در کاتد، آند و سطوح عایق به صورت رابطه‌ی (۱۸) تعریف می‌شود [۱۶]:

$$\begin{cases} \frac{\partial \phi}{\partial n} = f(\phi) & \text{on } \Gamma_{\text{Cathode}} \\ \frac{\partial \phi}{\partial n} = q & \text{on } \Gamma_{\text{Imposed Anode}} \\ \phi = p & \text{on } \Gamma_{\text{Sacrificial Anode}} \\ \frac{\partial \phi}{\partial n} = 0 & \text{on } \Gamma_{\text{Insulator}} \end{cases} \quad (18)$$

$f(\phi)$ تابعی تجربی است که از روی منحنی آزمایشگاهی

استفاده شده است.

نحوه تبدیل مسأله به صورت یک مسأله‌ی المان مرزی و نحوه اعمال شرایط مرزی آن در مرجع [۱۷] تشریح شده است. با انجام مراحل پیاده‌سازی روش المان مرزی نهایتاً به دستگاه معادلاتی مطابق دستگاه (۲۳) خواهیم رسید که باید حل شود. با انتقال مجهولات به یک طرف، خطی‌سازی تابع $f(\phi)$ و حل دستگاه، پاسخی به دست می‌آید که توزیع پتانسیل و توزیع دانسیته جریان سطح سازه به راحتی قابل استخراج است [۲۹ و ۳۰].

ماتریس‌های Lhs و RHS ماتریس‌های ضرایب هستند که به هندسه‌ی مسأله بستگی مستقیم دارند و با به کارگیری روش المان مرزی قابل محاسبه هستند [۱۷]. بردار سمت چپ مربوط به مقادیر گره‌ی پتانسیل الکتریکی و بردار سمت راست مربوط به مقادیر گره‌ی گرادیان پتانسیل الکتریکی است. مقادیر q و p به ترتیب مربوط به مقادیر معلوم گره‌ی دانسیته جریان آندهای اعمال جریان و پتانسیل آندهای فداشونده بوده و j ، k و m به ترتیب شماره گره‌های آند اعمال جریان، آند فداشونده و تعداد کل گره‌ها هستند.

بدیهی است شرط مرزی مربوط به سطوح عایق را می‌توان همانند شرط مرزی سطوح آند اعمال جریان فرض نمود و مقدار شار الکتریکی تولید شده توسط آن، q در معادله‌ی (۲۳) برابر صفر خواهد بود. شکل ۴ روندنمای الگوریتم به کار رفته برای حل مسأله‌ی حفاظت کاتدی که موضوع اصلی تحقیق حاضر است، را نشان می‌دهد.

$$I = I_{corr} (\exp(2.303(E - E_{corr})/\beta_a) - \exp(-2.303(E - E_{corr})/\beta_c)) \quad (19)$$

$$I = I_{corr} (10^{(E-E_{corr})/\beta_a} - 10^{(E_{corr}-E)/\beta_c}) \quad (20)$$

بدین ترتیب معادله‌ی غیرخطی که در مسأله‌ی حفاظت کاتدی، شرط مرزی سطوح کاتد است، به دست می‌آید.

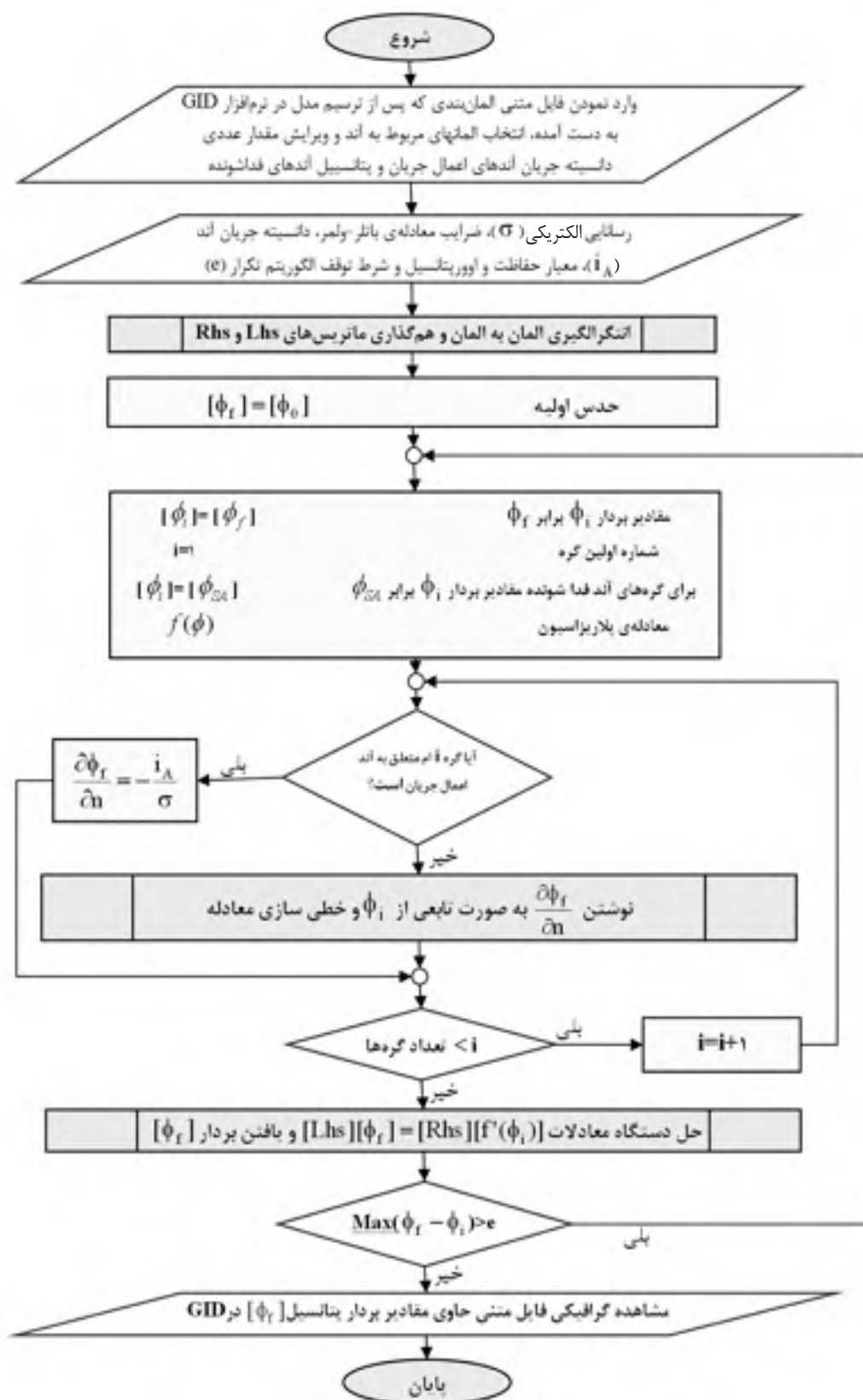
نکته‌ی حائز اهمیت این است که با توجه به روابط (۱۹) و (۲۰) مشاهده می‌شود که چنانچه اختلاف پتانسیل الکتروشیمیایی $(E - E_{corr})$ به سمت مقادیر منفی حرکت کند، دانسیته‌ی جریان خوردگی مقداری منفی‌تر خواهد داشت و مفهومش این است که سطح مورد نظر بیشتر تحت حفاظت کاتدی قرار می‌گیرد. برای اینکه دانسیته جریان را به پتانسیل الکتریکی تبدیل کنیم کافیست از تغییر متغیر $\phi = -E$ [۲۴] استفاده نموده و بدین ترتیب تابع گرادیان پتانسیل الکتریکی $f(\phi)$ بر حسب پتانسیل الکتریکی مطابق رابطه‌ی (۲۱) و یا (۲۲) برای استفاده در کدنویسی آماده است.

لازم به ذکر است که در حالتی که سطح کاتد پلاریزه نشود، می‌توان شرط پتانسیل ثابت را برای آن در نظر گرفت (شرط مرزی دیریکله) اما در غیر اینصورت به خاطر طبیعت غیرخطی شرط مرزی در کاتد، برای رسیدن به جواب به کارگیری یک روش تکرار (Iterative procedure) الزامی است. به عنوان مثال برای حل عددی مسائل حفاظت کاتدی از روشهای کلاسیک تکرار، نظیر تقریب متوالی (Successive approximation) یا تکرار ساده (Simple iteration) [۲۵] و روش نیوتن-رافسون [۲۶ و ۲۷ و ۲۸]

$$\frac{\partial \phi}{\partial n} = f(\phi) = -\frac{I(E)}{\sigma} = -\frac{I_{corr} (\exp(2.303(\phi_{corr} - \phi)/\beta_a) - \exp(-2.303(\phi_{corr} - \phi)/\beta_c))}{\sigma} \quad (21)$$

$$\frac{\partial \phi}{\partial n} = f(\phi) = -\frac{I(E)}{\sigma} = -\frac{I_{corr} (10^{(\phi_{corr}-\phi)/\beta_a} - 10^{(\phi-\phi_{corr})/\beta_c})}{\sigma} \quad (22)$$

$$\begin{bmatrix} Lhs \end{bmatrix}_{n \times n} = \begin{bmatrix} \phi_1 = ? \\ \vdots \\ \phi_k = ? \\ \phi_{k+1} = p_{k+1} \\ \vdots \\ \phi_{k+j} = p_{k+j} \\ \phi_{k+j+1} = ? \\ \vdots \\ \phi_m = ? \end{bmatrix}_{n \times 1} = \begin{bmatrix} RHS \end{bmatrix}_{n \times n} \begin{bmatrix} \frac{\partial \phi_1}{\partial n} = q_1 \\ \vdots \\ \frac{\partial \phi_k}{\partial n} = q_k \\ \frac{\partial \phi_{k+1}}{\partial n} = ? \\ \vdots \\ \frac{\partial \phi_{k+j}}{\partial n} = ? \\ \frac{\partial \phi_{k+j+1}}{\partial n} = f(\phi_{k+j+1}) \\ \vdots \\ f(\phi_m) \end{bmatrix}_{n \times 1} \quad (23)$$



شکل ۸- روندنمای الگوریتم حل مسأله‌ی حفاظت کاتدی

۴- نتایج و بحث

با نظر به اینکه نرم‌افزار تجاری حفاظت کاتدی برای صحنه‌گذاری نرم‌افزار ایجاد شده در دسترس نبود، برای انجام مرحله‌ی صحنه‌گذاری، از تشابه روابط ریاضی حفاظت کاتدی و مسئله‌ی انتقال حرارت استفاده شد. جدول ۱ مقایسه‌ای را بین این دو مسئله فیزیکی - الکتروشیمیایی که هر دو توسط معادله‌ی ریاضی لاپلاس بیان می‌شوند نشان می‌دهد. در این جدول سعی شده است که معادله‌های حفاظت کاتدی با پارامترهای مختلف، که در مدل انتقال حرارت تشعشعی تعریف می‌شود، آورده شود. با تعریف مسئله المان

مرزی به صورت مسئله‌ی انتقال حرارت امکان مقایسه‌ی جواب آن با جواب حاصل از نرم‌افزارهای تجاری انتقال حرارت که در بازار موجود هستند، مهیا گردید. بدین ترتیب صحت عملکرد نرم‌افزار المان مرزی با حل مسئله‌ی انتقال حرارت هم‌ارز مسئله‌ی حفاظت کاتدی و مقایسه‌ی جواب آن با جواب نرم‌افزار تجاری ANSYS مورد بررسی قرار گرفته است [۳۰].

جدول ۱ مقایسه‌ی یک به یک پارامترهای مسئله‌ی انتقال حرارت و مسئله‌ی حفاظت کاتدی و میزان شباهت آنها را به همدیگر نشان می‌دهد.

جدول ۱- مقایسه مدل ریاضی حفاظت کاتدی با مدل ریاضی انتقال حرارت مشابه با آن [۳۰]

مورد مقایسه	مدل ریاضی حفاظت کاتدی به روش اعمال جریان بر سازه‌ی غوطه‌ور در آب دریا	مدل ریاضی تحلیل حرارتی در شرایط پایا Steady-State Thermal Analysis
ثوابت و متغیرهای اصلی	ϕ پتانسیل الکتریکی - (Volt) i دانسیته جریان (شار الکتریکی) - (Amp/m ²) σ رسانایی الکتریکی - (1/ohm.m)	T دما (Kelvin) q شار حرارتی (Watt/m ²) k رسانایی حرارتی (Watt/Kelvin.m)
معادله حاکم بر دامنه	معادله لاپلاس $\nabla^2 \phi = 0$	معادله لاپلاس $\nabla^2 T = 0$
دامنه	آب دریا با مرز بسته که همان سطح سازه است	جسمی که در نرم‌افزار مدل شده است
روش عددی	با توجه به بی‌نهایت بودن دامنه روش المان مرزی انتخاب شده است.	Ansys به روش المان محدود عمل می‌کند (بنابراین مجبور به معرفی یک مرز به عنوان بی‌نهایت و المان‌بندی دامنه بین سطح سازه و این مرز می‌باشیم)
ارتباط شار با مجهول	$i = -\sigma \frac{\partial \phi}{\partial n}$	$q = -k \frac{\partial T}{\partial n}$
شرایط مرزی	سطوح آند $i = -\sigma \frac{\partial \phi}{\partial n} = i_A$ سطوح کاتد $i = -\sigma \frac{\partial \phi}{\partial n} = i_C = f(\phi)$ سطوح عایق $i = -\sigma \frac{\partial \phi}{\partial n} = i_I = 0$	سطوح مولد شار حرارتی $q = -k \frac{\partial T}{\partial n} = q_H$ سطوح دارای تشعشع $q = -k \frac{\partial T}{\partial n} = q_R = \epsilon \sigma (T^4 - T_0^4)$ سطوح عایق $q = -k \frac{\partial T}{\partial n} = q_I = 0$
ثوابت و متغیرهای شرایط مرزی	n بردار یکه پرون سو و قائم بر سطح دامنه است i_A دانسیته جریان آندی و یک عدد ثابت است i_C دانسیته جریان کاتدی بوده و توسط تابع غیر خطی از نوع $A \exp(B\phi)$ تعریف می‌شود که A و B اعدادی ثابت می‌باشند که بستگی به منحنی پلاریزاسیون سازه در آب دریا دارند. i_I دانسیته جریان سطوح عایق که صفر است	n بردار یکه پرون سو و قائم بر سطح دامنه است q_0 شار حرارتی که سطح مولد به مدل می‌دهد بوده و یک عدد ثابت است. q_R شار حرارتی که در اثر تشعشع از سطوح مورد نظر ایجاد می‌شود. ϵ ضریب انتشار و σ ثابت استفان-بولتزمن مقادیری ثابت هستند. T_0 دمای محیط است. q_I شار حرارتی گذرنده از سطوح عایق که صفر است

بر روی کلیه سطوح مرزی وجود خواهد داشت.

• شبیه‌سازی حفاظت کاتدی با استفاده از آند اعمال جریان (شکل ۶) در این حالت برای المان‌های مربوط به سطوح آند دانسیته جریان ثابتی در نظر گرفته می‌شود و با وارد نمودن شاخصه‌های منحنی پلاریزاسیون (تعیین تابع $i(\phi)$)، اعمال روش تکرار عددی و حل دستگاه (۱۴)، امکان نمایش توزیع پتانسیل و یا توزیع دانسیته جریان به دست آمده بر روی کلیه سطوح مرزی وجود خواهد داشت.

• شبیه‌سازی سیستم حفاظت کاتدی هیبریدی (شکل ۷) همانطور که مشاهده می‌شود پتانسیل سطوح سازه در نزدیکی آندهای اعمال جریان از حد حفاظت منفی‌تر شده و در نزدیک آندهای فداشونده زیر حد حفاظت قرار دارد. برای از بین بردن مناطق بالای حد حفاظت کاهش دانسیته جریان آندهای اعمال جریان و یا دور کردن آنها از سطح بررسی می‌شود. در شکل ۸ مشاهده می‌شود که با دور نمودن آندهای اعمال جریان مناطق بالای حد حفاظت حذف شده اما بر مناطق زیر حد حفاظت افزوده می‌شود.

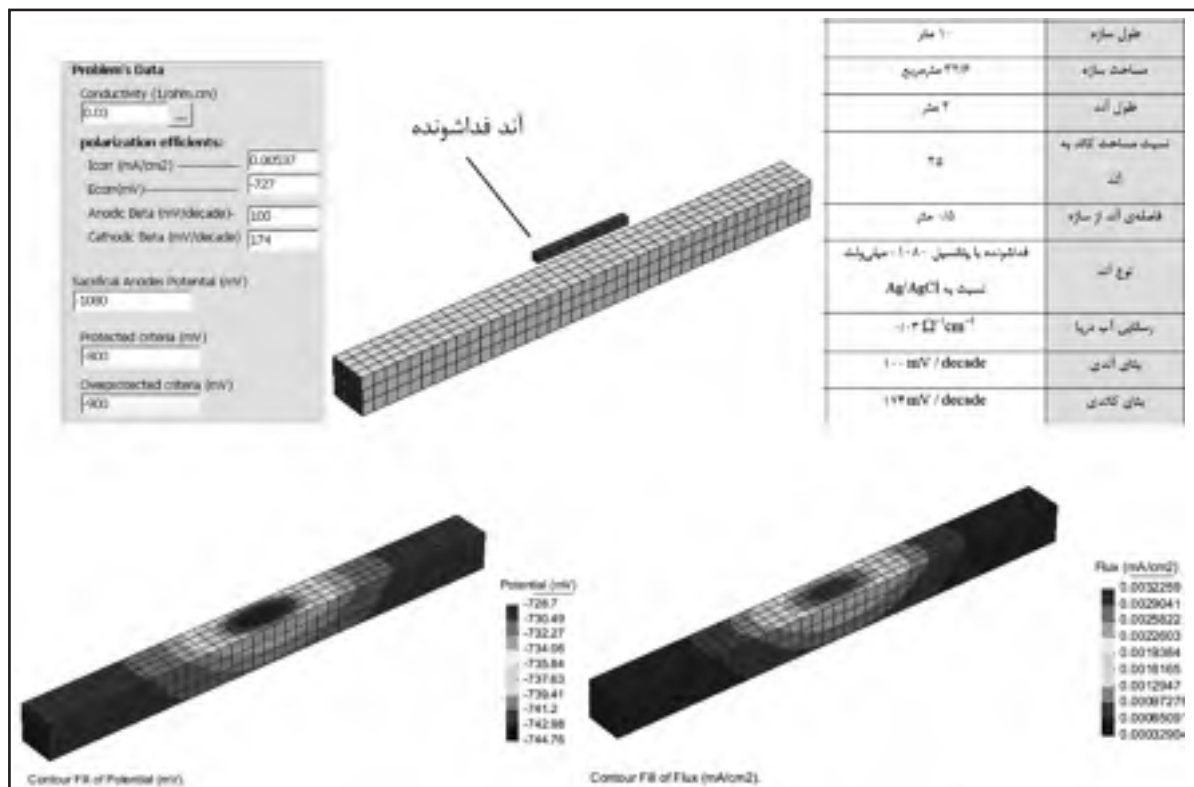
با توجه به شرایط موجود بر این مثال به نظر می‌رسد استفاده از آندهای فداشونده رسیدن به پتانسیل مطلوب را ارضا نمی‌نماید. از اینرو با آند اعمال جریان جایگزین می‌شوند. شکل ۵ نمونه‌ای از حفاظت کاتدی بهینه با استفاده از آندهای اعمال جریان با اعمال ۶ میلی آمپر بر سانتی متر مربع را نشان می‌دهد. مشاهده می‌شود که کلیه سطوح در

همانطور که جدول ۱ به اختصار نشان می‌دهد، مسایل مورد بحث تا حد زیادی با هم یکسان هستند. شرط مرزی تشعشع که یک معادله‌ی غیرخطی به شمار می‌رود، برای مدل حرارتی به این دلیل انتخاب شد، که شرط مرزی حاکم بر سطوح کاتد، غیرخطی است. به جز انتخاب نوع روش عددی تنها اختلاف دو مسأله در نوع غیرخطی بودن این شرط مرزی است.

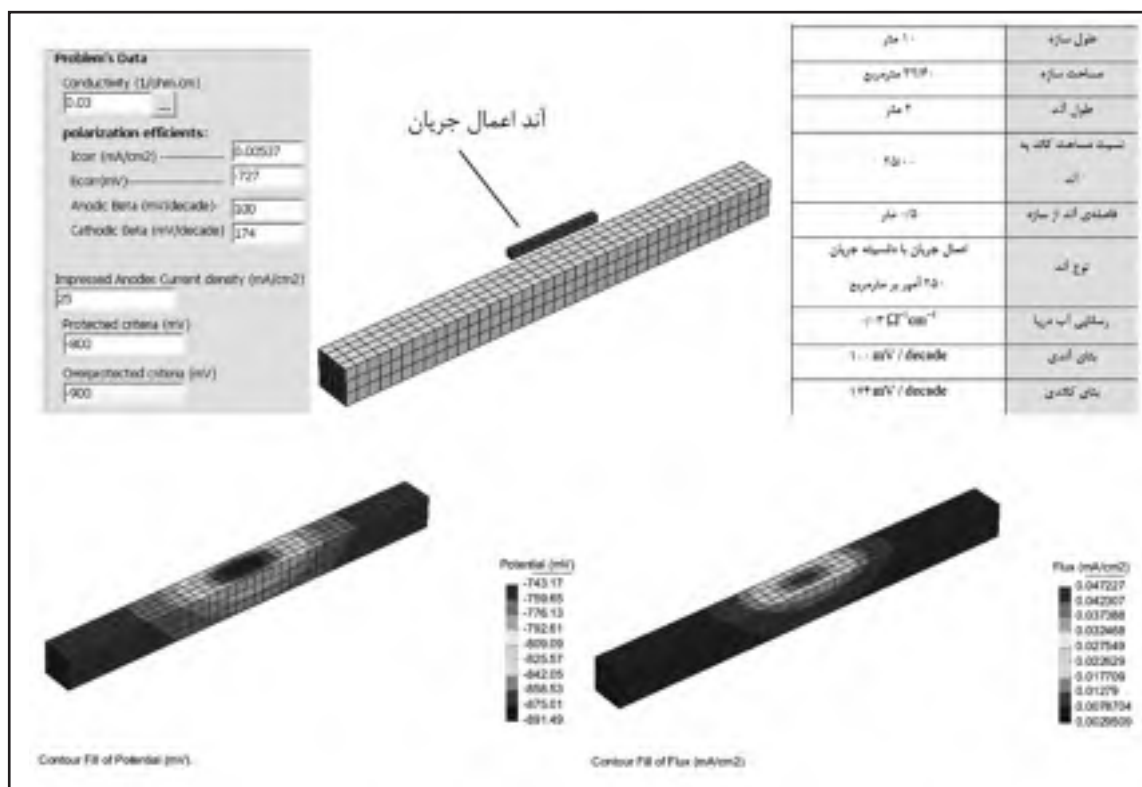
برای ایجاد امکان مقایسه‌ی بهتر لازم شد که برنامه حفاظت کاتدی با اندکی تغییر به برنامه تعیین توزیع دما تبدیل شود تا بتوان یک مدل ریاضی واحد را توسط برنامه‌ی حاضر و نرم‌افزار ANSYS تحلیل و مقایسه نمود [۳۰].

نرم‌افزار ایجاد شده پس از مدل‌سازی هندسی سیستم در نرم‌افزار GID، قابلیت تعیین و نمایش توزیع پتانسیل و یا دانسیته جریان در انواع سیستم‌های حفاظت کاتدی برای مسایل پتانسیل خارجی با هندسه‌های گوناگون و با هر تعداد سطح مرزی، را داراست. در زیر به پاره‌ای از آنها اشاره می‌گردد.

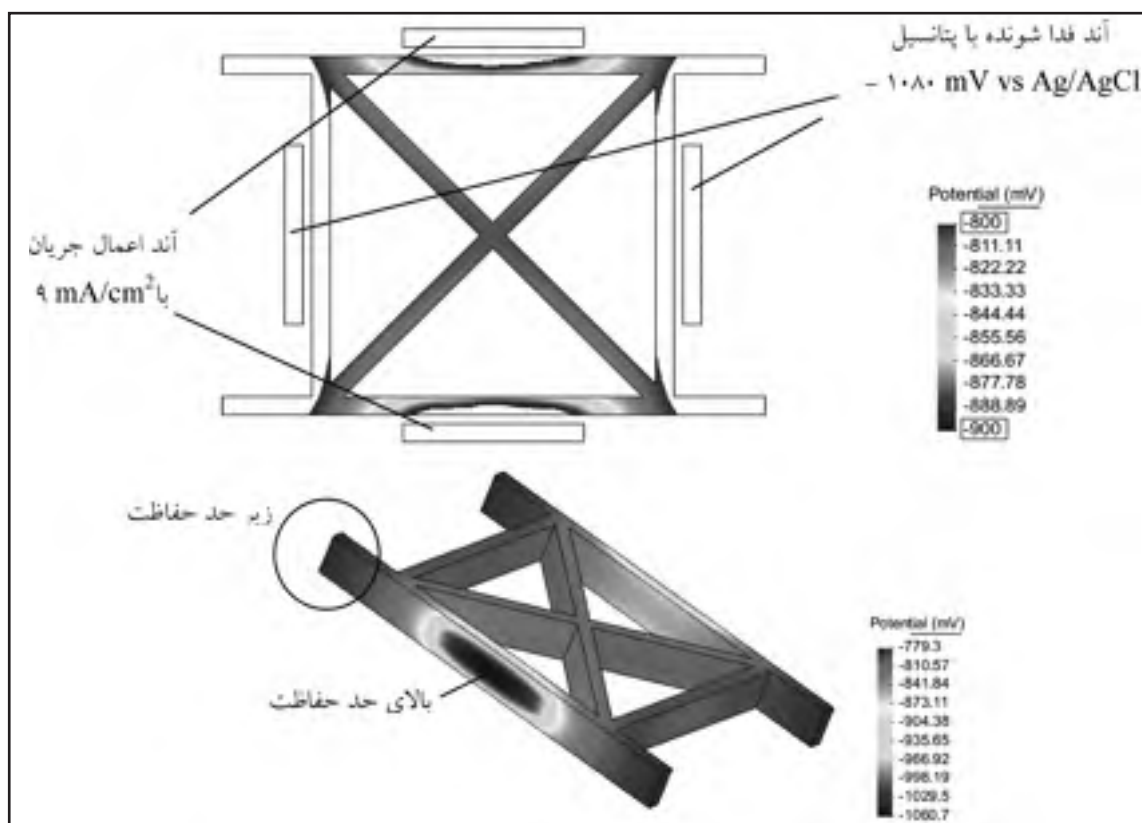
• شبیه‌سازی حفاظت کاتدی با استفاده از آند فدا شونده (شکل ۵) در این حالت برای المان‌های مربوط به سطوح آند پتانسیل ثابتی در نظر گرفته می‌شود و با وارد نمودن شاخصه‌های منحنی پلاریزاسیون (تعیین تابع $i(\phi)$)، اعمال روش تکرار عددی و حل دستگاه (۱۴)، امکان نمایش توزیع پتانسیل و یا توزیع دانسیته جریان به دست آمده



شکل ۵- مدل هندسی یک نمونه سیستم حفاظت کاتدی فداشونده به همراه نتایج حاصله



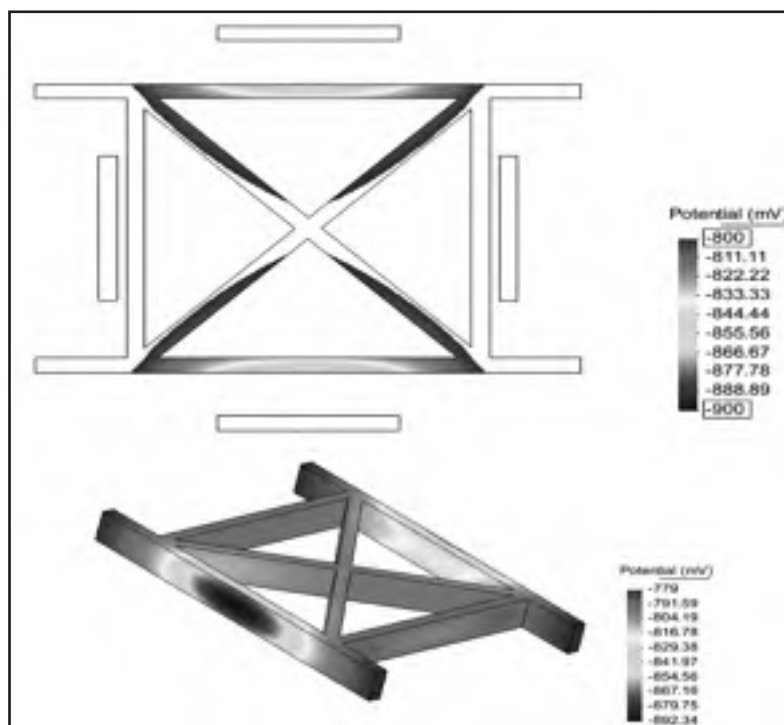
شکل ۶- مدل هندسی یک نمونه سیستم حفاظت کاتدی اعمال جریان به همراه نتایج حاصله



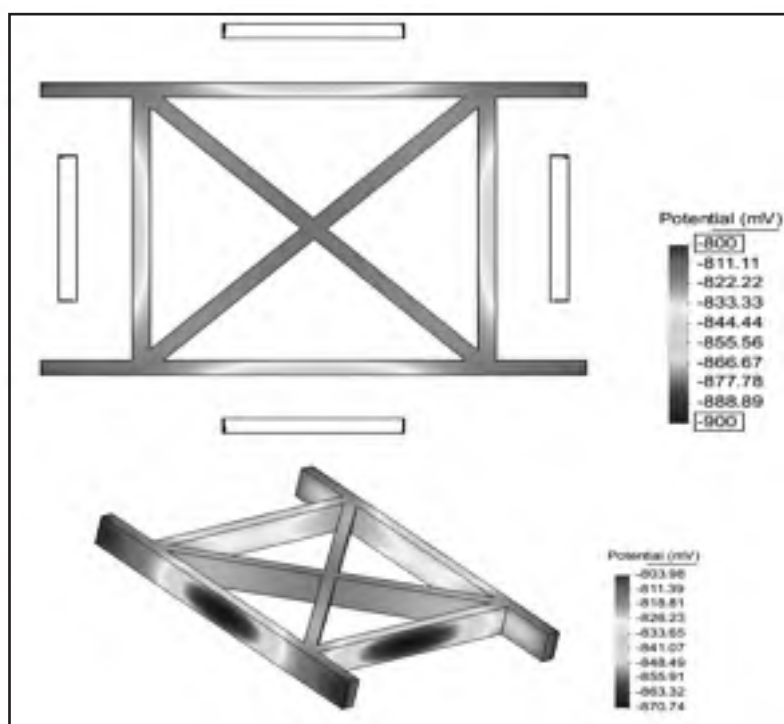
شکل ۷- مناطق حفاظت شده یک نمونه سیستم حفاظت کاتدی هیبریدی

هر یک به تنهایی و یا در کنار همدیگر می‌توانند در توزیع پتانسیل به دست آمده دخیل باشند. لیکن در اینجا یکی از حالتی که منجر به توزیع پتانسیل بهینه می‌شود در نظر گرفته شده است.

محدوده‌ی حد حفاظت که مابین ۸۰۰- و ۹۰۰- میلی‌ولت نسبت به الکتروود مرجع کلرید نقره در نظر گرفته شده، قرار دارد. بدیهی است تغییر دادن پارامترهای دیگر نظیر تغییر جنس آند فداشونده، تغییر ابعاد آندها، استفاده از آندهای بیشتر و دور و نزدیک کردن آندها از سطح



شکل ۸- حذف مناطق بالای حد حفاظت با دور کردن آندهای اعمال جریان



شکل ۹- توزیع پتانسیل بهینه با استفاده از ۴ آند اعمال جریان

نتیجه‌گیری

شبیه‌سازی به منظور طراحی و تحلیل حفاظت کاتدی بر روی سازه‌های جدید کاربردی است. بهینه نمودن اندازه‌ی آند و فاصله‌ی آن از سطح سازه، انتخاب نوع آند، تعداد و نحوه‌ی توزیع آندها همگی توسط مدل‌سازی رایانه‌ای پیشنهادی قابل بررسی است و از برنامه‌ی حاضر می‌توان برای بهینه‌سازی طراحی حفاظت کاتدی انواع سازه‌ها، کشتی‌ها و امثال آنها در ترکیب با یک الگوریتم بهینه‌سازی مناسب بهره جست.

نرم‌افزار ایجاد شده قادر به حل مسایل حفاظت کاتدی در دامنه‌ی خارجی به روش المان مرزی است. با انتخاب روش المان مرزی، برای مدل‌سازی هندسی کافیسیت سازه و آندها رسم شوند و المان‌بندی فقط بر روی سطوح آنها انجام شود. برای حل مسأله‌ی حفاظت کاتدی در سیستم هیبریدی کافیسیت شرایط مرزی مربوط به سیستم‌های فداشونده و اعمال جریان در کنار همدیگر قرار گیرند.

مراجع

- [1] General principles of cathodic protection in sea water, BSI, EN 12473:2000.
- [2] Cao Sheng-shan, Wang Qing-zhang and Zhang Man-ping, Numerical modelling for offshore platform cathodic protection-local system, Chinese Journal of Oceanology and Limnology, Science Press, co-published with Springer-Verlag GmbH, Volume 13, Number 3 / September, 1995.
- [3] j.x.Jia, G.Song, A. Atrens, D.St John, J. Baynham and G. Chandler, Evaluation of the BEASY program using linear and piecewise linear approaches for the boundary conditions, Material and Corrosion, No.11,2004.
- [4] L. Bortels and J. Deconinck, Numerical simulation of the cathodic protection of pipeline networks under various stray current interferences, in modeling of cathodic protection systems, WIT press, 2005.
- [5] Telles, J.C.F., Mansur, W.J., Wrobel, L.C. and Marinho, M.G., Numerical simulation of a cathodically protected semisubmersible platform using the PROCAT system, Corrosion, 46, 1990, Pp. 513-518.
- [6] Cicognani, P., Gasparoni, F., Mazza, B. and Pastore, T., Application of the boundary element method to offshore cathodic protection modeling, Journal of the Electrochemical Society, 137, 1990, Pp.1689-1695.
- [7] Finolly, G. and Gernay, A., Application of the boundary element method to cathodic protection design of vessels, Boundary Elements X, Springer-Verlag, Berlin, 1988.
- [8] Surkein, M.B., pfister, J.A.S., Taylor, M., Osvoll, H. and Strommen, R.D., Cathodic protection design analysis and review of electrical isolation requirements, Material Performance, 32, 1993, Pp. 25-30.
- [9] Les, S.H., Townley, D.W. and Eshum, K.O., A boundary element model of cathodic well casing protection, Journal of computational Physics, 107,1993, Pp. 338-347 .
- [10] DeGiorgi, V.G. and Hamilton, C.P., Coating integrity effects on impressed current cathodic protection system parameters, Boundary Elements XVII, Computational Mechanics Publications, Southampton, 1995.
- [11] DeGiorgi, V.G., Thomas III, E.D. and Lucas, K.E., Scale effects and verification of modeling of ship cathodic protection systems, Engineering Analysis with Boundary Elements, 22,1995, Pp. 41-49.
- [12] Orazem, M.E., Esteban, J.M., Kennelley, K.J. and Degerstedt, R.M., Mathematical model for cathodic protection of an underground pipeline with coating holidays, part 2-Case studies of parallel anode cathodic protection systems, Corrosion, Vol. 53, 1997, Pp. 427-436.
- [13] Wrobel, L. C. and Aliabadi, "The Boundary Element Method, Vol 1, applications in Thermo-Fluids and Acoustics, John Wiley & Sons, LTD.
- [14] K.Amaya, Mathematical modeling for corrosion analysis, modeling of cathodic protection systems, Advances in boundary Elements Vol.12, WITPress, 2005

[۱۵] محرمی، ح.، شهرابی فراهانی، ت. و شورابی، ح.، بهینه‌سازی سیستم حفاظت کاتدی در سازه‌های دریایی، نشریه استقلال، سال ۲۶، شماره ۱ ص ۴۹-۶۳، شهریور ۱۳۸۶.

- [16] W. Sun, Guangwei Yuan and Y. Ren, Iterative algorithms for impressed cathodic protection systems. INTERNATIONAL JOURNAL FOR NUMERICAL METHODS IN ENGINEERING, Vol. 49, 2000, Pp.751-768.
- [17] Gernot Beer, Ian Smith and Christian Duenser, The boundary element method with programming for Engineers and scientists, springer, 2008.
- [18] Kakuba, G.. the Impressed Current Cathodic Protection System, 2005
- [۱۹] مارس. ج. فونتانا، ترجمه دکتر احمد ساعتچی، مهندسی خوردگی، ویرایش سوم، چاپ پنجم، دانشگاه صنعتی اصفهان، ۱۳۸۴.
- [20] Optimisation of the cathodic protection system design of military ships according to two requirements: cathodic protection and Electromagnetic silencing, Ministere De La Defense, France. (www.leg.ensieg.inpg.fr)
- [۲۱] جرال، ویتلی؛ ترجمه علی محمد پورپاک؛ محاسبات عددی؛ آنالیز عددی کاربردی برای رشته‌های مهندسی و علوم همراه با ۳۰۰ برنامه‌ی کامپیوتری به زبان‌های C، PASCAL، FORTRAN، MATLAB شامل ۳۰۰ مساله با جواب، ویراست دوم، چاپ پنجم؛ تهران: سازمان انتشارات جهاد دانشگاهی (دانشگاه تهران)، ۱۳۸۳.
- [22] Basics of Electrochemical Corrosion Measurement, Getting Started with Electrochemical Corrosion Measurement, Gamry Instruments © 1997-2005, <http://www.gamry.com>
- [23] SoftCorrTM III, Corrosion Measurement Software Instruction Manual, Copyright © 1997 EG&G INSTRUMENTS CORPORATION.
- [24] K.Amaya & S.Aoki., Optimum design of cathodic protection using the Boundary Element Method, Tokyo, japan, WIT Transactions on Engineering Sciences, Vol48, 2005.
- [25] Munn RS, Clark JH. Use of numerical techniques and microcomputers to predict corrosion rates on underground metallic structures. Corrosion 1979, 126, Pp. 2057-2063.
- [26] Steven Hou L, Sun W. Numerical methods for optimal control of impressed cathodic protection system. International Journal for Numerical Methods in Engineering 1994, 37, Pp. 2779-2796.
- [27] Sun W. The optimal control of cathodic protection in ship building. Applied Mathematical Modelling 1996; 20, Pp. 823 - 828.
- [28] Zamani NG. Computer aided design cathodic protection system. Contractor Report, CR=86=419, Defence Research Establishment Atlantic, Canada, 1986.
- [29] C.A.Brebbia and J.Dominguez, Boundary elements An Introductory Course, second edition, WITPress, 1992.
- [۳۰] خوشحال-م، شبیه‌سازی طراحی بهینه حفاظت کاتدی به روش اعمال جریان بر سکوی دریایی فراساحلی، پایان‌نامه کارشناسی ارشد به راهنمایی دکتر تقی شهبازی فراهانی و دکتر سیامک سراج‌زاده، دانشگاه تربیت مدرس، ۱۳۸۷.

