

به نام

دانای آشکار و نهان



فصلنامه علمی - پژوهشی علوم و مهندسی خوردگی،

چاپ انجمن خوردگی ایران،

از کلیه اندیشمندان، صاحب نظران، پژوهشگران و دانشجویان گرامی

برای ارسال نتایج مطالعات خود دعوت به عمل می‌آورد.

مجله علمی - پژوهشی علوم و مهندسی خوردگی



سال سوم، شماره ۴، زمستان ۱۳۹۲، شماره پیاپی ۱۰، ۶۴۱۷-۲۲۵۱:ISSN

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

صاحب امتیاز: انجمن خوردگی ایران
مدیر مسئول: دکتر جابر نشاطی
سرمدبیر: دکتر میرقاسم حسینی

هیئت تحریریه (به ترتیب حروف الفبا):

دکتر سعیدرضا اله کرم، استاد دانشکده مهندسی متالورژی و مواد دانشگاه تهران
دکتر میرقاسم حسینی، استاد دانشکده شیمی دانشگاه تبریز
دکتر ابراهیم حشمت دهکردی، دانشیار پژوهشگاه علوم و فنون هسته ای ایران
دکتر تقی شهرابی فراهانی، استاد دانشکده فنی و مهندسی دانشگاه تربیت مدرس تهران
دکتر منصور فرزام، دانشیار دانشگاه صنعت نفت
دکتر روحا کسرای کرمانشاهی، استاد دانشکده میکروبیولوژی دانشگاه الزهرا(س)
دکتر جابر نشاطی، استادیار پژوهشگاه صنعت نفت

مشاورین (به ترتیب حروف الفبا):

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



سال سوم، شماره ۴، زمستان ۱۳۹۳، شماره پیاپی ۱۰، ۶۴۱۷-۲۲۵۱:ISSN

صفحه عناوین مقاله‌ها و نویسندگان:

- ۷ بررسی خوردگی حفره ای آلیاژ برنز آلومینیم نیکل دار در محیط آبی کلرید سدیم آلوده به آنیون سولفید با استفاده از تکنیک نوین الکتروشیمیایی
علی دهقانی، مریم احتشام زاده، سهیل سروشیان
- ۱۹ بررسی عملکرد سایشی و رفتار خوردگی پوشش‌های نانوکامپوزیتی کروم - دی اکسیدتیتانیم
محمدرضا بقال نژاد، منصور فرزاد، ابراهیم نجفی بیرگانی
- ۳۵ شبیه سازی آزمایشگاهی تداخل جریان های سرگردان DC با سیستم های حفاظت کاتدی و بررسی روش های مقابله با آن
محمد درخشانی، سعیدرضا اله کرم، میکائیل عیسی خانی زکریا، مسعود صمدیان، حجت اله شریفی رسایی، اشکان رزم جو
- ۴۷ استفاده از جریان پالسی در فرایند الکترولیز
هادی عادل خانی
- ۵۹ بررسی اثر غلظت ممانعت کننده بنزو تریازول بر روی رفتار خوردگی و خواص نانومکانیکی پوشش نانو ساختار هیبریدی پایه آلومینا
علی شانقی، امیر زینال نژاد، هادی مرادی
- ۷۱ بررسی آنالیز کمی و کیفی اثر تجمعی فاکتورهای محیطی بر میزان جریان مورد نیاز حفاظت کاتدی پوشش کلتار اپوکسی پلی آمید در آب دریای مصنوعی
هدا جمشیدینیا، محمود پاک شیر، محمد جعفر هادیان فرد
- ۸۱ تشکیل پوشش فوق سخت الماس گونه (DLC) به روش الکتروشیمیایی بر روی فولاد ساده کربنی و بررسی خواص مکانیکی و خوردگی
فاطمه خادمه مولوی، حسین حسن نژاد

بررسی خوردگی حفره ای آلیاژ برنز آلومینیم نیکل دار در محیط آبی کلرید سدیم آلوده به آنیون سولفید با استفاده از تکنیک نوین الکتروشیمیایی

علی دهقانی^۱، مریم احتشام زاده^{۲*}، سهیل سروشیان^۳

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

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

^۳ مربی، بخش مهندسی مواد و متالورژی، دانشکده فنی و مهندسی دانشگاه شهید باهنر کرمان

* نویسنده مسئول: ehtesham@uk.ac.ir

تاریخ دریافت: ۱۳۹۲/۰۹/۱۸ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۲/۱۲/۰۴

چکیده:

رفتار خوردگی آلیاژ برنز آلومینیم نیکل دار (NAB) در محلول آبی $3/5\% \text{NaCl}$ در غیاب و در حضور آنیون سولفید با استفاده از تکنیک نوین الکتروشیمیایی و به کمک چیدمان رایج آزمون های نوین بررسی شد. داده های نوین الکتروشیمیایی در دمای محیط و به مدت ۷ روز ثبت و در دو حوزه زمان و فرکانس تحلیل شدند. همچنین، شاخص موضعی و مقاومت نوین به صورت تابعی از زمان در محلول حاوی 50 ppm یون سولفید رسم شدند. مورفولوژی تخریب سطح نیز با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی مجهز به طیف نگاری تفرق انرژی (SEM-EDS) مطالعه شد. شاخص موضعی بعد از حذف شیب مقدار ثابت یک شد بنابراین نمی تواند پارامتر دقیقی برای تعیین نوع خوردگی باشد. افزایش و کاهش شیب منحنی های دانسیته توان طیفی پتانسیل نشان دهنده شکست و ترمیم فیلم پسیو روی سطح آلیاژ می باشد. در اثر اضافه کردن 50 ppm یون سولفید شیب منحنی های دانسیته توان طیفی به طور منظم افزایش یافته و به مقدار خوردگی حفره ای نزدیک شد. افزایش کم مقاومت نوین و هم چنین مقدار شیب منحنی های دانسیته توان طیفی در غلظت 100 ppm پس از ۷ روز غوطه وری، بیانگر تشکیل فیلم متخلخل سولفیدی می باشد. مشاهدات نشان داد آلیاژ مذکور در محلول حاوی 50 ppm یون سولفید دچار پارگی های سطحی در فیلم محافظ می شود و در غلظت 100 ppm یون سولفید، فیلم سولفیدی متخلخل تشکیل می شود.

کلمات کلیدی: برنز آلومینیم نیکل دار، نوین الکتروشیمیایی، شاخص موضعی، دانسیته توان طیفی.

Investigation of Pitting Corrosion of Nickel-aluminum Bronze Alloys Using Electrochemical Noise Technique

A. Dehghani¹, M. Ehteshamzadeh^{2*}, S. Soroushian³

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

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

³ Lecturer, Department of Materials Science and Engineering, Shahid Bahonar University of Kerman.

* Corresponding Author: ehtesham@uk.ac.ir

Submission: 2013,12,09 Acceptance: 2014,02,23

Abstract:

Corrosion behavior of Nickel-Aluminum bronze alloy was studied in 3.5%NaCl aqueous solution in the absence and presence of sulfide anion using a common experiment setup of electrochemical noise. Data were recorded during 7 days at ambient temperature and were transferred into time and frequency domains. Also, localization index and noise resistance were investigated as a function of time in the solutions containing 50 and 100ppm sulfide anion. Morphology of the surface destruction was studied using scanning electron microscope equipped with energy dispersive X-ray spectroscopy. Localization index was constant value of 1 in all cases that confirmed it cannot be used as a reliable parameter for determining of corrosion category. Increasing and decreasing of Roll-Off slope could be attributed respectively to the breakdown and repair of the passive film. In the presence of 50ppm sulfide ions, Roll-Off Slope of the potential power spectral density plots of the potential noise was increased and approached pitting corrosion. Small increase resistance noise and Roll-off power spectrum densities curves in 100ppm concentration of sulfide ions after 7days immersion might be attributed to the formation of a porous film. Increasing of power spectrum densities curves showed increasing of tendency to corrosion. Surface analysis of nickel-aluminum bronze in 50ppm concentration showed surface tears and some corrosion in film passive and in the presence of 100ppm sulfide ions; a porous sulfide film was formed.

Keywords: Nickel-Aluminum bronze, electrochemical noise, localization index, power spectral density.

بنابراین آنالیز آماری حاصل از حوزه زمان می تواند اطلاعاتی در مورد مکانیزم و سرعت واکنش خوردگی بیان کند [۱۲ و ۱۳]. در روش طیفی، اطلاعات نوین به صورت طیف نمایش داده می شوند بطوریکه داده های نوین الکتروشیمیایی از حوزه زمان به حوزه فرکانس تبدیل می شوند و به صورت تابعی از فرکانس رسم می شوند. با اعمال تبدیل سری فوریه (Fast Fourier Transformation method) منحنی های دانسته توان طیفی (Power spectral density) نوین پتانسیل و جریان (Roll-Off slope) به دست می آیند [۱۶-۱۴]. شیب ناحیه میانی منحنی های PSD از جمله پارامترهای مهم در حوزه فرکانس می باشد که اطلاعات مهمی در مورد فرآیند خوردگی فراهم می آورد [۱۷]. در تحقیقی که گیريجا (Girija) و همکارانش [۱۸] انجام دادند برای خوردگی عمومی شیب های تند ۴- و برای حفره دار شدن شیب های ۲- و کمتر را گزارش کرده اند. هدف از انجام این پژوهش، بررسی خوردگی حفره ای آلیاژ برنز آلومینیم نیکل دار به کمک نوسانات (نوین) پتانسیل و جریان حاصل از واکنش های الکتروشیمیایی این آلیاژ در محلول ۳/۵٪ NaCl در غیاب و در حضور یون سولفید می باشد.

۲- مواد و روش تحقیق

ابتدا الکترودهای کاری از جنس برنز آلومینیم نیکل دار دارای ترکیب شیمیایی مندرج در جدول ۱ به ابعاد ۱×۱×۰/۵ سانتی متر مکعب تهیه شد. سپس سطح نمونه ها با کاغذ سنباده تا شماره ۱۲۰۰ آماده سازی و با استون چربی زدایی و در نهایت با آب مقطر شسته شدند. پس از آماده سازی اولیه، نمونه ها در محلول های آبی ۳/۵٪ NaCl + ۵۰ ppm Na₂S و ۳/۵٪ NaCl + ۱۰۰ ppm Na₂S به مدت ۷ روز و در دمای محیط غوطه ور شدند. آزمون غوطه وری طبق استاندارد ASTM G-31 و ثبت داده ها در زمان های ۲، ۲۴، ۷۲ و ۱۶۸ ساعت در حجم محلول ۵۰۰ میلی لیتر حاوی یون های کلراید و سولفید انجام شد به گونه ای که برای هر سانتی متر مربع سطح نمونه، حداقل ۵۰ میلی لیتر محلول فراهم شود. پس از طی مدت زمان مشخص، نمونه ها از محلول خارج و سطح آن ها با آب مقطر شسته و با دمش هوا خشک شدند. به منظور آنالیز محصولات خوردگی از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM, CAM Scan) مجهز به طیف نگار پراکندگی انرژی اشعه ایکس (2300MV) استفاده شد. (Energy Dispersive X-ray Spectrometer, EDS)

۱- مقدمه

آلیاژهای برنز آلومینیم نیکل دار از جمله آلیاژهای صنعتی مهم می باشند که به دلیل خواص مکانیکی مناسب و مقاومت به خوردگی عالی کاربردهای وسیعی به ویژه در پروانه کشتی ها، پمپ ها و سازه های دریایی دارند. علاوه بر مس که عنصر اصلی سازنده این آلیاژ است عناصر دیگری مانند آلومینیم، نیکل و آهن نیز در ساخت این آلیاژ به کار می رود. افزایش آلومینیم تا مقدار ۱۱ درصد وزنی سبب افزایش استحکام آلیاژ می شود ولی مقدار بیشتر آن باعث تشکیل فاز مخرب γ2 شده و استحکام را کاهش می دهد. به همین دلیل به کمک عملیات حرارتی یا آلیاژ سازی با عناصر آهن و نیکل از تشکیل این فاز جلوگیری می شود [۲۰ و ۲۱].

آلیاژهای پایه مس دارای مقاومت بسیار خوبی در محیط های حاوی یون کلرید می باشند. اما آلودگی این محیط ها به یون سولفید سرعت خوردگی این آلیاژها را افزایش می دهد. آلودگی آب دریا به یون سولفید بیشتر در نواحی ساحلی و ناشی از دفع پس آب های صنعتی، فرایندهای بیولوژیکی و باکتری لوژیکی (خزه دریایی و میکروارگانیسمها) اتفاق می افتد [۳]. حضور یون سولفید سبب سست شدن پیوند فیلم سطحی تشکیل شده ناشی از خوردگی در سطح آلیاژهای مس می شود [۴ و ۵].