سازگاری نوار سرد با پوشش کول تار اعمال شده روی خطوط لوله ی گاز

بهرام بروغنی^۱، منصور فرزام^{۲*}، داوود زارعی^۳، ایمان دانایی^۴

^۱ دانشجوی کارشناسی ارشد، مهندسی بازرسی فنی، دانشکده صنعت نفت، آبادان، ایران

^۲ دانشیار، گروه مهندسی بازرسی فنی، دانشکده صنعت نفت، آبادان، ایران

^۳ استادیار، گروه پلیمر، دانشکده فنی، شاخه ی تهران جنوب، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران

^۴ استادیار، گروه مهندسی بازرسی فنی، دانشکده صنعت نفت، آبادان، ایران

* نویسنده مسئول: farzammansour@gmail.com

تاریخ دریافت: ۱۳۹۲/۱۲/۰۵ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۳/۰۳/۰۴

چکیده:

در این مقاله، در مورد مقایسه ی سازگاری نوارهای سرد اجرا و گرم اجرا با پوشش کول تار فرسوده ی لوله های گاز، توسط آزمونهای چسبندگی و جدایش کاتدی در دمای محیط بحث می شود که نشان می دهد مشکل ذاتی در استفاده از نوار سرد در فرآیند ترمیم و پوشش سرجوش ها وجود ندارد ولی مهم ترین نکته آماده سازی دقیق و صحیح و تسطیح کامل سطوح زیرین با استفاده از پرایمر مناسب می باشد. نتایج آزمون جدایش کاتدی نشان دهنده ی اتصال نسبتاً بهتر نوار سرد بر روی فلز پایه با میانگین شعاع جدایش کاتدی ۲۳ میلی متر و اتصال نسبتاً بهتر نوار گرم بر روی نقاط هم پوشانی شده روی کول تار با شعاع جدایش کاتدی ۱/۵ میلی متر بود. نتایج آزمون چسبندگی نیز، همانند آزمون جدایش کاتدی بیانگر عملکرد بهتر نوار سرد بر روی فلز پایه با میانگین سرعت کنده شدن ۲/۳۳ میلی متر بر دقیقه و چسبندگی بهتر نوار گرم بر روی نقاط هم پوشانی شده روی کول تار با میانگین سرعت کنده شدن ۱ میلی متر بر دقیقه بود.

کلمات کلیدی: خطوط لوله ی انتقال گاز، پوشش اتصال، نوار سرد اجرا، نوار گرم اجرا، آزمون چسبندگی، آزمون جدایش کاتدی

Compatibility of cold applied tapes with coal tar applied on gas pipelines

B. Borooghani¹, M. Farzam^{2*}, D. Zaarei³, I. Danaee⁴

¹ M.Sc. Student, Technical Inspection Eng. Department, Petroleum University of Technology, Abadan, Iran

² Associate professor, Technical Inspection Eng. Department, Petroleum University of Technology, Abadan, Iran

³ Assitance professor, Polymer department, Technical faculty, south Tehran branch, Islamic azad university, Tehran, Iran

⁴ Assistance professor, Technical Inspection Eng. Department, Petroleum University of Technology, Abadan, Iran

* Corresponding Author: farzammansour@gmail.com

Submission: 2014, 02, 24 Acceptance: 2014, 05, 25

Abstract:

In this research, compatibility of cold and hot applied tape with rusty coal tar gas pipelines was investigated by cathodic disbonding and adhesion tests in room temperature which reveals that using of cold applied tapes at weld joints and repairing region have not inherent problems, but they required to carful and correct surface preparations with using of suitable primer. Cathodic disbonding results presented better performance of cold applied tapes on weld joints by average cathodic disbonding radius of 23 millimeter, and better performance of hot applied tapes on damaged regions by average cathodic disbonding radius of 1.5 millimeter. Adhesion results like cathodic disbonding results were explanatory of better performance of cold applied tapes on weld joints by peeling speed of 2.33 mm/min and better adhesion of cold applied tapes on damaged regions by peeling speed of 1 mm/min.

Keywords: Gas pipeline, Field joint coating, Cold applied tape, Hot applied tape, Adhesion test, Cathodic disbondig test

۱- مقدمه

انرژی یکی از اساسی ترین نیازهای حیات بشری است و نقش انرژی فسیلی شامل نفت و گاز بر توسعه جوامع بشری بی بدیل می باشد. ایمن ترین و موثرترین وسیله انتقال نفت خام یا گاز طبیعی از چاه ها، خطوط لوله زیر زمینی یا زیر دریایی است که با توجه به استحکام و خواص، معمولاً از فولاد به عنوان جنس لوله استفاده می شود. فولاد بدون پوشش علی رغم خواص و ویژگیهای فوق العاده، در معرض خوردگی ضعف دارد و برای حل این معضل از روش توامان حفاظت کاتدی با جریان الکتریکی و پوشش ها استفاده می شود [۱-۴].

پوششهای خطوط لوله از مواد مختلفی ساخته و اعمال می شوند که در کشور ما برای لوله های انتقال گاز، پوشش از جنس قطران ذغال سنگ یا کول تار یکی از پرمصرفترین آن ها می باشد. پوششهای کول تار با اجزا و تقویت کننده های خاص خود به صورت کارخانه ای بر روی لوله ها اعمال می شوند و در انتهای عملیات اعمال پوشش بر روی لوله ها، بخشی از دو سر انتهایی لوله ها به منظور عملیات جوشکاری بدون پوشش باقی می ماند که در محل اتصال می بایستی پوششکاری شوند. همچنین لازم است تا ترمیم بر روی این پوششها به دلایلی نظیر صدمات مکانیکی نصب، اتصالات سر جوشها، انشعابات جدید و ... صورت پذیرد [۵-۹].

برای پوشش دهی سر جوشها و نقاط نیازمند ترمیم، در استاندارد ها استفاده از نوار گرم بیتومنی توصیه شده است [۱۰-۱۴]. در حال حاضر به دلیل مشکلات متعددی نظیر گرما و مشکلات نگهداری و کاربرد و اعمال و دستیابی، شرکت ملی گاز در برخی استانها از نوارهای سرد ترمیمی پلیمری بر پایه سینتتیک رابر (لاستیک مصنوعی) به جای نوار گرم بیتومنی استفاده میکند و استفاده از روش نسبتاً مرسوم فعلی (یعنی استفاده از نوارهای سرد بر پایه سینتیک رابر) به صورت شفاف و واضح در استانداردهای داخلی IGS و IPS تصریح نشده است هر چند در استانداردهای اروپایی برای تعمیر و بخش اتصالات پوشش های کولتار و بیتومنی مجاز می باشد [۱۰-۱۴]. به همین دلیل این مقاله به بررسی مسئله سازگاری نوار سرد با پوشش اصلی لوله (کول تار) در قیاس با نوار گرم بیتومنی می پردازد تا مشخص شود آیا نوار سرد می تواند جایگزین نوار گرم در اتصالات و همچنین نقاط نیاز به تعمیر خطوط لوله پوشش دار شده با کول تار شود یا خیر، اگرچه همانطور که در مطالب بالا ذکر شد، نوارهای سرد اجرا از نظر تئوری نباید با کولتار مشکلی داشته باشند.

۲- نوارهای سرد اجرا بر پایه لاستیک مصنوعی (سینتتیک رابر)

نوارهای سرد دستی شامل یک لایه پلی اتیلن پایدار به عنوان ماده پستی و یک لایه چسب لاستیک مصنوعی (بیوتیل رابر) می باشند که معمولاً با پرایمر مخصوص خودش روی سطوح اعمال می شوند، هر چند که بدون پرایمر هم قابل اعمال هستند [۱۵-۱۷]. این نوارها اگر به

درستی اعمال شوند و چسبندگی مناسب بین نوار با لوله یا متعلقات آن و با لایه های زیرین و موجود فراهم شود دوام بالایی خواهند داشت؛ چرا که نوارهای دارای پلی اتیلن، مقاومت الکتریکی، مکانیکی و یونی خوبی داشته و در برابر نفوذ بخار آب بسیار مقاومند [۵]. اما عمده مشکلات این نوارها و عدم عملکرد صحیح آنها در حفاظت از حوزه ای ایجاد می شود که چسبندگی ناکافی باشد. مهمترین علل نقص در چسبندگی و عدم کارایی این نوارها عبارتند از:

- تمیزکاری و آماده سازی ناصحیح سطح زیری
- استفاده از پرایمر ناصحیح یا عدم استفاده از پرایمر
- نیروی کشش نامناسب ضمن نواریابی
- اعمال ناصحیح نوار که باعث ایجاد چروکیدگی در نوار شود
- ناهمواری و عدم تسطیح سطوح زیرین توسط ماستیک
- صدمات مکانیکی
- تنش خاک و تنشهای حرارتی
- دمای کاری بالا
- وجود باکتریهای احیا کننده سولفات (SRB) [۱۸، ۱۹].

۳- نوارهای گرم اجرا

نوارهای گرم اجرا شامل یک لایه پلی اتیلن پایدار به عنوان ماده پستی و یک لایه چسب از جنس ترکیب بیتومنی می باشند که معمولاً با پرایمر مخصوص خود روی سطوح اعمال می شوند، هر چند که بدون پرایمر هم قابل اعمال هستند. همانطور که از اسم این نوارها مشخص است، این سیستم ها با استفاده از شعله و فرآیند ذوب به پوشش یا خطوط لوله اتصال می یابند که به همین علت حساسیت کمتری به آماده سازی سطوح زیرین اتصال نسبت به نوارهای سرد اجرا دارد [۱۷، ۱۳].

۴- روش انجام آزمایش

۱-۴ تهیه مواد و تجهیزات

۱- نوارهای سرد دستی لاستیک مصنوعی (سینتتیک رابر) نسبتاً رایج شرکت گاز خوزستان تحت عنوان NST-H 1000 و به پهنای ۱۰۰ میلی متر به همراه پرایمر مخصوص خود با کد NSP-27(A) که مشخصات آن در جدول ۱ آمده است، از شرکت نیاشیمی تهیه شدند.

۲- تهیه ی نوار قیری از جنس بیتومن با کد pipe wrap-B1 محصول شرکت Altene از شرکت نفت و گاز پارس جنوبی انجام شد. پرایمر این نوار نیز از شرکت نیاشیمی تحت عنوان NSP-27(B) که مشخصات آن در جدول ۲ آمده است تهیه شد.

۳- حلال تولوئن برای رقیق کردن پرایمر که از محصولات مورد استفاده در شرکت گاز استفاده شد.

مکانیکی توسط برس سیمی، نمونه ها متناسب با طولشان به روش دستی و با الکتروود همه کاره E6013 در کارگاه انجمن جوشکاران حرفه ای آبادان، دو به دو جوش داده شدند و یا اینکه وسط هر نمونه یک جوش محیطی زده شد [شکل ۲].

به منظور بررسی سازگاری نوارهای سرداجرای پلاستیک مصنوعی (سینتتیک رابر) با پوشش کول تار نمونه ها و نیز امکان مقایسه ی نتایج عملکرد این نوارها با یک نمونه شاهد، در تمام آزمونهای آزمایشگاهی، نمونه های شاهد نوار بیتومنی بر روی فلز دارای پوشش کول تار انتخاب شدند. بعد از انتخاب نمونه شاهد و انجام مرحله نمونه سازی، نوارهای سرد از جنس لاستیک مصنوعی (سینتتیک رابر) و نوارهای گرم بیتومنی به ترتیب توسط شرکت گاز آبادان و

۴- لوله های فولادی از جنس فولاد 25Cr Mo4 با طول های حدود نیم متر و قطر ۸ اینچ کاربردی در شرکت گاز استان خوزستان که از مبادی میدانی اطراف آبادان) خط لوله انتقال گاز اهواز-آبادان) تهیه شد. لازم به ذکر است که پوشش لوله های مذکور از جنس کول تار بود و برای شبیه سازی نسبتاً کامل شرایط ترمیم، این لوله از نمونه هایی پوشش شده و سالها در خاک مدفون شده استفاده شد. این لوله ها در شکل ۱ نشان داده شده اند.

بعد از تحویل مواد، به دلیل حساس بودن خطوط لوله در سرجوش ها و نیز به منظور بررسی اثر ناهموازی بر جدایش نوارها، پس از کندن پوشش ها در قسمت انتهایی لوله ها با طول کمتر یا قسمت میانی لوله ها با طول بیشتر و همچنین تمیز کردن سطح فولادی به روش

جدول ۱- مشخصات پرایمر (A) ۲۷-NSP

مشخصات	NSP27	واحد	استاندارد ها
حداقل مجموع مقدار جامد	۲۷	درصد وزنی	ASTM D2369
ویسکوزیته در دمای اتاق	۳۵	ثانیه	ASTM D1200
حداقل چگالی	۰/۸۷	گرم بر سانتی متر مکعب	ASTM D1475
محدوده دمایی اعمال	-20°C تا $+60^{\circ}\text{C}$	درجه ی سانتیگراد	---
محدوده دمایی شرایط کاری	$+30^{\circ}\text{C}$ تا $+70^{\circ}\text{C}$	درجه ی سانتیگراد	---
دمای فلش	۱۶	درجه ی سانتیگراد	ISO1523
زمان نگهداری در انبار	۲۲	ماه	---
رنگ	مشکی	---	---
بیشترین زمان برای خشک شدن در دمای اتاق	۴-۷	دقیقه	---

جدول ۲- مشخصات پرایمر (B) ۲۷-NSP

مشخصات	NSP27	واحد	استاندارد ها
حداقل مجموع مقدار جامد	۲۷	درصد وزنی	ASTM D2369
ویسکوزیته در دمای اتاق	۳۵	ثانیه	ASTM D1200
حداقل چگالی	۰/۹	گرم بر سانتی متر مکعب	ASTM D1475
محدوده دمایی اعمال	$+5^{\circ}\text{C}$ تا $+45^{\circ}\text{C}$	درجه ی سانتیگراد	---
محدوده دمایی شرایط کاری	-5°C تا $+60^{\circ}\text{C}$	درجه ی سانتیگراد	---
دمای فلش	۱۶	درجه ی سانتیگراد	ISO1523
زمان نگهداری در انبار	۲۴	ماه	---
رنگ	مشکی	---	---
بیشترین زمان برای خشک شدن در دمای اتاق	۴-۷	دقیقه	---

دمای محیط، ولتاژ پلاریزاسیون کاتدی اعمالی ۱/۵- ولت به سلی که شامل الکترولیت ۳٪ NaCl، الکتروود کمکی پلاتین، الکتروود مرجع کالومل و نمونه های آماده شده ۱۰*۱۰ سانتیمتری به عنوان الکتروود کار بود، اعمال شد (شکل ۴). لازم به ذکر است که قطر و عمق حفره مصنوعی ایجاد شده در مرکز هر نمونه به ترتیب ۶ و ۵/۰ میلیمتر بر اساس استاندارد بود.

شرکت ایزوگام کاری خرمشهر مطابق با استاندارد گاز ایران، روی نمونه ها اعمال شدند (شکل ۳).

۳-۴- انجام آزمون جدایش کاتدی

به منظور بررسی مقاومت به جدایش نوارهای سرد و گرم اعمال شده روی نمونه های تحت پلاریزاسیون، این آزمون طبق استاندارد ISO 21809-3 [۲۰]، در ناحیه ترمیم شده ی پوشش کول تار و سرجوش انجام شد. طبق استاندارد مذکور، به مدت ۲۸ روز و در



شکل ۱: نمونه لوله های فولادی انتقال گاز دارای پوشش کولتار فرسوده



شکل ۲: دو نمونه جوش داده شده به هم (T) و (ج)، الکتروود همه کاره E6۰۱۳ (ب)



شکل ۳- نوارپیچی با نوارهای سرد اجرای نمونه ها (T)، نوارپیچی با نوارهای گرم اجرای نمونه ها (ب)



شکل ۴- بستن سل جهت آزمون جدایش کاتدی

دقیقه و تحت بارگذاری های مختلف، محاسبه و در نهایت میانگین گرفته شد. که تصاویر آن در شکل ۶ آورده شده است.

۶-۴- ارزیابی میدانی لوله های مدفون ترمیم شده با نوار سرد از جنس لاستیک مصنوعی

جهت ارزیابی واقعی عملکرد فرآیندهای جاری شرکت گاز که ظاهراً چند سال در جریان می باشد و از نوار سرد لاستیک مصنوعی در ترمیم و سرجوشهای کول تار استفاده می کند، در خرداد ماه سال ۱۳۹۲ یک بازدید میدانی از خط لوله انتقال گاز از اهواز به ماهشهر انجام شد. در این بازدید قصد انجام آزمون چسبندگی بر اساس استاندارد BS-EN10329 در Annex D بر روی لوله مدفون ترمیم شده طی بازه حدود ۸ سال بود.

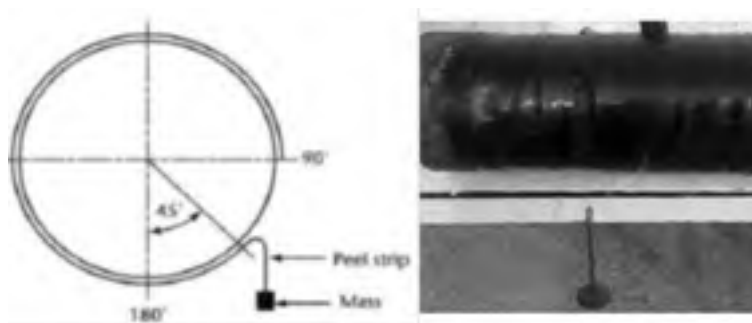
۵- نتایج و بحث

۱-۵- نتایج آزمون جدایش کاتدی

با توجه به شرایط گفته شده در بخش انجام آزمون جدایش کاتدی، نتایج آزمون بر حسب میلی متر برای هر دو نوار سرد و گرم و برای هر دو ناحیه ی جوش و پوشش ترمیم شده ی کول تار لوله در جدول ۳ آورده شده است.



شکل ۵- نمونه ای از اندازه گیری آزمون جدایش کاتدی



شکل ۶- نحوه ی آزمون چسبندگی به روش جرمهای آویزان

جدول ۳- میانگین جدایش کاتدی نوارها و کول تار روی دو قسمت سرجوش و پوشش ترمیم شده در دمای ۲۳ درجه سانتی گراد

پوشش ها	میانگین شعاع جدایش کاتدی (میلی متر)
نوار سرد روی سرجوش	۲۳
نوار گرم روی سرجوش	رد شده (شکل ۷)
نوار سرد ترمیمی روی پوشش کولتار	۲/۸
نوار گرم ترمیمی روی پوشش کولتار	۱/۵

۲-۵- نتایج آزمون چسبندگی

جداول ۵ تا ۸ نتایج چسبندگی نوار سرد و گرم را بر روی فلز سرجوش و پوشش ترمیم شده ی کول تار لوله در دمای اتاق و بر اساس روش جریمهای آویزان نشان می دهد.



شکل ۷- نمونه ی رد شده ی نوار گرم بیتومنی روی سرجوش



شکل ۹- آزمون جدایش کاتدی نمونه ی نوار گرم از کول تار

برای تطابق نتایج چسبندگی جداول فوق با استاندارد CAN/CSA Z245.21-06 و بررسی کمی، سرعت متوسط کنده شدن هر نوار بر حسب واحد میلی متر دقیقه به صورت میزان تبدیل شد که نتایج آن در جدول ۹ آورده شده است.

معیار پذیرش چسبندگی در استاندارد CAN/CSA Z245.21-06، نرخ کنده شدن پوشش ۱۰ میلی متر بر دقیقه در دمای اتاق (دمای ۲۳ درجه سانتی گراد) می باشد. به جز مورد نوار گرم روی سرجوش در دمای محیط، چسبندگی ها در دامنه ی پذیرش استاندارد یاد شده قرار دارند. باید گفت که این آزمایش بیشتر از نظر مقایسه ای قابل استناد می باشد که نشان می دهد چسبندگی نوار سرد به سرجوش بهتر از نوار گرم بوده است. علت این امر ممکن است اعمال بهتر این نوار به فولادی که روی آن پرایمر اعمال شده است، باشد به نحوی که هیچ چروکیدگی در نوار وجود نداشته و نیروی کافی جهت کشش نوار اعمال شده باشد. متقابلاً چسبندگی نوار گرم به کولتار بیشتر از نوار سرد بوده است. علت چسبندگی بیشتر نوار گرم به کول تار نسبت به نوار سرد همانند نتیجه جدایش کاتدی، سازگاری بیشتر بیتومن و کول تار و نیز نفوذ آنها در اثر حرارت می باشد.

با توجه به جدول ۳، ویژگی جدایش کاتدی نوار سرد روی سرجوش با میانگین ۲۳ میلی متر نسبت به نوار گرم بیتومنی بهتر می باشد، هرچند با در نظر گرفتن معیار پذیرش این آزمون در استاندارد ISO 21809-3 در مورد نوار گرم بیتومنی اعمال شده روی سطح فولاد که باید کمتر از ۱۵ میلی متر باشد [۲۰]، عملکرد این نوار هم روی سرجوش قابل قبول نمی باشد. علت رد شدن عملکرد هر دو نوار روی سرجوش می تواند آماده سازی نامناسب سطح لوله و یا اعمال ناصحیح نوار و پرایمر باشد. همچنین علت اینکه مقاومت جدایش کاتدی نمونه نوار سرد لاستیک مصنوعی، نسبت به نمونه نوار گرم بیتومنی روی سرجوش و سطوح فلزی بهتر است می تواند سازگاری بهتر آن با حفاظت کاتدی باشد.

همانگونه که در جدول ۳ مشاهده می شود، با توجه به معیار پذیرش این آزمون طبق استاندارد ISO 21809-3 که برای نوار سرد از جنس لاستیک مصنوعی و نوار گرم بیتومنی - که به عنوان نوار تعمیراتی استفاده می شوند - به ترتیب باید کمتر از ۱۵ و ۲۰ میلی متر باشد، عملکرد هر دو نوار در قسمت صدمه دیده ی پوشش کول تار مورد تایید می باشد. با این وجود، علت عملکرد ضعیف نوار سرد از جنس لاستیک مصنوعی نسبت به نوار گرم بیتومنی در ناحیه ی صدمه دیده، سازگاری بهتر بیتومن با کول تار از لحاظ ساختار و جنس می باشد.

یکی دیگر از دلایل جدایش کاتدی بهتر نوار گرم بیتومنی، می تواند ترکیب شدن بیتومن با کول تار، پر کردن منافذ در اثر اعمال حرارت باشد.

یکی از اهداف مهم این مقاله این بود که تشخیص دهیم سازگاری کدامیک از نوار سرد یا نوار گرم با کول تار بیشتر است. به همین علت قبل از پوست کنی کولتار برای اندازه گیری میانگین جدایش کاتدی، میزان جدایش صرفاً روی اتصال بین نوار ها و کول تار انجام شد (شکل ۸) که نتایج آن در جدول ۴ نتایج آورده شده است. لازم به ذکر است که این قسمت آزمون فقط برای بررسی بیشتر و مقایسه صورت گرفت و از استاندارد خاصی تبعیت نشده بود. نتایج جدول ۴ نشان می دهد که میانگین جدایش بین کول تار و بیتومن با مقدار ۲ میلی متر، کمتر از جدایش بین کول تار و لاستیک مصنوعی با مقدار ۸ میلی متر می باشد. علت این امر می تواند انجام بیشتر واکنش های احیا بین نوار سرد و کول تار باشد به نحوی که این واکنش ها منجر به احیا اکسیژن و افزایش PH در ناحیه ی جدایش می شوند (معادله ۱).



یون های هیدروکسیل تولید شده، در حضور و حرکت سدیم در ناحیه ی جدایش به زیر پوشش جدا شده نفوذ می کنند و منجر به جدایش بیشتر می گردند.

جدول ۴- میانگین جدایش نوارهای سرد و گرم از کول تار روی پوشش ترمیم شده در دمای ۲۳ درجه سانتی گراد

پوشش ها	میانگین جدایش کاندی (میلی متر)
نوار سرد ترمیمی روی پوشش کول تار	۸
نوار گرم ترمیمی روی پوشش کول تار	۲

جدول ۵- نتایج آزمون چسبندگی به روش جرم آویزان نوار سرد روی پوشش ترمیم شده ی کول تار

میزان کنده شدن (سانتی متر)	وزنه (کیلوگرم)	زمان (دقیقه)
۱	۱	۵
۱/۲	۱/۵	۵
۲/۵	۲	۵

جدول ۶- نتایج آزمون چسبندگی به روش جرمهای آویزان نوار گرم روی پوشش ترمیم شده ی کول تار

میزان کنده شدن (سانتی متر)	وزنه (کیلوگرم)	زمان (دقیقه)
۰	۱	۵
۰/۸	۱/۵	۵
۱/۲	۲	۵

جدول ۷- نتایج آزمون چسبندگی به روش جرم آویزان روی نوار سرد در ناحیه سرجوش

میزان کنده شدن (سانتی متر)	وزنه (کیلوگرم)	زمان (دقیقه)
۰	۱	۵
۲	۱/۵	۵
۱/۵	۲	۵

جدول ۸- نتایج آزمون چسبندگی به روش جرم آویزان روی نوار گرم در ناحیه سرجوش

میزان کنده شدن (سانتی متر)	وزنه (کیلوگرم)	زمان (دقیقه)
۵	۱	۵
۵/۵	۱/۵	۵
۶	۲	۵

جدول ۹- میانگین سرعت متوسط کنده شدن هر نوار تحت بارگذاری مختلف در آزمون چسبندگی به روش جرمهای آویزان

پوشش ها	سرعت متوسط (میلی متر/دقیقه)
نوار سرد روی سرجوش	۲/۳۳
نوار گرم روی سرجوش	۱۱
نوار سرد ترمیمی روی پوشش کول تار	۳/۱۳
نوار گرم ترمیمی روی پوشش کول تار	۱

است که پیل اختلاف دمشی اکسیژن به وجود آمده و این ناحیه به صورت ترجیحی دچار خوردگی می گردد. به طور کلی چسبندگی نوار سرد در این بازدید دلخواه نبود، اما رد هم نمی توان کرد. مطالعه دقیق و عمیق میدانی در خطوط لوله و عدم اکتفا به یک نمونه بسیار کار گشا خواهد بود.

۶- نتایج

پس از انجام آزمون های آزمایشگاهی با آزمونهای چسبندگی، جدایش کاتدی و بازدید میدانی لوله های حاوی پوشش کول تار، جوشکاری و ترمیم، به نتایج زیر دست یافتیم:

۱- دلیل مشخص و واضحی به لحاظ ساختار شیمیایی ترموپلاست جهت عدم سازگاری نوار سرد ترمیمی با پوشش کول تار یافت نشد، هر چند برای اطمینان از صحت این نتیجه، بهتر است از آزمون FTIR استفاده کنیم.

۲- نتایج آزمایشگاهی تفاوت فاحشی بین عملکرد دو نوع نوار بیتومنی گرم و نوار از جنس لاستیک مصنوعی نشان نداد، هر چند که نوارهای گرم بیتومنی روی ترمیم پوشش کول تار و نوارهای سرد از جنس لاستیک مصنوعی روی سرجوش ها عملکرد بهتری داشتند.

۳- کیفیت اعمال و نیز آماده سازی سطحی، مهمترین عوامل در عملکرد نوارهای گرم و سرد می باشند به نحوی که در نوارهای گرم به دلیل وجود حرارت (و از بین رفتن آلودگیهای سطحی و همچنین اثر وجود شعله، نفوذ لایه های پوشش اصلی و نوار گرم داخل هم بهتر و بیشتر می باشد و در نوارهای سرد این عامل با استفاده ی دقیق و کامل از پرایمر و حلال متناسب آن و همچنین آماده سازی دقیق سطوح و زدایش عوامل خارجی و تسطیح سطوح زیرین (علی الخصوص با استفاده از ماستیک) بستگی دارد و ایرادات احتمالی نوارهای سرد به نوع اعمال و آماده سازی باز می گردد در حالیکه ذات فرایند گرم خود به خود موجب انجام یکسری مقدمات در عملیات ترمیم و زدایش آلودگی می باشد و وابستگی کیفی کمتری دارد.

۳-۵- نتایج بازدید میدانی

بعد از حفاری و پیدا کردن بخش تعمیر شده با نوار سرد از جنس لاستیک مصنوعی همانطور که در شکل ۹ مشاهده می شود انتهای نوار تعمیری به پوشش نچسبیده و آزاد بود. تصاویری از نوار گرفته شد و ارزیابی ترمیم به صورت چشمی از طریق کنترل چسبندگی نوار به کول تار صورت گرفت.



شکل ۹- انتهای آزاد نوار سرد

لازم به ذکر است در ساعت ۶ لوله، بعد از کندن نوار مقدار قابل توجهی خاک وجود داشت که احتمالاً تنشهای حرارتی لوله و تنشهای خاک اطراف لوله موجب نوعی شل شدن یا نرم شدن نوار مخصوصاً در ساعت ۶ بوده است که بعد از مدتی در اثر فشار یا تنش و همچنین حرکت خاک، ذرات خاک لا به لای نوار نفوذ کرده بود. با این وجود نمی توان به قطعیت در چسبندگی نه چندان دلخواه نوار سرد به پوشش کول تار در بخش تعمیرات، خصوصیات ذاتی نوار سرد را مقصر قلمداد کرد. سهل انگاری هنگام نوارپیچی دستی و اعمال نیروی کم، باعث نقص در چسبندگی بویژه در ساعت ۶ لوله می گردد. این امر شاید در دراز مدت منجر به SCC در pH نزدیک به خنثی در لوله شود و حداقل آسیب آن برای خط لوله این است که نوار جدا شده در ناحیه پایینی خط لوله سپر حفاظت کاتدی می گردد. وجود این عیب در ساعت ۶ لوله از این جهت خطرناکتر

مراجع

- [1] M. Wilmott, J. Highams, R. Ross and Kopystinski, Coating and Thermal Insulation of Subsea or Buried Pipelines, Journal of protective coatings & linings (JPCL), vol. 17, no. 11, 2000, Pp. 47-54.
- [2] Phil., Hopkins, The structural integrity of oil and gas transmission pipelines, Comprehensive Structural Integrity, Elsevier Publishers Penspen Ltd., Berlin, 2002.
- [3] محمدرضا حافظ نیا، خلیج فارس و نقش استراتژیک تنگه هرمز، انتشارات سمت، چاپ دوم، ۱۳۷۸
- [4] آیدا شهریاری، پنجمین کنفرانس لوله خطوط انتقال گاز، مرکز همایش بین المللی شهید بهشتی، تهران، ۱۳۹۲
- [5] C. R. Reeves, "Pipeline rehabilitation using field applied tape systems," Corrosion NACE, vol. 1, no. 615, 1998, Pp. 1-6,

- [6] D. Tailor, W. Hodgins and N. Gritis, "field joint developments and compatibility considerations," in 15th International Conference on Pipeline Protection, Bedford, 2003.
- [7] AGA (American gas association), 2004, " Natural gas101- An introduction to the natural gas industry."
- [8] نریمان شریفی نسب، مقایسه ی فنی پوشش های ضد خوردگی بیتومن انامل و پوشش ۲ لایه اپوکسی در پروژه های فراساحل در همایش صنایع دریایی، انجمن مهندسی دریایی ایران، ۱۳۹۱، ص ۲۹
- [9] Uffana Riaz, "High performance corrosion protective DGEBA/polypyrrole composite coatings," progress in organic coating, elsevier, vol. 59, no. paper No. 2, 2007, Pp. 138-145.
- [10] Papavinasam, Sankara, R. Winston Revie, and Michael Attard, "Selection of external coatings for northern pipelines: laboratory methodologies for evaluation and qualification of coatings." 2004 International Pipeline Conference, American Society of Mechanical Engineers, Houston, 2004.
- [11] IGS-R-TP-024 (Iranian Gas Standard), 2009, "Recommended practice for selection of suitable external coatings for underground (buried) gas pipeline."
- [12] IPS-M-TP-314 (Iranian Petroleum Standard), 1994, "Material standard for hand-applied laminated tape (suitable for hot-applied coating systems)."
- [13] IGS-M-TP-14-5(Iranian Gas Standard), 2010, "Hand-applied two layer bituminous tape."
- [14] BS-10329 (British Standard), 2006, "Steel tubes and fittings for onshore and offshore pipelines- external field joint coatings."
- [15] IGS-M-TP-14-4(Iranian Gas Standard), 2010, "Hand-applied two layer bituminous tape."
- [16] IPS-M-TP-310 (Iranian Petroleum Standard), 1994, "Material standard for cold-applied plastic tape as inner layer tape for tape coating system of buried steel pipes."
- [17] G. Gedeon, "coating types and characteristics," in Engineering and Design - Painting: New Construction and Maintenance, Continuing Education and Development, United States, 1995, Pp. 1-24.
- [18] R. Norsworthy, "Addressing Soil Stress and CP Shielding by Using a Woven Geotextile Fabric Backed Tape System with a Rubber Modified Bituminous Compound." in corrosion-national association of corrosion engineers annual conference-, NACE, 2000.
- [19] A. N. Moosavi, Advances in Field Joint Coating for Underground Pipelines, CORROSION 2000, NACE, 2000.
- [20] ISO 21809-3 (International Organization for Standardization), 2008, "Petroleum and natural gas industries – external coatings for buried or submerged pipelines used in pipeline transportation systems-."
- [21] CAN/CSA Z245.21-06 (Canadian Standard), 2006, "External fusion bond epoxy coatings for steel pipe/ External polyethylene coatings for pipes."

اثر لایه نیکل اولیه آبکاری شده روی آلومینایزینگ فولاد زنگ نزن ۳۱۶ و مطالعه رفتار اکسیداسیون دمای بالای آن

عبدالسلام کریم زاده^۱، علیرضا صبور روح اقدام^{۲*}

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

^۲ دانشیار مهندسی مواد، دانشگاه تربیت مدرس، دانشکده فنی و مهندسی، بخش مهندسی مواد، گروه خوردگی

* نویسنده مسئول: sabour01@modares.ac.ir

تاریخ دریافت: ۱۳۹۳/۰۱/۲۵ تاریخ پذیرش: ۹۳/۰۸/۰۵

چکیده:

در این تحقیق آلیاژسازی سطحی آلومینیوم بر روی فولاد زنگ نزن ۳۱۶ با استفاده از آبکاری الکتریکی نیکل و سپس فرایند آلومینایزینگ اکتیویته بالا به صورت تک مرحله‌ای انجام شده است. با انجام آلومینایزینگ بر روی فولاد زنگ نزن بدون نیکل آبکاری شده پوشش شامل زمینه $\beta-(Fe, Ni)Al$ همراه به رسوبات $\beta-FeAl + \alpha-(Fe, Cr)$ است. در نمونه‌های با ضخامت نیکل اولیه ۱۰ و ۲۰ میکرون پوشش شامل لایه‌های $\beta-(Fe, Ni)Al$ و $\beta-NiAl$ است. برای نمونه‌ی با ضخامت نیکل اولیه ۵۰ و ۱۰۰ میکرون پوشش متشکل از سه لایه شامل $\beta-NiAl$ ، لایه ۱۵ میکرونی Ni_3Al و لایه نیکل باقی مانده است. مطالعه رفتار اکسیداسیون نمونه‌ها نشان داده است که در مورد نمونه‌های با ضخامت اولیه نیکل ۱۰ و ۲۰ میکرون رفتار اکسیداسیون به صورت سهمی و در نمونه‌های با ضخامت بالاتر نیکل اکسیداسیون به صورت سینتیک زیر سهمی می‌باشد. با افزایش ضخامت نیکل اولیه از ۱۰ تا ۱۰۰ میکرون میزان تغییرات وزن کل نمونه‌های آلومینایز شده بعد از اکسیداسیون از ۲/۹۵ به $1/44 \text{ mg/cm}^2$ کاهش می‌یابد. اکسید آلومینیم تشکیل شده روی سطح در پایان اکسیداسیون $\alpha-Al_2O_3$ پایدار است.

کلمات کلیدی: آلومیناید، پوشش، اکسیداسیون دما بالا، آبکاری نیکل، آلومینایزینگ اکتیویته بالا.

The effect of primary electroplated Nickel layer on aluminizing of AISI 316 stainless steel and study of its high temperature oxidation behavior

A. Karimzadeh¹, A. Sabour Rouhaghdam^{2*}

¹ Department of Materials engineering, Faculty of engineering, Tarbiat Modares University, Tehran

² Department of Materials engineering, Faculty of engineering, Tarbiat Modares University, Tehran

* Corresponding Author: sabour01@modares.ac.ir

Submission: 2014,04,14 Acceptance: 2014,10,27

Abstract:

Surface alloying of aluminum into AISI 316 austenitic stainless steel was prepared by electroplating nickel layer followed by a single-step high-activity aluminizing process. After aluminization, the surface microstructure of stainless steel consist of β -(Fe, Ni)Al as matrix with β -FeAl+ α -(Fe, Cr) precipitates. Aluminized coating on specimens with 10 and 20 μm primary thickness of nickel layer made up of two layers; a thin layer of β -NiAl and a β -(Fe, Ni)Al layer. In the case of the nickel layer with thickness of 50 μm , the coating showed three layers: β -NiAl and Ni_3Al phase and layer of remained Ni was also determined. Oxidation test at 950°C was carried out for 157 hours to evaluate the coatings. By increasing primary electroplated nickel to 100 μm , the weight gain of aluminized specimens decreased from 2.95 to 1.44g/cm². Surface morphology of oxide scale on Th 100 after oxidation for 160 h at 950°C showed the stable α -Al₂O₃ and it can be confirmed from the XRD results.

Keywords: Aluminide; Coating; High temperature Oxidation; Nickel electroplating; Single-step high-activity aluminizing

مقدمه

فولادهای زنگ نزن انتخاب مناسبی برای کاربردهای صنعتی [۱-۳] و تجهیزاتی مانند مبدل‌های حرارتی، پره‌های توربین و ... در دماهای بالا و تحت نوسانات حرارتی هستند [۴-۶]. مقاومت به اکسیداسیون فولادهای زنگ نزن در دماهای بالا به ایجاد لایه محافظ Cr_2O_3 بر روی سطح آن نسبت داده می‌شود. این لایه در دماهای بالاتر از $900^\circ C$ ناپایدار خواهد بود و سطح زیرلایه را محافظت نخواهد کرد. به دلیل این که در دماهای بالاتر، فلز کروم تبخر خواهد شد و لایه محافظ Cr_2O_3 به لایه‌ای اکسیدی با خاصیت حفاظتی کمتر تبدیل خواهد شد، در نتیجه ضخامت این لایه کمتر و غنی از اکسیدهای آهن (Fe_2O_3/Fe_3O_4) خواهد شد. این پدیده تحت عنوان فروپاشی (Breakdown) لایه اکسید کروم شناخته شده است [۷]. فروپاشی Cr_2O_3 در اثر مکانیزم‌های تخریب مکانیکی و شیمیایی ایجاد می‌شود [۸]. بنابراین محافظت از فولادهای زنگ نزن در برابر تخریب‌های دماهای بالا ضروری است. اضافه کردن آلومینیم به صورت عنصر آلیاژی در فولادهای زنگ نزن و آلیاژهای پایه‌ی نیکل به منظور ایجاد یک لایه سطحی $MeAl$ (که Me نشان دهنده عنصر آهن یا نیکل است) سبب بهبود مقاومت به اکسیداسیون آن‌ها در دماهای بالا می‌شود. تاثیر قابل توجه آلومینیم بر روی خواص اکسیداسیون دما بالا به تشکیل لایه محافظ Al_2O_3 بر روی سطح نسبت داده می‌شود [۹-۱۲]. در هنگام اکسیداسیون دمای بالا انواع مختلف اکسیدهای ناپایدار مانند $\theta-Al_2O_3$ ، $\delta-Al_2O_3$ و $\gamma-Al_2O_3$ بر روی سطح تشکیل می‌شوند [۱۳]. زمان‌های طولانی‌تر اکسیداسیون یا دماهای بالاتر باعث تبدیل شکل‌های ناپایدار اکسید آلومینیوم به شکل پایدار $\alpha-Al_2O_3$ می‌شود [۱۴-۱۵]. پوشش دهی سطحی آلومینیم بر روی فولادهای زنگ نزن به طور عمده با استفاده از روش پک

سمانتاسیون انجام می‌شود. در این حالت آلومینیدهای $\beta-FeAl$ ، $\beta-(Ni,Fe)Al$ و Fe_3Al ، $\delta-Fe_2Al_3$ بر روی سطح تشکیل می‌شوند [۱۶-۱۹]. تشکیل این فازها به عوامل مختلفی بستگی دارد [۱۶-۱۷]. اخیراً با اعمال یک لایه نیکل بر روی سطح فولادهای آلیاژی [۲۰-۲۱] و فولاد نرم [۲۲] و در ادامه اعمال آلومینایزینگ، آلومینیدهای نیکل مختلفی مانند $NiAl$ ، Ni_3Al و Ni_2Al_3 بر روی سطح این زیرلایه‌ها ایجاد شده است.

در اینجا با استفاده از آبکاری الکتریکی بر روی فولاد زنگ نزن یک لایه نیکل با ضخامت‌های مختلف ایجاد شده است. سپس با استفاده از روش آلومینایزینگ اکتیو به صورت تک مرحله بر روی سطح نمونه‌ها پوشش آلومینید نیکلی ایجاد شده است. در این جا هدف بررسی اثر ضخامت لایه نیکل اولیه آبکاری شده بر روی خواص اکسیداسیون بوده و رفتار اکسیداسیون نمونه‌های با ضخامت‌های نیکل اولیه مختلف و آلومینایز شده مورد بررسی و مطالعه قرار گرفته است.

روش تحقیق

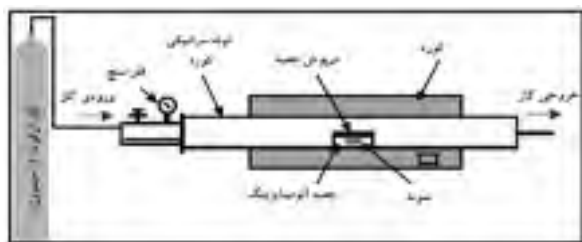
مواد مورد استفاده

در این تحقیق از فولاد زنگ نزن ۳۱۶ با ترکیب شیمیایی (بر حسب wt.%) $0.046C$ ، $0.011P$ ، $0.0085Mn$ ، $0.0046Si$ ، $0.003S$ ، $0.0003Cr$ ، $0.0003W$ ، $0.0057V$ ، $0.018Cu$ ، $0.008Co$ ، $0.040Ni$ ، $0.010Mo$ استفاده شده است. مشخصات مواد مورد استفاده برای تهیه حمام‌های آبکاری و همچنین پودرهای مورد استفاده در سمانتاسیون پودری همراه با دانه بندی آن‌ها در جدول ۱ ارائه شده است. سایر مواد شیمیایی نظیر انواع اسیدها که در ساخت محلول‌های اچ یا برای شستشوی نمونه‌ها استفاده شده از نوع مواد با خلوص آزمایشگاهی بوده است.

جدول ۱- مشخصات مواد و ترکیبات شیمیایی مورد استفاده

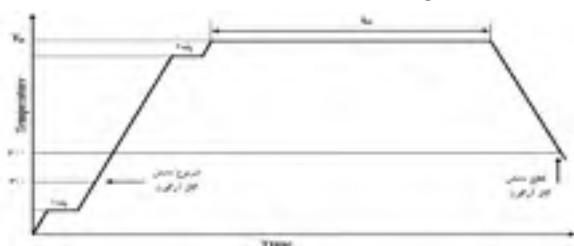
موارد مصرف	نام ماده	ترکیب شیمیایی	شرکت تولید کننده و میزان خلوص
آبکاری نیکل	سولفات نیکل	$NiSO_4 \cdot 6H_2O$	Scharlau - خلوص آزمایشگاهی
	کلرید نیکل	$NiCl_2 \cdot 6H_2O$	Daejung - خلوص آزمایشگاهی
	سدیم دو سبیل سولفات	$NaC_{12}H_{22}SO_4$	Merck - بسیار خالص
	آند نیکل	Ni	روسی - خلوص ۹۹/۹۹
	ساخارین	$C_7H_5NO_3S$	Merck - خلوص آزمایشگاهی
سمانتاسیون پودری	اسید بوریک	H_3BO_3	Daejung - خلوص آزمایشگاهی
	پودر اکسید آلومینیوم	Al_2O_3	آلمانی - خلوص ۹۹٪ (اندازه ذرات ۵۰-۱۰۰ میکرون)
	پودر آلومینیوم	Al	آلمانی - خلوص ۹۹٪ (میانگین دانه بندی ۵۰ میکرون)
	کلرید آمونیوم	NH_4Cl	آلمانی - خلوص ۹۹٪ (اندازه ذرات ۵۰-۱۰۰ میکرون)

پرکننده بوده است. این مواد به مدت یک ساعت با استفاده از آسیاب گلوله‌ای کاملاً مخلوط گردیدند. نمونه‌ها بعد از اسید شویی درون مخلوط پودری در جعبه‌ها جایگذاری شدند. ابتدا جعبه‌ها با استفاده از گل نسوز به طور کامل آب‌بندی شدند. برای انجام آلومینایزینگ از کوره مقاوم‌تی لوله‌ای استفاده گردید. جهت کالیراسیون کوره دمای داخل آن با استفاده از یک ترموکوپل خارجی اندازه‌گیری شد. خطای نمایشگر کوره در حدود 20°C بود.



شکل ۱- شماتیک کوره مورد استفاده جهت فرایند آلومینایزینگ.

برای ایجاد محیط خنثی از گاز $5\text{H}_2/\text{Ar}$ با خلوص $99/99\%$ با جریان 100 mL/min استفاده گردید. آلومینایزینگ در دمای 1080°C (T_p) به مدت زمان $2/5$ ساعت (T_p) انجام گرفت. روند گرمایشی در شکل (۲) نشان داده شده است.



شکل ۲- روند گرمایشی کوره برای اعمال پوشش آلومینایزینگ.

۱- آماده سازی نمونه‌ها

جهت انجام تحقیق نمونه‌ها با ابعاد $10 \times 20 \times 2\text{ mm}^3$ برش داده شدند. سپس نمونه‌ها با سنباده‌های ۴۰۰ تا ۱۲۰۰ سنباده زده شدند. برای آماده‌سازی ابتدا چربی‌گیری در استون و بعد از خشک کردن، اسیدشویی مطابق با استاندارد A 380 ASTM انجام گرفت. فعال کردن سطح ابتدا در محلول 65% حجمی اسید کلریدریک 37% [۲۳] و سپس در محلول شامل 65% حجمی اسید سولفوریک 98% همراه با 5% حجمی اسید فلئوردریک 52% با دانسیته جریان 230 A/dm^2 و در دمای 20°C [۲۴] انجام شد. در نهایت نمونه‌ها در حمام وود قرار گرفتند. در حمام وود فعال شدن سطح و ایجاد لایه‌های بسیار نازک از نیکل روی زیرلایه به طور همزمان انجام می‌شود.

۲- آبکاری الکتریکی نمونه‌ها

برای ایجاد لایه‌ی نیکل، آبکاری الکتریکی نمونه‌ها مطابق با استاندارد ASTM B254 انجام گرفته است. اما ابتدا به منظور تأمین چسبندگی مناسب لازم است که سطح نمونه‌های فولاد زنگ نزن ۳۱۶ به دلیل وجود لایه‌ی پسیو فعال گردد. برای این منظور از حمام وود (Wood's Nickel Strike) مطابق جدول ۲ استفاده شد. در مرحله‌ی دوم، آبکاری در حمام واتس مطابق (جدول ۲) انجام گرفت. در واقع حمام واتس اصلی آبکاری است که برای تهیه‌ی ضخامت مورد نظر نیکل (۱۰، ۲۰، ۵۰ و ۱۰۰ میکرون) استفاده شده است.

۳- فرایند آلومینایزینگ

مخلوط پودری (پودر پک) مورد استفاده در فرایند آلومینایزینگ شامل 10% پودر آلومینیوم با خلوص $99/99\%$ به عنوان عنصر نفوذی، 2% کلرید آمونیوم به عنوان فعال کننده و 88% پودر آلومینا به عنوان

جدول ۲- ترکیب و شرایط حمام‌های مورد استفاده

پارامتر	مقدار/شرایط
کلرید نیکل	240 g/L
هیدروکلریک اسید 37%	120 mL/L
آند	نیکل
دما	25°C
زمان	2 min
دانسیته جریان (کاتدی)	$16/24\text{ A/dm}^2$
pH	$1/5$
سولفات نیکل	300 g/L
کلرید نیکل	35 g/L
اسید بوریک	35 g/L
سدیم دو سبیل سولفات	$0/6\text{ g/L}$
آند	نیکل
دما	50°C
دانسیته جریان (کاتدی)	$2/5\text{ A/dm}^2$
pH	$3/5$

۴- تست اکسیداسیون

برای بررسی رفتار اکسیداسیون نمونه‌های آلومینایز شده با ضخامت‌های مختلف نیکل اولیه آبکاری شده در دمای بالا، نمونه‌ها در دمای 950°C در داخل کوره در اتمسفر آزمایشگاه قرار گرفتند. نمونه‌های تا دمای اکسیداسیون گرم شده، در آن دما نگه داشته شده و بعد از سرد شدن در داخل کوره، وزن آن‌ها با استفاده از ترازوی دقیق اندازه گیری شده و دوباره در داخل کوره قرار داده شده‌اند و تا زمان مورد نظر این سیکل انجام شده است.

نمونه‌های متالوگرافی مطابق با استاندارد ASTM-E3 (مقطع زنی نمونه‌ها، مانت گرم نمونه‌ها، پرداخت مکانیکی با استفاده از کاغذ سنباده ۴۰۰ تا ۲۵۰۰ و اچ نمونه‌ها نیز با استفاده از استاندارد ASTM E407-07) تهیه شده‌اند. برای مشخص کردن فازها از دستگاه الگوی پراش اشعه‌ی X فیلیپس مدل PHILIPS X PERT دستگاه به کنترل کننده کامپیوتری X و برای بررسی ریز ساختار پوشش و همچنین مشخص شدن ترکیب شیمیایی پوشش از میکروسکوپ نوری مدل Olympus BX51M و میکروسکوپ الکترونی روبشی Philips (SEM) مجهز به EDX مدل CAMSCAN MV-2300 استفاده شده است.

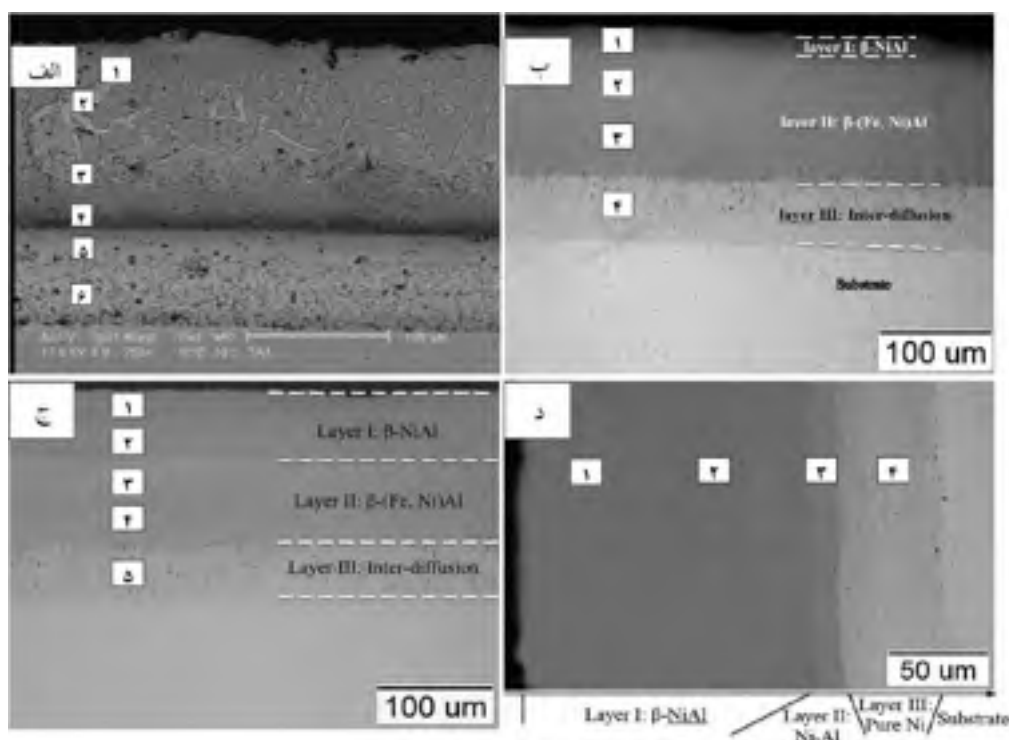
نتایج و بحث

ریز ساختار فولاد زنگ نزن آلومینایز شده در دمای 1080°C به روش تک مرحله‌ای در شکل ۳-الف آورده شده است. ریز ساختار

نمونه‌های آلومینایز شده با لایه نیکل اولیه آبکاری شده با ضخامت‌های ۱۰، ۲۰ و ۵۰ میکرون در شکل‌های ۳-ب، ج و د نشان داده شده است.

مطالعات قبلی [۲۵] و بررسی ریز ساختارهای به دست آمده با استفاده از EDX و XRD و دیاگرام‌های فازي نشان داده شده است که ریز ساختار لایه بیرونی فولاد زنگ نزن آلومینایز شده شامل رسوبات $\beta\text{-(Fe, Ni)}$ Al به عنوان زمینه و رسوبات سفید رنگ $\alpha\text{-(Fe, Cr)}$ $\beta\text{-FeAl}$ در داخل آن است. در نمونه‌های با ضخامت نیکل اولیه ۱۰ و ۲۰ میکرون پوشش شامل لایه‌های $\beta\text{-NiAl}$ و $\beta\text{-(Fe, Ni)Al}$ است. برای نمونه‌ی با ضخامت نیکل اولیه ۵۰ میکرون پوشش شامل سه لایه $\beta\text{-NiAl}$ ، Ni_3Al و نیکل باقی مانده است. برای نمونه با ۱۰۰ میکرون نیکل اولیه نیز ریز ساختار مشابه با نمونه ۵۰ میکرون نیکل اولیه حاصل شده است. مکانیزم تشکیل پوشش‌های آلومیناید نیکل با استفاده از روش آلومینایزینگ اکتویته بالا به روش تک مرحله‌ای در کار دیگری بیان شده است [۲۶].

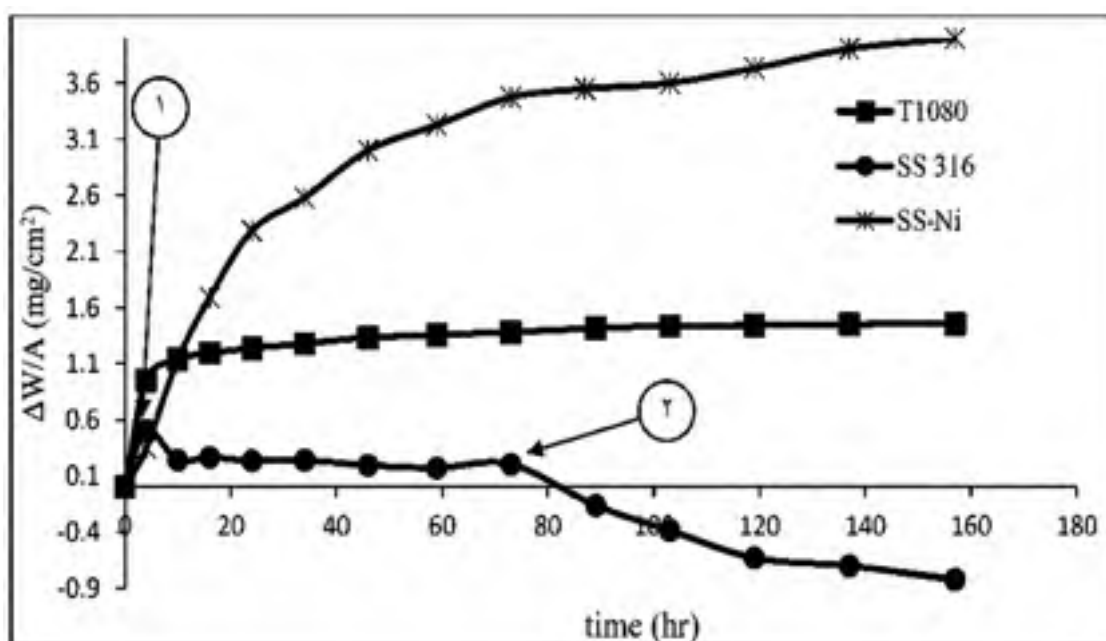
ایجاد آلومیناید نیکل بر روی خواص اکسیداسیون فولاد زنگ نزن آلومینایز شده تاثیر خواهد داشت. در شکل ۴ منحنی تغییرات وزن نمونه‌ی با ضخامت نیکل اولیه ۱۰۰ میکرون و آلومینایز شده در دمای 1080°C (T1080)، نمونه‌ی فولاد زنگ نزن بدون اعمال هر گونه پوشش (SS 316) و همچنین نمونه‌ی فولاد زنگ نزن آبکاری شده با ضخامت ۱۰۰ میکرون لایه‌ی نیکل اولیه (SS+Ni)، در آزمایش اکسیداسیون تک دما (دمای 950°C) نشان داده شده است.



شکل ۳. الف) تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی فولاد زنگ نزن آلومینایز شده در دمای 1080°C به مدت ۲/۵ ساعت و در پودر با ترکیب ۸۸٪ Al_2O_3 + ۱۰٪ Al + ۲٪ NH_4Cl (ب، ج و د) به ترتیب پوشش آلومینایز تشکیل شده بر روی نمونه‌های با ضخامت نیکل اولیه ۱۰، ۲۰ و ۵۰ میکرون.

جدول ۳- ترکیب شیمیایی (درصد اتمی) نواحی مشخص شده در شکل ۳

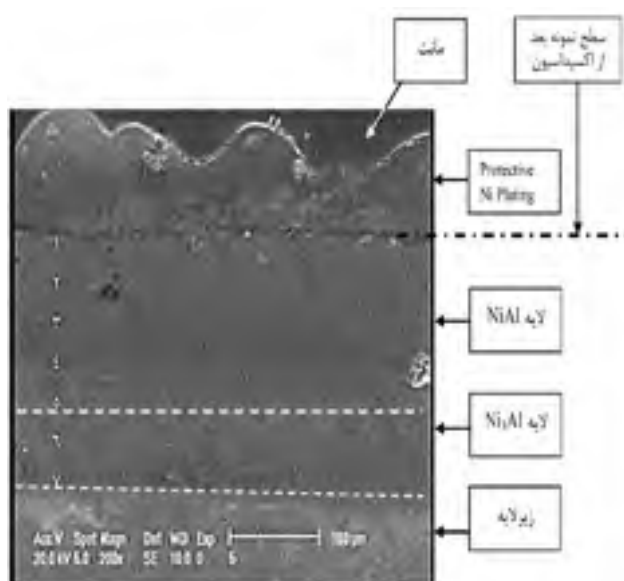
شماره ناحیه	Al	Fe	Cr	Ni	فاز پوشش	نمونه
۱	۳۴/۸۷	۳۸/۸۳	۷/۴۱	۱۸/۸۸	(Fe,Ni)Al	فولاد زنگ نزن آلومینایز شده
۲	۴۴/۲۳	۳۴/۹۷	۱۹/۵۹	۱/۲۰	(Fe,Ni)Al	
۳	۳۴/۰۵	۴۵/۵۲	۱۰/۹۷	۹/۴۶	(Fe,Ni)Al	
۴	۳۰/۷۶	۴۶/۷۷	۱۱/۹۰	۱۰/۵۷	(Fe,Ni)Al	
۵	۱/۵۴	۷۱/۳۱	۲۰/۴۸	۶/۶۷	رسوبات سفید رنگ	
۶	۳/۴۳	۷۰/۲۶	۲۲/۹۰	۳/۴۱	لایه بین نفوذی	
۱	۴۷/۵۲	۴/۰۳	۱/۳۸	۴۷/۰۷	NiAl	ضخامت نیکل اولیه ۱۰ میکرون
۲	۴۱/۲۶	۱۳/۱۷	۶/۱۱	۲۹/۴۶	(Fe,Ni)Al	
۳	۳۹/۴۰	۹/۷۶	۶/۱۸	۴۴/۶۶	(Fe,Ni)Al	
۴	۱/۴۳	۷۶/۰۶	۲۰/۴۴	۲/۰۷	لایه بین نفوذی	
۱	۴۶/۰۷	۴/۶۱	۱/۰۲	۴۸/۳۰	NiAl	ضخامت نیکل اولیه ۲۰ میکرون
۲	۴۵/۵۹	۶/۱۳	۲/۱۳	۴۶/۱۵	NiAl	
۳	۳۶/۱۴	۳۴/۸۶	۵/۳۶	۲۳/۶۴	(Fe,Ni)Al	
۴	۳۱/۳۳	۳۹/۳۱	۱۰/۸۲	۱۸/۵۴	(Fe,Ni)Al	
۵	۳/۰۳	۷۲/۶۲	۱۷/۵۳	۶/۸۲	لایه بین نفوذی	
۱	۴۷/۲۷	۰/۸۳	-	۵۱/۹۰	NiAl	ضخامت نیکل اولیه ۵۰ میکرون
۲	۴۵/۴۳	۱/۳۷	۰/۴۷	۵۲/۷۳	NiAl	
۳	۲۷/۳۲	۲/۱۴	۰/۶۸	۶۹/۸۶	Ni _۳ Al	
۴	۱/۵۹	۴/۵۳	۰/۸۴	۹۳/۰۴	Ni	



شکل ۸- منحنی تغییرات وزن نمونه‌های آلومینایز شده در دمای بالا، فولاد زنگ نزن و فولاد زنگ نزن آبکاری شده.

محافظت می‌شود. یک لایه‌ی محافظ لایه‌ای است فشرده، همگن، پیوسته، چسبنده و با سرعت رشد آهسته. همچنین این لایه توانایی ترمیم ترک‌های ایجاد شده در آن را در ادامه‌ی اکسیداسیون دارد، که این ویژگی‌ها در اکسید Al_2O_3 وجود دارد. برای اکسید آلومینیوم نسبت PB برابر ۱/۲۸ است و مطابق رابطه‌ی Pilling-Bedworth، چون این نسبت بین ۱ و ۲ قرار دارد، در نتیجه اکسید آلومینیوم یک لایه‌ی محافظ، چسبنده، پیوسته و محکم است. نتایج XRD وجود اکسید Al_2O_3 را روی سطح تأیید می‌نماید. در شکل ۵-ب نتایج الگوی پراش اشعه‌ی X مربوط به نمونه‌ی T1080 بعد از ۱۵۷ ساعت اکسیداسیون نشان داده شده است.

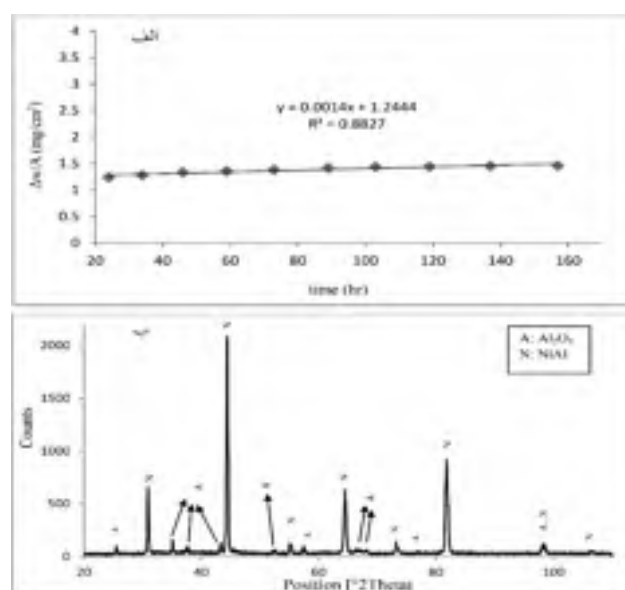
یکی دیگر از عوامل در طول عمر یک پوشش آلومینیدی در اکسیداسیون دمای بالا، علاوه بر سرعت تشکیل لایه‌ی اکسیدی سطحی محافظ، پایداری فاز NiAl است [۲۷-۲۸]. در شکل ۶ سطح مقطع نمونه‌ی T1080 بعد از آزمایش اکسیداسیون نشان داده شده است. ترکیب شیمیایی حاصل از نتایج آنالیز EDS مربوط به نقاط مشخص شده در جدول ۴ آورده شده است.



شکل ۶- تصویر میکروسکوپ نوری مربوط به نمونه‌ی T1080 بعد از آزمایش اکسیداسیون.

همان‌طور که در شکل مشاهده می‌شود در نمونه‌ی T1080 در مراحل اولیه (حدود ۱۶ ساعت) سرعت اکسیداسیون زیاد می‌باشد اما پس از گذشت این زمان اولیه‌ی ۱۶ ساعت، سرعت اکسیداسیون تا پایان مدت زمان آزمایش تقریباً ثابت می‌ماند. رابطه‌ی تغییر وزن با زمان بعد از تشکیل لایه‌ی اکسیدی مربوط به نمونه T1080 از زمان ۲۴ تا ۱۵۷ ساعت در شکل ۵-الف نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود ثابت نرخ اکسیداسیون در این بازه $\frac{mg}{s.cm^2} \times 10^{-3} = 3/8$ است.

دلیل عدم تغییرات در نرخ اکسیداسیون در نمونه T1080 بعد از زمان اولیه ۱۶ ساعت، تشکیل لایه‌ی اکسیدی محافظ می‌باشد. در واقع پوشش تشکیل شده بر روی این نمونه از جنس آلومیناید نیکل NiAl است و این فاز دارای حدود ۴۷٪ اتمی آلومینیوم است. در نتیجه زمانی که در دمای بالا قرار می‌گیرد، آلومینیوم موجود در آن اکسید شده و باعث افزایش وزن در نمونه می‌شود. بعد از تشکیل اکسید محافظ Al_2O_3 بر روی سطح، نمونه در برابر اکسید شدن

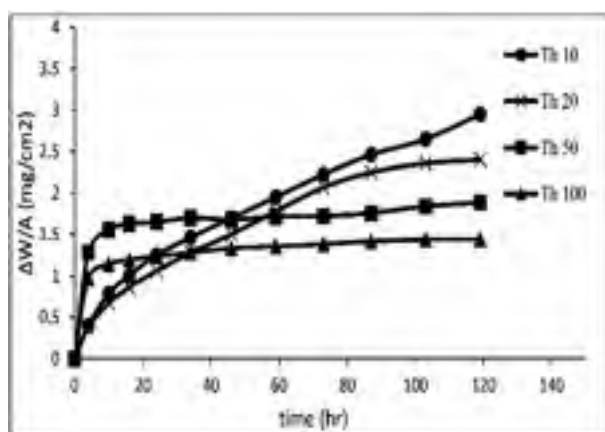


شکل ۵- (الف) رابطه‌ی تغییر وزن با زمان در نمونه‌ی T1080 در بازه‌ی ۲۴ تا ۱۵۷ ساعت. (ب) نتایج XRD نمونه T1080 بعد از اکسیداسیون.

جدول ۴- ترکیب شیمیایی (درصد اتمی) نقاط مشخص شده در شکل ۶

شماره ناحیه	ترکیب شیمیایی			
	Al	Fe	Cr	Ni
۱	۵۶/۳۱	۰/۶۳	—	۴۳/۰۶
۲	۴۹/۶۳	۰/۸۱	۰/۷۹	۴۸/۷۷
۳	۴۶/۳۸	۱/۰۲	۰/۸۱	۵۱/۷۹
۴	۴۲/۹۶	۱/۲۹	۰/۸۰	۵۴/۹۵
۵	۳۹/۵۴	۱/۶۳	۰/۸۵	۵۷/۹۸
۶	۳۵/۸۷	۱/۳۶	۱/۰۶	۶۱/۷۱
۷	۲۸/۲۰	۲/۶۱	۰/۸۵	۶۸/۳۴

زنگ نزن را می‌توان به این مورد نسبت داد. با افزایش ضخامت لایه‌ی نیکل بر روی سطح فولاد زنگ نزن تا یک حدی ضخامت پوشش آلومیناید نیکل NiAl افزایش می‌یابد. بنابراین انتظار می‌رود که ضخامت لایه‌ی نیکل آبکاری شده بر روی رفتار اکسیداسیون دمای بالای نمونه‌ها تأثیر داشته باشد. در شکل ۷ رفتار اکسیداسیون دمای بالای نمونه‌های آلومینایز شده در دمای 1080°C به مدت ۲/۵ ساعت و در مخلوط پودری با ترکیب $88\%\text{Al}_2\text{O}_3 + 10\%\text{Al} + 2\%\text{NH}_4\text{Cl}$ ، با ضخامت‌های مختلف نیکل آبکاری شده، در دمای 950°C نشان داده شده است. $\text{Th } 100$ و $\text{Th } 10$ ، $\text{Th } 20$ ، $\text{Th } 50$ و $\text{Th } 100$ به ترتیب نمونه‌های با لایه‌ی اولیه‌ی نیکل ۱۰، ۲۰، ۵۰ و ۱۰۰ میکرون هستند.



شکل ۷- منحنی تغییرات وزن نمونه‌های آلومینایز شده با ضخامت‌های مختلف نیکل اولیه در آزمایش اکسیداسیون تک دما در دمای 950°C .

در نمونه‌های با ضخامت نیکل اولیه‌ی ۵۰ و ۱۰۰ میکرون در ابتدا تغییرات وزن بالا است، زیرا در مراحل ابتدایی لایه‌ی اکسید محافظ Al_2O_3 بر روی سطح تشکیل می‌شود. نمونه $\text{Th } 100$ همان نمونه T1080 در شکل ۴ است که در اینجا به منظور مقایسه ضخامت‌های مختلف نیکل اولیه آورده شده است. با تقریب نسبتاً خوبی رفتار اکسیداسیون نمونه‌ی $\text{Th } 100$ را می‌توان به صورت لگاریتمی مطابق رابطه‌ی زیر در نظر گرفت.

$$y = 0.0881\ln(x) + 0.9782, R^2 = 0.9832 \quad (1)$$

در نمونه‌ی با ضخامت اولیه‌ی نیکل ۵۰ میکرون نیز می‌توان رابطه‌ی مشابهی به صورت زیر تعریف نمود:

$$y = 0.1125\ln(x) + 1.2743, R^2 = 0.9876 \quad (2)$$

از مشخصه‌های رفتار اکسیداسیونی موادی که به صورت لگاریتمی هستند این است که لایه‌ی اکسید تشکیل شده بر روی سطح در این مواد بسیار نازک است و همان طور که قبلاً بیان شد تشکیل این لایه بیشتر به مراحل اولیه (زمان‌های اولیه) اکسیداسیون نسبت داده می‌شود.

بعد از آزمایش اکسیداسیون ساختار پوشش آلومینایدی همچنان به صورت دو لایه است، با این تفاوت که بر ضخامت لایه‌ی Ni_3Al افزوده شده است. جنس لایه‌ها با استفاده از آنالیز EDS شناسایی شده است. نمونه‌ی T1080 قبل از فرایند اکسیداسیون علاوه بر لایه‌های NiAl و Ni_3Al یک لایه نیکل خالص نیز بین زیر لایه و فاز Ni_3Al داشته است، که بعد از آزمایش اکسیداسیون نیکل این لایه به سمت خارج حرکت کرده و با آلومینیوم فاز NiAl تشکیل فاز آلومیناید نیکل غنی از نیکل را داده است. به همین دلیل بر ضخامت لایه‌ی Ni_3Al افزوده شده است. ضخامت این لایه قبل از اکسیداسیون حدود ۱۵ میکرون بوده است. ضخامت این لایه بعد از اکسیداسیون تقریباً ۶۰ میکرون است. البته ممکن است هنگام فرآیند اکسیداسیون به دلیل نفوذ آلومینیوم از پوشش به طرف سطح و واکنش آن با اکسیژن و تشکیل Al_2O_3 در سطح، پوشش از آلومینیوم فقیر شده و در نتیجه به مرور زمان نسبت نیکل به آلومینیوم افزایش می‌یابد و به تدریج فاز آلومیناید NiAl که فاز زمینه در پوشش است به فاز Ni_3Al تبدیل می‌شود.

همان‌طور که در شکل ۴ دیده می‌شود تغییرات وزن ناشی از اکسیداسیون در نمونه‌ی فولاد زنگ نزن آبکاری شده (SS+Ni) نسبت به نمونه‌ی با پوشش آلومینایدی (T1080) بیشتر است و با گذشت زمان مانند نمونه‌ی T1080 تغییرات وزن ثابت نمی‌شود و رفتار اکسیداسیون آن به صورت سهمی است. مطابق مطالعات [۲۹] انجام شده لایه‌ی اکسید تشکیل شده بر روی سطح نیکل از جنس NiO بوده و خاصیت محافظتی کمی دارد، اما در پوشش آلومینایدی خاصیت محافظتی عالی مشاهده شده است. اگر چه برای اکسید نیکل NiO نسبت PB برابر ۱/۷ بوده و به عنوان یک اکسید محکم و چسبنده است اما شرط کافی نمی‌باشد.

در مورد رفتار اکسیداسیون فولاد زنگ نزن بدون پوشش (SS) (316) مشاهده می‌شود که ابتدا افزایش وزن اتفاق می‌افتد. دلیل این امر تشکیل اکسید بر روی سطح است. اما چون این اکسید محافظ و چسبنده نیست، در نتیجه در اثر تنش جدا شده و کاهش وزن اتفاق می‌افتد. پس از افزایش وزن مشاهده شده یک روند ثابت کاهش و افزایش وزن مشاهده می‌شود. در نهایت کاهش شدید وزن در زمان ۸۹ ساعت اتفاق می‌افتد. این کاهش وزن را می‌توان به دو مورد نسبت داد:

۱- ترک خوردن و جدا شدن پوسته‌ی اکسیدی از فلز پایه ناشی از گسترش تنش‌های رشد و تنش‌های حرارتی. محل (۱) مشخص شده در شکل ۴ را می‌توان به این دلیل نسبت داد.

۲- تبخیر اجزاء اکسیدی که در فولاد زنگ نزن لایه‌ی اکسیدی از جنس اکسید کروم Cr_2O_3 بوده و این اکسید در دماهای بالا فرار است. محل (۲) مشخص شده در شکل ۴ مربوط به اکسیداسیون فولاد

نیکل تشکیل شده بر روی سطح کاهش یافته و در نتیجه خواص حفاظتی نیز کاهش می‌یابد. مخصوصاً در نمونه‌ی با ضخامت اولیه‌ی نیکل ۱۰ میکرون ضخامت لایه‌ی NiAl تشکیل شده بر روی سطح بسیار نازک در حدود $15\mu\text{m}$ و مقدار عنصر آهن در پوشش نسبت به بقیه‌ی پوشش‌ها نسبتاً بالا (حدود ۰.۸ اتمی آهن) است. میزات تغییرات نمونه‌ها در جدول ۵ آورده شده است.

از جدول ۵ مشاهده می‌شود که با افزایش ضخامت نیکل اولیه، میزان تغییرات وزن کاهش می‌یابد. نمونه‌های Th 10 و Th 20 به دلیل تغییرات وزن بالاتر و سینتیک سهمی رفتار اکسیداسیون مناسبی ندارند. با افزایش ضخامت نیکل به ۵۰ میکرون، تغییرات وزن به میزان زیادی کاهش می‌یابد. ضخامت ۵۰ میکرون را می‌توان به عنوان ضخامت بهینه در نظر گرفت، زیرا اختلاف تغییرات وزن آن با نمونه Th 100 ناچیز است. اما در نمونه با ضخامت نیکل اولیه ۱۰۰ میکرونی لایه نیکل باقی مانده پس از آلومینایزینگ دارای ضخامت بیشتری است. لایه نیکل بر روی فولاد زنگ‌نزن در دمای بالا به عنوان سدی [۳۱] در مقابل نفوذ عناصر آلیاژی عمل می‌کند و همان‌طور که در بحث پایداری پوشش بیان شد، این لایه ناپدید شده و به دیگر فازها تبدیل می‌شود. بنابراین ضخامت نیکل ۱۰۰ میکرون به عنوان ضخامت بهینه در نظر گرفته می‌شود. ضخامت‌های بالاتر به دلیل محدودیت در چسبندگی به سطح قابل توجه نیستند.

همان‌طور که قبلاً بیان شد در هنگام اکسیداسیون اکسیدهای آلومینیم ناپایداری تشکیل می‌شوند که برای محافظت در برابر دماهای بالا مناسب نیستند. افزایش زمان در معرض قرار گرفتن باعث

مطابق تقسیم‌بندی‌های شاتس [۳۰] این نوع رفتار اکسیداسیون را می‌توان در دسته‌ی پوشش‌های محافظ تقسیم‌بندی نمود که سینتیک آن‌ها به صورت زیر سهمی (Sub-parabolic oxidation) است. در واقع در اکسیداسیون آلیاژها پس از زمان انتقالی (در اینجا تقریباً ۱۶ ساعت) اکسیداسیون با اکسیدی که کم‌ترین نرخ رشد را دارد کنترل می‌شود (اکسید Al_2O_3). همین امر باعث کاهش نرخ اکسیداسیون در مقایسه با مراحل ابتدایی می‌شود و در نتیجه منحنی اکسیداسیون پس از زمان انتقالی، در زیر منحنی امتداد یافته از منحنی اولیه قرار می‌گیرد و باعث ایجاد رفتار زیر سهمی می‌شود.