روش نوین الکتروشیمیایی یکی از روش های بررسی خوردگی الکتروشیمیایی می باشد که در مقایسه با روش های پر هزینه مانند امپدانس الکتروشیمیایی نیازمند تجهیزات بسیار ارزان تری می باشد. در سال های اخیر نیز محققان زیادی از روش نوین الکتروشیمیایی به منظور مطالعه فرآیندهای خوردگی و نوع خوردگی روی سطح الکتروده استفاده نموده اند [۹-۶]. در این روش، تجزیه و تحلیل داده های نوین الکتروشیمیایی در دو حوزه زمان و فرکانس انجام می شود. پارامترهای مقاومت نوین و شاخص موضعی (localization index) نیز با استفاده از روش آماری از حوزه زمان استخراج می شوند. مقاومت نوین از تقسیم انحراف استاندارد پتانسیل به انحراف استاندارد جریان مطابق رابطه زیر به دست می آید [۱۰ و ۱۱]:

$$R_n = \frac{\sigma_v}{\sigma_i} \quad (1)$$

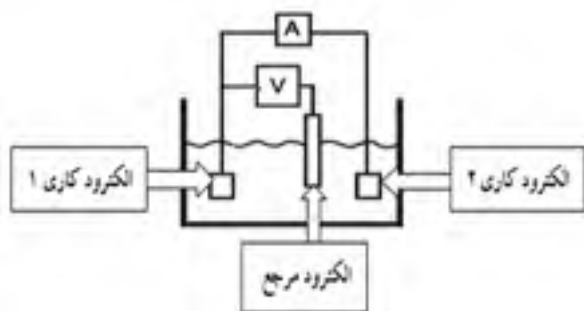
ادن (Eden) و همکارانش [۱۲] شاخص موضعی را به صورت زیر تعریف کردند که از تقسیم انحراف استاندارد جریان به معذور مربعات میانگین جریان به دست می آید:

$$I_i = \frac{\sigma_i}{I_{rms}} \quad (2)$$

جدول ۱: ترکیب شیمیایی آلیاژ برنز آلومینیم نیکل دار

Cu(%)	Al(%)	Ni(%)	Fe(%)	Mn(%)	Si(%)	Sn(%)	Zn(%)
۸۳/۸	۹/۱	۴/۲	۲/۸	۰/۰۲	۰/۰۳	<۰/۰۱	<۰/۰۱

زمان پس از حذف شیب نشان می دهد. دامنه نوسانات پتانسیل نمونه در محلول نمکی فاقد یون سولفید، نسبتاً کوچک می باشد و پس از ۷ روز غوطه وری در محلول، دامنه نوسانات تقریباً صفر شده است (شکل ۲-ب) که این مطلب می تواند نشان دهنده پسیو شدن سطح آلیاژ در محلول نمکی در غیاب یون سولفید می باشد.

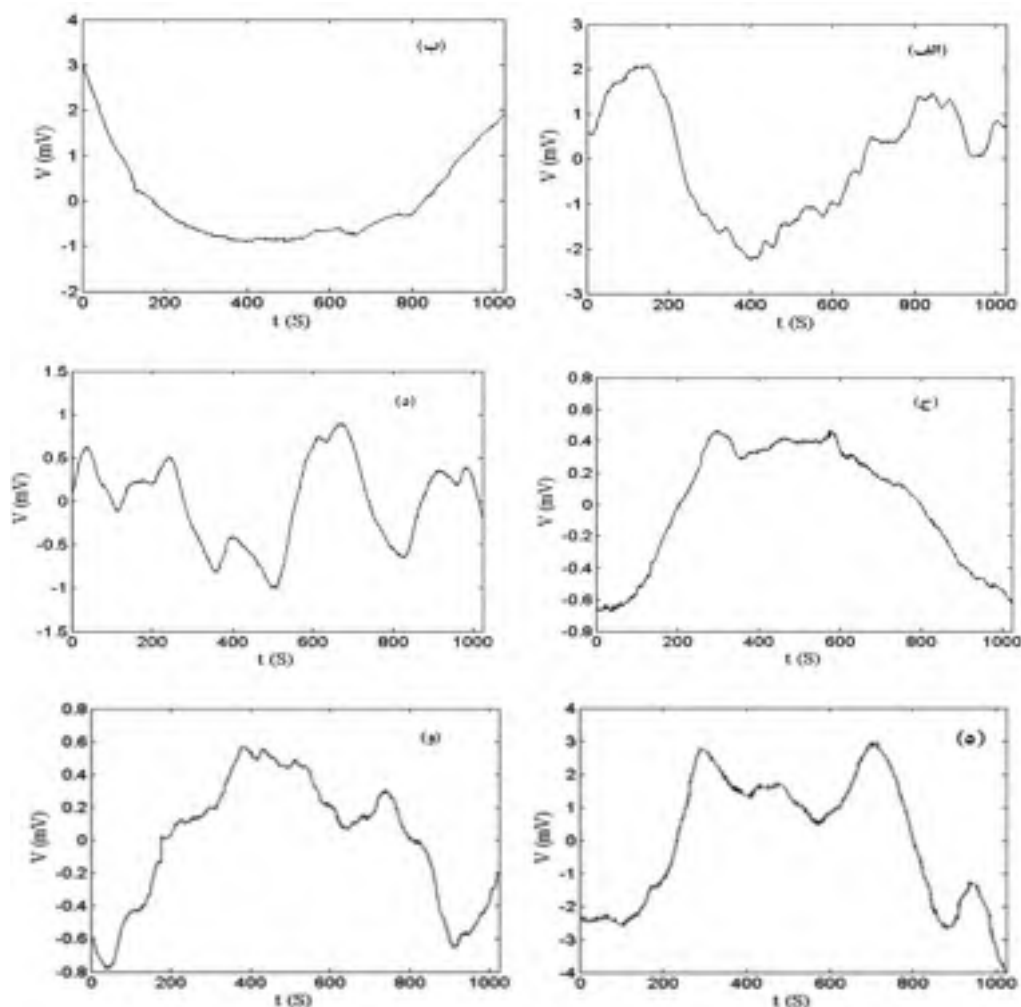


شکل ۱- طرحواره ی چیدمان آزمایش جهت ثبت نوین الکتروشیمیایی.

آزمایشات نوین الکتروشیمیایی با استفاده از دو الکتروود کاری مشابه و الکتروود کالومل اشباع به عنوان الکتروود مرجع مطابق شکل ۱ انجام شدند. برای ثبت پتانسیل و جریان به طور هم زمان از دو مولتی متر دیجیتال با دقت $1\mu V$ و $1\mu A$ استفاده شد. زمان نمونه برداری 1024 ثانیه و فرکانس آن 2 هرتز انتخاب شد. محدوده تغییرات فرکانس متناظر با این حالت نمونه برداری بین 1 Hz - 1 mHz بود که فرکانس $f_{\max} = \frac{1}{2\Delta t}$ و $f_{\min} = \frac{1}{n\Delta t}$ به کمک روابط Max و Min محاسبه شد که در این روابط، N تعداد داده ها و Δt نرخ نمونه برداری می باشد و در نهایت نتایج نوین الکتروشیمیایی با نرم افزار MATLAB تحلیل شدند.