با کاهش ضخامت لایه‌ی اولیه‌ی نیکل از ۵۰ به $20\mu\text{m}$ ، رفتار اکسیداسیون به صورت سهمی خواهد بود. در مورد نمونه‌ی Th 20 با تقریب نسبتاً مناسبی رابطه‌ی اختلاف وزن بر حسب دما به صورت زیر تعریف می‌شود:

$$y = -0.0002x^2 + 0.0372x + 0.1988, R^2 = 0.9891 \quad (3)$$

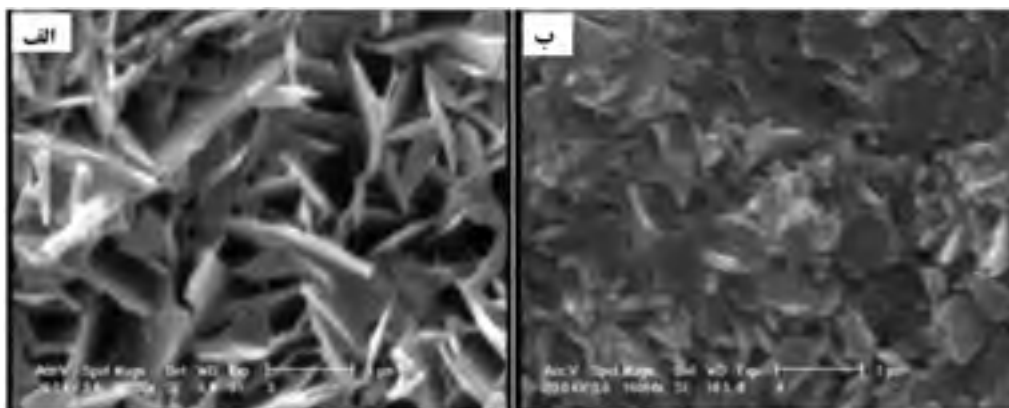
همان‌طور که از رابطه‌ی بالا دیده می‌شود رفتار اکسیداسیون به صورت سهمی است. رابطه‌ی اکسیداسیون نمونه‌ی Th 10 به صورت زیر است:

$$y = 10^{-6}x^3 - 0.0006x^2 + 0.0567x + 0.1498, R^2 = 0.9926 \quad (4)$$

که با صرف نظر کردن از $10^{-6}x^3$ رفتار اکسیداسیون به صورت سهمی خواهد بود. مواد با رفتار سهمی خاصیت حفاظتی عالی ندارند. در واقع با کاهش ضخامت لایه‌ی نیکل ضخامت پوشش آلومیناید

جدول ۵- تغییرات وزن نمونه‌های با ضخامت اولیه‌ی نیکل مختلف بعد از ۱۱۹ ساعت آزمایش اکسیداسیون

نمونه	تغییرات وزن ($\frac{\text{mg}}{\text{cm}^2}$)
Th 10	۲/۹۵
Th 20	۲/۴۰
Th 50	۱/۸۸
Th 100	۱/۴۴



شکل ۸- مورفولوژی سطح لایه‌های اکسیدی تشکیل شده بر روی نمونه Th 100 بعد از اکسیداسیون در هوا در دمای 950°C به مدت (الف) ۲۵ ساعت، (ب) ۱۶۰ ساعت.

نیکل اولیه ۱۰ و ۲۰ میکرون پوشش شامل لایه‌های β -NiAl و β -(Fe, Ni)Al است. برای نمونه‌ی با ضخامت نیکل اولیه ۵۰ میکرون پوشش شامل سه لایه β -NiAl، Ni_3Al و یک لایه نیکل باقی مانده است.

۲- اعمال لایه اولیه نیکل و فرایند آلومینایزینگ بر روی فولاد زنگ نزن باعث تغییر رفتار اکسیداسیون آن شده و میزان تغییرات وزن آن بعد از ۱۵۷ ساعت اکسیداسیون به میزان قابل توجهی بهبود یافته است.

۳- تغییرات وزن نمونه با لایه نیکل و آلومینایز شده در ابتدا زیاد بوده که به دلیل تشکیل اکسید آلومینیم بر روی سطح آن است. این لایه اکسیدی باعث تغییرات جزئی در وزن نمونه در ادامه اکسیداسیون شده است.

۴- با افزایش ضخامت لایه نیکل اولیه میزان تغییرات وزن نمونه‌های آلومینایز شده بعد از اکسیداسیون کاهش می‌یابد و سینتیک اکسیداسیون از حالت سهمی به زیر سهمی تغییر پیدا کرده و در نتیجه رفتار اکسیداسیون بهبود می‌یابد.

۵- اکسید آلومینیم تشکیل شده روی سطح در پایان آزمایش اکسیداسیون از حالت‌های ناپایدار به صورت شکل پایدار α - Al_2O_3 تبدیل می‌شود.

تبدیل این اکسیدها به اکسید پایدار α - Al_2O_3 می‌شود. سطح اکسید تشکیل شده بر روی نمونه Th 100 بعد از ۱۵ ساعت اکسیداسیون در شکل ۸-الف نشان داده شده است. اکسیدهای ویکرز مانند و سوزنی شکل بر روی سطح مشاهده می‌شود. مطابق مراجع مختلف [۳۲-۳۴] می‌توان نتیجه گرفت که اکسیدهای سوزنی شکل و ویکرز مانند شکل θ - Al_2O_3 اکسید آلومینیم است. سطح نمونه بعد از ۱۶۰ ساعت اکسیداسیون در شکل ۸-ب نشان داده شده است. نتایج XRD وجود α - Al_2O_3 را تایید کرده است.

نتیجه گیری

در اینجا فرایند آلومینایزینگ اکتیو به بالا بصورت تک مرحله‌ای انجام گرفته و اثر ضخامت لایه نیکل اولیه آبکاری شده بر روی آن نشان داده شده است. بر اساس تحقیق انجام شده نتیجه گرفته می‌شود که:

۱- ریزساختار لایه بیرونی فولاد زنگ نزن آلومینایز شده شامل رسوبات β -(Fe, Ni)Al به عنوان زمینه و رسوبات سفید رنگ β -FeAl + α -(Fe, Cr) در داخل آن است. در نمونه‌های با ضخامت

مراجع

- [1] R. Zandrahimi, J. Vatandoost, H. Ebrahimifar, Pack cementation coatings for high-temperature oxidation resistance of AISI 304 stainless steel, Journal of Materials Engineering and Performance Vol. 21, 2012, Pp. 2074-2079.
- [2] H. Riffard, H. Buscail, E. Caudron, R. Cuffe, C. Issartel, S. Perrier, The influence of implanter yttrium on the cyclic oxidation behavior of 304 stainless steel, Applied Surface Science Vol. 252, 2006, Pp. 3697-3706.
- [3] I. Saeki, T. Saito, R. Furuchi, H. Konno, T. Nakamura, K. Mabuchi, M. Itoh, Growth process of protective oxides formed on type 304 and 430 stainless steels at 1273K, Corrosion Science Vol. 40, 1998, Pp. 1295-1302.
- [4] G. W. Meetham, M. H. V. Voorde, Materials for High Temperature Engineering Applications, 1st Ed., 2000.
- [5] A. J. Sedriks, Corrosion of Stainless Steels, John Wiley & Sons, 2nd Ed., 1996.
- [6] A. S. Khanna, Introduction to High Temperature Oxidation and Corrosion, ASM International, Materials Park, 2002.
- [7] H. Asteman, J.E. Svensson, L.G. Johansson, Evidence for chromium evaporation influencing the oxidation of 304L: the effect of temperature and flow rate, Oxidation of Metals, Vol. 57, 2002, Pp. 193-216.
- [8] N. Otsuka, Y. Nishiyama, T. Kudo, Breakaway oxidation of TP310S stainless-steel foil initiated by Cr depletion of the entire specimen in a simulated flue-gas atmosphere, Vol. 62, 2004, Pp. 121-139.
- [9] K. Messaoudi, A.M. Huntz, B. Lesage, Diffusion and growth mechanism of Al_2O_3 scales on ferritic Fe-Cr-Al alloys, Materials Science and Engineering, Vol. 247A, 1998, Pp. 248-262.
- [10] C. Badini, F. Laurella, Oxidation of FeCrAl alloy: influence of temperature and atmosphere on scale growth rate and mechanism, Surface and Coatings Technology, Vol. 135, 2001, Pp. 291-298.
- [11] C. T. Liu, J. Ma, X.F. Sun, P.C. Zhao, Mechanism of the oxidation and degradation of the aluminide coating on the nickel-base single-crystal superalloy DD32M, Surface and Coatings Technology, Vol. 204, 2010, Pp. 3641-3646.
- [12] Y.B. Zhou, H.J. Zhang, Preparation and oxidation of an Al_2O_3 -modified aluminide coating, Vacuum, Vol. 36, 2012, Pp. 1353-1357.
- [13] T. F. An, H. R. Guan, X. F. Sun, Z. Q. Hu, Effect of the θ - α - Al_2O_3 Transformation in Scales on the Oxidation Behavior of a Nickel-Base Superalloy with an Aluminide Diffusion Coating, Oxidation of

- Metals, Vol. 54, 2000, Pp. 301-316.
- [14] C. Choux, A.J. Kulin'ska, S. Chevalier, High temperature reactivity of nickel aluminide diffusion coatings, *Intermetallics*, Vol. 16, 2008, Pp. 1-9.
- [15] D. F. Susan, A. R. Marder, Oxidation of Ni-Al-Base Electrodeposited Composite Coatings. II: Oxidation Kinetics and Morphology at 1000°C, *Oxidation of Metals*, Vol. 57, 2002, Pp. 159-180.
- [16] S. W. Green and F. H. Stott, Aluminizing of iron-nickel-base alloys for resistance to high-temperature gaseous environments, *Corrosion Science*, Vol. 33, 1992, Pp. 345-359.
- [17] D. Wang, Z. Shi, Aluminizing and oxidation treatment of 1Cr18Ni9 stainless steel, *Applied Surface Science*, Vol. 227, 2004, Pp. 255-260.
- [18] T.L. Hu, H.L. Huang, D. Gan, T.Y. Lee, The microstructure of aluminized type 310 stainless steel, *Surface and Coatings Technology*, Vol. 201, 2006, Pp. 3502-3509.
- [19] C. Houngniou, S. Chevalier, J. P. Larpin, High-Temperature-Oxidation Behavior of Iron-Aluminide Diffusion Coatings, *Oxidation of Metals*, Vol. 65, 2006, Pp. 409-439.
- [20] Z.D. Xiang, S.R. Rose, P.K. Datta, Low-temperature formation and oxidation resistance of nickel aluminide/nickel hybrid coatings on alloy steels, *Scripta Materialia*, Vol. 59, 2008, Pp. 99-102.
- [21] Z.D. Xiang, D. Zeng, C.Y. Zhu, D.J. Wua, P.K. Datta, Degradation kinetics at 650°C and lifetime prediction of $\text{Ni}_2\text{Al}_3/\text{Ni}$ hybrid coating for protection against high temperature oxidation of creep resistant ferritic steels, *Corrosion Science*, Vol. 53, 2011, Pp. 3426-3434.
- [22] W. J. Cheng, C. J. Wang, Characterization of intermetallic layer formation in aluminide/nickel duplex coating on mild steel, *Materials Characterization*, Vol. 69, 2012, Pp. 63-70.
- [23] O. A. Leon, M. H. Staia and H. E. Hintermann, Deposition of Ni-P-BN(h) composite autocatalytic coatings, *Surface & Coatings Technology*, Vol. 108-109, 1998, Pp. 461-465.
- [24] J. W. Dini, *Electrodeposition: the materials science of coatings and substrates*, Noyes Publication, 1st Ed., 1993, Pp. 61- 66.
- [25] کریم زاده عبدالسلام، صبور روح اقدم علیرضا، یزدی زاد آراز، عبدالهی یاسین، ایجاد آلومیناید نیکل NiAl بر روی آلیاژهای Fe-Cr-Ni با استفاده از فرایند آلومینایزینگ اکتیویته بالای تک مرحله‌ای، سیزدهمین سمینار ملی مهندسی سطح، ۱۳۹۱.
- [26] کریم زاده عبدالسلام، صبور روح اقدم علیرضا، تشکیل پوشش NiAl با استفاده از فرایند آلومینایزینگ اکتیویته بالا به صورت تک مرحله‌ای، بررسی ریزساختار و مکانیزم تشکیل آن، نشریه علوم و تکنولوژی سطح، شماره ۱۸، ۱۳۹۲.
- [27] G. Zhang, H. Zhang, J. Guo, Improvement of cyclic oxidation resistance of a NiAl-based alloy modified by Dy, *Surface & Coatings Technology*, Vol. 201, 2006, Pp. 2270-2275.
- [28] V. K. Tolpygo, D. R. Clarke, Surface rumpling of a (Ni, Pt)Al bond coat induced by cyclic oxidation, *Acta Materialia*, Vol. 48, 2000, Pp. 3283-3622.
- [29] H. Rafiee, H. Arabib and S. Rastegari, "Effects of temperature and Al-concentration on formation mechanism of an aluminide coating applied on superalloy IN738LC through a single step low activity gas diffusion process", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 505, 2010, Pp. 206-212.
- [30] M. Rohr, "Development of novel protective high temperature coatings on heat exchanger steels and their corrosion resistance in simulated coal firing environment", PHD thesis, Karl-Winnacker-Institut of DECHEMA, Frankfurt, (2005).
- [31] L. Zheng, X. Peng, F. Wang, Comparison of the dry and wet oxidation at 900°C of $\eta\text{-Fe}_2\text{O}_5$ and $\delta\text{-Ni}_2\text{Al}_3$ coatings, *Corrosion Science*, Vol. 53, 2011, Pp. 597-603.
- [32] J. Doychak, J. L. Smialek, T. E. Mitchell, Transient oxidation of Single-Crystal $\beta\text{-NiAl}$, *Metallurgical and Materials Transactions A*, Vol. 20, 1989, Pp. 499-518.
- [33] X. Peng, M. Li, F. Wang, A novel ultrafine-grained Ni3Al with increased cyclic oxidation resistance, *Corrosion Science*, Vol. 53, 2011, Pp. 1616-1620.
- [34] H. Liu, W. Chen. Cyclic oxidation behaviour of electrodeposited Ni3Al-CeO2 base coatings at 1050 °C, *Corrosion Science*, Vol. 49, 2007, Pp. 3453-3478.

تاثیر فرایند مکانیکی برش مذاب بر ریزساختار و خواص خوردگی آلیاژ آلومینیوم-روی-منگنز-آهن

حسین اعرابی^۲، مصطفی علیزاده^{۱*}

^۱ گروه فلزات، پژوهشکده مهندسی مواد، دانشگاه تحصیلات تکمیلی صنعتی و فن آوری پیشرفته، کرمان
^۲ گروه مهندسی مواد-خوردگی، دانشکده علوم و فن آوری های نوین، دانشگاه تحصیلات تکمیلی و صنعتی پیشرفته، کرمان

* نویسنده مسئول: alizadeh@icst.ac.ir

تاریخ دریافت: ۱۳۹۳/۰۳/۲۵ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۳/۰۸/۰۵

چکیده:

در این تحقیق، مذاب آلیاژ آلومینیوم-روی-منگنز-آهن، برای زمانهای مختلف ۰، ۲ و ۴ دقیقه تحت برش مکانیکی قرار گرفتند. برای اعمال تنش برشی از یک مارپیچ عمودی با سرعت ۸۰۰ دور بر دقیقه استفاده شد. نمونه ها پس از انجماد، تحت بررسی های خوردگی و میکروساختاری قرار گرفتند. مطالعات میکروساختاری به وسیله میکروسکوپ نوری و میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مجهز به آنالیزگر شیمیایی (EDS) انجام شد. به منظور بررسی فازهای تشکیل شده از تفرق اشعه ایکس (XRD) استفاده شد. نتایج نشان داد که، با افزایش زمان برش مذاب، علاوه بر اینکه شاخه های دندریتی شکسته و به هم محو نزدیک می شوند، اندازه آنها نیز کوچکتر می شود. مرز دانه ها در قطعه ای که بدون اعمال برش منجمد می شود، غنی از عنصر آهن می باشد، ولی با افزایش زمان برش مذاب، عنصر آهن در کل ساختار یکنواخت می شود. همچنین، ترکیبات بین فلزی پیوسته و خشن به رسوبات ریز و منقطع با توزیع یکنواخت تبدیل می شوند. برای بررسی مقاومت به خوردگی نمونه ها، از آزمونهای امپدانس الکتروشیمیایی و پلاریزاسیون چرخه ای استفاده گردید. نتایج نشان داد که، با افزایش زمان برش مذاب، به دلیل توزیع یکنواخت تر عناصر آلیاژی و ترکیبات بین فلزی و همچنین کوچکتر شدن ذرات بین فلزی کاتدی، مقاومت به خوردگی نمونه ها در محیط آب دریا به طور قابل توجهی افزایش می یابد.

کلمات کلیدی: برش مذاب، ترکیبات بین فلزی، خوردگی موضعی، آند فدا شونده

The effect of melt shearing on the microstructure and corrosion behavior of Al-Zn-Mn-Fe

H. Arabi², M. Alizadeh^{1,2*}

¹ Department of Metals, Institute of Science and High Technology and Environmental Sciences, Graduate University of Advanced Technology, POBOX 76315-115, Kerman, Iran

² Department of Materials Science and Engineering, Graduate University of Advanced Technology, POBOX 76315-115, Kerman, Iran.

* Corresponding Author: alizadeh@icst.ac.ir

Submission: 2014, 06, 15 Acceptance: 2014, 10, 27

Abstract:

In this work, a vertical screw was used for applying shear stress to melted Al-Zn-Mn-Fe alloy under various times; and, the effect of this process (melt shearing) on microstructure and corrosion properties were investigated. Optical microscope and Scanning Electron Microscope (SEM) equipped with Energy Dispersive Spectroscopy (EDS) were used for evaluating the microstructure changes. The effect of melt shearing process on the phase changes was investigated by XRD method. The experimental investigations showed that, melt shearing with a vertical screw has a significant effect on the microstructure. When the shearing time increases, the dendritic grains change to equiaxed grains and also the large grains alter to fine grains. EDS results depicted that, the samples which are solidified without shearing process, include some grain boundary concentrated by iron, while the iron concentration would be uniform in the sample with melt shearing process. With increasing the shearing time, the coarse and continuous intermetallics in the grain boundaries change in to discontinuous and fine intermetallics. In order to investigate the corrosion resistance of samples, the Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) and cyclic polarization tests were used. The results depicted that, when the shearing time increases, due to uniform distribution of cathodic intermetallics and reduction of their size, the corrosion resistance in sea water increases considerably.

Keywords: Melt shearing, Intermetallic, local corrosion, sacrificial anode

مقدمه

رفتار الکتروشیمیایی آلیاژهای آلومینیوم، متأثر از ریزساختار ناشی از انجماد می باشد. اسوریو و همکارانش در تحقیقات متعددی به بررسی تاثیر ریزساختار انجمادی بر رفتار الکتروشیمیایی آلیاژهای آلومینیوم پرداخته اند [۵-۱]. به طور مثال، اعلام شده است که سه عامل مهم روی مقاومت به خوردگی آلیاژهای آلومینیوم تاثیر دارد، که عبارتند از: (۱) سرعت سرد شدن در طول انجماد، که روی آرایش دندریتها تاثیر دارد، (۲) پدیده توزیع عناصر حل شونده، (۳) رفتار آندی و کاتدی اجزاء آلیاژ [۱]. نتایج ذوب مجدد سطح آلیاژ آلومینیوم-سیلیسیوم و اصلاح ریزساختار سطح نشان دادند که، کاهش ۵ برابری بازوهای ثانویه دندریتی، رسوب سیلیسیوم در زمینه و تشکیل فازهای نیمه پایدار (در اثر سرعت سرد کردن زیاد) باعث افزایش تعداد مرزهای موجود در ریزساختار می شود و در نتیجه مقاومت به خوردگی کاهش می یابد [۲]. بررسی اثر اندازه دانه بر مقاومت به خوردگی آلومینیوم و روی خالص، نشان داد که، ساختارهای خشن تر مقاومت به خوردگی بهتری را در هر دو ماده ارائه میکنند. این نتیجه، برای هر دوی ساختارهای هم محور و ستونی برقرار است، ولی ساختارهای هم محور نسبت به ستونی در محیط آب دریای مصنوعی، مقاومت به خوردگی بیشتری نشان می دهند [۳]. مطالعات انجام شده توسط اسوریو و همکارانش [۴] در مورد تاثیر ساختار ریختگی بر مقاومت به خوردگی آلیاژهای Al-20wt% Zn و Al-10 wt% Sn نشان داد که، برای بازوهای ثانویه کوچکتر از ۵۰ میکرون، در آلیاژ حاوی روی، ساختار خشن تر مقاومت به خوردگی بیشتری ارائه می دهد، در حالی که در آلیاژ حاوی قلع، ساختار ظریف تر مقاومت به خوردگی بهتری را ارائه می کند. دلیل کاهش سرعت خوردگی، افزایش میزان قلع در مکانهای بین دندریتی به دلیل بزرگ تر شدن ساختار می باشد [۴]. برای آلیاژهای آلومینیوم حاوی مقادیر کم آهن (۰.۵ درصد وزنی)، حضور سلولهای خشن باعث بهبود مقاومت به خوردگی می شود، که دلیل آن کم شدن مرزها می باشد. در حالی که با افزایش آهن به مقدار ۱.۵ درصد وزنی، رفتار آلیاژ برعکس می شود. یعنی ساختار ریز تر مقاومت به خوردگی بهتری ارائه می کند که دلیل آن توزیع بهتر ذرات نجیتر Al_6Fe می باشد [۵].

در مورد آندهای فدا شونده آلومینیومی، دستیابی به خوردگی یکنواخت (و اجتناب از خوردگی موضعی)، همواره مورد توجه محققین بوده است [۸-۶]. طبق آنچه جون-گوآنگ و همکارانش مرور نموده اند [۷]، آلومینیوم خالص تمایل دارد تا در پتانسیل مدار باز (حدوداً ۰.۸- ولت) یک لایه غیر فعال روی سطح خودش

تشکیل دهد، ولی عنصر Zn یکی از عناصری است که تشکیل لایه غیر فعال را محدود می کند. ما و همکارانش [۶] مراجع مختلفی را مرور کرده و بیان کردند که، عناصری چون Zn، از پلاریزاسیون آندهای آلومینیومی جلوگیری کرده و سبب انحلال یکنواخت آند می شوند. آنها بیان نمودند که برای افزایش مقاومت به خوردگی آندهای فدا شونده، باید اثرات مخرب ناخالصی آهن را کاهش داد. بدین منظور عنصر منگنز می تواند به واسطه تشکیل ترکیب بین فلزی $Al_6(Fe,Mn)$ استفاده شود که پتانسیل آن نزدیک به آلومینیوم می باشد. جون-گوآنگ و همکارانش [۷] نشان دادند که، افزودن Ga و Bi به آندهای Al-Zn-Sn، ساختار ریختگی را از بلورهای دندریتی به بلورهای کوچک هم محور تبدیل کرده و سبب بهبود رفتار الکتروشیمیایی آندها می شود. سالیانس و همکارانش [۸] نیز به این نتیجه رسیدند که، ساختار هم محور در آلیاژ Al-Zn دارای خواص الکتروشیمیایی بهتری نسبت به ساختار ستونی می باشد.

بر اساس مطالب ذکر شده در فوق، به نظر میرسد که برای دستیابی به خواص الکتروشیمیایی مطلوب تر در آندهای فدا شونده آلومینیومی، دستیابی به ساختار هم محور با توزیع یکنواخت ترکیبات حاوی عناصر آلیاژی نجیب می تواند مفید باشد. فرایند برش مذاب، یکی از روشهایی است که به وسیله آن می توان به ساختار هم محور و ریز دست یافت. این روش برای انواع آلیاژهای آلومینیوم به کار رفته است [۱۲-۹]. مکانیزم ریز شدن ساختار در این روش را معمولاً به جوانه زنی ناهمگن روی ذرات اکسیدی پخش شده در اثر برش مذاب نسبت می دهند [۹]. در حقیقت، عملیات برش می تواند قابلیت تر شوندگی این ذرات را افزایش دهد [۱۳]. همچنین در این فرایند، دما و ترکیب شیمیایی مذاب (با توجه به قدرت زیاد همگن کردن و مکانیزم جابجایی مذاب) کاملاً یکنواخت خواهد بود و جوانه زنی ناهمگن در کل حجم مذاب اتفاق خواهد افتاد [۱۲].

هدف از انجام این تحقیق، بررسی رفتار خوردگی آندهای فدا شونده آلومینیوم-روی-آهن-منگنز می باشد. برای کاهش اثرات مخرب ناخالصی آهن در آندهای آلومینیوم-روی، از عنصر منگنز استفاده شده است. در واقع در این تحقیق سعی می شود تا با استفاده از یک مارپیچ عمودی، ریزساختار آلیاژ که حاوی ترکیبات بین فلزی آلومینیوم-آهن-منگنز است، اصلاح شود و تاثیر این اصلاح بر رفتار خوردگی این آلیاژ مورد بررسی قرار گیرد. تاثیر زمان اعمال تنش برشی بر مورفولوژی دانه بندی، توزیع عناصر آلیاژی، اندازه و توزیع ترکیبات بین فلزی مورد بررسی قرار

می گیرد و مقاومت به خوردگی در زمانهای مختلف برش مذاب مورد ارزیابی قرار می گیرد.

۲- مراحل آزمایشگاهی

۲-۱- آماده سازی نمونه ها

برای تهیه آلیاژ مورد نظر، از فلزات خالص آلومینیوم، روی، منگنز و آهن استفاده شد. جدول (۱)، درصد وزنی عناصر موجود در این آلیاژ را نشان می دهد.

عملیات آلیاژسازی، به وسیله کوره مقاومتی و درون بوتنه ای از جنس کاربید سیلیم انجام گرفت. دمای کوره حدود ۷۳۰ درجه سانتیگراد تنظیم شده و سپس مذاب همگن درون یک قالب فلزی از جنس مس ریخته شد. آلیاژ تولید شده در دستگاه برش مذاب (مجهز به کوره مقاومتی) مجدداً ذوب شد و پس از سرباره گیری عمل برش مذاب با سرعت ۸۰۰ دور بر دقیقه در زمانهای ۲ و ۴ دقیقه و دمای ۷۰۰ درجه سانتیگراد انجام شد. شکل (۱) ماریچ مورد استفاده در اعمال برش را نشان می دهد. این ماریچ از جنس فولاد کربنی با قطر ۴ سانتیمتر و طول ۱۲ سانتیمتر ساخته شد. بلافاصله پس از اتمام زمانهای مذکور، فرایند ریخته گری در قالب مسی با ارتفاع ۱۲ سانتی متر و قطر ۲ سانتیمتر انجام شد و انجماد صورت گرفت. خلاصه شرایط ریخته گری و فرایند برش مذاب، در جدول (۲) آورده شده است.

۲-۲- مطالعات ساختاری

جهت مطالعات ریزساختار و درشت ساختار، سطح مقطع عرضی نمونه ها، سمباده کاری شده و تحت پولیش نهایی قرار گرفتند.

جهت بررسی درشت ساختارها، از محلول حکاکی پولاتون با ترکیب شیمیایی ۲ میلی لیتر اسید فلوریدریک، ۳ میلی لیتر اسید کلریدریک، ۲۰ میلی لیتر اسید نیتریک و ۱۷۵ میلی لیتر آب مقطر برای مدت ۱۰ ثانیه استفاده شد. جهت بررسی ریز ساختار، از محلول حکاکی کیلر حاوی ۹۵ میلی لیتر آب مقطر، ۲/۵ میلی لیتر اسید نیتریک، ۱/۵ میلی لیتر اسید کلریدریک و ۱ میلی لیتر اسید فلوریدریک به مدت حدود ۶۰ ثانیه استفاده شد. در نهایت با استفاده از میکروسکوپ نوری و همچنین میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM مدل VEGA\TESCAN) مجهز به آنالیزگر شیمیایی EDS، آرایش ساختاری ذراتها، نحوه توزیع فازهای بین دندریتی و اندازه دانه ها مورد مطالعه قرار گرفتند. برای مشخص شدن نوع فازهای به وجود آمده، از تفرق اشعه ایکس (XRD) با مدل X'Pert Pro MPD (PANalytical) استفاده شد. آند مورد استفاده در XRD فلز مس ($K\alpha = 1.54 \text{ \AA}$) بوده و زاویه انتخابی برای پراش اشعه ایکس بین ۳۵ تا ۸۵ درجه انتخاب شد.

۲-۳- بررسی رفتار خوردگی

آزمونهای امپدانس الکتروشیمیایی، با استفاده از دستگاه طیف سنج امپدانس EG&G در محلول ۳.۵% NaCl انجام شد. بازه فرکانس مورد استفاده در این آزمونها از ۰/۱ تا ۱۰۰۰۰۰ هرتز، در نظر گرفته شد. همچنین، در تمام موارد، محلول الکترولیت در دمای ۳۰ درجه سانتیگراد بدون حرکت بود. آزمون پتانسیودینامیک توسط دستگاه سه الکترودی انجام شد. قبل از آن، نمونه ها به مدت یک ساعت در محلول مذکور غوطه ور شدند. الکترود مرجع و الکترود کمکی مورد استفاده در این آزمونهابه ترتیب، کالومل اشباع و پلاتین بود.

جدول ۱- ترکیب شیمیایی آلیاژ مورد استفاده

Al-wt%	Other impurity-wt%	Fe-wt%	Me-wt%	Zn-wt%
موازنه	کمتر از ۰/۰۹	۰/۱۵	۰/۱۵	۵



شکل ۱- ماریچ مورد استفاده برای اعمال تنش برشی به مذاب

جدول ۲ - شرایط اعمال شده برای ریخته گری و فرایند برش مذاب

دمای ریخته گری (درجه سانتی گراد)	جنس قالب	دمای قالب (درجه سانتی گراد)	سرعت برش (دور بر دقیقه)	زمان برش (دقیقه)
۷۰۰	مس	۳۰	۸۰۰	۰، ۲، ۴

شده و عرض دانه‌های ستونی نیز نازک‌تر شده است. شکل (۲-ج) نمونه‌ای را نشان می‌دهد که به مدت ۴ دقیقه تحت عملیات برش مذاب قرار گرفته است. این شکل نشان می‌دهد که دانه‌های هم‌محور بسیار ریزتر شده و دانه‌های ستونی نیز تقریباً حذف شده است.

شکل (۳) درشت ساختار نمونه‌ها را در قسمت هم‌محور نشان می‌دهد. مشاهده می‌شود که با افزایش زمان برش مذاب، اندازه دانه‌ها به طور قابل‌ملاحظه‌ای کاهش می‌یابد. برای توجیه این رفتار، می‌توان به این حقیقت اشاره کرد که، فرایند برش مذاب موجب همگن شدن مذاب از نظر دما و ترکیب شیمیایی و همچنین توزیع یکنواخت مکان‌های مستعد جوانه‌زنی می‌شود و در نتیجه نرخ جوانه‌زنی فاز اولیه α -Al افزایش می‌یابد که ریزساختار ظریف و یکنواختی به همراه خواهد داشت. در حقیقت، مذاب فلز برای اکسید شدن در دمای بالا، پتانسیل زیادی دارد و معمولاً شامل جوانه‌های اکسیدی یا لایه اکسیدی خواهد بود [۱۴] که در مذاب حل نمی‌شوند، ولی ترشوندگی کمی در مذاب دارند [۱۳]. در شرایط برش مذاب، علاوه بر اینکه انتظار می‌رود تا اندازه‌ای ذرات ریز و نازک شود و همچنین توزیع یکنواخت در کل مذاب داشته باشند، زاویه ترشوندگی آنها نیز کاهش یافته و انرژی لازم برای جوانه‌زنی نیز کم می‌شود. لذا این ذرات، در جوانه‌زنی حین انجماد شرکت خواهند کرد و باعث ایجاد دانه‌های ریز و ظریف می‌شوند [۱۵].

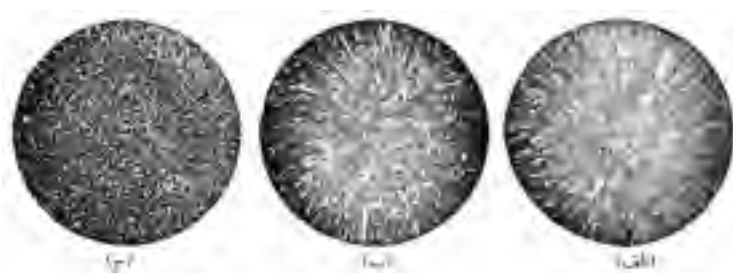
تاثیر زمان برش مذاب بر شکل شاخه‌های دندردیتی و همچنین مورفولوژی ترکیبات بین دندردیتی در شکل (۴) نشان داده شده است. همانطور که ملاحظه می‌گردد، عملیات برش مذاب تاثیر چشمگیری

و اندازه‌گیری‌ها در نرخ روبش ولتاژ ثابت ۱۰ mV/s انجام شد. بازه پتانسیل انتخاب شده برای آزمونهای پلاریزاسیون پتانسیودینامیک، از ۱/۴- تا ۰/۸ ولت نسبت به الکترود مرجع کالومل در نظر گرفته شد. از نرم افزار (NOVA) جهت تحلیل نمودارهای پتانسیودینامیک استفاده شد. همچنین، جهت شبیه‌سازی رفتار خوردگی نمونه‌ها در تست امپدانس الکتروشیمیایی از نرم‌افزار (ZSim) استفاده شد. برای مشخص شدن رفتار خوردگی گالوانیک در نمونه‌ها، طبق استاندارد (ASTM G110)، نمونه‌ها در محلول (۵/۵ گرم بر لیتر آب نمک + ۳ گرم بر لیتر آب اکسیژنه) به مدت ۶ ساعت و در دمای ۳۰°C، غوطه‌ور شده و سپس توسط میکروسکوپ نوری، سطح آنها مورد مطالعه قرار گرفت.

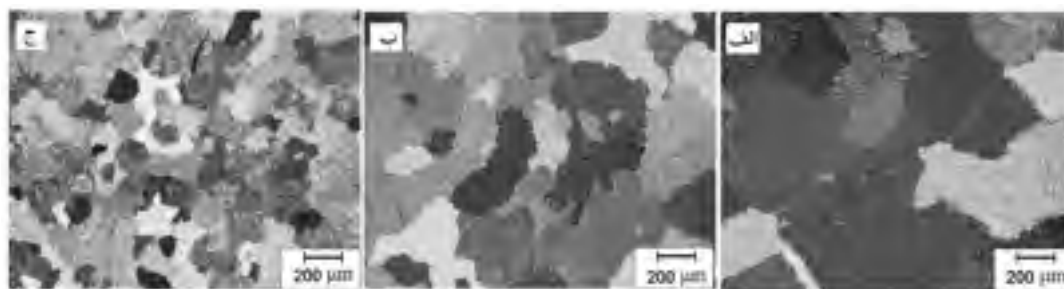
۳- نتایج و بحث

۳-۱- بررسی نتایج مورفولوژی و ریز ساختار

درشت ساختار آلیاژهای منجمد شده، که در زمان‌های مختلف تحت برش مذاب قرار گرفته‌اند، به ترتیب در شکل‌های (۲-الف)، (۲-ب) و (۲-ج) نشان داده شده است. همان‌طور که ملاحظه می‌شود، در نمونه‌ای که مدت زمان بیشتری در معرض تنش برشی قرار گرفته‌اند، الگوی ساختاری ریزتری حاصل شده است. شکل (۲-الف) مربوط به نمونه منجمد شده بدون عملیات برش می‌باشد. در این شکل، دانه‌های درشت هم‌محور در مرکز نمونه و دانه‌های ستونی درشت نیز در کناره‌ها به چشم می‌خورند. شکل (۲-ب) درشت ساختار نمونه‌ای را نشان می‌دهد که به مدت ۲ دقیقه تحت برش مذاب قرار گرفته است. در این نمونه، ساختار ظریف‌تری مشاهده می‌شود. بدین صورت که اندازه دانه‌های هم‌محور مرکزی ریزتر

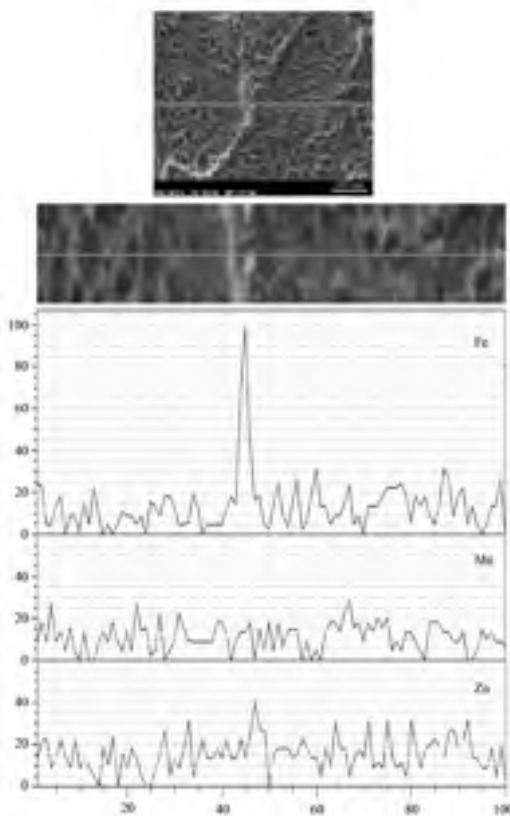


شکل ۲- درشت ساختار نمونه‌های منجمد شده پس از عملیات برش مذاب با سرعت ۸۰۰ دور بر دقیقه در زمان‌های مختلف (الف: بدون برش، ب: برش در ۲ دقیقه، ج: برش در ۴ دقیقه)



شکل ۳- درشت ساختار نمونه‌ها در قسمت هم‌محور پس از انجماد تحت زمان‌های مختلف برش مذاب (الف: بدون برش، ب: برش در ۲ دقیقه، ج: برش در ۴ دقیقه) با سرعت ثابت ۸۰۰ دور بر دقیقه

شکل (۵) نتیجه بررسی آنالیز شیمیایی (EDS) خطی، برای نمونه بدون برش مذاب را نشان می دهد. این شکل توزیع عناصر آهن، روی و منگنز را در طول خط رسم شده نشان می دهد. همانطور که مشاهده می شود، عناصر روی و منگنز دارای توزیع نسبتاً یکنواختی می باشند در حالی که عنصر آهن دارای تجمع قابل ملاحظه ای در مرز می باشد. بنابر این، می توان نتیجه گرفت که، ترکیبات بین فلزی مشاهده شده در مرزها، غنی از آهن می باشند. بررسی های XRD در شکل (۶) نشان می دهد که ترکیبات بین فلزی می توانند از هر دو نوع Al_3Fe و Al_6Fe باشد. ولی انجماد غیر تعادلی نمونه ها در قالب مسی و حضور ذرات ریزتر ترکیبات بین فلزی در میکرو ساختار، مشابه منطقه مشخص شده در شکل (۴-ج)، احتمال حضور ترکیبات Al_6Fe را افزایش می دهد. علاوه بر ترکیبات بین فلزی، حضور فازهای $Al-\alpha$ نیز در ساختار تمامی نمونه ها، تایید می گردد. همانطور که داده های XRD نشان می دهند، با افزایش زمان برش مذاب، ارتفاع پیکهای ترکیبات بین فلزی افزایش می یابد. به عبارت دیگر مقدار ترکیبات بین فلزی افزایش می یابد. دلیل این پدیده را می توان بدین صورت توضیح داد که، با افزایش زمان برش مذاب، مکانهای جوانه زنی افزایش می یابد که سبب زیاد شدن و ریز شدن فازهای بین فلزی می گردد.