۳- نتایج و بحث

شکل ۲ نوسانات پتانسیل و جریان آلیاژ NAB در محیط های $3\% \text{ NaCl}$ حاوی 50 ppm و 100 ppm یون سولفید را بر حسب



شکل ۲: تغییرات پتانسیل و جریان بر حسب زمان بعد از حذف شیب برای آلیاژ NAB در محیط های $3\% \text{ NaCl}$ حاوی 50 ppm و 100 ppm یون سولفید (الف)، (ج)، (ه) پس از ۲ ساعت غوطه وری، (ب)، (د)، (و) پس از ۷ روز غوطه وری

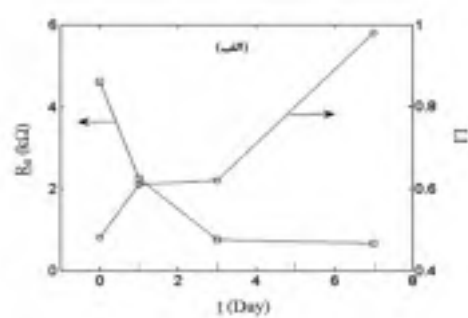
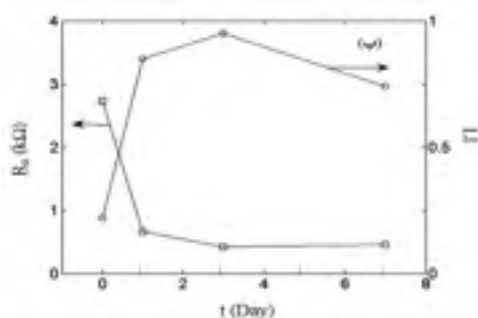
حاوی ۵۰ppm یون سولفید نشان می‌دهد که پدیده خوردگی حفره ای در سطح فیلم محافظ رخ می‌دهد. مقاومت نوین نیز در طول این زمان کاهش می‌یابد که بیانگر افزایش سرعت خوردگی می‌باشد. در غلظت ۱۰۰ppm مشاهده می‌شود که شاخص موضعی ابتدا افزایش و سپس کاهش می‌یابد و به طور هم‌زمان مقاومت نوین ابتدا کاهش و سپس افزایش کمی یافته است. بنابراین سرعت خوردگی در ابتدا زیاد است ولی با گذشت زمان و جذب بیشتر یون‌های سولفید روی سطح، فیلم متخلخل سولفیدی با خواص حفاظتی کم تشکیل می‌شود [۵].

همان‌طور که بیان شد داده‌های حاصل از نوین الکتروشیمیایی شامل انحرافات DC می‌باشند که باید حذف شود. جدول ۳ پارامترهای محاسبه شده به روش آماری را پس از حذف شیب نشان می‌دهد. پس از حذف شیب مقادیر چولگی و کشیدگی همچنان نشان‌دهنده خوردگی عمومی و خوردگی حفره‌ای هستند و از همه مهم‌تر مقدار شاخص موضعی ثابت و برابر یک می‌شود که نشان‌دهنده خوردگی حفره‌ای است [۲۰ و ۱۳]. بنابراین نمی‌توان از این پارامترها همواره برای تعیین نوع خوردگی استفاده کرد. مقادیر مقاومت نوین نسبت به قبل از حذف شیب تغییرات اندکی می‌کنند ولی روند کاهشی خود را در محیط‌های ۳/۵٪ NaCl + ۵۰ppm Na₂S و ۳/۵٪ NaCl حفظ کرده و در غلظت ۱۰۰ppm پس از ۷ روز غوطه‌وری افزایش می‌یابد. بنابراین در حوزه زمان، مقاومت نوین پارامتر دقیق‌تری نسبت به سایر پارامترها می‌باشد.

در مجموع، مقاومت نوین در محلول‌های حاوی سولفید سدیم کاهش شدیدتری نشان می‌دهد که می‌توان گفت تهاجم یون‌های سولفید به سطح الکتروود باعث تخریب سطح فیلم محافظ و حتی تشکیل نشدن فیلم محافظ شده است. همچنین، شاخص موضعی تا قبل از حذف شیب می‌تواند پارامتر خوبی برای تعیین نوع خوردگی باشد ولی پس از حذف شیب نمی‌توان از آن برای تعیین نوع خوردگی استفاده کرد. شکل ۳ مقاومت نوین و شاخص موضعی را به صورت تابعی از زمان در محیط آلوده به یون سولفید نشان می‌دهد.

شکل ۴ منحنی‌های PSD پتانسیل و جریان را پس از حذف شیب بعد از ۰ و ۷ روز غوطه‌وری در محیط‌های مختلف نشان می‌دهد. شیب منحنی‌های PSD پتانسیل نوین الکتروشیمیایی در فرکانس‌های بالا نشان‌دهنده نوع و فعالیت خوردگی در سطح الکتروود است

شکل ۲ - ج نشان می‌دهد که نوسان شدیدی در پتانسیل بعد از ۲ ساعت غوطه‌وری (صفر روز) نمونه‌ها در محلول حاوی ۵۰ppm یون سولفید اتفاق نمی‌افتد اما پس از ۷ روز غوطه‌وری نمونه در این محیط، همانگونه که در شکل ۲- د نشان داده شده است نوسانات پتانسیل با دامنه $\pm 1\text{mV}$ مشاهده می‌شود. می‌توان گفت فرآیند تشکیل حفرات ناپایدار و نیمه پایدار روی فیلم محافظ در حال رخ دادن است و دامنه نوسانات پتانسیل می‌تواند مربوط به جذب یون‌های سولفید روی فیلم محافظ و مکانیزم شکست و ترمیم فیلم سطحی باشد. افت پتانسیل مربوط به آغاز حفره (به عنوان مرحله اول خوردگی حفره ای) و حداقل نوسان پتانسیل نشان دهنده‌ی پسو شدن مجدد سطح آلیاژ است [۱۸]. با اضافه کردن ۱۰۰ppm به محلول مشاهده می‌شود که پس از ۲ ساعت غوطه‌وری، پتانسیل نمونه در محدوده $\pm 4\text{mV}$ نوسان می‌کند (شکل ۲- ه) اما پس از گذشت ۷ روز، دامنه تغییرات پتانسیل به $\pm 8\text{mV}$ کاهش می‌یابد که می‌تواند بیانگر تشکیل فیلم روی سطح نمونه‌ها باشد. در این شکل، نوسانات جریان نیز نشان داده شده است. هنگامی که حفره تشکیل می‌شود جریان افزایش پیدا می‌کند و هنگامی که حفره و پسو شدن سطح آلیاژ، پتانسیل افزایش و جریان کاهش می‌یابد [۱۱]. این اتفاقات تا حدودی در منحنی‌های شکل ۲ مشاهده می‌شود البته در بعضی از زمان‌ها نیز این رفتار صادق نیست. بنابراین از روی منحنی‌های پتانسیل و جریان بر حسب زمان نمی‌توان به نتایج مطلوبی رسید. از این رو از روش آماری برای به دست آوردن پارامترهایی نظیر چولگی (Skewness)، کشیدگی (Kurtosis)، شاخص موضعی و مقاومت نوین استفاده می‌شود که این پارامترها در جدول ۲ آورده شده است. مهم‌ترین پارامترهای به دست آمده از روش آماری، مقاومت نوین و شاخص موضعی می‌باشند. همان‌طور که مشاهده می‌شود در محیط کلریدی، شاخص موضعی پس از ۱ روز افزایش می‌یابد اما با گذشت زمان، کاهش و در ۷ روز به مقدار ۰/۰۹ می‌رسد. همچنین مقاومت نوین پس از ۱ روز افت شدیدی می‌یابد ولی بعد از آن با سرعت کمتری کاهش می‌یابد که می‌تواند کاهش سرعت خوردگی و ترمیم فیلم محافظ بر روی سطح آلیاژ را نشان دهد. با افزودن ۵۰ppm یون سولفید به محلول در طول این زمان شاخص موضعی از ۰/۴۸ به ۰/۹۸ افزایش می‌یابد که این محدوده برای خوردگی موضعی گزارش شده است [۱۳ و ۱۲]. بنابراین تغییرات شاخص موضعی در محلول



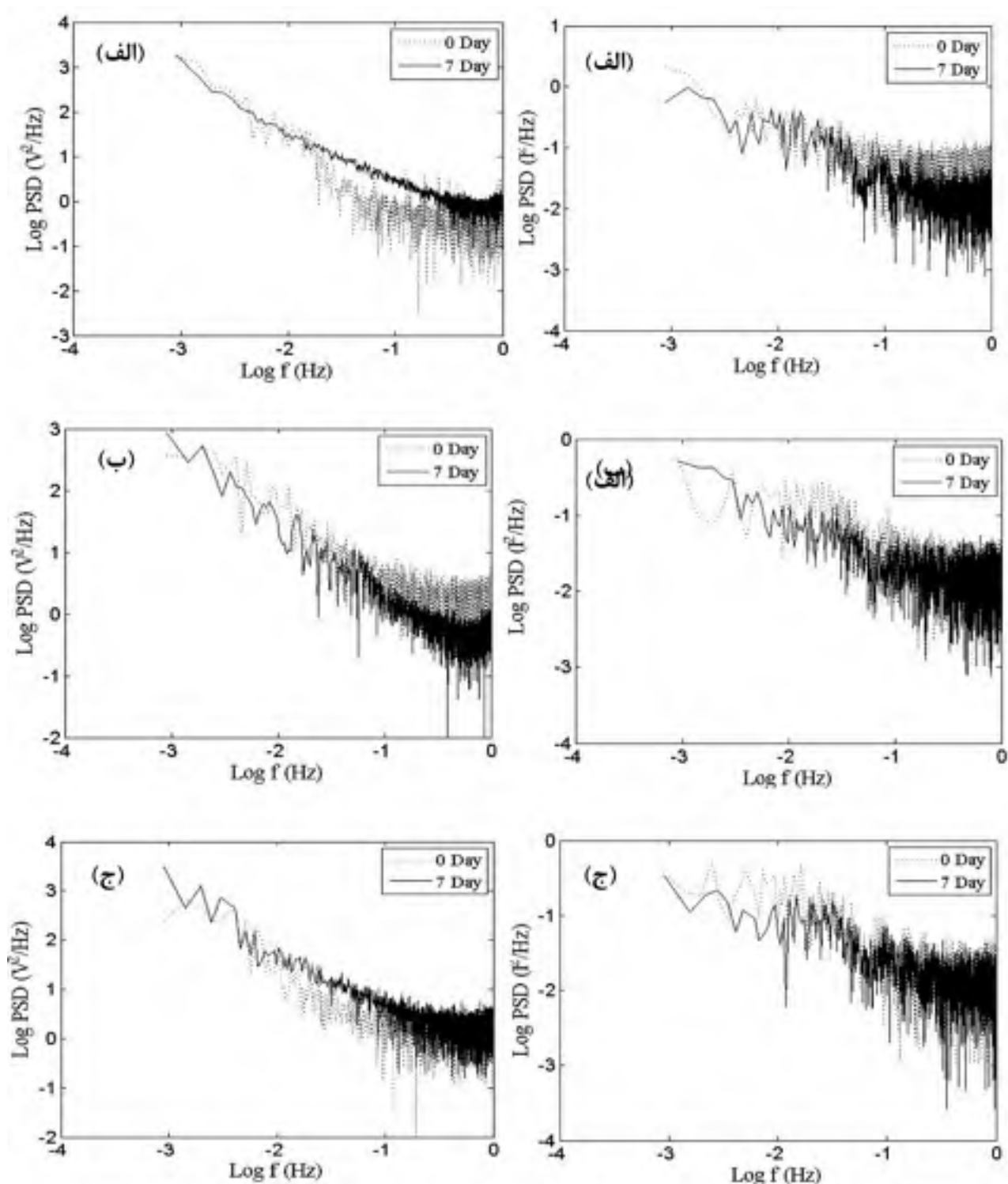
شکل ۳- مقاومت نوین و شاخص موضعی به صورت تابعی از زمان در محیط ۳/۵٪ NaCl حاوی ۵۰ppm (الف) و ۱۰۰ppm یون سولفید.