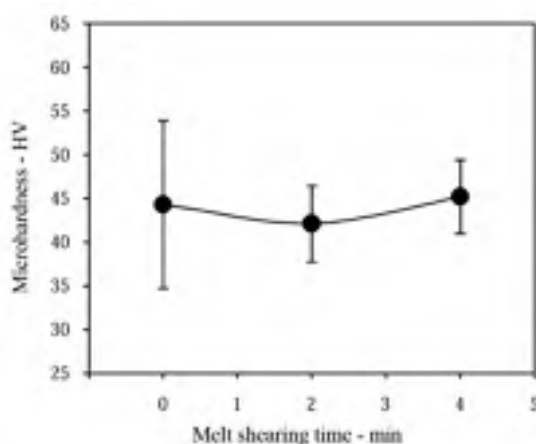
شکل ۵- نتیجه آنالیز شیمیایی خطی برای نمونه بدون برش مذاب

بر مورفولوژی شاخه های دندریتی و ترکیبات بین دندریتی غنی از عناصر آلیاژی دارد. بر طبق شکل (۴-الف)، نمونه ای که بدون برش مذاب منجمد شده است، شامل بازوهای دندریتی درشت آلومینیوم ($\alpha-Al$) می باشد که رسوبات پیوسته و خشن ترکیبات بین فلزی در بین آنها تشکیل شده است. با اعمال برش مذاب در ۲ دقیقه، شاخه های دندریتی و ترکیبات بین فلزی ظریف تر می شود ولی عمدتاً پیوستگی خود را حفظ می کنند (شکل ۴-ب). با افزایش زمان برش مذاب تا ۴ دقیقه (شکل ۴-ج)، علاوه بر اینکه بازوهای دندریتی و ترکیبات بین فلزی کوچکتر و ظریف تر می شوند، ساختار پیوسته آنها نیز به ساختار منقطع تبدیل می شود.



شکل ۶- ریزساختار نوری نمونه های منجمد شده پس از اعمال برش با سرعت ثابت ۸۰۰ دور بر دقیقه در زمانهای (الف) ۰، (ب) ۲ و (ج) ۴ دقیقه. نشان دهنده تاثیر زمان برش مذاب بر شکل شاخه های دندریتی و همچنین مورفولوژی ترکیبات بین دندریتی

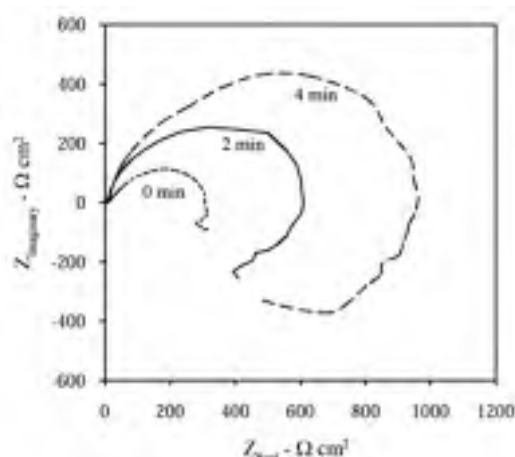
برش مذاب تغییرات قابل توجهی ندارد اما پراکندگی داده‌های حاصل از سختی سنجی، کاهش قابل توجهی را نشان می‌دهد که این رفتار به دلیل همگن تر شدن توزیع ترکیبات بین فلزی در آلیاژ توسط فرایند برش مذاب می‌باشد. به عبارت دیگر، این رفتار نشان می‌دهد که انجام عملیات برش مذاب تاثیر قابل ملاحظه‌ای بر یکنواختی فازهای تشکیل شده دارد.



شکل ۷- تغییرات سختی و انحراف از حالت استاندارد برای زمانهای مختلف برش مذاب (۰ الی ۴ دقیقه) با سرعت ثابت ۸۰۰ دور بر دقیقه

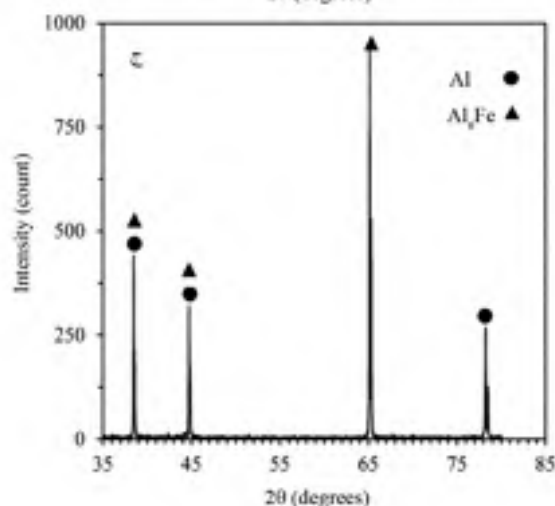
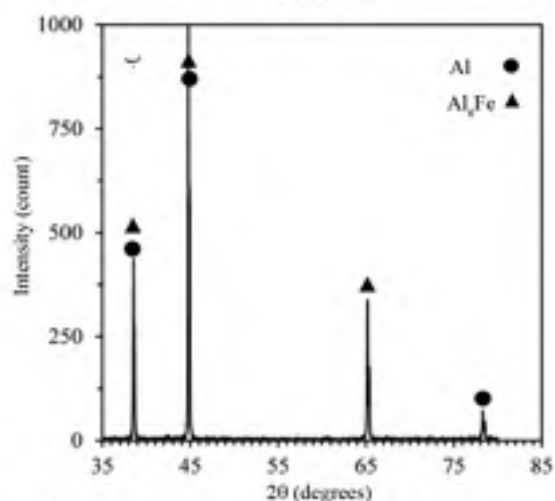
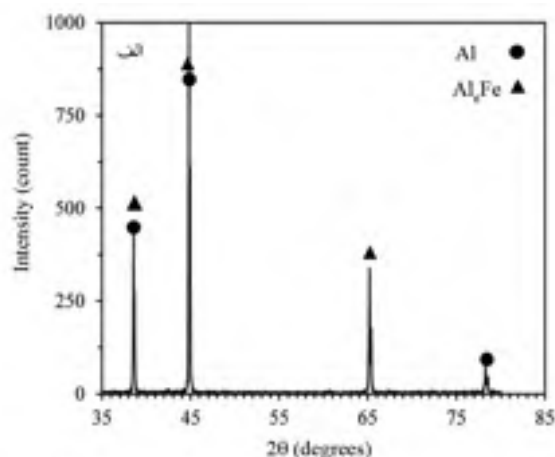
۲-۳- بررسی نتایج خوردگی

منحنی‌های نایکویست مربوط به زمانهای مختلف برش مذاب، در شکل (۸) با یکدیگر مقایسه شده‌اند. همانطور که ملاحظه می‌شود، قطر منحنی نایکویست با افزایش زمان برش مذاب، افزایش می‌یابد که نشان دهنده افزایش مقاومت به خوردگی نمونه‌ها می‌باشد.



شکل ۸ - منحنی‌های نایکویست مربوط به زمانهای مختلف برش مذاب (۰ الی ۴ دقیقه) با سرعت ثابت ۸۰۰ دور بر دقیقه

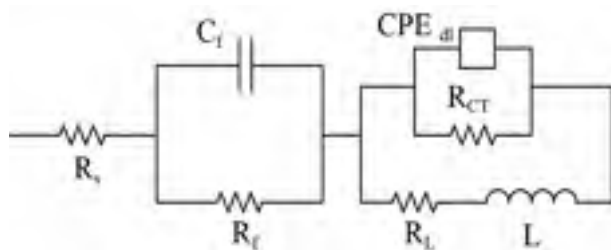
شکل (۹) مدار الکتریکی معادل رفتار خوردگی این آلیاژ را نشان می‌دهد. در این مدار، R_p مقاومت الکتریکی محلول بین الکترود کاری و الکترود مرجع می‌باشد. مقاومت لایه غیر فعال سطحی



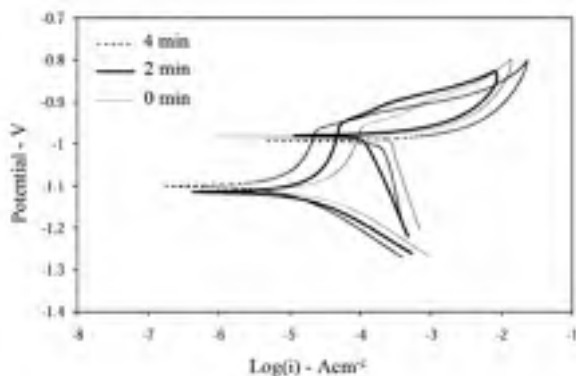
شکل ۶- الگوی تفرق اشعه ایکس (XRD) برای نمونه‌های (الف): بدون برش، (ب): ۲ دقیقه برش، (ج): ۴ دقیقه برش (سرعت برش برابر با ۸۰۰ دور بر دقیقه)

شکل (۷) تغییرات سختی نمونه‌های مختلف را با افزایش زمان برش مذاب نشان می‌دهد. در این نمودار، میزان انحراف معیار داده‌های به دست آمده نیز مشخص گردیده است. همان گونه که در این تصویر ملاحظه می‌شود، میزان سختی با افزایش زمان

با افزایش زمان برش مذاب، سرعت خوردگی کاهش پیدا کرده است. همچنین با افزایش زمان برش، پتانسیل محل تقاطع شاخه های آندی و کاتدی نیز به سمت بالاتر یعنی پتانسیل مثبت تر منتقل شده است. این مسئله گویای این مطلب است که با افزایش زمان برش، علاوه بر کاهش دانسیته جریان خوردگی، پتانسیل نیز افزایش یافته که این مشاهدات دلالت بر افزایش مقاومت به خوردگی این دسته از آلیاژها در محیط آب دارد. جدول (۴) پارامترهای مربوط به آزمون های پلاریزاسیون را نشان می دهد. مشاهده می شود که جریان خوردگی برای نمونه بدون عملیات برش مذاب ($51/29 \mu A/cm^2$) حدود پنج برابر بزرگتر از جریان خوردگی نمونه برش یافته به مدت چهار دقیقه ($10/13 \mu A/cm^2$) می باشد. همچنین پتانسیل خوردگی نمونه های ۴ دقیقه و ۲ دقیقه در مقایسه با نمونه بدون عملیات برش، به ترتیب حدود ۲۸ و ۸ میلی ولت مثبت تر شده است. همچنین، نرخ خوردگی نمونه ۴ دقیقه برش یافته که حدود ۰/۱۱ میلی متر در سال به دست آمده، حدود یک پنجم نرخ خوردگی نمونه بدون عملیات است (۰/۵۵ میلی متر در سال). می توان این گونه نتیجه گرفت که قطعاتی که به روش سنتی تولید می شوند، در هر سال ۵ برابر بیشتر در محیط خورنده آب دریا به آنها آسیب وارد می شود. نتایج نشان داده شده در جدول (۴) نتایج حاصل از نمودارهای امپدانس را تایید می کند. افزایش مقاومت به خوردگی این دسته از آلیاژها با ظرفیت شدن ساختار را می توان به چند دلیل مربوط دانست که در ادامه بررسی می شود.



شکل ۹- مدار الکتریکی معادل رفتار خوردگی آلیاژ



شکل ۱۰- آزمونهای پلاریزاسیون چرخه ای برای زمانهای مختلف برش مذاب (۰ الی ۴ دقیقه) با سرعت ثابت ۸۰۰ دور بر دقیقه

(R_p) به صورت موازی با ظرفیت خازنی (C_p) لایه غیرفعال سطحی تعریف شده است. مقاومت انتقال بار (R_{CT}) موازی با عنصر فاز ثابت (CPE_{dl}) لایه دوگانه الکتریکی می باشد و n به زاویه فاز مربوط می شود. امپدانس عنصر فاز ثابت بصورت $Z_{CPE} = [C(j\omega)^{-n}]^{-1}$ تعریف می شود. در این رابطه، Z بیانگر عدد موهومی ($\sqrt{-1}$) و ω فرکانس زاویه ای می باشد. مقدار n که بین ۱ و -۱- تغییر می کند، همچنین می تواند معیاری از توزیع غیر یکنواخت جریان در اثر عیوب سطحی باشد [۵]. L عنصر القایی مربوط به جذب و واجذب یونهای H^+ و Cl^- می باشد که در کنار مقاومت R_L به صورت متوالی قرار گرفته است. در واقع، مقاومت R_L ناشی از اثرات جذب و واجذب سطحی یونها می باشد و نوعی مقاومت انتقال بار محسوب می شود. مقادیر کمی پارامترهای مدار معادل در جدول (۳) آورده شده است. همانطور که ملاحظه می گردد، با افزایش زمان برش، مقدار R_{CT} افزایش یافته و مقدار CPE_{pl} کاهش می یابد. این تغییرات، به دلیل پیوسته تر شدن لایه غیر فعال روی سطح آلیاژ می باشد. افزایش n نیز این موضوع را تایید می کند. نزدیک شدن مقدار n به عدد واحد نشان می دهد که قسمتهای غیر فعال سطح ناهمواری زیادی ندارند. اگر چه تغییرات ذکر شده نشان دهنده افزایش مقاومت به خوردگی آلیاژ در اثر افزایش زمان برش می باشد، ولی از آنجاییکه دلیلی بر افزایش ضخامت لایه غیر فعال می باشد، می تواند برای آیندهای فداشونده مناسب نباشد. طبق جدول (۳)، با افزایش زمان برش، مقادیر R_L و L افزایش می یابد. این تغییرات نیز نشان دهنده افزایش مقاومت به خوردگی این آلیاژ می باشد.

جدول ۳- مقادیر کمی پارامترهای موجود در مدار معادل رفتار خوردگی برای زمانهای مختلف برش مذاب (۰ الی ۴ دقیقه) با سرعت ثابت ۸۰۰ دور بر دقیقه

پارامتر	۰ دقیقه برش (بدون برش)	۲ دقیقه برش	۴ دقیقه برش
$R_s (\Omega cm^2)$	۵/۸	۹/۲۲	۵/۴۷
$C_f (F cm^2)$	$9/66 \times 10^{-7}$	$2/87 \times 10^{-7}$	$1/104 \times 10^{-7}$
$R_f (\Omega cm^2)$	۱۵۷/۶	۲۴/۸	۲۵۲
$CPE_{dl} (S sec^2)$	$1/85 \times 10^{-7}$	$6/92 \times 10^{-8}$	$4/48 \times 10^{-8}$
n	۰/۸	۰/۹	۰/۹۱
$R_{CT} (\Omega cm^2)$	۱۸۰/۳	۵۹۶/۱	۹۵۵/۳
$R_L (\Omega cm^2)$	۱۰۰/۳	۱۵۸/۱	۳۰۵/۱
$L (H cm^2)$	۱۹۰/۲	۶۸۶۰	۸۰۹۶

برای بررسی کمی سرعت خوردگی، از آزمونهای پلاریزاسیون چرخه ای استفاده شد (شکل (۱۰)). همان گونه که شکل (۱۰) نشان می دهد، با افزایش زمان برش مذاب، این منحنی ها به سمت چپ انتقال پیدا کرده که به معنای دانسیته جریان خوردگی کمتر است. با افزایش زمان برش مذاب، تقاطع شاخه های کاتدی و آندی منحنی پلاریزاسیون در دانسیته جریانهای کمتری اتفاق افتاده است. در حقیقت

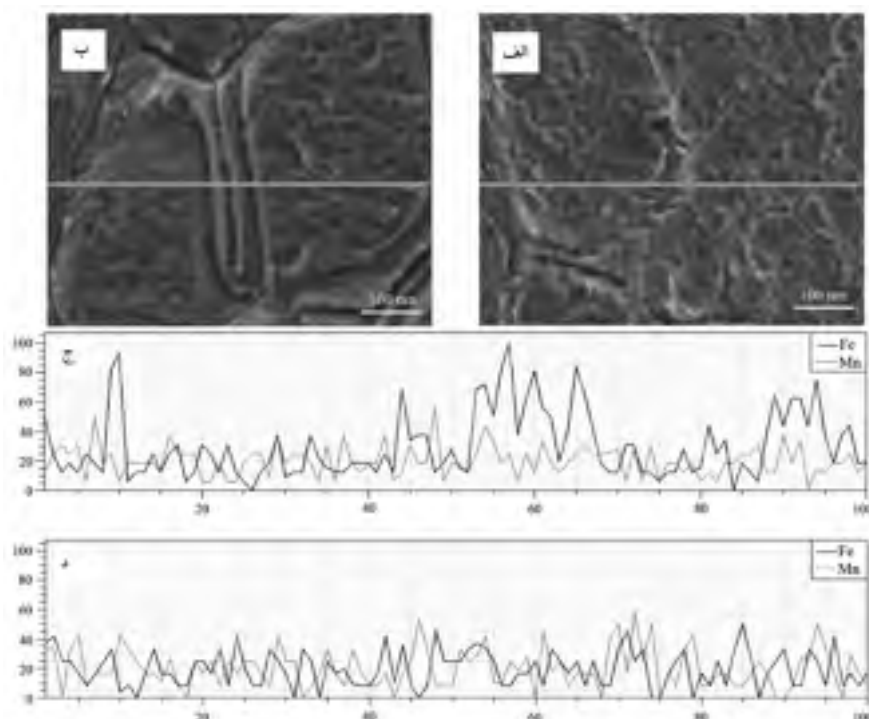
این ترکیبات می‌شود و در نتیجه باعث انحلال آندی زمینه $Al-\alpha$ می‌شوند. انحلال آندی آلومینیوم در منطقه کوچکی که لایه اکسیدی به سبب حضور ذرات بین فلزی ناپیوسته می‌باشد، اتفاق می‌افتد. با توجه به اینکه ترکیبات بین فلزی در این آلیاژ در مرزخانه‌ها حضور دارند، خوردگی موضعی از مرزخانه‌ها آغاز می‌شود.

به منظور بررسی نقش عملیات برش مذاب بر رفتار خوردگی، باید به تاثیر این فرایند بر توزیع ترکیبات بین فلزی توجه شود. شکل (۱۱) نتایج بررسی‌های EDS خطی برای نمونه‌های منجمد شده پس از ۲ دقیقه (شکل ۱۱-الف و ۱۱-ج) و ۴ دقیقه (شکل ۱۱-ب و ۱۱-د) برش مذاب را نشان می‌دهد. مقایسه این شکل با شکل (۵) حاکی از آن است که فرایند برش مذاب نقش بسزایی در یکنواختی عنصر آهن در ساختار دارد. در نتیجه می‌توان انتظار داشت که با اعمال فرایند برش مذاب و افزایش زمان این فرایند، توزیع ترکیبات بین فلزی حاوی آهن یکنواخت‌تر می‌شود. کاهش انحراف معیار داده‌های سختی سنجی (شکل ۷) نیز توزیع یکنواخت ترکیبات بین فلزی پس از اعمال برش مذاب را تایید می‌کند. همچنین قبلاً مشاهده شد

با توجه به شکل (۵)، به دلیل جدایش آهن در حین انجماد، ترکیبات بین فلزی غنی از آهن در بین بازوهای دندریتی و مرزخانه‌ها رسوب می‌کند. در کنار این ترکیبات، فاز $Al-\alpha$ حضور دارد که به لحاظ شیمیایی از دانه‌های اولیه $Al-\alpha$ (دانه‌های دندریتی) غنی‌تر از عنصر روی و منگنز می‌باشد. این پدیده موجب به وجود آمدن دو ناحیه مجزا با پتانسیل الکتروشیمیایی متفاوت در کنار هم خواهد شد. در حقیقت، ترکیبات بین فلزی حاوی آهن در مقایسه با $Al-\alpha$ پتانسیل الکتروشیمیایی مثبت‌تری داشته و به عنوان ذرات کاتدی شناخته می‌شوند که در این صورت شرایط مساعد برای خوردگی موضعی آلومینیوم به وجود خواهد آمد [۱۶ و ۱۷]. به عبارتی، نواحی اطراف ترکیبات بین فلزی در زمینه و بخصوص مرزخانه‌ها، به عنوان کاتد عمل می‌کنند، لذا این فازها مکانهای مطلوبی برای واکنشهای کاتدی می‌باشند (که نوعاً احیای اکسیژن می‌باشد). به عبارت دیگر اطراف این ترکیبات مکانهای مرجح آغاز خوردگی موضعی می‌باشند. از طرف دیگر، حضور ترکیبات بین فلزی غنی از آهن در سطح نمونه‌ها، مانع از تشکیل شدن لایه پسیو پیوسته در محل حضور

جدول ۴- پارامترهای مربوط به تست‌های پلاریزاسیون را در زمانهای مختلف برش مذاب (۰ الی ۴ دقیقه) با سرعت ثابت ۸۰۰ دور بر دقیقه

نمونه	E_{corr} (V)	i_{corr} ($\mu A/cm^2$)	R_p ($k\Omega$)	b_c (mV/dec)	b_a (mV/dec)	Corrosion rate (mm/year)
۰ دقیقه	-۱/۱۱۸	۵/۲۹	۰/۵۷	۲۲۸	۱۰۱/۳	۰/۵۵
۲ دقیقه	-۱/۱۱	۹/۸۱	۱/۳	۱۳۶/۹۸	۷۳/۳	۰/۲
۴ دقیقه	-۱/۰۹	۱۰/۱۳	۲/۷	۱۵۳/۳	۷۲/۵۵	۰/۱۱



شکل ۱۱- نتیجه آنالیز شیمیایی خطی (آهن و منگنز) برای نمونه‌ها تحت زمانهای مختلف برش مذاب (الف و ج: برش در ۲ دقیقه، ب و د: برش در ۴ دقیقه) با سرعت ثابت ۸۰۰ دور بر دقیقه

به کاتد بزرگ شده و میزان خوردگی موضعی به حداقل می‌رسد.

نتیجه گیری

در این تحقیق، با استفاده از یک مارپیچ مذاب آلیاژ آلومینیوم حاوی روی، آهن و منگنز تحت تنش برشی قرار گرفت و سپس در یک قالب مسی منجمد شد و نتایج زیر به طور خلاصه به دست آمد:

۱- اعمال فرایند برش مذاب با مار پیچ عمودی، سبب ریز شدن ساختار شد به طوری که با افزایش زمان برش، مقدار دانه های ستونی کم و اندازه آنها کوچکتر شد.

۲- با افزایش زمان برش مذاب، توزیع عنصر آهن در ساختار یکنواخت تر شد در حالی که در آلیاژ بدون تنش مذاب، مقدار عنصر آهن در مرزدانه به طور قابل ملاحظه ای نسبت به سایر نقاط ریزساختار افزایش می یابد.

۳- با اعمال تنش برشی به مذاب و افزایش زمان برش مذاب، اندازه ترکیبات بین فلزی غنی از آهن کوچکتر شده و توزیع آنها نیز یکنواخت تر می گردد.

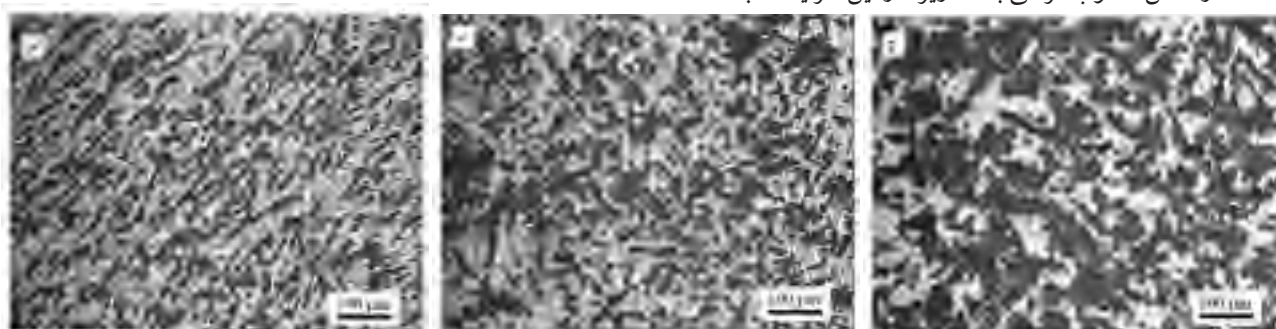
۴- جدایش عنصر آهن تاثیر بسزایی در خوردگی این آلیاژ دارد به طوری که با افزایش زمان برش مذاب و یکنواخت شدن عنصر آهن در ساختار مقاومت به خوردگی تا حد قابل ملاحظه ای افزایش می یابد.

۵- فازهای بین فلزی غنی از آهن با اندازه کوچک و توزیع پراکنده خواص ترمیم کننده دارند این بدین معناست که حضور فازهای ریز و پراکنده در آلیاژ بسیار مطلوب می باشد زیرا در این شرایط نسبت آند به کاتد بزرگ شده و میزان خوردگی موضعی به حداقل می-رسد.

۶- فرایند برش مذاب سبب ریز شدن و پراکنده شدن ترکیبات بین فلزی کاتدی شده و ساختار رسوبات مرزدانه را از حالت پیوسته خارج می سازد و هم زمان باعث ریز شدن دندریته ها نیز می شود. لذا در ارتقاء همزمان خواص مکانیکی و خوردگی تاثیر مثبتی دارد.

که با افزایش زمان برش مذاب، ساختار دندریتی ظریف تری ایجاد می گردد و فاصله بازوهای ثانویه دندریتی کاهش می یابد (شکل ۴). این پدیده سبب ریزتر شدن ترکیبات بین فلزی حاوی آهن می شود. لذا حفرات به وجود آمده بر روی سطح نمونه ها پس از آزمون های خوردگی به صورت همگن پخش شده و کاهش خوردگی موضعی را به همراه دارد. در واقع پراکندگی همگن حفرات بر روی سطح، موجب می شود تا رفتار خوردگی از حالت موضعی به یکنواخت تغییر کند که این رفتار برای آیندهای فداشونده مناسب تر است.

شکل (۱۲) تاثیر افزایش زمان برش مذاب بر نحوه خوردگی موضعی این آلیاژ را نشان می دهد. همانطور که از شکل (۱۲-الف) ملاحظه می شود، مناطق انحلال یافته در نمونه منجمد شده بدون برش مذاب، به صورت طولی و رشته ای می باشد که البته این مورفولوژی منطبق بر ساختار ستونی این نمونه (شکل ۲-الف) می باشد. این مورفولوژی نشان می دهد که فاز $Al-\alpha$ موجود در مرزدانه تمایل به خورده شدن بیشتری نسبت به $Al-\alpha$ اولیه (دانه های دندریتی) دارد. دلیل این امر را می توان پتانسیل منفی تر فازهای بین دندریتی دانست. ظاهر مناطق خورده شده مربوط به نمونه های ۲ و ۴ دقیقه برش یافته، در شکل های (۱۲-ب) و (۱۲-ج) نشان داده شده است. در این تصاویر واضح است که با افزایش زمان برش مذاب، شکل حفرات و فرورفتگی های ناشی از واکنش سطح با محلول خورنده، از حالت کشیده و ستونی به سمت مناطق پهن و پراکنده میل پیدا کرده است. با توجه به شکلهای درشت ساختار (شکلهای ۲-ب و ۲-ج)، با افزایش زمان برش مذاب، درصد دانه های ستونی کاهش می یابد و توزیع یکنواخت تری از ترکیبات بین فلزی ایجاد می شود. در واقع شکل (۱۲) نشان می دهد که توزیع ترکیبات بین فلزی و اندازه آنها تاثیر چشمگیری بر مورفولوژی خوردگی و نوع خوردگی دارد. می توان نتیجه گرفت که فازهای کاتدی کوچک و پراکنده خواص ترمیم کننده دارند این بدین معناست که در این نوع آلیاژ، ساختار ظریف نسبت به ساختار خشن مطلوب تر می باشد. زیرا در این شرایط نسبت آند



شکل ۱۲- تصویر میکروسکوپ نوری نشان دهنده تاثیر افزایش زمان برش مذاب (با سرعت ثابت ۸۰۰ دور بر دقیقه) بر نحوه خوردگی موضعی آلیاژ (الف: بدون برش، ب: برش در ۲ دقیقه، ج: برش در ۴ دقیقه)

تشکر و قدردانی

نویسندگان مقاله از پژوهشگاه علوم، تکنولوژی پیشرفته و علوم محیطی کرمان به واسطه حمایت مالی از این پروژه کمال تشکر را دارند.

مراجع

- [1] W. R. Osório, C. M. Freire, A. Garcia, The effect of the dendritic microstructure on the corrosion resistance of Zn-Al alloys, *Journal of Alloys and Compounds*, Vol 397, 2005, Pp.179-191
- [2] W.R. Osório, N.Cheung, J. E. Spinelli, K.S. Cruz, A. Garcia, Microstructural modification by laser surface remelting and its effect on the corrosion resistance of an Al-9 wt%Si casting alloy, *Applied Surface Science*, Vol 254, 2008, Pp. 2763-2770.
- [3] W.R. Osório, C.M. Freire, A. Garcia, The role of macrostructural and morphology grain size on the corrosion resistance of Zn and Al castings, *Materials Science and Engineering A*, Vol 402, 2005, Pp.22-32 .
- [4] W.R. Osório, J.E. Spinelli, N. Cheung, A. Garcia, Secondary dendrite arm spacing and solute redistribution effects on the corrosion resistance of Al-10 wt% Sn and Al-20 wt% Zn alloys, *Materials Science and Engineering A*, Vol 420, 2006, Pp.179-186.
- [5] W.R. Osório, L.C. Peixoto, P.R. Goulart, A. Garcia, Electrochemical corrosion parameters of as-cast Al-Fe alloys in a NaCl solution, *Corrosion Science*, Vol 52, 2010, Pp.2979-2993.
- [6] J. Ma , J. Wen, Corrosion analysis of Al-Zn-In-Mg-Ti-Mn sacrificial anode alloy, *Journal of Alloys and Compounds*, Vol 496, 2010, Pp.110-115.
- [7] HE Jun-guang , WEN Jiu-ba , LI Xu-dong , WANG Guo-wei , XU Chun-hua, Influence of Ga and Bi on electrochemical performance of Al-Zn-Sn sacrificial anodes, *Trans. Nonferrous Met. Sco. China*, Vol 21, 2011, Pp.1580-1586.
- [8] D.R. Salinas, S.G. Garcia, J.B. Bessone, Influence of alloying elements and microstructure on aluminiumsacrificial anode performance: case of Al-Zn, *Journal of Applied Electrochemistry*, Vol 29, 1999, Pp.1063-1071.
- [9] H.T. Li, M. Xia, Ph. Jarry, G.M. Scamansa, Z. Fan, Grain refinement in a AlZnMgCuTi alloy by intensive melt shearing: A multi-step nucleation mechanism, *Journal of Crystal Growth*, Vol. 314, 2011, Pp. 285-292.
- [10] R. Haghayeghi, L. Nastac, On microstructural refinement of an AA7449 aluminium alloy through shearing above liquidus temperature, *Materials Letters* Vol. 65, 2011, Pp 6230-6233.
- [11] H.R. Kotadia, E. Doernberg, J.B. Patel, Z. FAN, R. Schmid-Fetzer, Solidification of Al-Sn-Cu Based Immiscible Alloys under Intense Shearing, *METALLURGICAL AND MATERIALS TRANSACTIONS A*, Vol. 40, 2009, Pp. 2202-2211.
- [12] N. S. Barekar, N. HariBabu, B. K. Dhindaw, and Z. Fan, Effect of intensive shearing on morphology of primary silicon and properties of hypereutectic Al-Si alloy, *Materials Science and Technology*, Vol 26, 2010, Pp 975-980.
- [13] Z. Fan, Y. Wang, M. Xia, S. Arumuganathar, Enhanced heterogeneous nucleation in AZ91D alloy by intensive melt shearing, *Acta Mater*, Vol 57, 2009, Pp.4891-4901.
- [14] J. Campbell, *Castings*. Oxford. UK Butterworth Heinemann, 2nd Ed, 2000.
- [15] C.E. Brennen, *Cavitation and Bubble Dynamics*, Oxford University Press Oxford, 1995.
- [16] C. Vargel, M. Jacques, M.P. Schmidt, *CORROSION OF ALUMINIUM*, Elsevier Ltd, 2004.
- [17] Z. Szklarska-Smialowska, Pitting Corrosion of Aluminum, *Corrosion science*, Vol 47, 1999, Pp. 1743-1767.

بررسی رفتار اکسیداسیون پوشش الکترولس Ni-B در دمای ۶۰۰°C

محمد قادری^{۱*}، محسن رضا قلی زاده^۲، سید محمود منیر واقفی^۳

^۱ دانشگاه آزاد اسلامی، واحد نجف آباد، باشگاه پژوهشگران جوان و نخبگان، نجف آباد، ایران

^۳ دانشیار، دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی اصفهان، اصفهان، ایران

* نویسنده مسئول: mo.ghaderi@yahoo.com

تاریخ دریافت: ۱۳۹۳/۰۳/۱۱ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۳/۰۸/۰۵

چکیده:

در این تحقیق رفتار اکسیداسیون پوشش الکترولس Ni-B بر روی فولاد CK45 با استفاده از دستگاه TGA در دمای ۶۰۰°C ارزیابی شد. نمونه ها بعد از فرایند آبکاری در دمای ۴۰۰°C به مدت یک ساعت عملیات حرارتی شد. نرخ افزایش دما ۵°C/min مدت قرار گیری نمونه در دمای ایزو ترم حدود ۳ ساعت و گاز ورودی دستگاه اکسیژن انتخاب گردید. با توجه به داده های دستگاه و همچنین تصاویر SEM از سطح مقطع پوشش ها نشان داد که پوشش در زمان های حدود ۹۰۰ و ۱۲۰۰ ثانیه تحت تاثیر دما و اکسیداسیون دچار ترک شده و میزان و شیب تغییرات وزن با شدت بیشتری تغییر کرده است. در نهایت میزان تغییرات وزن پس از آزمون ۱۴/۲ mg بوده است و درصد کل اکسید شدن پوشش بعد از آزمون حدود ۴٪ می باشد. به علت سختی بالای پوشش ۱۰۸۵ HV₁₀₀، تنش داخلی زیاد باعث شکست قسمتهایی از فصل مشترک پوشش و زیر لایه شده است.

کلمات کلیدی: پوشش الکترولس، Ni-B، اکسیداسیون، TGA، ایزو ترم

Oxidation behavior of electroless Ni-B coatings at 600 °C

M. Ghaderi ^{1*}, M. Rezagholizadeh², S.M. monir Vaghefi³

^{1,2} Young Researchers and Elite Club, Najafabad Branch, Islamic Azad University, Najafabad, Iran

³ Associate professor, Department of materials Engineering, Isfahan University of technology, Isfahan, Iran

* Corresponding Author: mo.ghaderi@yahoo.com

Submission: 2014, 06, 01 Acceptance: 2014, 10, 27

Abstract:

In this study the oxidation behavior of electroless Ni-B coatings on steel CK45 was evaluated using TGA at 600 °C. Samples after the plating process heat treated at 400 °C for an hour. The rate of temperature increase 5 °C/min and the duration of sample isotherm temperature at about 3 h and Oxygen was selected as the gas input TGA. According to data sets and also SEM images of cross-sections of the coatings showed that coatings at about 9,000 and 12,000 seconds influenced by temperature and oxidation have been crack and the amount and slope of weight more drastically changed in diagram TGA. The amount of change in weight after testing was 14 mg and the percent oxidation of the coating after the test was about 4%. Due to the high hardness of the coating HV₁₀₀ 1085, high internal stresses causing failure part of the interface between coating and substrate.

Keywords: electroless coating, Ni-B, oxidation, TGA, isotherm.

مقدمه

یکی از مشکلات عمده و مشترک در صنایع و کارخانه های تولیدی، اکسیداسیون جداره های خروجی گاز احتراق نظیر دودکش کوره ها و همچنین لوله های انتقال هوا گرم به داخل کوره ها می باشد و یا حتی در قطعات نظامی، صنایع هوایی و قطعات ریخته گری بالگرد نظیر بازوهای رابط، پوسته روغن و چرخ دنده که با دمای بالا روکار دارد تحت تاثیر اکسیداسیون قرار گیرد [۱]. اکسیداسیون این قسمت ها که عمدتاً از ورق های فولادی معمولی هستند باعث بروز توفقات زود هنگام، تخریب و خسارت های مالی زیاد به منظور تعویض و جوشکاری نواحی خسارت دیده می شود. استفاده از پوشش های مناسب برای جلوگیری از اکسیداسیون می تواند هزینه تامین و نگهداری را تا حد ممکن کاهش دهد [۲].

امروزه پوشش های الکترولس یکی از روش های پر کاربرد در صنایع است. این پوشش ها رفته رفته با بهبود پارامترهای آبکاری و خواص مکانیکی پوشش، جایگاه ویژه ای در صناعی که تحت تاثیر عوامل خارجی نظیر محیط های خورنده و سایشی به خود اختصاص داده اند. الکترولس پایه نیکل این از معروفترین دسته های آبکاری الکترولس می باشد [۳-۶] علت استفاده از نیکل به عنوان پایه برای آبکاری، خواص منحصر به فرد نیکل می باشد. از مزایای مهم این روش می توان به یکنواختی رسوب مخصوصاً اگر قطعات کوچک و پیچیده باشند [۷]. امکان تولید پوشش کامپوزیتی و نانو ساختار از دیگر نکات قابل توجه این روش است [۸-۱۱]. خواص پوشش های Ni-B حاصل از حمام هایی که شامل سدیم بورهیدرید هستند، شبیه به پوشش های الکترولس Ni-P است. سختی پوشش های Ni-B بسیار زیاد است و این پوشش ها میتوانند در دماهای خیلی بالاتر نسبت به پوشش های کروم سخت، بکار برده شوند [۱۲]. مطالعات اکسیداسیون

پوشش های الکترولس Ni-P در مقایسه با پوشش های آندایزینگ سخت مقاومت بهتری از خود نشان داده است [۱]. در این تحقیق سعی بر تجزیه و تحلیل رفتار اکسیداسیون پوشش الکترولس Ni-B بر روی فولاد معمولی در دمای ثابت ۶۰۰°C شده است.

مواد و روش ها

در این تحقیق از فولاد CK45 به عنوان زیرلایه پوشش الکترولس Ni-B استفاده شد. نمونه ها به شکل مکعب مستطیل به ابعاد $1 \times 0.4 \times 0.4$ cm توسط دستگاه وایر کات (Wire cut) به منظور بالا بردن دقت ابعادی بریده شد. پیش از فرایند آبکاری، پیش عملیات نمونه ها قبل از ورود به حمام آبکاری الکترولس مطابق جدول ۱ انجام شد. یکنواختی سطوح نمونه ها تا درجه ۱۰۰۰ توسط کاغذ سنباده انجام گرفت سپس در استون تمیز شد و در مرحله بعد در محلول NaOH چربی زدایی گردید و در انتها در محلول ۱۰ درصد حجمی اسید سولفوریک اکسید زدایی و فعال سازی صورت گرفت. آبکاری نمونه ها توسط حمام آبکاری الکترولس Ni-B مطابق با جدول ۲ ساخته و مورد استفاده قرار گرفت. نیکل کلرید برای منبع یون نیکل و سدیم بورهیدرید به عنوان عامل احیا کننده مورد استفاده قرار گرفت. pH حمام توسط آمونیاک ۱۲/۵ و دمای حمام $85 \pm 2^\circ\text{C}$ تنظیم شد.

بررسی رفتار اکسیداسیون پوشش الکترولس Ni-B توسط دستگاه TGA در دمای 600°C و با نرخ حرارتی $5^\circ\text{C}/\text{min}$ انجام گرفت. مدت آزمون اکسیداسیون در دمای ایزوترم 600°C حدود ۱۰۰۰۰ ثانیه (تقریباً ۳ ساعت) بوده است. گاز ورودی دستگاه اکسیژن و فشار محفظه یک اتمفسر تنظیم شد. داده های بدست آمده توسط

جدول ۱: فرایند پیش عملیات نمونه ها قبل از آبکاری

مراحل	توضیحات
شست و شو	توسط استون به مدت ۱۵ دقیقه
سنباده زنی	توسط کاغذ سنباده تا درجه ۱۰۰۰
چربی زدایی	محلول ۲۵٪ NaOH در دمای 50°C به مدت ۲۰ دقیقه
اکسید زدایی	محلول ۱٪ HCl در دمای محیط به مدت ۱ دقیقه

جدول ۲: ترکیب شیمیایی و پارامترهای آبکاری الکترولس Ni-B

ترکیبات حمام	مقدار
Nickel chloride	20 g/l
Sodium borohydride	1 g/l
Ethylenediamine (98%)	64 ml/l
Sodium hydroxide	40 g/l
Thallium acetate	1 mg/l
pH	12.5
دما	$85 \pm 2^\circ\text{C}$

$$\frac{W_f - W_i}{W_i} \times 100 \quad (1)$$

در اینجا W_t وزن کل نمونه بعد از آزمون اکسیداسیون و W_l وزن کل نمونه قبل از آزمون اکسیداسیون می باشد.

یکی از عمده ترین مزیت پوشش الکترولس تخلخل پایین و نفوذ پذیری کمتر آن است. گزارش های داس و چین [۱۶] نشان می دهد که با افزایش ضخامت پوشش تخلخل پوشش الکترولس بشدت کاهش می یابد. سختی پوشش های الکترولس Ni-B بعد از عملیات حرارتی نسبت به سایر روشهای پوشش دهی دیگر بالا می باشد [۱۷-۱۹]. سختی پوشش الکترولس Ni-B بعد از عملیات حرارتی $1085 \pm 5 \text{ HV}_{100}$ اندازه گیری شده است. در حالی که قبل از عملیات حرارتی سختی آن $590 \pm 5 \text{ HV}_{100}$ بدست آمده است. بنابراین تنش بالای پوشش امکان ترک دار کردن پوشش را تسهیل می کند و جدایش فصل مشترک پوشش-زیرلایه هموارتر می شود. گزارشات نشان می دهد مقاومت به خوردگی کمتر پوشش نسبت به Ni-P به دلیل میکروتورکهای ذاتی درونی پوشش می باشد [۲۰].

نتایج XRD پوشش الکترولس Ni-B قبل و بعد از عملیات حرارتی در شکل ۲ آورده شده است. نمونه قبل از عملیات حرارتی به صورت نیمه آمورف نیمه کریستالی رسوب کرده است. سطح پوشش عملیات حرارتی شده، بیانگر تغییر کامل ساختار نسبت به حالت قبل از عملیات حرارتی می باشد. به این معنی است که به جای اثرات آمورف، پیک های واضحی از دوفاز نیکل کریستالی (با شبکه FCC) و بورید نیکل Ni_3B (با شبکه تتراگونال و اورتورومبیک) در نمودار XRD بعد از عملیات حرارتی مشاهده میگردد. بر اساس نظرات برخی محققین حداقل دمای لازم برای وقوع استحاله آمورف به کریستال در

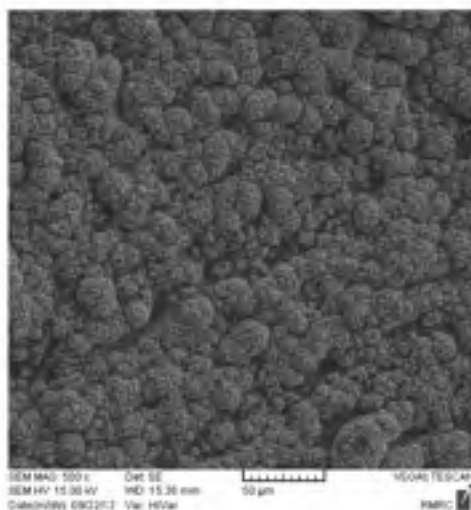
نرم افزار NETZSCH نويز گيري و تجزيه و تحليل شد.

به منظور ارزیابی رفتار اکسیداسیون پوشش الکترولس، از دستگاه میکروسکپ الکترونی روبشی (SEM Philips ML30) و آنالیز کمی EDAX استفاده شد. همچنین سختی پوشش توسط دستگاه میکروسختی سنج توسط روش ویکرز با بار ۱N انجام گرفت.

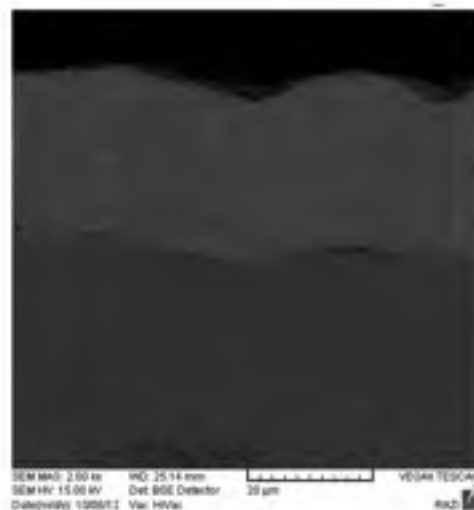
بحث و نتایج

شکل ۱-الف تصویر SEM از سطح مقطع پوشش را نشان می دهد. با توجه به تصویر، ضخامت پوشش الکترولس Ni-B حدود $25 \mu\text{m}$ می باشد. در شکل ۱-ب تصویر SEM مورفولوژی سطح پوشش الکترولس Ni-B را نشان می دهد. با توجه به شکل ۱ مشاهده میشود که مورفولوژی سطح پوشش شباهت زیادی به گل کلم (Cauliflower) و یا پوست پرتقال (Orange-peel) دارد. این ساختار از ویژگی های پوشش های الکترولس نیکل-فسفر و نیکل-بور می باشد [۱۳]. مورفولوژی سطح پوشش الکترولس Ni-B نسبت به پوشش Ni-P ریزتر می باشد [۱۴].

وزن اولیه نمونه قبل از آبکاری 1774 mg و وزن پوشش 68 mg می باشد. سطح موثر نمونه تحت تاثیر اکسیداسیون برابر با 248 mm^2 بوده است. میزان اکسیداسیون پوشش پس از آزمون TGA در حدود 14 mg بوده است. با توجه به رابطه ۱ و با فرض عدم اکسیداسیون زیرلایه، درصد اکسیداسیون برای نمونه الکترولس تنها $3/7$ درصد از پوشش تحت تاثیر اکسیداسیون در دمای 600°C به مدت تقریبی 17200 ثانیه قرار گرفته است. بنابراین می توان گفت مقاومت به اکسیداسیون نمونه الکترولس Ni-B نسبت به پوشش های الکتریکی و پوشش های HVOF مقاومت بالاتری دارد [۱۵].



ب

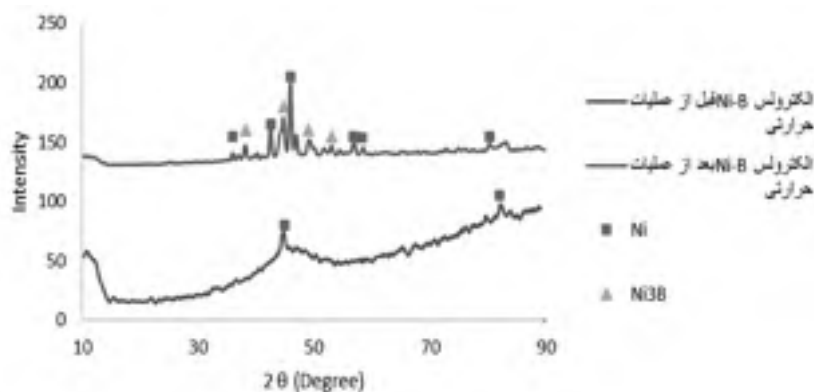


الف

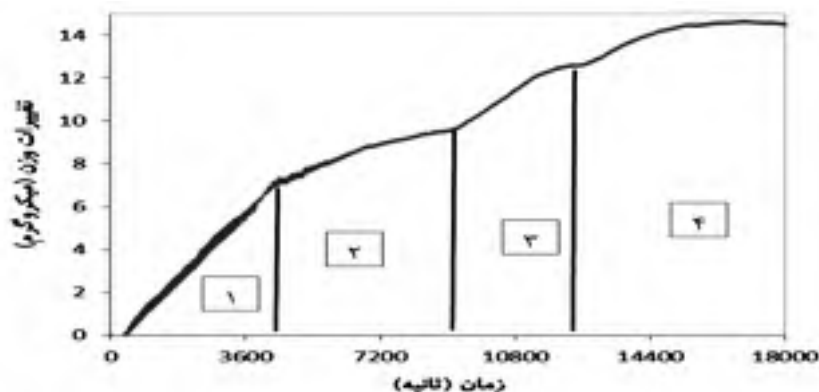
شکل ۱- تصویر SEM پوشش الکترولس Ni-B: الف) سطح مقطع پوشش ب) سطح پوشش

در مرحله بعد سرعت اکسیداسیون به واسطه تشکیل و رشد فیلم‌های اکسیدی NiO و NiO₂ امکان اکسیداسیون بیشتر کاهش یافته است. در واقع سطح موثر برای تشکیل اکسیدهای ناپایدار به تدریج کاهش یافته است. در مرحله سوم به علت شکست فیلم اکسیدی و گسترش ترکهای عرضی پوشش، امکان اکسیداسیون بیشتر را فراهم می‌کند. شدت اکسیداسیون منجر به جداسازی فصل مشترک زیرلایه و پوشش می‌شود. شیب افزایش وزن در این ناحیه بیشترین می‌باشد. به طوریکه در زمان بین ۹۰۰۰ تا ۱۲۰۰۰ اختلاف افزایش وزن نمونه تقریباً ۲/۵ mg بوده است. در صورتی که در ناحیه دوم (منطقه سهمی) تفاضل افزایش وزن ۱/۷ mg بوده است. در مرحله چهارم فازهای اکسیدی NiO تجزیه شده و فاز NiO₂ پایدار باقی می‌ماند. تشکیل اکسید شیشه ای B₂O₃ غشای ضعیفی را برای اکسیداسیون بیشتر ایجاد می‌کند. این لایه منجر به کاهش شدن اکسیداسیون می‌شود. در مرحله چهارم به واسطه تشکیل فیلم اکسیدی ثانویه، سرعت اکسیداسیون کاهش می‌یابد. همانطور که در نمودار شکل ۳ ملاحظه می‌شود، نمودار مجدداً رفتار سهمی داشته است. تشکیل اکسیدهای فلزی در ترکهای پوشش و مسدود شدن راه انتقال نفوذ اکسیژن را می‌توان دلیل اصلی تغییر رفتار نمودار بیان نمود.

پوشش‌های الکترولس نیکل حدود ۳۳۰°C می‌باشد و افزایش دمای عملیات حرارتی منجر به کریستاله شدن بیشتر پوشش می‌گردد [۲۱]. نمودار شکل ۳ نتایج آزمون اکسیداسیون TGA پوشش در دمای ۶۰۰°C را نشان می‌دهد. نمودار دستگاه TGA با شیب مثبت و با افزایش وزن همراه است. افزایش وزن نشان داده شده در نمودار TGA به دلیل اکسید شدن اجزای پوشش می‌باشد. نتایج XRD و نیز تصویر سطح و سطح مقطع پوشش تشکیل فازهای اکسیدهای NiO₂، B₂O₃ را ثابت می‌کند. همانطور که ملاحظه می‌شود، فاز Ni₃B که بعد از عملیات حرارتی پوشش ایجاد شده است در دمای ۶۰۰°C پایدار بوده و تجزیه نشده است. نمودار اکسیداسیون شامل چهار مرحله می‌باشد که در شکل آورده شده است. مرحله اول یا مرحله نخست شروع واکنش اکسیداسیون می‌باشد. اکسیداسیون پوشش الکترولس Ni-B در ابتدا با شیب یکنواختی تا ۷ mg افزایش وزن داشته است و در بین حدود ۵۰۰۰ تا ۹۰۰۰ ثانیه شیب نمودار از حالت خطی به سهمی تغییر یافته است. با توجه به سرعت گرمایش ۲۰°C/min، دمای کوره در مدت ۳۰ دقیقه (۱۸۰۰ ثانیه) به دمای ایزوترم می‌رسد. بنابراین نیمی از زمان مرحله اول صرف گرم شدن نمونه می‌شود. نوسانات در زمان‌های آغازین و در دماهای پایین به دلیل ناپایداری و عدم تعادل حرارتی زیاد می‌باشد.

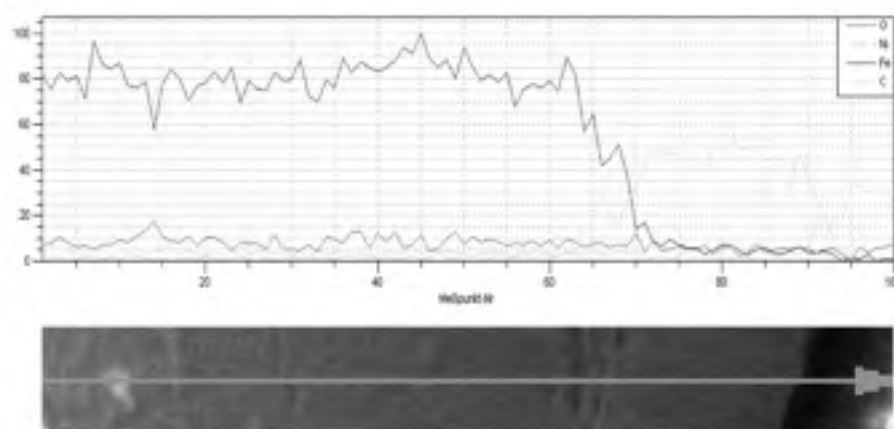


شکل ۲- منحنی XRD پوشش الکترولس Ni-B قبل و بعد از عملیات حرارتی



شکل ۳- منحنی اکسیداسیون TGA پوشش الکترولس Ni-B

شکل ۵- منحنی XRD پوشش الکترولیس Ni-B بعد از آزمون اکسیداسیون توسط دستگاه TGA



شکل ۶- تصویر Line Scan از سطح مقطع شکل ۴

نتیجه گیری

نتایج بدست آمده از آزمون اکسیداسیون پوشش الکترولس Ni-B توسط دستگاه TGA در دمای ۶۰۰°C به مدت تقریبی ۳ ساعت نشان می دهد:

۱- پوشش الکترولس Ni-B در شرایط آبکاری به صورت آمورف رسوب می کند و بعد از عملیات حرارتی فازهای Ni، Ni₃B، ایجاد می شود. همچنین اختلاف سختی پوشش قبل و بعد از عملیات حرارتی حدود ۵۰۰ HV₁₀₀ می باشد. افزایش شدید سختی در پوشش به علت استحاله کریستالی در پوشش الکترولس Ni-B می باشد.

۲- سطح موثر پوشش در برابر اکسیداسیون برابر با ۲۴۸mm² بوده است و پس از گذشت حدود ۳ ساعت در دمای ۶۰۰°C همراه با گاز اکسیژن حدود ۱۴ mg افزایش وزن داشته است و این یعنی کمتر از ۴ درصد از پوشش اکسید شده است. بنابراین در مقایسه با سایر پوشش های دیگر در وضعیت های مشابه مقاومت به اکسیداسیون پوشش الکترولس Ni-B نسبتاً بالا می باشد.

مراجع

- [۱] م. قادری، ح. ایزدی، ا. چمی، پ. صفایی، "بررسی و مقایسه رفتار اکسیداسیون AZ91C بدون پوشش و به همراه پوشش الکترولس نیکل - فسفر" چهاردهمین سمینار مهندسی سطح، انجمن مهندسی سطح ایران، مهر ۱۳۹۲.
- [2] J. G. Mathieson, J. S. Truelove, and H. Rogers, "Toward an understanding of coal combustion in blast furnace tuyere injection," Fuel, vol. 84, no. 10, Jul. 2005, Pp. 1229-1237.
- [3] R. Elansezhian, B. Ramamoorthy, P. Kesavan Nair "Effect of surfactants on the mechanical properties of electroless (Ni-P) coating" Surface & Coatings Technology, Vol. 203, 2008, Pp. 709-712.
- [4] Z. Abdel Hamid, H.B. Hassan, A.M. Attyia, "Influence of deposition temperature and heat treatment on the performance of electroless Ni-B films" Surface & Coatings Technology, Vol. 205, 2010, Pp. 2348-2354.
- [5] V. K. Bulasara, O. Chandrashekar, R. Uppaluri, "Effect of surface roughness and mass transfer enhancement" chemical engineering research and design, Vol. 89, 2011, Pp. 2485-2494.

۳- اکسیدهای NiO₂ و B₂O₃ تنها فازهای تشکیل شده در سطح پوشش پس از اکسیداسیون بوده است. بنابراین می توان گفت عامل افزایش وزن تشکیل این دو اکسید در پوشش بوده است. افزایش نرخ افزایش وزن در آزمون به دلیل ایجاد ترک در سطح پوشش می باشد. به طوری که ترک منجر به افزایش سطح موثر و ایجاد مکانهای مناسب برای تشکیل اکسید می نماید.

۴- نتایج آنالیز EDS خطی از سطح مقطع پوشش نشان می دهد که پوشش به عنوان یک صد قوی در برابر نفوذ اکسیژن به فصل مشترک و اکسیداسیون زیرلایه جلوگیری می کند.

تشکر و قدردانی

نویسندگان مقاله از زحمات جناب آقای مهندس چمی مسئول آزمایشگاه دانشکده مهندسی مواد دانشگاه آزاد اسلامی واحد نجف آباد بخاطر همکاری در انجام آزمون TGA و همچنین از جناب آقای دکتر ابراهیمی بخاطر کمک در نوشتن این مقاله صمیمانه تشکر می نمایم.

- [6] B. Jiang, L. Xiao, S.Hu, J. Peng, H. Zhang, "Optimization and kinetics of electroless Ni-P-B plating of quartz optical fiber" *Optical Materials*, Vol. 31, 2009, Pp. 1532-1539.
- [7] F. Delaunois, J. . Petitjean, P. Lienard, and M. Jacob-Duliere, "Autocatalytic electroless nickel-boron plating on light alloys," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 124, no. 2-3, Feb. 2000, Pp. 201-209.
- [8] a. a. Zuleta, O. a. Galvis, J. G. Castaño, F. Echeverría, F. J. Bolivar, M. P. Hierro, and F. J. Pérez-Trujillo, "Preparation and characterization of electroless Ni-P-Fe₃O₄ composite coatings and evaluation of its high temperature oxidation behaviour," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 203, no. 23, Aug. 2009, Pp. 3569-3578.
- [9] I. Sivandipoor, F. Ashrafizadeh, Synthesis and tribological behaviour of electroless Ni-P-WS₂ composite coatings, *Applied Surface Science*, Vol. 263, 2012, Pp. 314-319.
- [10] S.M. Monir Vaghefi, A. Saatchi, M. Ebrahimian-Hoseinabadi, "Deposition and properties of electroless Ni-P-B Ccomposite coatings" *Surface and Coatings Technology*, Vol. 168, 2003, Pp. 259-262.
- [11] M. Ghaderi, S.M. Monirvaghefi, A. Saeedi, "Effect of roughness of the substrate on High-temperature wear behavior of electroless nickel-phosphorus coatings" *Advanced material and technology*, Vol. 2, 2013, Pp. 24-30,.
- [12] B. Q. Wang and Z. R. Shui, "The hot erosion behavior of HVOF chromium carbide-metal cermet coatings sprayed with different powders," *Wear*, vol. 253, no. 5-6, Sep. 2002, Pp. 550-557.
- [13] Y.S. Huang, F.Z. Cui, "Effect of complexing agent on the morphology and microstructure of electroless deposited Ni-P alloy" *Surface & Coatings Technology*, Vol. 201, 2007, Pp. 5416-5418.
- [14] Y. Chow, W. Lau, "Surface properties and Solderability Behaviour of Nickel-phosphorus and Nickel-boron Deposited by Electroless Plating" *Surface and Interface Analysis*. Vol. 45 , 2001, Pp. 31321-327.
- [15] G. Britain, U. D. O. Hofmannt, and P. Chemie, "On the oxidation of nickel phosphorous alloys" vol. 34, no. 3, 1993, Pp. 423-431.
- [16] Das L., Chin, D.T., "Electrochemical Porosity Measurement of EN Coating", *Plating and Surface finishing*, Vol. 84, 1996, Pp. 66-68.
- [17] F. Delaunois, P. Lienard, "Heat treatments for electroless nickel-boron plating on aluminium alloys" *Surface and Coatings Technology*, Vol., 160, 2010, Pp. 239-248.
- [18] S. Kalyan Das, P. Sahoo, "Tribological characteristics of electroless Ni-B coating and optimization of coating parameters using Taguchi based grey relational analysis" *Materials and Design*, Vol. 32, 2011, Pp. 2228-2238.
- [19] I. Baskaran, R. Sakthi Kumar, "Formation of electroless Ni-B coatings using low temperature bath and evaluation of their characteristic properties" *Surface & Coatings Technology*, Vol. 200, Jan. 2006, Pp. 6888-6894.
- [20] Q. Rao, G. Bi, Q. Lu, H. Wang, and X. Fan, "Microstructure evolution of electroless Ni-B film during its depositing process," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 240, no. 1-4, Feb. 2005, Pp. 28-33.
- [21] T.S.N. Sankara Narayanan, K. Krishnaveni, S.K. Seshadri, "Electroless Ni-P/Ni-B duplex coatings: preparation and evaluation of microhardness, wear and corrosion resistance" *Materials Chemistry and Physics*, Vol. 82, 2011, Pp. 771-779.

مکانیزم تاثیر HF بر رفتار خوردگی آلیاژ آلومینیم ۶T-۶۰۶۱ در اسید نیتریک

حسن علی افراسیابی^{۱*}، مریم احتشام زاده^۲

^۱ دانشجوی کارشناسی ارشد خوردگی، دانشگاه شهید باهنر کرمان، کرمان

^۲ دانشیار، دانشگاه شهید باهنر کرمان، کرمان

* نویسنده مسئول: Ha.afraziabyz@gmail.com

تاریخ دریافت: ۱۳۹۲/۰۴/۱۷ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۲/۰۹/۰۲

چکیده:

در این پژوهش مکانیزم تاثیر HF و یون فلوئورید بر رفتار خوردگی آلیاژ آلومینیم ۶T-۶۰۶۱ در محلول اسید نیتریک ۳۰٪ با استفاده از آزمون‌های الکتروشیمیایی بررسی شده است. نتایج پلاریزاسیون چرخه‌ای و امپدانس الکتروشیمیایی نشان داد که با افزایش غلظت HF، پتانسیل حفره‌دار شدن کاهش و حساسیت به حفره‌دار شدن افزایش می‌یابد. تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نشان داد که سطح آلیاژ به شدت حفره‌دار شده است. مکانیزم حفره‌دار شدن با استفاده از EDS میکروسکوپ الکترونی روبشی پیشنهاد داده شد. نتایج نشان داد که یون فلوئورید با تشکیل لایه‌های فلوئوریدی، مقاومت به خوردگی آلیاژ آلومینیم سری ۵۰۰۰ را در محیط اسید نیتریک افزایش می‌دهد. اما تشکیل اسید H_2SiF_6 باعث حفره‌دار شدن سطح آلیاژ آلومینیم ۶T-۶۰۶۱ می‌شود.

کلمات کلیدی: آلیاژ آلومینیم ۶T-۶۰۶۱، HF، خوردگی حفره‌ای، اسید نیتریک.

The mechanism of HF effect on corrosion behaviour of 6061-T6 aluminum alloy in nitric acid

H.A. Afrasiabi^{1*}, M. Ehteshamzadeh²

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

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

*Corresponding Author: Ha.afrasiabyz@gmail.com

Submission: 2013, 07, 08 Acceptance: 2013, 11, 23

Abstract:

In this research, mechanism of HF effect and fluoride ions on corrosion behavior of aluminum alloy 6061-T6 in 30% nitric acid by used Electrochemical tests have been investigated by electrochemical test. Cyclic polarization and impedance electrochemical tests results showed that with increasing concentration of HF, pitting potential decreased and sensivity to pitting increased.

SEM image showed that alloy surface been intensely corroded by formation of pits. The mechanism of localized corrosion have been determined by EDS-SEM. The results showed that Fluoride ions with creating fluoride layers on aluminum alloy 5000 series fortified corrosion resistance but formation of H_2SiF_6 acid that has intenstified the pitting corrosion of the 6061-T6 alloy surface.

Keywords: 6061-T6 aluminum alloy, HF, Pitting corrosion, Nitric acid.

۱- مقدمه

اسید نیتریک اسیدی است به شدت خورنده که با تمام مواد واکنش می دهد. رفتار آلومینیم در تماس با اسید وابسته به این است که آیا رفتار اسیدی غالب می باشد یا رفتار اکسیدکنندگی. شرایط اکسیدکنندگی با افزایش غلظت اسید افزایش پیدا کرده و همین امر باعث می شود سرعت خوردگی در غلظت های بالا کاهش پیدا کند. بیشترین سرعت خوردگی آلومینیم و آلیاژهای آن در غلظت اسید نیتریک ۳۰٪ رخ می دهد [۱].

از آنجایی که آلیاژ آلومینیم سری ۱۰۰۰ به علت فقدان عناصر آلیاژی، استحکام بالایی ندارد و هم چنین به خاطر نیاز به استحکام در ساخت مخازن نگهداری، اغلب از آلیاژهای دیگر آلومینیم در ساخت مخازن استفاده می شود [۲].

در بین آلیاژهای آلومینیم، آلیاژ ۶۰۶۱ به علت قابلیت جوش کاری خوب، مقاومت به خوردگی و ایمنی در برابر ترک خوردگی خستگی در صنایع مختلف کاربرد گسترده ای دارد [۳].

آلیاژ آلومینیم ۶۰۶۱ قابلیت عملیات حرارتی رسوب سختی T۴ و T۶ به ترتیب پیرسختی طبیعی و مصنوعی را دارد. در پیرسختی مصنوعی T۶، آلیاژ در دما و زمان های مختلف حرارت داده می شود تا رسوب تشکیل داده و در اثر تقابل رسوبات و ناهمبایی ها، سختی آن افزایش پیدا کند [۴، ۵]. اسید فلوئوریدریک به عنوان یک بازدارنده برای فولاد زنگ نزن، آلومینیم و آلیاژهای آن در محیط اسید نیتریک کاربرد دارد. اسید فلوئوریدریک در غلظت های بالای اسید نیتریک تا بیش از ۹۵٪ بازدارندگی برای آلیاژ سری ۵۰۰۰ ایجاد می کند. هم چنین در غلظت های پایین نیز این اسید دارای درصد بازدارندگی می باشد [۶، ۱]. هدف از این پژوهش، بررسی مکانیزم تاثیر HF، بر سطح نمونه آلیاژ آلومینیم ۶۰۶۱ عملیات حرارتی شده با استفاده از آزمون های پلاریزاسیون و امپدانس الکتروشیمیایی می باشد.

۲- مواد و روش تحقیق

۲-۱- آماده سازی نمونه

ترکیب شیمیایی آلیاژ آلومینیم ۶۰۶۱ در جدول ۱ آورده شده است. عملیات حرارتی T۶ بر روی نمونه آلیاژی انجام شد. ابتدا نمونه در دمای ۵۳۰°C به مدت ۱/۵ ساعت حرارت داده و سپس در آب با دمای صفر درجه سریع سرد شد. آن گاه نمونه در دمای ۱۸۰°C به مدت زمان ۲ ساعت حرارت داده شده و سپس در هوا سرد شد. بعد از عملیات حرارتی، نمونه با رزین اپوکسی مانت شد. سپس توسط سمباده تا شماره ۲۵۰۰ پولیش شده و با آب مقطر و استون شست و شو

و چربی گیری شد و در نهایت خشک شد [۷].

۲-۲- محلول آزمون

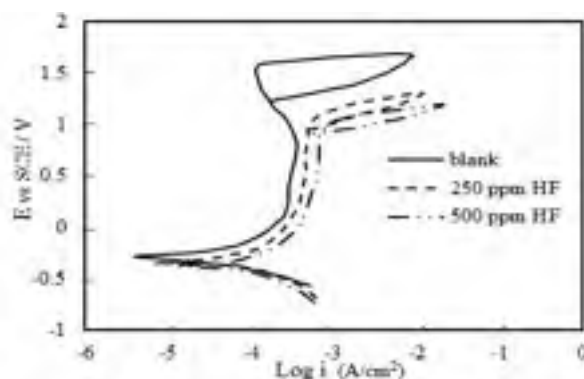
در آزمون ها از محلول اسید نیتریک ۳۰٪ استفاده شد. محلول از رقیق سازی اسید نیتریک ۶۵٪ ساخت شرکت مرک با آب مقطر تهیه شد.

۲-۳- آزمون های الکتروشیمیایی

برای انجام آزمون های پلاریزاسیون از دستگاه پتانسیو استات مدل EG & G A۲۶۳ با نرم افزار M۳۵۲ در محدوده پتانسیل ۲۵۰ میلی ولت پایین پتانسیل مدار باز تا پتانسیل ۱/۸ ولت بالاتر از پتانسیل مدار باز با سرعت روبش ۵۰ mV/s استفاده شد. آزمون های امپدانس الکتروشیمیایی با استفاده از دستگاه EG & G A۲۶۳ و نرم افزار Zsim Win ۳/۲۲ انجام شد. روبش امپدانس از مقدار ۱۰۰ KHz تا ۱۰ mHz و با دامنه ۱۰ mV انجام پذیرفت. سل الکتروشیمیایی سه الکترودی (نمونه ها به عنوان الکتروکد، الکتروکد پلاتین به عنوان الکتروکد کمکی و الکتروکد Ag/AgCl به عنوان الکتروکد مرجع) استفاده شد. قبل از شروع هر آزمون، نمونه ها در محلول به مدت ۶ ساعت به منظور رسیدن به حالت تعادل غوطه ور شدند.

۳- نتایج و بحث

شکل ۱ منحنی پلاریزاسیون چرخه ای آلیاژ آلومینیم T۶-۶۰۶۱ را در محلول اسید نیتریک ۳۰٪ در حضور و غیاب HF نشان می دهد. در جدول ۲ مقادیر بدست آمده از برون یابی تافل را نشان می دهد. به طوریکه i_{corr} و E_{corr} به ترتیب پتانسیل و دانسیته جریان خوردگی و پتانسیل حفره دار شدن می باشند. همان طور که مشاهده می شود با افزایش غلظت HF، پتانسیل حفره دار شدن کاهش و دانسیته جریان خوردگی افزایش یافته است. هم چنین با افزایش غلظت HF، دانسیته جریان تا حد کم تری فعال باقی مانده و سریع پسیو می شود.



شکل ۱- منحنی پلاریزاسیون چرخه ای آلیاژ آلومینیم T۶-۶۰۶۱ در اسید نیتریک ۳۰٪ در حضور و غیاب HF

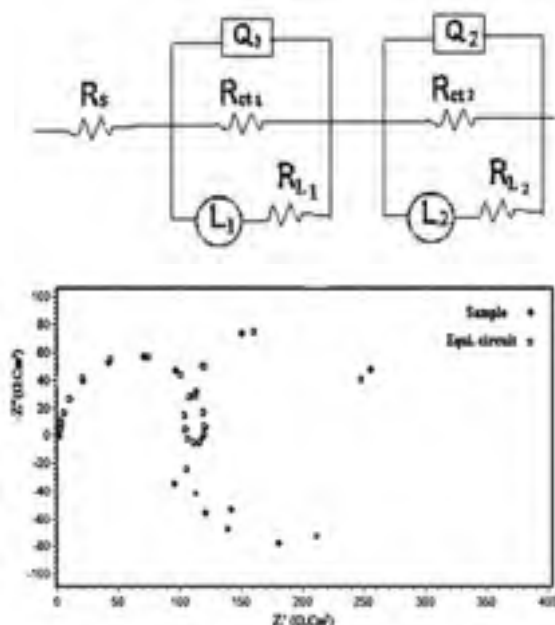
جدول ۱- ترکیب شیمیایی آلیاژ آلومینیم ۶۰۶۱

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

جدول ۲- مقادیر بدست آمده از منحنی پلاریزاسیون چرخه‌ای آلیاژ آلومینیم T۶-۶۰۶۱ در اسید نیتریک ۳۰٪ در حضور و غیاب HF

	E_{corr} (mV-SCE)	I_{corr} ($\mu A/cm^2$)	E_{pb} (mV-SCE)
Blank	-۳۲۵/۸	۷۰/۳	۱۵۲۵
250 ppm HF	-۴۱۶/۴	۱۴۲/۲	۱۰۹۵
500 ppm HF	-۴۲۱/۵	۱۸۵/۳	۱۰۲۵

مدار معادل الکتریکی و منحنی منطبق شده مدار معادل طیف امپدانس الکتروشیمیایی در شکل ۵ نشان داده شده است. مقادیر بدست آمده از مدار معادل الکتریکی در جدول ۳ آورده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود با افزایش HF مقاومت به خوردگی کاهش یافته است.



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

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

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

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

نقاط امپدانس با ۴ ثابت زمانی مشخص می‌شود:

الف) ثابت زمانی ظرفیتی در فرکانس‌های پایین

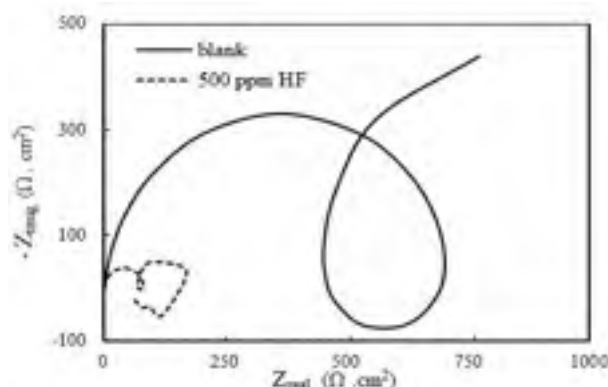
ب) ثابت زمانی القایی در فرکانس‌های متوسط

ج) ثابت زمانی ظرفیتی در فرکانس‌های متوسط

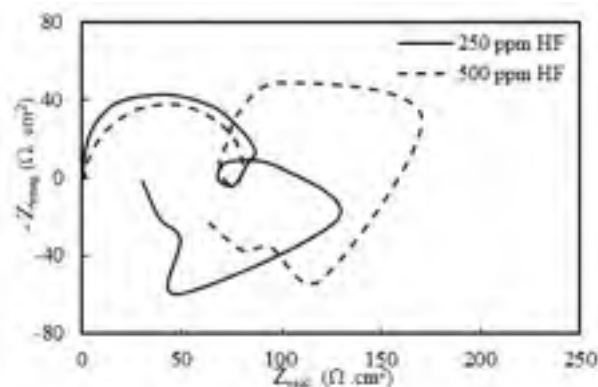
د) ثابت زمانی القایی در فرکانس‌های بالا

ثابت زمانی در فرکانس‌های بالا به وسیله تشکیل لایه اکسیدی یا

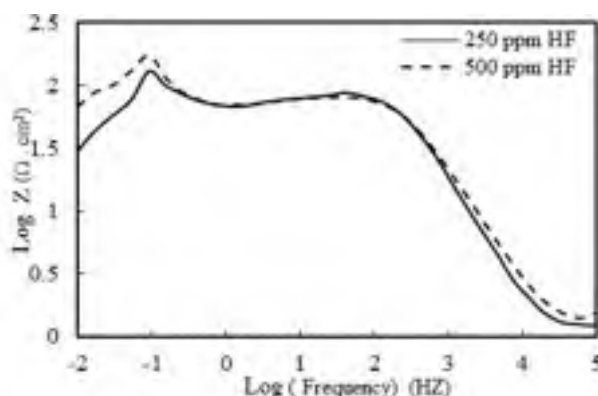
شکل ۲ و ۳ به ترتیب منحنی‌های نایکوئیست و بد آلیاژ آلومینیم T۶-۶۰۶۱ را در محلول اسید نیتریک ۳۰٪ در حضور و غیاب HF نشان می‌دهد.