جدول ۲: پارامترهای محاسبه شده از داده های نوین الکتروشیمیایی به روش آماری قبل از حذف شیب در محیط ۳/۵٪ NaCl و ۲/۵٪ NaCl یون سولفید پس از ۳، ۱۰ و ۷ روز غوطه وری

پارامتر	زمان	۳/۵٪ NaCl				۲/۵٪ NaCl + ۵۰ ppm Na ₂ S				۳/۵٪ NaCl + ۱۰۰ ppm Na ₂ S			
		روز ۰	روز ۱	روز ۳	روز ۷	روز ۰	روز ۱	روز ۳	روز ۷	روز ۰	روز ۱	روز ۳	روز ۷
E_{comp} (mV)		-۲۴۴/۳۳	-۲۰۱/۵۸	-۲۲۲/۸۹	-۲۲۱/۰۸	-۲۹۸/۱۴	-۱۵۳/۸۳	-۱۶۴/۴۹	-۱۸۲/۶۶	-۷۷۵/۰۹	-۱۹۸/۲۵	-۴۱۴/۷۷	-۱۹۸/۵۱
I_{comp} (mA)		$-۵/۰۹ \times 10^{-۶}$	$-۵/۹۱ \times 10^{-۶}$	$-۸/۴۹ \times 10^{-۶}$	$۱/۰۷ \times 10^{-۶}$	$۱/۴۵ \times 10^{-۶}$	$۱/۳۵ \times 10^{-۶}$	$۱/۷۷ \times 10^{-۶}$	$۲/۳۹ \times 10^{-۶}$	$۳/۷۷ \times 10^{-۶}$	$۹/۷۹ \times 10^{-۶}$	$-۷/۲۲ \times 10^{-۶}$	$۱/۲۱ \times 10^{-۶}$
σ_s (mV)		۹/۵۴	۵/۸۱	۲/۸۶	۲/۱۵	۳/۶۸	۲/۳۴	۱/۰۶	۰/۸۸	۲/۳۹	۱/۰۸	۰/۹۹	۰/۵۹
σ_i (mA)		$۱/۴۱ \times 10^{-۶}$	$۱/۹۵ \times 10^{-۶}$	$۱/۳۲ \times 10^{-۶}$	$۱/۰۳ \times 10^{-۶}$	$۷/۹۷ \times 10^{-۶}$	$۱/۰۴ \times 10^{-۶}$	$۱/۴۱ \times 10^{-۶}$	$۱/۳۳ \times 10^{-۶}$	$۸/۷۴ \times 10^{-۶}$	$۱/۶۳ \times 10^{-۶}$	$۲/۳۴ \times 10^{-۶}$	$۱/۳۱ \times 10^{-۶}$
E_{dew}		۰/۹۲	-۰/۱۲	۰/۲۱	۰/۴۹	۰/۴۸	-۰/۳۱	-۰/۱۲	-۰/۴۷	-۰/۳۱	-۰/۴۴	۰/۵۶	۰/۴۶
I_{dew}		-۰/۳۱	-۰/۴۳	۰/۱۷	-۰/۱۱	-۰/۳۸	-۰/۲۴	۰/۷۸	-۰/۲۱	-۰/۱۷	-۰/۱۳	۰/۲۲	-۰/۲۸
E_{kurt}		۱/۶۹	۲/۴۴	۱/۷۱	۲/۰۱	۱/۶۳	۲/۸۱	۲/۵۸	۳/۱۸	۲/۵۵	۲/۳۸	۲/۰۹	۵/۳۸
I_{kurt}		۸/۱۵	۲/۵۹	۲/۴۵	۲/۷۱	۳/۰۸	۲/۶۴	۲/۰۵	۸/۲۶	۲/۹۲	۵/۱۲	۴/۶۱	۸/۵۱
I_{rms}		$۵/۶۷ \times 10^{-۶}$	$9/۲۲ \times 10^{-۶}$	$۸/۵۹ \times 10^{-۶}$	$۱/۰۷ \times 10^{-۶}$	$۵/۰۹ \times 10^{-۶}$	$۱/۷۱ \times 10^{-۶}$	$۲/۴۶ \times 10^{-۶}$	$۱/۳۶ \times 10^{-۶}$	$۳/۸۷ \times 10^{-۶}$	$۹/۰۱ \times 10^{-۶}$	$۲/۴۵ \times 10^{-۶}$	$۱/۷۸ \times 10^{-۶}$
LI		۰/۴۴	۰/۳۱	۰/۱۵	۰/۰۹	۰/۴۸	۰/۶۱	۰/۶۲	۰/۹۸	۰/۲۲	۰/۴۵	۰/۹۵	۰/۷۴
R_o (Ω)		۶۶۶۵۹۵	۲۹۷۹/۸	۲۱۶۶/۶۷	۲۰۸۷/۳۷	۴۶۱۷/۳۱	۲۱۵۰	۷۵۱/۷۷	۶۷۱/۷۵	۲۷۳۴/۵۵	۶۶۴/۵۷	۴۲۴/۰۷	۲۵۰/۳۸

۵۰ ppm یون سولفید مشاهده می شود که مقدار شیب از -0.74 به -1.12 کاهش می یابد در نتیجه شیب افزایش پیدا کرده و سرعت خوردگی نیز افزایش می یابد. در غلظت ۱۰۰ ppm مقدار شیب پس

[۱۸] که این مقادیر در محدوده فرکانس $1-0.5$ هرتز در جدول ۴ آورده شده است. افزایش و کاهش شیب در محلول $3/5\% \text{NaCl}$ شکست و ترمیم فیلم پسیو را نشان می دهد. در محلول حاوی



شکل ۸ منحنی های PSD داده های نویز الکتروشیمیایی پتانسیل (اشکال سمت چپ) و جریان (اشکال سمت راست) پس از حذف شیب در زمان های اولیه و بعد از ۷ روز غوطه وری در محیط های (الف) $3/5\% \text{NaCl}$ ، (ب) $3/5\% \text{NaCl}$ حاوی ۵۰ ppm Na_2S ، (ج) $3/5\% \text{NaCl}$ حاوی ۱۰۰ ppm Na_2S .

جدول ۳: پارامترهای محاسبه شده از داده های نوین الکتروشیمیایی به روش آماری پس از حذف شیب در محیط $3/5\% \text{NaCl}$ و 50 ppm یون سولفید پس از ۳، ۱۰ و ۷ روز غوطه وری