شکل ۲- منحنی نایکوئیست آلیاژ آلومینیم T۶-۶۰۶۱ در اسید نیتریک ۳۰٪ در حضور و غیاب HF



شکل ۳- مقایسه منحنی نایکوئیست آلیاژ آلومینیم T۶-۶۰۶۱ در محلول اسید نیتریک ۳۰٪ در حضور غلظت‌های مختلف HF



شکل ۴- منحنی بد آلیاژ آلومینیم T۶-۶۰۶۱ در محیط اسید نیتریک ۳۰٪ در حضور غلظت‌های مختلف HF

فلوئوریدی درون حفره هم از پیش روی حفره جلوگیری می کند. در انتهای آزمون الکتروشیمیایی، به علت شرایط اسیدی شدید و حل شدن رسوبات در محلول، هیچ گونه رسوبی با آنالیز پراش اشعه ایکس مشخص نشد. در نتیجه برای آنالیز از EDS میکروسکوپ الکترونی روبشی استفاده گردید. شکل ۶ آنالیز خطیاز سطح نمونه رانشان می دهد. همان طوری که مشاهده می شود حفره های عمیقی در رسوبات سطحی ایجاد شده است. با توجه به شکل ۷، آنالیز EDS اطراف حفره نشان می دهد که یون های فلوئورید به شدت جذب سطح شده اند. آنالیز EDS درون حفره وجود یون های فلوئورید را درون حفره ثابت می کند. در کل می توان این طور نتیجه گرفت که یون فلوئورید سطح را تخریب کرده است.

با توجه به شرایط یکسان یون های F^- ، OH^- و NO_3^- در محیط اسید نیتریک، مطابق معادله استوک اینشتین یون های فلوئورید به دلیل شعاع کم تر و کاهش ضریب اصطکاک بین یونی سریع تر جذب سطح آلومینیم می شوند [۸].

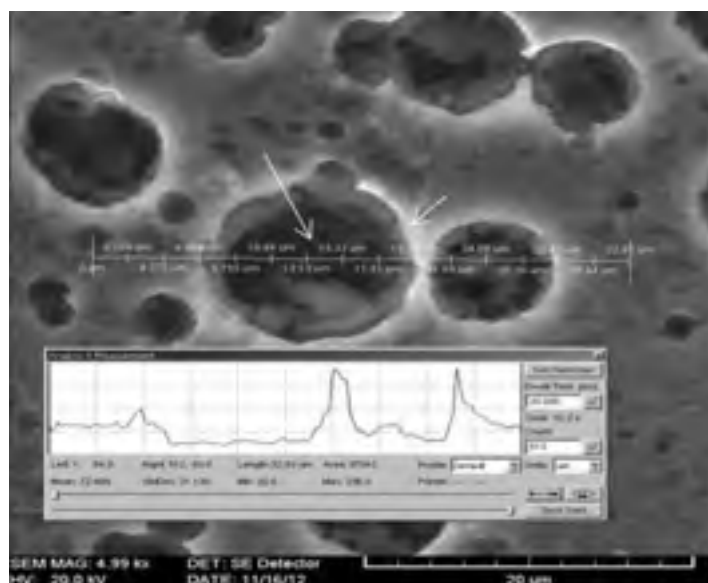
شکل ۷ ثابت می کند که غلظت فلوئورید در سطح افزایش یافته و دو عنصر منیزیم و آلومینیم در سطح مشاهده می شود. سفیدی سطح نیز به خاطر شکست لایه های اکسیدی و فلوئوریدی روی سطح می باشد که در زیر مکانیزم تشکیل این لایه ها پیشنهاد شده است.

افزایش لایه اکسیدی روی آلیاژ آلومینیم می باشد. ثابت زمانی القایی و ظرفیتی در فرکانس های متوسط مربوط به جذب یون فلوئورید و فعل و انفعالات آن با سطح آلیاژ می باشد. ثابت زمانی فرکانس پایین نیز مربوط به جذب یون های فلوئورید به درون حفره های سطحی می باشد. با افزایش غلظت HF حلقه ظرفیتی در فرکانس های بالا کاهش یافته اما حلقه ظرفیتی در فرکانس های پایین افزایش یافته است. علت کاهش مقاومت در فرکانس بالا خورنده تر بودن محیط می باشد که لایه ی اکسیدی مقاومت کمی در مقابل آن خواهد داشت. اما در فرکانس های پایین به علت جذب یون های فلوئورید امکان پیوستن بیش تر لایه فلوئوریدی وجود دارد که مقاومت به خوردگی را بالا می برد و از طرفی هم امکان تشکیل حفره و رشد آن با افزایش غلظت HF بیش تر می شود. با توجه به جدول ۳ مقاومت پلاریزاسیون که برابر مجموع مقاومت انتقال بار در دو حلقه می باشد ($R_p = R_{ct1} + R_{ct2}$) با افزایش غلظت HF کاهش یافته است در نتیجه مقاومت به خوردگی با افزایش غلظت HF کاهش پیدا می کند

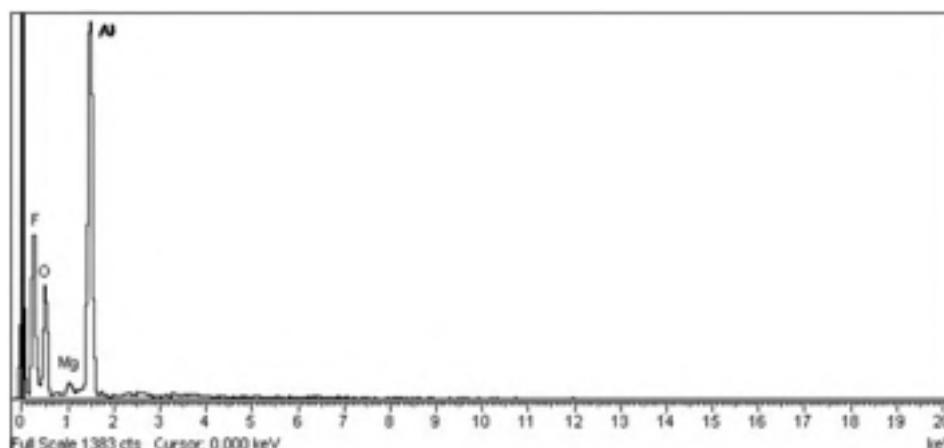
با توجه به منحنید (شکل ۴) مشاهده می شود که افت امپدانس در حالت HF ۵۰۰ ppm کم تر از HF ۲۵۰ ppm می باشد که نشان دهنده ی این است که عمق حفره در حالت غلیظ تر کم تر می باشد. علت آن این است که یون های فلوئورید انتقال یافته به روی سطح، قسمتی باعث تشکیل لایه ی فلوئورید آلومینیم می شود. هم چنین تشکیل لایه

جدول ۳- مقادیر به دست آمده از منحنی نایکوئیست آلیاژ آلومینیم ۶T-۶۰۶۱ در اسید نیتریک ۳۰٪ در حضور غلظت های مختلف HF

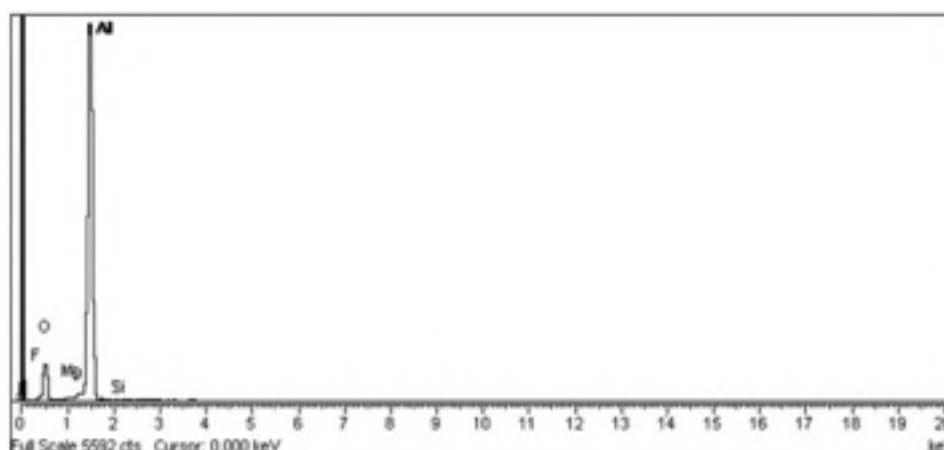
	R_s $\Omega \text{ cm}^2$	Q_1 $\mu F \text{ cm}^2$	n	R_{ct1} $\Omega \text{ cm}^2$	L_1 ($\mu s \text{ cm}^2$)	R_{ct2} $\Omega \text{ cm}^2$	Q_2 $\mu F \text{ cm}^2$	n	R_{ct3} $\Omega \text{ cm}^2$	L_2 ($\mu s \text{ cm}^2$)	R_{ct4} $\Omega \text{ cm}^2$
۲۵۰ ppm	۱۷-۱۴	۱-۱E-۵	-۱/۴M	۱-۵/۵	-۱/۴۴	۱۹/۰۵	۱-۱E-۵	۱/۴	۴-۱۱۴	۱-۱/۵	۵A۱-۹
۵۰۰ ppm	۲/۳۹A	۵-۴E-۴	-۱/۴A۴	۹A/۵	-۱/۴A	۴-۱/۵	-۱/۱۱۱	-۱/۹	-۱-۱A۱	۴۹۱/۱	۱۵۶/۹



شکل ۶- آنالیز خطی از سطح آلیاژ آلومینیم ۶۰۶۱-۶T در محلول اسید نیتریک ۳۰٪ در حضور غلظت HF ۲۵۰ ppm



شکل ۷- آنالیز EDS اطراف حفره‌ی تشکیل شده در سطح آلیاژ آلومینیم ۶۰۶۱-T۶ در محلول اسید نیتریک ۳۰٪ در حضور غلظت ۲۵۰ppm HF

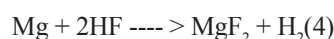


شکل ۸- آنالیز EDS درون حفره‌ی تشکیل شده در سطح آلیاژ آلومینیم ۶۰۶۱-T۶ در محلول اسید نیتریک ۳۰٪ در حضور غلظت ۲۵۰ppm HF

خوردگی و پتانسیل حفره‌دار شدن کم‌تری می‌باشد. وجود مرزخانه‌ها و جهت‌گیری یکنواخت دانه‌ها باعث می‌شود تا تونل‌هایی برای نفوذ آلومینیم فراهم شود و سرعت نفوذ به شدت افزایش پیدا کند و در نتیجه در اثر وجود آلومینیم در سطح و افزایش سطح ویژه دانه‌ها مقاومت به خوردگی کاهش پیدا می‌کند [۹، ۱۰].

(نیمه‌های نوع P دارنده‌ی الکترون آزاد (دهنده) که در آن تعداد حفره‌ها بیش‌تر است اما در نیمه‌های نوع N تعداد الکترون‌ها بیش‌تر است).

در اثر عملیات حرارتی رسوب Mg_2Si بر سطح تشکیل شده و با یون‌های فلوئورید تعامل نشان می‌دهند. در این تعامل مطابق معادله زیر منیزیم با فلوئورید واکنش داده و یک لایه‌ی پایدار MgF_2 بر سطح آن تشکیل می‌شود که از تجزیه‌ی آن جلوگیری می‌کند. اما سیلیسیم به شدت خورده شده و باعث حفره‌دار شدن سطح می‌شود.



لایه‌ی فلوئوریدی در اسیدهای غلیظ پایدار بوده و با کاهش غلظت آن پایداری آن کاهش پیدا می‌کند. برای این مورد دو مکانیزم ارائه

در شرایط غوطه‌وری نمونه آلیاژ در محلول، آنیون‌های فلوئورید بر سطح جذب شده و مطابق واکنش‌های ۳ و ۲ با اتم‌های آلومینیم فعل و انفعالاتی انجام می‌دهند که باعث می‌شود فلوئورید آلومینیم نسبت به اکسید آن تشکیل شود. یک لایه‌ی بالاتر اتم‌های آلومینیم تهی شده و یک لایه‌ی درونی از اتم‌های آلومینیم به سمت بیرون از طریق مرزخانه‌ها نفوذ می‌کند و سپس با یون فلوئورید نفوذ پیدا کرده از محلول، تعامل نشان می‌دهند. سرعت نفوذ آلومینیم از مرزخانه‌ها کمتر از سرعت نفوذ فلوئورید از محلول می‌باشد. در نتیجه انتظار می‌رود تعداد زیادی جای خالی آلومینیم در فیلم پسیو به وجود آمده و فیلم پسیو به صورت نیمه‌های نوع P تشکیل شود.



با افزایش یون فلوئورید، تشکیل فیلم پسیو AlF_3 ارتقا پیدا می‌کند و از یک غلظت مشخص به بعد باعث تغییر فیلم پسیو از نیمه‌های نوع P به نیمه‌های نوع N می‌شود. فیلم پسیو نوع N دارای مقاومت به

حفاظتی لایه دارند چون $Mg(OH)_2$ در حضور یون های کلرید در محلول ناپایدار می باشد. با مقدار هیدروکسید کم تر لایه ی محافظ سریع تر تشکیل شده و حفاظت از خوردگی بهتر صورت می گیرد [۱۳].

شکل ۸ وجود فلئورید، منیزیم و سیلیسیم را درون حفره ثابت می کند. منیزیم درون حفره لایه فلئوریدی تشکیل داده که از پیش روی بیش تر حفره جلوگیری می کند. اما سیلیسیم طبق مکانیزم زیر میزان خوردگی و حفره دار شدن را تشدید کرده است.

سیلیسیم موجود در رسوب Mg_2Si ، مطابق واکنش ۵ و ۶ به وسیله ی محلول اکسید کننده (آب یا اسید نیتریک) اکسید شده و تشکیل SiO_2 می دهد. به دلیل اندازه ی کوچک اتم / یون اکسیژن، آن ها می توانند به آسانی از طریق SiO_2 نفوذ کرده و باعث ضخیم تر شدن SiO_2 شوند. اکسیژن اتمی ناشی از تجزیه ی HNO_3 می تواند تا فصل مشترک SiO_2/Si نفوذ کرده و SiO_2 را تشکیل دهد. سرعت نفوذ کم Si باعث می شود در SiO_2 حفره تشکیل شده و نیمه هادی نوع P تشکیل شود.



افزایش دانسیته جریان می شود و Si-OH می تواند به درون پل های Si-O-Si انتقال پیدا کند.

در نتیجه تشکیل حفره در مکان هایی که سطح خشن بوده و دارای پیوندهای ضعیف تر Si-Si می باشد رخ می دهد. طبق واکنش ۸، H_2SiF_6 تشکیل شده دارای خواص اسیدی بوده و مطابق شکل ۶ می تواند حفره را تا عمق های بالایی فعال نگه دارد [۱۶].

نتیجه گیری

۱. یون فلئورید با جذب بر روی سطح آلومینیم باعث تشکیل لایه ی AlF_3 در کنار Al_2O_3 بر روی سطح شده که این مقاومت به خوردگی را افزایش می دهد.

۲. یون فلئورید با تشکیل لایه محافظ فلئوریدی مقاومت به خوردگی آلیاژ سری ۵۰۰۰ در محیط اسید نیتریک را افزایش می دهد اما در سری ۶۰۰۰ با تشکیل یک اسید مقاومت به خوردگی را کاهش می دهد و باعث تشکیل حفره های عمیقی بر روی سطح می شود.

۳. با افزایش غلظت HF، مقاومت به خوردگی و پتانسیل حفره دار شدن کاهش پیدا می کند.

۴. با کاهش غلظت اسید نیتریک، هیدروکسید منیزیم به جای فلئورید منیزیم بر روی سطح تشکیل شده و باعث کاهش مقاومت به خوردگی می شود.

شده است. مکانیزم اول پیشنهاد می دهد که واکنش هم زمان بین Mg^{2+} و آنیون های OH^- و F^- یا واکنش جانشینی آنیون های هیدروکسید فیلم هیدروکسید منیزیم به وسیله ی فلئورید باعث تشکیل ترکیب $Mg(OH)_x F_{2-x}$ می شود. مطالعات نشان می دهد که مقدار هیدروکسید با زمان ماندگاری افزایش پیدا می کند. وجود MgF_2 در شروع غوطه وری و وجود هیدروکسید در پایان عملیات ثابت شده است.

مکانیزم دوم پیشنهاد می دهد که وقتی MgF_2 در تماس با آب (شامل بخار آب) می باشد اطراف آن (به اندازه عدد کئوردیناسیون) آنیون های هیدروکسید پر می شود. هم چنین به سبب ساختار کریستالی (به فرم روتیل TiO_2) تعدادی از اتم های منیزیم در صفحات مشخصی از ساختار کریستالی اشباع نشده اند و به عنوان مکان های اسیدی عمل کرده و می توانند اتم های هیدروکسید را دریافت کنند. در این راه هیچ گونه واکنش جابه جایی صورت نمی گیرد اما به نسبت جاهای خالی در شبکه ساختار کریستالی MgF_2 به وسیله هیدروکسیدها پر می شوند [۱۱، ۱۲]. غلظت های هیدروکسید بالاتر دارای تاثیر ضعیف تری بر خواص

Si با ملکول های آب خیلی سریع تر از گونه ی فلئورید واکنش داده و اکسید تشکیل می دهد. در نهایت طبق واکنش ۷ این لایه ی اکسیدی با HF واکنش داده و H_2SiF_6 ایجاد می شود. H_2SiF_6 در آب حل شده و باعث تخریب لایه ی اکسیدی SiO_2 می شود. با تخریب لایه ی اکسیدی SiO_2 ، یون های فلئورید به سطح سیلیسمی رسند. تحقیقات نشان می دهند که پیوندهای Si-Si در سطح به وسیله ی حفره هایی که به سطح رسیده اند ضعیف می شوند. وجود حفره در پیوند Si-Si باعث می شود در Si یک نقص الکترونی ایجاد شود. این نقص Si باعث گرفتن H از F^- شده و Si^+ تشکیل شود. پلاریزاسیون قوی پیوندهای Si-Si باعث می شود که در مقابل یون هایی مانند HF_2^- و HF آسیب پذیر باشند. Si به صورت $SiH_xF_y(OH)_z$ که $x + y + z = 4$ قابل حل خواهد بود. این محصولات در محیط های آبی پایدار نبوده از این رو آن ها در نهایت به شکل خیلی پایدار SiF_6^{2-} به وسیله ی واکنش با HF ، HF_2^- ، F^- یا H_2O در می آیند و پیوندهای Si-Si دوباره هیدروژن دار باقی می ماند [۱۴، ۱۵].

در محلول غلظت H_2O در مقایسه با HF بالاست. OH^- در H_2O ممکن است دارای ضریب چسبندگی بالاتری نسبت به F^- داشته باشد و این باعث تشکیل Si-OH در عوض Si-F می شود. چنانچه پتانسیل پایین باشد این Si-OH در نهایت باعث تجزیه Si می شود. اما در پتانسیل بالا که جریان حفره ها به سطح بیش تر است و سبب

مراجع

- [1] G. kreysa, M. schutze, "corrosion handbook- hydrochloric acid and nitric acid", Dechema e.v, 2004.
- [۲] م. صارمی و م. کاظمی، "خوردگی آلیاژهای آلومینیوم سری ۱۰۰۰ و ۵۰۰۰ در اسید نیتریک دودکننده و روش های حفاظت در این محیط"، هشتمین کنگره ملی خوردگی، دانشگاه فنی دانشگاه تهران، ۱۳۸۲.
- [3] R. F. Muraca, J. S. Whittick, "Aluminum alloy 6061", National Aeronautics and Space administration, 1972.
- [4] I. J. Polmear, "Light Alloys", Elsevier, Uk, 2006.
- [5] N. Chakraborti, H. L. Lukas, "Thermodynamic optimization of Mg-Al-Si phase diagram", Calphad, Vol. 16, No. 1, 1992, Pp 79-86.
- [۶] م. کزازی، م. دادفر، "بررسی روش های موثر بر افزایش زمان ماندگاری اسیدنیتریک غلیظ در مخازن آلومینیومی"، سیزدهمین کنگره خوردگی، دانشگاه تبریز، ۱۳۹۰.
- [7] W. F. Miao , D. E. Laughlin, "Precipitation hardening in aluminum alloy 6022", Scripta Materialia, Vol. 40, No. 7, 1999, Pp. 873-878.
- [8] J. OM. Bockris, A. K. N. Reddy, "modern electrochemistry. 1", A Plenumy Rosettle, USA, 1973, Pp 45-171.
- [9] H. A. Katzman, G. M. Malouf, "Corrosion protective chromate coatings on aluminum", Application of Surface Science, Vol 2, 1979, Pp. 416-432.
- [10] Wenping Zhang, "Formation and corrosion inhibition mechanism of chromate conversion coating on aluminum and AA2024-T3", The ohio state university, 2002.
- [11] Thiago F. Conceicao, N. Scharnagl, "Corrosion protection of magnesium alloy AZ31 sheets by spin coating process with poly(ether imide)[PEI] ", Corrosion Science, Vol 52, 2010, Pp. 2066-2079.
- [12] Vorgelegt von, "Corrosion protection of magnesium AZ31 alloy sheets by polymer coatings", University Berlin, Germany, 2011.
- [13] Booster J. L, "Conversion of magnesium fluoride to magnesium hydroxide", Miner. Eng. 16 , 2003, Pp. 273- 281.
- [14] Jorg Acker, Antje Henbge, "Chemical analysis of acidic silicon etch solutions II. Determination of HNO₃, HF and H₂SiF₆ by ion chromatography", Talanta 72, 2007, Pp. 1540-1545.
- [15] Yukio H. Ogata, Katsutoshi Kobayashi, "Electrochemical metal deposition on silicon", Current Opinion in Solid State and Materials Science 10, 2006, Pp. 163-172.
- [16] Joel Nino G. Bugayong, "Electrochemical etching of isolated structures in P-type silicon", University of the Philippines, the department of chemical engineering, 2012.

بهینه سازی روش ساخت و بررسی عملکرد حفاظتی پوشش نانوکامپوزیت اپوکسی در محیط های خورنده

فرشته رضائی^{۱*}، اکرم نوری دلاور^۲، علیرضا زاهدی^۳

^۱ گروه پژوهشی پوشش - پژوهشگاه صنعت نفت

^۲ گروه پژوهش خوردگی - پژوهشگاه صنعت نفت

^۳ دانشکده فناوری های نوین - دانشگاه علم و صنعت ایران

* نویسنده مسئول: rezaeif@ripi.ir

تاریخ دریافت: ۱۳۹۳/۰۲/۱۶ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۳/۰۸/۰۷

چکیده:

در این تحقیق، خواص حفاظت از خوردگی نانوکامپوزیتی که به وسیله دیسپرسیون بهینه ذرات نانوکلی در ماتریس اپوکسی - پلی آمید تهیه شده، مورد مطالعه قرار گرفت. چندین پارامتر مهم در روش تهیه و فرمولاسیون، شامل روش اختلاط، زمان اختلاط و دما با روش آنالیزی تفرق اشعه ایکس (XRD)، طیف سنجی FTIR و میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) مورد بررسی قرار گرفت. نتایج حاصله نشان می دهد، دیسپرسیون مناسب تهیه شده در دمای ۵۰-۶۰ °C با استفاده از روش اختلاط التراسونیک در مدت ۶۰ دقیقه بدست می آید. در نهایت مقاومت خوردگی نانوکامپوزیت با استفاده از نتایج آزمایشات الکتروشیمیایی امپدانس، آزمون های محیط خورنده مه نمکی و رطوبت اشباع ۱۰۰٪ ارزیابی شد. نتایج آزمایشات خوردگی رابطه بین بهینه سازی فرمولاسیون و روش دیسپرسیون مناسب بر خواص حفاظت از خوردگی فیلم نانوکامپوزیت رادر مدت ۲۷۰ روز نشان می دهد.

کلمات کلیدی: نانوکامپوزیت، نانوکلی، اپوکسی، پلی آمید، امپدانس الکتروشیمیایی

optimization of the preparation process and evaluation protective performance of epoxy nanocomposite in the corrosive medias

F. Rezaei^{1*}, A. Nouri Delavar², A. Zahedi³

¹ Coating Research Group Research Institute of Petroleum Industry, Tehran, Iran

² Corrosion Research Group Research Institute of Petroleum Industry, Tehran, Iran

³ School of New Technologies, Iran university of Science and technology, Tehran, Iran

* Corresponding Author: rezaeif@ripi.ir

Submission: 2014, 05, 06 Acceptance: 2014, 10, 29

Abstract:

In this research the corrosion resistance of a nanocomposite which was by optimum dispersion of nanoclay particles in the Epoxy-Polyamide matrix, was studied. Several important parameters such as mixing method, mixing time and temperature were examined by X-ray diffraction (XRD), FTIR and transmission electron microscopy (TEM). The optimum dispersion condition has obtained at 50-60 °C using ultrasonic mixing in a short time (1 hour). Finally, the corrosion resistance of nanocomposite was evaluated by using results of electrochemical impedance (EIS) method, salt spray and 100% relative humidity chambers. The EIS results showed that, the epoxy polyamide nanocomposite has good corrosion resistance in 270 days in comparison to epoxy polyamide varnish. The results obtained from this study provide good understanding of the relationship between the optimum dispersion conditions and corrosion control performance.

Keywords: Nanocomposite, Nanoclay, Epoxy, Polyamide, Electrochemical Impedance Spectroscopy

مقدمه

امروزه استفاده از پوشش‌ها به یکی از متداول‌ترین روش‌های محافظت از خوردگی تبدیل شده و تلاش‌های زیادی در رابطه با بهبود عملکرد آنها به عمل می‌آید [۱]. در این میان، پوشش‌های اپوکسی به صورت گسترده‌ای به منظور حفاظت از فلزات در برابر خوردگی در محیط‌های خورنده استفاده می‌شوند [۲]. تحقیقات انجام شده نشان داده است، با اضافه کردن نانو ذرات معدنی به ماتریس پلیمری، نانوکامپوزیت‌های پلیمری حاوی سیلیکات‌های لایه‌ای به دست می‌آید که به علت بهبود خواص مکانیکی، حرارتی و حفاظت در برابر خوردگی بهتر نسبت به پوشش‌های رایج، بسیار مورد توجه قرار گرفته‌اند. این تحقیقات تقریباً در دهه ۱۹۹۰ شروع شده و همچنان نیز ادامه دارد [۳-۵]. در تحقیقاتی که به منظور ایجاد دیسپرسیون مناسب ذرات نانوکلی در ماتریس پلیمری صورت گرفته، از روش‌های مختلف مکانیکی مانند همزن مکانیکی [۶] و آسیاب سه غلظتی [۷] استفاده شده است که در این خصوص لازم به ذکر است، توزیع نانو ذرات در محمل اپوکسی با استفاده از این متدها امکان‌پذیر است. این نانو ذرات زمانی می‌توانند سبب بهبود خواص پوشش شوند که نانو لایه‌های سیلیکاتی به صورت لایه‌ای توزیع یافته و یا پراکنشی در ماتریس پلیمر قرار گیرند [۸]. ساختار و خواص نانو کامپوزیت‌های اپوکسی - کلی تحت تاثیر عوامل مختلف مانند نوع عامل پخت، اصلاح کننده نانوذره کلی و فرایند اختلاط قرار دارد. بهبود خواص حرارتی، مکانیکی و کاهش نفوذپذیری گازها و افزایش مقاومت در مقابل حلال [۹-۱۱] ناشی از پراکنش خوب نانوذرات کلی در ماتریکس اپوکسی و همچنین بهبود چسبندگی بین سطحی ماتریس اپوکسی و صفحات کلی است.

برخی از محققین توانسته‌اند حالت پراکنشی نانوکلی در ماتریس اپوکسی را با استفاده از متد اختلاط تحت تنش زیاد و حلال استن ایجاد کنند [۱۲-۱۴]. در بخش اول این تحقیق نیز سعی شده تا با ایجاد حالت پراکنشی نانوکلی در ماتریس اپوکسی، خواص حفاظت از خوردگی نانوکامپوزیت افزایش یابد.

با توجه به این که یکی از اهداف تحقیقات انجام شده در این زمینه، در جهت بهبود خواص حفاظت از خوردگی می‌باشد، بنابراین، پس از به کار بردن هر روشی در ساخت این نانوکامپوزیت‌ها بایستی خواص حفاظت از خوردگی آنها مورد بررسی قرار گیرد. به طور کلی، روش‌های الکتروشیمیایی متعددی به منظور ارزیابی عملکرد حفاظتی پوشش‌ها و نانوکامپوزیت‌ها، به کار گرفته می‌شود. از آنجاییکه خوردگی فلز پوشش داده شده یک پدیده الکتروشیمیایی است که در آن آب، اکسیژن و یون‌های خورنده باید از طریق فیلم پوشش عبور کرده و به سطح فلز برسند و در آنجا واکنش‌های انتقال بار صورت گیرد، به نظر می‌رسد مقاومت پلاریزاسیون می‌تواند یک پارامتر کلیدی در ارزیابی عملکرد حفاظتی هر پوششی باشد [۲]. در

این رابطه باید اشاره شود، تحقیقات انجام شده توسط Bacon و همکارانش که مقاومت پلاریزاسیون پوشش‌های آلی را در ۳۰۰ سیستم مختلف آزمایش کردند، نشان داد که این پارامتر می‌تواند ابزار مناسبی برای بررسی رفتار حفاظتی پوشش و تخمین عمر پوشش باشد. آنها به این نتیجه رسیدند پوشش‌هایی که دارای مقاومت بالاتر از 10^8 ohm.cm^2 هستند دارای حفاظت خوب و آنهایی که دارای مقاومت پلاریزاسیون زیر

10^6 ohm.cm^2 هستند، حفاظت ضعیف دارند [۲۱]. همچنین Bierwagen و همکارانش نیز با تحقیقات خود نشان دادند پوشش‌هایی که دارای مقاومت نوز بالاتر از 10^8 ohm.cm^2 هستند، خواص حفاظتی خوبی از خود نشان می‌دهند [۲].

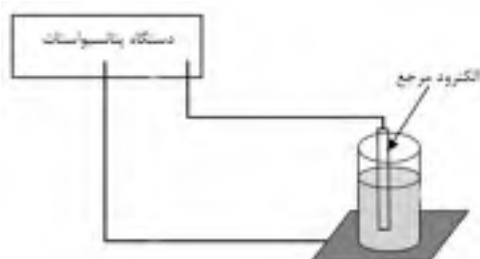
در این مقاله، در ابتدا، اثر نوع روش اختلاط شامل استفاده از هموژنایزر و التراسوند و بهینه سازی زمان اختلاط در ایجاد یک دیسپرسیون مناسب و پراکنش یافته مورد بررسی قرار گرفته و شرایط بهینه تولید نانوکامپوزیت اپوکسی ارائه شده است. سپس عملکرد حفاظت از خوردگی نانوکامپوزیت اپوکسی که با شرایط بهینه به دست آمده است توسط روش‌های امپدانس الکتروشیمیایی، مه نمکی و رطوبت اشباع ۱۰۰٪ مورد بررسی قرار گرفته است.

روش تحقیق

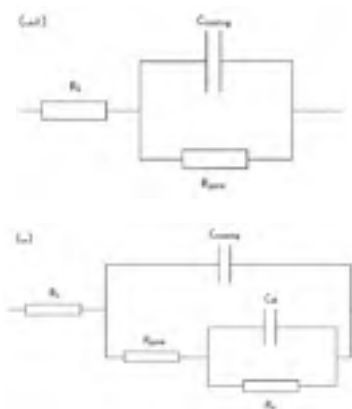
در این تحقیق از رزین اپوکسی Epikote 1001-X-75 تهیه شده از کمپانی SHELL، هاردنر Crayamide 115 از کمپانی Cray Valley و تینر اپوکسی شرکت رنگ‌سازی سورمه استفاده شده است. نانوارگانو کلی Cloisite®30B (OMMT) از کمپانی Southern Clay تهیه شده است. مقدار درصد نانو ارگانو کلی در فرمولاسیون ۳ درصد وزنی بوده است. برای تمام آزمایش‌ها، قبل از مصرف، نانو ارگانو کلی به مدت ۲ ساعت در دمای 70°C در آون خشک شده است. تهیه دیسپرسیون نانو ارگانو کلی در ماتریس اپوکسی با روش‌های دستگاه هموژنایزر پر قدرت (EW-04719-00 High-Speed Homogenizer System;) و تکنیک التراسوند (Hielscher Ultrasound 115 VAC Technology UIP 1000 hd transducer with Sonotrode BS2d34) انجام شده است. تهیه الگوی پراش اشعه X نمونه‌های نانوکامپوزیت و فیلم خشک نهائی آنها با دستگاه Philips pw1840 انجام شده است. طیف سنجی FTIR در دمای اتاق (حدود 25°C) با دستگاه EQUINOX 55 با تفکیک‌پذیری 4 cm^{-1} انجام شده است. آماده‌سازی نمونه‌ها جهت تهیه میکرو گراف TEM با دستگاه Ultramicrotome Omu3 from C. Rechart و تصویربرداری از نمونه با میکروسکوپ الکترونی عبوری ZEISS-EM900 انجام شده است.

در فرآیند ساخت، بعد از مرحله پیش اختلاط (Permix) از دو

پوشش نفوذ کرده و فرایند خوردگی آغاز می گردد عناصر مقاومت پلاریزاسیون و خازن مربوط به لایه دوگانه نیز به مدار اضافه می شود (۲ ب).



شکل ۱- شماتیک سل مورد استفاده در انجام آزمون امپدانس الکتروشیمیایی



شکل ۲- مدار معادل الکتریکی پوشش ها الف) مدار راندلس ب) بعد از نفوذ الکترولیت در پوشش

آزمون مه نمکی با استفاده از دستگاه ERICHSEN در دمای 35°C و پاشش نمک ۵٪ مطابق استاندارد ASTM B-117 انجام شده است. آزمایش رطوبت اشباع در دستگاه Hygrotherm 519 شرکت ERICHSEN در دمای 38°C و رطوبت ۱۰۰٪ اشباع انجام شده است.

دستگاه اختلاط متفاوت شامل هموژنایزر پر قدرت با ۲۵۰۰ دور در دقیقه و دستگاه التراسوند (80 MHz) استفاده شده است. پارامترهای لحاظ شده در عملیات ساخت در جدول ۱ ارائه شده است. بعد از تهیه نمونه ها، اختلاط دو جزء نانوکامپوزیت با نسبت اپوکسی به پلی آمید معادل ۶۵ به ۳۵ انجام شده است و مخلوط نهائی نانوکامپوزیت اپوکسی روی لامل شیشه ای اعمال و سخت شدن فیلم به دو روش در دمای اتاق و در دمای 110°C به مدت ۲۴ ساعت انجام شده است. سپس طیف های XRD و FTIR آنها تهیه شده است.

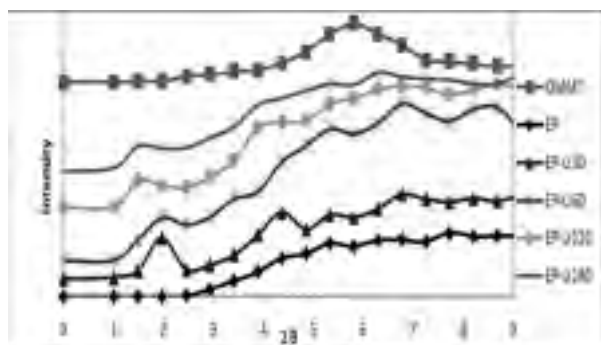
برای آزمایش های خوردگی، نانوکامپوزیت منتخب با ضخامت $75 \pm 5\text{ }\mu\text{m}$ بر روی ورقه های فولادی تمیزکاری شده تا درجه Sa3 استاندارد سوئدی SIS 05-59-00، اعمال شده و در دمای 110°C درجه سانتی گراد سخت شدند. سپس ۲ سانتی متر مربع از سطح نمونه ها در معرض محلول الکترولیت ۳/۵ درصد نمک کلراید سدیم قرار گرفته و آزمایش ها بر روی آنها انجام شد. آزمایش ها به مدت ۹ ماه و به فواصل زمانی ۱، ۷، ۱۵، ۳۰، ۶۰، ۹۰، ۱۲۰، ۲۱۰ و ۲۷۰ روز انجام شد. برای انجام آزمایش های الکتروشیمیایی خوردگی از دستگاه

Autolab PGSTAT 302N استفاده شد. جهت اندازه گیری های امپدانس از یک سل سه الکترودی استفاده شد که شامل الکترود کاری، الکترود کمکی از جنس پلاتین و الکترود مرجع Ag/AgCl بود (شکل ۱). اندازه گیری های امپدانس در پتانسیل تعادلی با اعمال اختلاف پتانسیل $\pm 5\text{ mV}$ میلی ولت در محدوده فرکانسی ۱۰ میلی هرتز تا ۱۰۰۰۰۰ هرتز انجام شد. داده های به دست آمده از این آزمایش در نرم افزار Zview با استفاده از مدارهای ارائه شده در شکل ۲ شبیه سازی شده است.

برای تفسیر نتایج آزمایش الکتروشیمیایی امپدانس مدارهای الکتریکی معادل ارائه شده در شکل ۲ استفاده می شود. این مدارها شامل عناصر اصلی مقاومت الکترولیت، مقاومت حفره و خازن مربوط به پوشش است (۲ الف). در زمانی که الکترولیت به درون

جدول ۱- خلاصه دستورالعمل و دستگاه مورد استفاده در دیسپرسیون نانوارگانوکی در ماتریس پلیمری (تمام نمونه ها در دمای 50°C - 60°C تهیه شده اند)

نمونه	ماتریس پلیمری	مدت اختلاط (a)	مدت اختلاط (دقیقه)
EP-H180	اپوکسی	هموژنایزر	۱۸۰
EP-U30	اپوکسی	التراسوند	۳۰
EP-U60	اپوکسی	التراسوند	۶۰
EP-U120	اپوکسی	التراسوند	۱۲۰
EP-U180	اپوکسی	التراسوند	۱۸۰
(a) واحد دستگاه هموژنایزر (دور در دقیقه) و التراسوند (مگاهرتز)			



شکل ۴- الگوی تفرق اشعه X دیسپرسیون نانوکامپوزیت اپوکسی تهیه شده به روش التراسوند در دمای ۵۰-۶۰ و در زمان های مختلف اختلاط

دستگاه های هموژنایزر و التراسوند در افزایش فاصله صفحات ذرات نانوکلی موثر بوده اند اما ایجاد فاصله صفحات بیشتر با روش التراسوند صورت گرفته است.

تاثیر زمان اختلاط روی ایجاد حالت پراکنش ذرات نانوکلی در ماتریس اپوکسی، در نانوکامپوزیت تهیه شده به روش التراسوند در شکل ۴ نشان داده شده است.

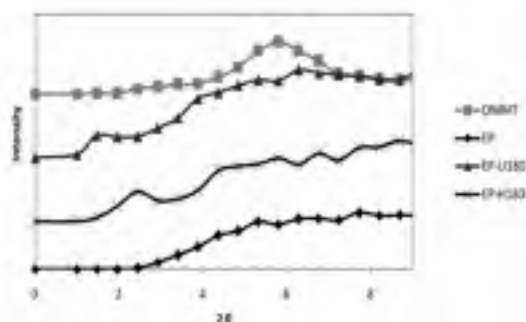
خلاصه موقعیت پیک ها در منحنی پراش اشعه X و اختلاف بین موقعیت این پیک ها در نانو کامپوزیت و نانوارگانوکلی ($d\Delta$) در جدول ۳ ارائه شده است.