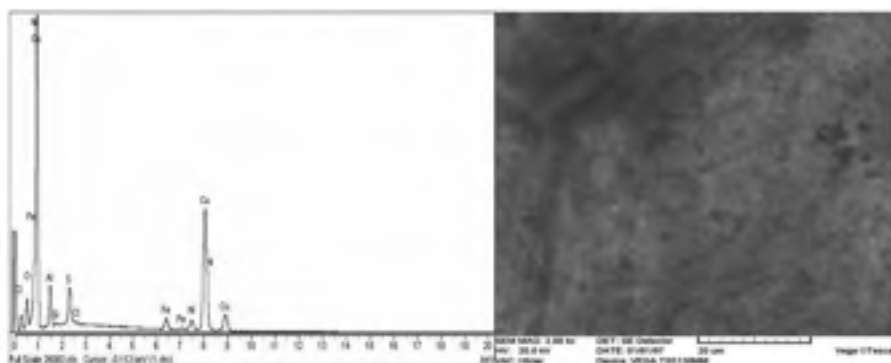
پارامتر	$3/5\% \text{NaCl}$				$3/5\% \text{NaCl} + 50\text{ ppm Na}_2\text{S}$				$3/5\% \text{NaCl} + 100\text{ ppm Na}_2\text{S}$			
	روز ۰	روز ۱	روز ۳	روز ۷	روز ۰	روز ۱	روز ۳	روز ۷	روز ۰	روز ۱	روز ۳	روز ۷
E_{corr} (mV)	9.33×10^{-18}	-1.11×10^{-18}	9.58×10^{-18}	9.45×10^{-18}	-7.16×10^{-18}	3.22×10^{-18}	7.5×10^{-18}	9.51×10^{-18}	-3.71×10^{-18}	7.1×10^{-18}	-8.94×10^{-18}	3.58×10^{-18}
I_{corr} (mA)	-2.77×10^{-16}	-3.94×10^{-16}	4.55×10^{-16}	5.05×10^{-16}	3.35×10^{-16}	7.15×10^{-16}	1.55×10^{-16}	-1.15×10^{-16}	6.17×10^{-16}	1.15×10^{-16}	-3.99×10^{-16}	1.34×10^{-16}
σ_a (mV)	-/۱۵	۲/۸۱	۲/۲۵	۱/۵۷	۲/۸۳	۱/۶۶	۰/۶۲	-/۳۹	۲/۰۹	-/۶۸	-/۸۳	-/۵۱
σ_c (mA)	$1/8. \times 10^{-8}$	$1/0.2 \times 10^{-8}$	$1/13 \times 10^{-8}$	$1/54 \times 10^{-8}$	$7/22 \times 10^{-8}$	$7/18 \times 10^{-8}$	$1/33 \times 10^{-8}$	$1/49 \times 10^{-8}$	$7/18 \times 10^{-8}$	$1/28 \times 10^{-8}$	$7/22 \times 10^{-8}$	$1/16 \times 10^{-8}$
E_{dew}	-۰/۲۲	-۰/۸۴	-۰/۸۳	-/۱۲	-۰/۱۸	-۰/۶۴	۰/۳۴	-۰/۹۱	-۰/۱۷	-۰/۲۶	-/۱۷	-/۱۱
I_{dew}	-۰/۳۱	-۰/۱۵	-۰/۱۲	-۰/۱۷	۰/۲۵	-۰/۱۷	-۰/۷۲	-۰/۴۱	۰/۵۴	-۰/۲۷	-/۲۱	-۰/۳۹
E_{an}	۱/۹۹	۳/۲۱	۵/۵۱	۳/۰۶	۲/۱۸	۳/۲۹	۲/۹۴	۱/۹۳	۱/۶۷	۲/۲۱	۱/۶۹	۳/۶۱
I_{an}	۸/۶۶	9/5۹	5/۸۹	۳/۰۱	۳/۲۱	۲/۹۲	۲/۹۵	۲/۹۶	۳/۱۹	۹/۰۴	۶/۱۷	۲/۹۶
I_{ms}	$1/8. \times 10^{-8}$	$1/0.2 \times 10^{-8}$	$1/13 \times 10^{-8}$	$1/54 \times 10^{-8}$	$7/22 \times 10^{-8}$	$7/18 \times 10^{-8}$	$1/33 \times 10^{-8}$	$1/49 \times 10^{-8}$	$7/18 \times 10^{-8}$	$1/28 \times 10^{-8}$	$7/22 \times 10^{-8}$	$1/16 \times 10^{-8}$
LI	۱	۱	۱	۱	۱	۱	۱	۱	۱	۱	۱	۱
R_p (Ω)	۶۰۷۱/۴۲	۲۵۵۵/۸۲	۱۹۹۱/۱۵	۱۸۲۷/۷۱	۳۹۱۹/۶۶	۱۸۶۹/۳۹	۷۶۰/۵۸	۶۵۴/۶۶	۲۶۷۲/۶۳	۵۳۲/۰۳	۳۶۴/۶۷	۶۴۴/۹۶

تصویر میکروسکوپ الکترونی SEM و آنالیز EDS مربوط به سطح خورده شده آلیاژ برنز آلومینوم نیکل دار در شکل ۵ ارائه شده است. همان طور که مشاهده می شود عنصر مخرب گوگرد در طیف آنالیز سطح خورده شده آلیاژ حضور دارد و با بالا رفتن غلظت یون سولفید شدت پیک افزایش می یابد. از سوی دیگر، در حضور ۵۰ ppm یون سولفید، عنصر آلومینوم در سطح مشاهده می شود ولی در حضور ۱۰۰ ppm یون سولفید، شدت این پیک کاهش یافته است بنابراین می توان گفت که فیلم محافظی که احتمالاً Al_2O_3 بوده است در این غلظت تشکیل نمی شود. با توجه به تصاویر SEM نیز می توان گفت که در حضور ۵۰ ppm مورفولوژی تخریب سطح آلیاژ به صورت پارگی های سطحی در فیلم محافظ می باشد و در غلظت ۱۰۰ ppm یون سولفید فیلم متخلخل سولفیدی تشکیل می شود.

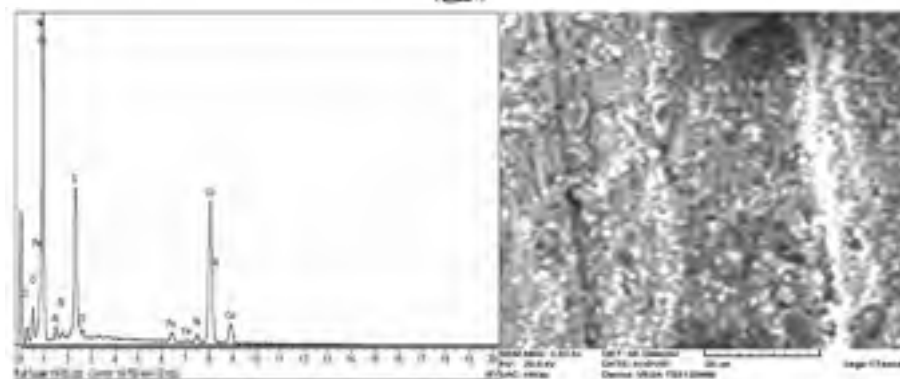
از ۱ روز غوطه وری کاهش یافته ولی بعد از آن مقدارش افزایش می یابد که این نشان دهنده کاهش سرعت خوردگی و تشکیل فیلم با خواص حفاظتی کم روی سطح آلیاژ می باشد. زیرا پس از اضافه کردن ۱۰۰ ppm یون سولفید مقدار شیب به شدت کاهش یافته و این تخریب سریع سطح آلیاژ و تشکیل نشدن فیلم محافظ را نشان می دهد. همچنین در غلظت ۵۰ ppm مقدار شیب به طور منظم کم شده است که به پدیده خوردگی حفره ای نزدیک می شود [۱۸ و ۱۹]. تغییرات شیب PSD جریان مانند تغییرات شیب PSD پتانسیل است که در غلظت ۵۰ ppm با افزایش زمان غوطه وری این مقدار افزایش پیدا میکند و به خوردگی حفره ای نزدیک می شود و در غلظت ۱۰۰ ppm در اوایل غوطه وری شیب افزایش پیدا کرده ولی پس از ۷ روز شیب کمی کاهش پیدا می کند. رفتار مشابهی مانند مقاومت نوین دارد که تطابق خوب دو روش آماری و طیفی را نشان می دهد.