مقایسه فواصل صفحات نمونه های EP-U60 و EP-U120 در

نتایج و بحث

بررسی های پراش اشعه ایکس

شکل ۳ تاثیر دستورالعمل اختلاط و نوع دستگاه مورد استفاده در ایجاد لایه توزیع یافته و پراکنشی ذرات نانوکلی در محمل اپوکسی را نشان داده است.



شکل ۳- الگوی پراش اشعه X نانوارگانوکلی (OMMT)، رزین اپوکسی (EP) و نمونه های ساخته شده با استفاده از دستگاه هموژنایزر (EP-H180) و دستگاه التراسوند (EP-U180)

خلاصه موقعیت پیک ها در منحنی پراش اشعه X و اختلاف بین موقعیت این پیک ها در نانو کامپوزیت و نانوارگانوکلی ($d\Delta$) در جدول ۲ ارائه شده است.

نتایج حاصل از شکل ۳ و جدول ۲ نشان می دهد، استفاده از

جدول ۲- اثر دستورالعمل و مدت اختلاط روی موقعیت پیک های دیسپرسیون های نانوارگانو کلی در ماتریس اپوکسی

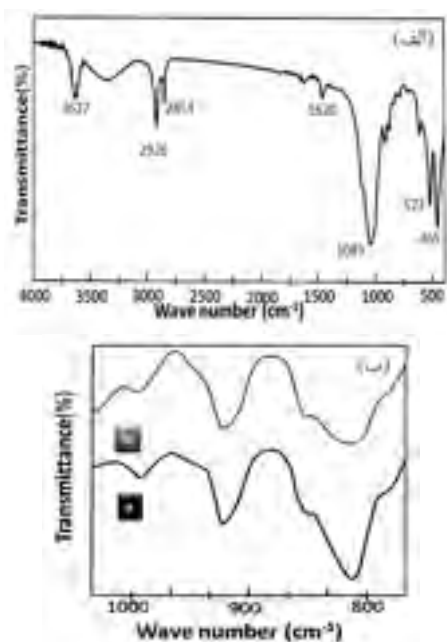
نمونه	$2\theta(^{\circ})$	d-spacing(Å)	Δd
OMMT	۵/۸	۱۴/۸۲	-
EP-H180	۲/۴۴ ۴/۳۶	۳۵/۲۲ ۱۹/۶۶	۲۰/۱۴ ۴/۸۴
EP-U180	۱/۴۸ ۳/۸۸	۵۸/۰۷ ۲۲/۱۵	۴۳/۲۵ ۷/۳۳

جدول ۳- اثر زمان های مختلف اختلاط روی موقعیت پیک های دیسپرسیون های نانوارگانوکلی در ماتریس اپوکسی تهیه شده به روش التراسوند و در دمای ۵۰-۶۰

نمونه	$2\theta(^{\circ})$	d-spacing(Å)	Δd
EP-U30	۱/۹۶ ۴/۳۶	۴۳/۸۵ ۱۹/۷۱	۲۹/۰۳ ۴/۸۹
EP-U60	۱/۹۶	۴۳/۸۵	۲۹/۰۳
EP-U120	۱/۴۸ ۳/۸۸	۵۸/۰۷ ۲۲/۱۵	۴۳/۲۵ ۷/۳۳
EP-U180	۱/۴۸ ۳/۸۸	۵۸/۰۷ ۲۲/۱۵	۴۳/۲۵ ۷/۳۳

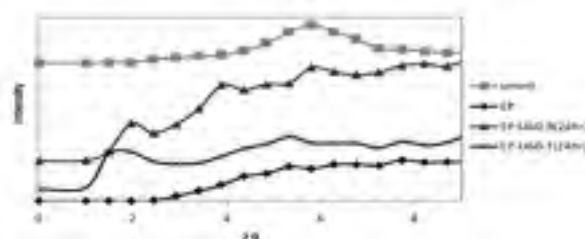
خمشی گروه H-O-H است. باندهای شاخص MMT در موقعیت های 1049cm^{-1} ، 523cm^{-1} و 465cm^{-1} هستند که به ترتیب مربوط به ارتعاشات کششی گروه Si-O و ارتعاشات خمشی گروه های Si-O-Si و Si-O-Al می باشد.

طیف FTIR تهیه شده از واریش اپوکسی و نانو کامپوزیت اپوکسی در شکل ۶ ارائه شده است. اگرچه از نظر کیفی هر دو طیف مشابه هستند اما انحراف در موقعیت پیک ها و شدت های نسبی گروه های خاص، موید آن است که نمونه ها با مول های مشابه سنتز شده اند. شکافنگی پیک جذبی ارتعاشات کششی گروه کربونیل (1710cm^{-1}) و (1716cm^{-1}) در اپوکسی و اپوکسی نانو کامپوزیت به جداسازی میکروفازی روی هر دو ماده نسبت داده می شود [۱۵]. از این مشاهدات می توان نتیجه گرفت که افزودن نانوکلی سبب ایجاد تغییرات ساختاری شیمیایی در نانو کامپوزیت اپوکسی نمی شود. توجه به اثرات افزودن نانوکلی روی پیوندهای شیمیایی، از نسبت سطح زیر پیک در طیف جذبی مادون قرمز حاصل می شود [۱۶].



شکل ۶- الف) طیف FTIR ارگانوکلای (OMMT)، ب) طیف FTIR تهیه شده از واریش اپوکسی و نانو کامپوزیت اپوکسی مربوط به گروه کربونیل، (a) رزین اپوکسی (b) نانوکامپوزیت اپوکسی

جدول ۳ نشان می دهد که اگر چه فاصله بیشتری در صفحات نانوکلی در نمونه EP-U120 ایجاد شده اما وجود یک پیک اضافه در $2\theta = 3/88$ نشان دهنده توزیع پراکنشی به صورت جزئی می باشد لذا با توجه به نتایج شکل ۴ و جدول ۳ می توان نتیجه گرفت که افزایش کافی در فاصله صفحات نانوکلی و پراکنش مناسب نانو ذرات، در ماتریس اپوکسی به روش التراسوند، در دمای $50-60^\circ\text{C}$ و در مدت زمان اختلاط ۶۰ دقیقه صورت گرفته است. مقایسه الگوی پراش اشعه X فیلم خشک نانوکامپوزیت اپوکسی در دمای محیط و در دمای 110°C به مدت ۲۴ ساعت در شکل ۵ صورت گرفته است.



شکل ۵- الگوی پراش اشعه X فیلم نانو کامپوزیت اپوکسی سخت شده در دمای محیط و در آن 110°C به مدت ۲۴ ساعت.

نتایج حاصل از شکل ۵ و جدول ۴ اثر مثبت دمای سخت شدن نانوکامپوزیت در دمای 110°C درجه سانتی گراد در افزایش فاصله صفحات نانوذرات کلی نسبت به دمای اتاق (25°C درجه سانتی گراد) را نشان می دهد.

طیف سنجی FTIR

طیف سنجی FTIR به منظور بررسی اثر پراکنش ذرات نانوکلی بر رزین اپوکسی صورت گرفته است. در شکل ۶ الف طیف سنجی FTIR ارگانوکلای (OMMT) نشان داده شده است. در این شکل، مشخصه های کششی گروه Al-OH در موقعیت 3627cm^{-1} و یک دامنه گسترده از ارتعاشات کششی در پیوند هیدروژنی در گروه H-O-H در موقعیت 3429cm^{-1} وجود دارد. دو پیک نیز در موقعیت های 2926cm^{-1} و 2854cm^{-1} مربوط به گروه متیلن در زنجیره هیدروکربن یون های آمونیوم آلی در OMMT دیده می شود. پیک موجود در موقعیت 1620cm^{-1} ، مشخصه ارتعاشات

جدول ۴- بررسی اثر دمای سخت شدن فیلم نانو کامپوزیت اپوکسی در مدت ۲۴ ساعت

نمونه	$2\theta(^{\circ})$	d-spacing(Å)	Δd
EP-U60-R(24hr)	۱/۹۶	۴۳/۸۵	۲۹/۰۳
EP-U60-T(24hr)	۱/۷۲	۴۹/۹۴	۳۵/۱۲
OMMT	۵/۸	۱۴/۸۲	-

آزمون امپدانس الکتروشیمیایی

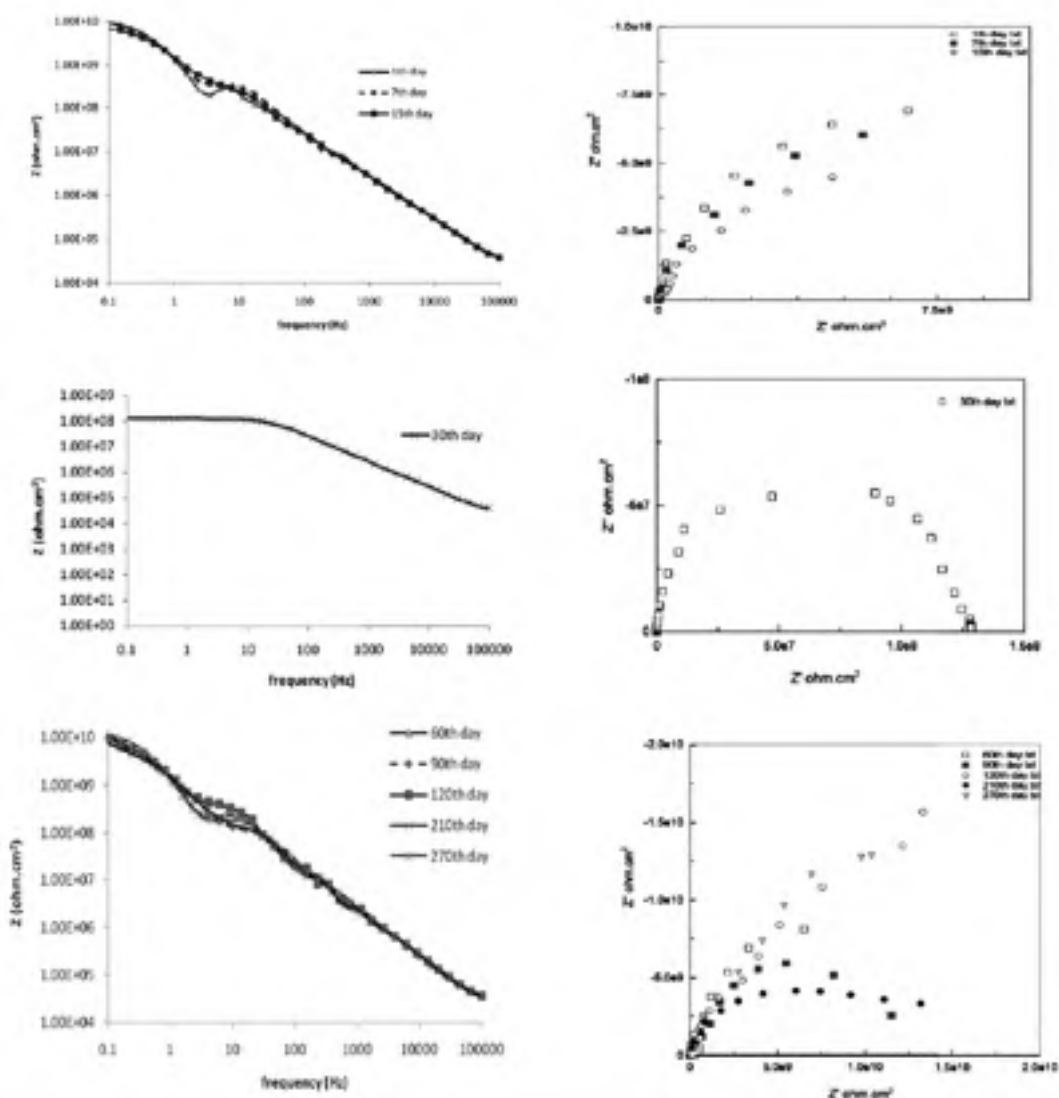
نمودار نایکوئیست و بود (Bode) آزمایش امپدانس نانوکامپوزیت اپوکسی در شکل ۸ نشان داده شده است.



شکل ۷- میکروگراف TEM از نانوکامپوزیت اپوکسی تهیه شده به مدت ۶۰ دقیقه در دمای ۵۰-°C، به روش التراسوند و سخت شده در دمای ۱۱۰°C به مدت ۲۴ ساعت

بررسی TEM

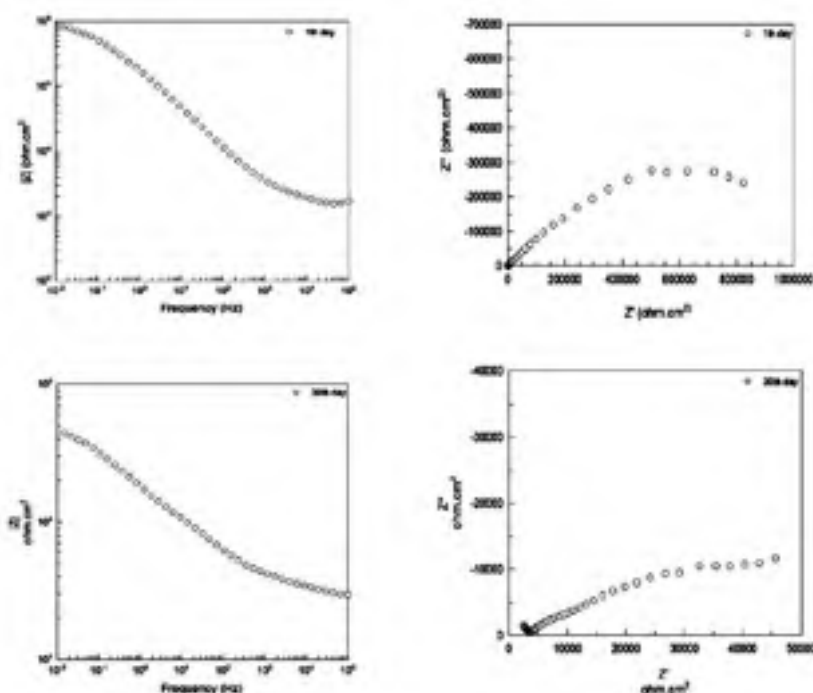
میکروگراف TEM تهیه شده از فیلم نانوکامپوزیت اپوکسی که در مدت ۶۰ دقیقه در دمای ۶۰-۵۰°C به روش التراسوند تهیه و در دمای ۱۱۰°C به مدت ۲۴ ساعت سخت شده، در شکل ۷ نشان داده شده است. در میکروگراف TEM، خطوط تیره مؤید نانو ذرات کلی توزیع یافته در ماتریس اپوکسی است. نتایج حاصل از الگوی پراش اشعه X، طیف سنجی FTIR و میکروگراف TEM نشان می دهد که با استفاده از روش التراسوند در مدت ۶۰ دقیقه در دمای ۶۰-۵۰°C و سخت شدن فیلم نانوکامپوزیت در دمای ۱۱۰°C می توان یک دیسپرسیون مطلوب با نانوذرات توزیع یافته بدست آورد. در ادامه، بررسی مقاومت نمونه نانوکامپوزیت اپوکسی تهیه شده با روش فوق در مقابل خوردگی، با انجام آزمایش های امپدانس صورت گرفته است.



شکل ۸- نمودار نایکوئیست و بود آزمایش امپدانس نانوکامپوزیت اپوکسی تهیه شده به مدت ۶۰ دقیقه در دمای ۶۰-۵۰°C به روش التراسوند و سخت شده در دمای ۱۱۰°C به مدت ۲۴ ساعت با ضخامت $75 \pm 5 \mu\text{m}$.

محافظ در روز اول آزمایش از مدار معادل الکتریکی نشان داده شده در شکل ۲ الف تبعیت می کند. اما نمودارهای امپدانس در شکل ۸ و نتایج حاصل از آنها در جدول شماره ۵ نشان می دهد، فیلم نانوکامپوزیت اعمالی دارای نفوذ بوده و دارای مدار معادل الکتریکی شکل ۲ ب می باشد. این مسئله احتمالا مربوط به یک عارضه سطحی در فیلم بوده که در زمان اعمال نانوکامپوزیت ایجاد شده است. بنابراین، در روزهای ابتدای آزمایش (تا روز پانزدهم) مقاومت پلاریزاسیون مربوط به فرایند خوردگی در نمودار بود مشاهده می شود

نمودار نایکوئیست و بود (Bode) آزمایش امپدانس واریش اپوکسی در شکل ۹ آورده شده است. مشاهده می شود، مقاومت فیلم واریش بعد از گذشت ۳۰ روز به مقدار بسیار زیادی کاهش یافته است. در جدول ۵ مقادیر داده های شبیه سازی شده امپدانس مربوط به مقاومت حفره، مقاومت پلاریزاسیون و CPE فیلم های واریش و نانوکامپوزیت اپوکسی که از آزمایش امپدانس در طول زمان آزمایش به دست آمده، ارائه شده است. به طور معمول نمودارهای نایکوئیست و بود مربوط به پوشش های

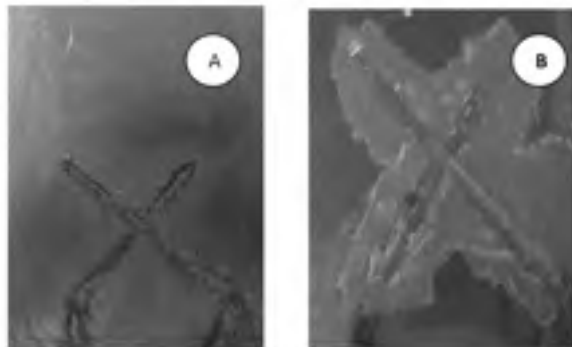


شکل ۹- نمودار نایکوئیست و بود مربوط به واریش اپوکسی با ضخامت $75 \pm 5 \mu m$

جدول ۵- مقادیر مربوط به مقاومت حفره و پلاریزاسیون فیلم های واریش و نانوکامپوزیت اپوکسی حاصل از روش امپدانس در طول زمان آزمایش

CPE _h		R _f (ohm.cm ²)	CPE _{coating}		R _{film} (ohm.cm ²)	مدت آزمایش (روز)	نمونه
n	Q (μFcm ⁻²)		n	Q (μFcm ⁻²)			
-	-	-	-	-	-	۱	واریش اپوکسی
۰/۴۴۵۶۷	۲/۷۴۴۲×۱۰ ^{-۱۰}	۸/۱×۱۰ ^{-۴}	۰/۷۷۴۷۴	۸/۹×۱۰ ^{-۱۱}	۴/۵×۱۰ ^{-۴}	۳۰	
۰/۹۴۴۶۳	۱/۸۵۱×۱۰ ^{-۱۱}	۵/۳×۱۰ ^{-۴}	۰/۹۶۷۳۱	۱/۴۷۲×۱۰ ^{-۱۱}	۶/۳×۱۰ ^{-۴}	۱	
۰/۹۲۱۷۷	۱/۹۷۹×۱۰ ^{-۱۱}	۷/۶×۱۰ ^{-۴}	۰/۹۹۳۰۴	۱/۱۳۹×۱۰ ^{-۱۱}	۵/۱×۱۰ ^{-۴}	۷	نانوکامپوزیت
۰/۹۲۲۱۳	۲/۴۴۴×۱۰ ^{-۱۱}	۴/۶×۱۰ ^{-۴}	۰/۹۷۷۵۴	۱/۴۱۵×۱۰ ^{-۱۱}	۵/۷×۱۰ ^{-۴}	۱۵	
-	-	-	۰/۹۸۷۱۷	۱/۳۷۹×۱۰ ^{-۱۱}	۱/۴×۱۰ ^{-۴}	۳۰	
۰/۹۰۳۵۲	۱/۷۶۲×۱۰ ^{-۱۱}	۱/۵×۱۰ ^{-۴}	۰/۹۸۵۰۱	۱/۴۶۶×۱۰ ^{-۱۱}	۱/۱×۱۰ ^{-۴}	۶۰	
۰/۸۹۸۹۵	۱/۳۳۷×۱۰ ^{-۱۱}	۱/۲×۱۰ ^{-۴}	۰/۹۴۳۸۶	۷/۸۲۲×۱۰ ^{-۱۱}	۲/۳×۱۰ ^{-۴}	۹۰	
۰/۸۰۰۱۴	۱/۰۴۶×۱۰ ^{-۱۱}	۷/۱×۱۰ ^{-۴}	۰/۹۲۹۱۹	۸/۹۷۷×۱۰ ^{-۱۱}	۱/۶×۱۰ ^{-۴}	۱۲۰	
۰/۸۵۸۳۸	۱/۱۴۹×۱۰ ^{-۱۱}	۱/۶×۱۰ ^{-۴}	۰/۹۵۴۳۹	۷/۲۱۰×۱۰ ^{-۱۱}	۲/۱×۱۰ ^{-۴}	۲۱۰	
۰/۸۷۳۰۱	۱/۳۶۱×۱۰ ^{-۱۱}	۶/۹×۱۰ ^{-۴}	۰/۹۳۲۹۴	۷/۹۶۷×۱۰ ^{-۱۱}	۲/۳×۱۰ ^{-۴}	۲۷۰	

در ناحیه خراش بین ۲-۱ mm است که مطابق استاندارد ASTM D 1654 از درجه ۷ ارزیابی می شود. عدم وقوع خوردگی در سطح فولاد و میزان کم پیشروی زنگ در اطراف خراش نشان دهنده مقاومت مطلوب و چسبندگی خوب نانو کامپوزیت می باشد.



شکل ۱۰- وضعیت فیلم نانوکامپوزیت با ضخامت $75 \pm 5 \mu m$ بعد از ۱۵۰۰ ساعت در معرض آزمون مه نمکی (A)، وضعیت سطح زیر فیلم نانوکامپوزیت بعد از حذف فیلم (B)

آزمون رطوبت صد در صد اشباع

ارزیابی عملکرد نانو کامپوزیت در مقابل نفوذ رطوبت با انجام آزمایش در کابین رطوبت ۱۰۰٪ اشباع در مدت ۱۵۰۰ ساعت با تکرار سه نمونه انجام شده است که تصویر آن در شکل ۱۱ ارائه شده است. هیچ گونه اثر تاول زدگی و زنگ زدگی در سطح فیلم و پیشروی خوردگی در اطراف ناحیه خراش در این شکل مشاهده نمی شود.



شکل ۱۱- وضعیت فیلم نانوکامپوزیت با ضخامت $75 \pm 5 \mu m$ بعد از ۱۵۰۰ ساعت در معرض آزمون رطوبت صد در صد اشباع

نتیجه گیری

۱- نتایج آزمایشات آنالیزی پراش اشعه ایکس، طیف سنجی FTIR و میکروگراف TEM نشان می دهد که شرایط دیسپرسیون بهینه و ایجاد حالت پراکنش ۳٪ نانوارگانو کلی در ماتریس اپوکسی بعد از اختلاط اولیه با استفاده از دستگاه التراسوند با توان ۸۰ هرتز در دمای $50-60^{\circ}C$ در مدت ۶۰ دقیقه حاصل می شود.

۲- سخت شدن فیلم در دمای $110^{\circ}C$ تاثیر مثبت در ایجاد افزایش

که به تدریج کاهش پیدا کرده است به طوریکه در روز سی ام مشاهده نمی شود. به نظر می رسد مقاومت پلاریزاسیون مربوط به فرایند خوردگی به صورتی کاهش پیدا کرده که ثابت زمانی مربوط به آن تحت تاثیر ثابت زمانی پوشش قرار گرفته است و بنابراین، در نمودار امپدانس روز سی ام قابل مشاهده نیست. نتایج آزمایش بعد از روز سی ام نشان دهنده افزایش مجدد مقاومت پلاریزاسیون مربوط به پدیده خوردگی (احتمالا به دلیل تشکیل محصولات خوردگی و ایجاد سد در برابر نفوذ یون های خورنده به سطح آلیاژ) می باشد. لازم به ذکر است، اگر چه از ابتدای آزمایش نفوذ در پوشش ثبت شده و مقاومت پلاریزاسیون مربوط به خوردگی در نتایج مشاهده می شود اما مقاومت نانوکامپوزیت در تمام مدت آزمایش بدون تغییر و در محدوده $10^8 ohm.cm^2$ باقی مانده است. با توجه به این امر و همچنین با توجه به مقاومت بسیار بالای پلاریزاسیون مربوط به فرایند خوردگی (به جز روز سی ام) می توان نتیجه گرفت نفوذ سیال خورنده به درون فیلم نانو کامپوزیت بسیار اندک بوده و احتمالا از همان محل نفوذ اولیه که با ایجاد محصولات خوردگی بسته شده می باشد به طوریکه منجر به تخریب پوشش و از دست دادن خواص حفاظت از خوردگی آن نشده است [۱۷].

به طور کلی، نتایج ارائه شده در شکل های ۸ و ۹ و جدول ۵ نشان می دهد افزودن ذرات نانو کلی به وارنیش اپوکسی منجر به افزایش قابل ملاحظه در مقاومت حفره فیلم اعمالی شده است. به طوریکه مقاومت فیلم وارنیش اپوکسی در روز اول آزمایش $1/1 \times 10^6 ohm.cm^2$ است در حالیکه مقاومت نانوکامپوزیت اپوکسی در شروع آزمایش $6/2 \times 10^8 ohm.cm^2$ می باشد. مقایسه بین زمان آزمایش ۳۰ روز برای هر دو فیلم نشان می دهد که مقاومت فیلم وارنیش به شدت افت کرده و به مقدار مقاومت سطح آلیاژ عاری از فیلم رسیده است اما مقاومت فیلم نانوکامپوزیت تقریبا ثابت باقی مانده است و در ادامه آزمایش نیز (تا ۲۷۰ روز) افت پیدا نکرده است.

آزمون مه نمکی

ارزیابی عملکرد حفاظتی نانوکامپوزیت در محیط خورنده مه نمکی به مدت ۱۵۰۰ ساعت و با تکرار سه نمونه انجام شده است و تصویر نمونه در شکل ۱۰ نشان داده شده است.

همانطور که در شکل ۱۰ مشاهده می شود، بعد از ۱۵۰۰ ساعت آزمون مه نمکی، در فیلم نانوکامپوزیت در اطراف محل خراش مطابق با استاندارد ASTM D 714 تعدادی تاول شماره ۸ وجود دارد و جدایش فیلم (Disbanding) در اطراف محل خراش و لبه های ورقه نیز صورت گرفته است و بررسی سطح زیر فیلم نشان می دهد که در ناحیه جدا شده هیچ گونه آثار خوردگی مشاهده نمی شود (درجه ۱۰ مطابق استاندارد ASTM D 610). میزان پیشروی زنگ

طول زمان آزمایش (۲۷۰ روز) می شود و حتی وجود عارضه احتمالی در فیلم نانوکامپوزیت منجر به افت مقاومت نشده است.

۵- نتایج آزمایشات آنالیزی پراش اشعه ایکس، طیف سنجی FTIR و میکروگراف TEM و همچنین نتایج آزمایشات کیفی مه نمکی و محیط رطوبت ۱۰۰٪/ اشباع و نتایج آزمایشات کمی EIS نشان دهنده تاثیر یک دیسپرسیون مطلوب با نانوذرات توزیع یافته در افزایش مقاومت در مقابل خوردگی نانوکامپوزیت اپوکسی / پلی امید است.

فاصله در صفحات نانوکلی دارد که نشان دهنده اثر دما در افزایش نفوذ بیشتر پلیمر در نانوذرات است

۳- نتایج آزمون های الکتروشیمیایی امپدانس، آزمون مه نمکی و رطوبت صد در صد اشباع مؤید عملکرد حفاظتی بسیار مطلوب فیلم نانوکامپوزیت تهیه شده با روش ارائه شده، می باشد.

۴- نتایج امپدانس الکتروشیمیایی نشان داد افزودن نانوذرات کلی به وارنیش اپوکسی منجر به افزایش قابل ملاحظه ای در مقاومت فیلم در

مراجع

- [1] Douglas Mills, Philip Picton, Lidia Mularczyk, Developments in the electrochemical noise method (ENM) to make it more practical for assessment of anti-corrosive coatings, *Electrochimica Acta*, In Press, Corrected Proof, Available online 22 October 2013.
- [2] Cristóbal Valentini, Jorge Fiora, Gabriel Ybarra, A comparison between electrochemical noise and electrochemical impedance measurements performed on a coal tar epoxy coated steel in 3% NaCl, *Progress in Organic Coatings*, Vol. 73, Issues 2–3, 2012, Pp. 173–177.
- [3] Jinlong Hu, Mengyu Gan, Li Ma, Zhitao Li, Jun Yan, Jun Zhang, Synthesis and anticorrosive properties of polymer–clay nanocomposites via chemical grafting of polyaniline onto Zn-Al layered double hydroxides Original Research Article, *Surface and Coatings Technology*, Vol. 240, 2014, Pp. 55-62.
- [4] Pattama Piromrueen, Suwadee Kongparakul, Pattarapan Prasassarakich, Synthesis of polyaniline/montmorillonite nanocomposites with an enhanced anticorrosive performance Original Research Article, *Progress in Organic Coatings*, Vol. 77, Issue 3, 2014, Pp. 691-700.
- [5] Miloš D. Tomić, Branko Dunjić, Violeta Likić, Jelena Bajat, Jelena Rogan, Jasna Djonlagic, The use of nanoclay in preparation of epoxy anticorrosive coatings Original Research Article, *Progress in Organic Coatings*, Vol. 77, Issue 2, 2014, Pp. 518-527.
- [6] F. Carrasco, P. Page's, Thermal degradation and stability of epoxy nanocomposites: Influence of montmorillonite content and cure temperature, *Polymer Degradation and Stability*, Vol. 93, 2008, Pp.1000-1007.
- [7] Kang Sick Seo, Dae Su Kim, Curing Behavior and Structure of an Epoxy/Clay Nanocomposite System, *Polymer Engineering & Science*, Vol. 46, Issue 9, 2006, Pp. 1318–1325.
- [8] Messersmith P.B. and Giannelis E.P., Synthesis and characterisation of layered silicate-epoxy nanocomposites, *Chem. Mater.*, Vol. 6, 1994, Pp. 1719-1725.
- [9] Zerda AS, Lesser AJ, Intercalated clay nanocomposites: morphology, mechanics, and fracture behavior, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, Vol. 39, No. 11, 2001, Pp.1137–46.
- [10] Kaynak C, Nakas GI, Isitman NA. Mechanical properties, flammability and char morphology of epoxy resin/montmorillonite nanocomposites, *Appl Clay Sci*, Vol. 46, No.3, 2009, Pp.319–24.
- [11] Chin I-J, Thurn-Albrecht T, Kim H-C, Russell TP, Wang J. On exfoliation of montmorillonite in epoxy, *Polymer*, Vol. 42, No. 13, 2001, Pp. 5947–52
- [12] G. Kortaberria, L. Solar, A. Jimeno, P. Arruti, C. Gómez, I. Mondragon, Curing of an Epoxy Resin Modified with Nanoclay Monitored by Dielectric Spectroscopy and Rheological Measurements, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 102, 2006, Pp.5927–5933.

- [13] T.-D. Ngo, M.-T. Ton-That, S.V. Hoa, K.C. Cole, Preparation and Properties of Epoxy Nanocomposites. I. The Effect of Premixing on Dispersion of Organoclay, Polymer Engineering & Science, Vol. 49, Issue 4, 2009, Pp.666-672.
- [14] B. Ry'znarova', J. Zelenka, F. Lednický', J. Baldrian, Epoxy-Clay Nanocomposites: Influence of the Clay Surface Modification on Structure, Journal of Applied Polymer Science, Vol. 109, 2008, Pp.1492-1497.
- [15] M. G. Gonzalez, J. C. Cabanelas, J. Baslega, Infrared Spectroscopy-material Science, Engineering and Tecnology, ISBN 978-955-51-0537, Publisher: InTech, April 2012, Chapter 13.
- [16] Sh. Yoshida, Quantitative Evaluation of an Epoxy Resin Dispersion by Infrared Spectroscopy, Polymer Journal , Vol. 46, 2014, Pp. 430-434.
- [17] A. F. Baldissera, D. B. Freitas and C. A. Ferreira, Electrochemical Impedance Spectroscopy Investigation of Chlorinated rubber-based Coatings Containing Polyaniline as Anticorrosion Agent, Materials and Corrosion, Vol.61, 2010, Pp:790-801.

فرم اشتراک فصلنامه

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

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

نمابر: ۸۸۳۴۷۷۴۹

تلفن: ۸۸۳۴۴۲۸۷ و ۸۸۳۲۷۳۲۴

پست الکترونیک: corrosionengineering@ica.ir

پایگاه اینترنتی: www.jcse.ica.ir

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

فصلنامه علمی پژوهشی علوم و مهندسی خوردگی دستورالعمل نگارش و ارسال مقالات

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

۱- مقالات قابل پذیرش

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

۲- قوانین چاپ

- مقاله ارسالی به این فصلنامه نباید قبلاً در نشریه‌ای چاپ شده و یا در حال بررسی برای چاپ باشد. البته، مقالاتی که بصورت چکیده در همایشهای دیگر پذیرفته شده باشند، در این فصلنامه قابل ارزیابی و چاپ هستند.
- تنها مقالات فارسی در این فصلنامه قابل چاپ هستند؛ هرچند، چکیده مقاله به زبان انگلیسی نیز باید ارائه شود.
- مسئولیت صحت مطالب چاپ‌شده به‌عهده نویسندگان بوده و لزوماً بیانگر نظرات هیئت تحریریه فصلنامه نیست.
- در متن مقاله باید تا حد امکان از بکارگیری لغات بیگانه احتراز شده و به رعایت دستور زبان فارسی توجه کافی شود.
- ویراستاران فصلنامه در ویرایش ادبی مقالات دارای اختیار کامل بوده و لذا کسب مجوز از نویسندگان الزام نخواهد بود.
- صدور تاییدیه چاپ مقاله در فصلنامه و ارسال آن برای نویسنده به‌منزله چاپ آن در فصلنامه بوده و نویسنده حق باز پس‌گیری مقاله خود را نخواهد داشت.
- پس از چاپ هر یک از مقالات ارسالی، به هر یک از نویسندگان، یک نسخه از اصل فصلنامه اعطا خواهد شد.
- استفاده از مندرجات فصلنامه با ذکر ماخذ مجاز است.

۳- آماده‌سازی مقاله

- متن مقاله باید در محیط نرم‌افزار Microsoft Word 2003-2010 با فاصله خطوط ۱ سانتیمتر و به شکل تک ستونی تایپ شود. برای عنوان فارسی مقاله از قلم (B Yagut, Bold, 25)، برای عناوین نویسندگان و مشخصات آنها به فارسی از قلم (B Yagut, Bold, 12)، برای چکیده فارسی از قلم (B Zar, Bold, 12)، برای متن مقاله از قلم (B Zar, Regular, 12)، برای تیترها از قلم (B Zar, Bold, 12)، برای مراجع انگلیسی، چکیده انگلیسی و هر لغت انگلیسی که در متن مقاله ظاهر می‌شود از قلم (Times New Roman, Regular, 10)، برای عنوان انگلیسی از قلم (Times New Roman, Bold, 26) و برای عناوین نویسندگان و مشخصات آنها به انگلیسی از قلم (Times New Roman, Bold, 12) استفاده شده و فاصله متن از لبه صفحه بر روی ۲٫۵ سانتیمتر تنظیم شود. متن کامل مقاله به‌همراه چکیده‌های

انگلیسی و فارسی نباید از ۱۵ صفحه تجاوز نماید.

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

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

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

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

۴- فایل های مورد نیاز برای ارسال

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

۵- ارسال مقالات

بایستی موارد مندرج در بند ۴ بطور کامل و دقیق به نشانی corrosionengineering@ica.ir و یا corrosion.journal@gmail.com ارسال شود.

۶- فرایند ارزیابی

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

۷- اطلاعات تماس

نشانی دفتر فصلنامه: تهران، خیابان انقلاب، خیابان شهید عباس موسوی (فرصت)، کوچه بهبهان، پلاک ۱۱، واحد ۳
تلفن: ۸۸۳۴۴۲۸۷-۸ و ۸۸۳۲۷۳۲۴، نامبر: ۸۸۳۴۷۷۴۹، پست الکترونیک: corrosionengineering@ica.ir



Quarterly Journal of
Corrosion Sciences and Engineering

Vol. 4, No. 1 (Serial No. 11), November 2014, ISSN: 2251-6417

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

License Holder: Iranian Corrosion Association

Managing Director: Jaber Neshati, PhD

Editor-in-Chief: Mir Ghasem Hosseini, Prof.

Titles & Authors	Page
Simulation of Hybrid Cathodic Protection System on Offshore Structures using boundary element method <i>M. Khoshhal, T. Shahrabi Farahani, J. Neshati, H. Moharrami</i>	7
Compatibility of cold applied tapes with coal tar applied on gas pipelines <i>B. Borooghani, M. Farzam, D. Zaarei, I. Danaee</i>	23
The effect of primary electroplated Nickel on aluminizing of AISI 316 stainless steel and study of its oxidation behavior <i>A. Karimzadeh, A. Sabour Rouhaghdam</i>	33
The effect of melt shearing on the microstructure and corrosion behavior of Al-Zn-Mn-Fe <i>H. Arabi, M. Alizadeh</i>	45
Oxidation behavior of electroless Ni-B coatings at 600 °C <i>M. Ghaderi, M. Rezagholizadeh, R. Ebrahimi-Kahrizsangi</i>	57
The mechanism of effect HF on corrosion behaviour 6061-T6 aluminum alloy in nitric acid <i>H. A. Afrasiabi, M. Ehteshamzadeh</i>	65
optimization of the preparation process and evaluation protective performance of epoxy nanocomposite in the corrosive medias <i>F. Rezaei, A. Nouri Delavar, A. Zahedi</i>	73



Quarterly Journal of Corrosion Sciences and Engineering

Vol. 4, No. 1 (Serial No. 11), November 2014, ISSN: 2251-6417

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

License Holder: Iranian Corrosion Association

Managing Director: Jaber Neshati, PhD

Editor-in-Chief: Mir Ghasem Hosseini, Prof.

Editorial Board (In Persian alphabetical order):

Saeed Reza Allahkaram, Prof.,

Faculty of Metallurgy & Materials, University of Tehran

Mir Ghasem Hosseini, Prof.,

Faculty of Chemistry, University of Tabriz

Ebrahim Heshmat Dehkordi, PhD,

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

Taghi Shahrabi Farahani, Prof.,

Faculty of engineering & Technology, Tarbiat Modares University

Mansour Farzam, PhD,

Associate Prof., Petroleum university of Technology

Rouha Kasra Kermanshahi, Prof.,

Faculty of Microbiology, Al-zahra University

Jaber Neshati, PhD,

Assistant Prof., Research Institute of Petroleum Industry.

Consultants:

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

Executive Supervisor, Editor: Atefeh daneshvar

Graphic & Design: Hojjat Abbasian

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

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

Policies:

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