جدول ۵: مقادیر شیب منحنی های PSD نوین الکتروشیمیایی و R_{sn}^0 پس از حذف شیب در محیط های ۳/۵٪ NaCl و ۳/۵٪ NaCl حاوی یون سولفید طی ۷ روز غوطه وری.

پارامتر زمان	۳/۵٪ NaCl + ۱۰۰ ppm Na_2S		۳/۵٪ NaCl + ۵۰ ppm Na_2S		۳/۵٪ NaCl			
	m_1	m_2	m_1	m_2	m_1	m_2	m_1	m_2
۱ روز	-۰/۸۱	-۰/۲۹	-۰/۲۲	-۰/۲۹	-۰/۲۵	-۰/۲۵	-۰/۲۵	-۰/۲۵
۲ روز	-۰/۹۵	-۰/۲۲	-۰/۲۳	-۰/۲۲	-۰/۲۳	-۰/۲۳	-۰/۲۳	-۰/۲۳
۳ روز	-۰/۹۵	-۰/۲۲	-۰/۲۳	-۰/۲۲	-۰/۲۳	-۰/۲۳	-۰/۲۳	-۰/۲۳
۷ روز	-۰/۹۲	-۰/۲۲	-۰/۲۳	-۰/۲۲	-۰/۲۳	-۰/۲۳	-۰/۲۳	-۰/۲۳



(الف)



(ب)

شکل ۵: تصویر SEM و طیف EDS مربوط به سطح خورده شده آلیاژ NAB در محیط های حاوی (الف) ۵۰ ppm و (ب) ۱۰۰ ppm یون سولفید.

نتیجه گیری

در این تحقیق، رفتار خوردگی آلیاژهای برنز آلومینیم نیکل دار در محلول های ۳/۵٪ NaCl و ۳/۵٪ NaCl حاوی ۵۰ ppm و ۱۰۰ ppm یون سولفید توسط نوین الکتروشیمیایی ارزیابی شد و نتایج زیر به دست آمد:

۱. پارامترهای محاسبه شده در دو حوزه زمان و فرکانس، پارامترهای مطمئن تری نسبت به تحلیل منحنی های پتانسیل زمان نوین الکتروشیمیایی می باشند زیرا می توانند اطلاعاتی در مورد نوع خوردگی و فیلم سطحی به دست دهند.
۲. شاخص موضعی در محلول حاوی ۵۰ ppm یون سولفید با گذشت زمان به مقدار یک نزدیک می شود که می تواند نشان دهنده خوردگی حفره ای باشد.

مراجع

۳. افزایش شیب منحنی های دانسیته توان طیفی پتانسیل در محلول حاوی ۵۰ ppm یون سولفید با گذشت زمان می تواند مشخصه ی افزایش سرعت خوردگی و رسیدن مقدار شیب به ۱/۱۳- می تواند بیان کننده خوردگی حفره ای باشد.
۴. افزایش کم مقاومت نوین و هم چنین مقدار شیب منحنی های دانسیته توان طیفی در غلظت ۱۰۰ ppm یون سولفید پس از ۷ روز غوطه وری، می تواند بیانگر تشکیل فیلم متخلخل سولفیدی باشد.
۵. بررسی های میکروسکوپی آلیاژ نشان داد که در غلظت ۵۰ ppm یون سولفید فیلم محافظ دچار پارگی های سطحی شده و در غلظت ۱۰۰ ppm فیلم متخلخل سولفیدی تشکیل شده است.

- [1] H. Chen, Ch. Liang, Z. Wei, Effect of heat treatment on microstructure and properties of hot-extruded nickel-aluminum bronze, Trans. Nonferrous Met. SOC.China, Vol.17, 2007, Pp. 1254-1258.
- [2] P. Suryt, H. R. Oswald, On the corrosion behavior of individual phases present in aluminum bronzes, Corrosion Science, Vol. 12, 1972, Pp. 77-90.
- [3] S.M. Sayed, E.A. Ashour, G.I. Youssef, Effect of sulfide ions on the corrosion behavior of Al-brass and Cu10Ni alloys in salt water, Materials Chemistry and Physics, Vol. 78, 2003, Pp. 825-834.
- [4] K. Rahmouni, M. Keddami, A. Shiri, H. Takenouti, Corrosion of copper in 3% NaCl solution polluted by sulphide ions, Corrosion Science, Vol. 47, 2005, Pp. 3249-3266.
- [5] S.J. Yuan, S.O. Pehkonen, Surface characterization and corrosion behavior of 70/30 Cu-Ni alloy in pristine and sulfide-containing simulated seawater, Corrosion Science, Vol. 49, 2007, Pp. 1276-1304.
- [6] M. Curioni, R.A. Cottis, M. Di Natale, G.E. Thompson, Corrosion of dissimilar alloys: Electrochemical noise, Electrochimica Acta, Vol. 56, 2011, Pp. 6318-6329.
- [7] S.V. Muniandy, W.X. Chew, C.S. Kan, Multifractal modelling of electrochemical noise in corrosion of carbon steel, Corrosion Science, Vol. 53, 2011, Pp. 188-200.
- [8] R.A. Cottis, S. Turgoos, Electrochemical noise measurements – A theoretical basis, Materials Science Forum, Vol. 192, 1995, Pp. 663-672.
- [9] H. Song, V. Saraswathy, Corrosion monitoring of reinforced concrete structures, Int. J. Electrochem. Sci., Vol. 2, 2007, Pp. 1-28.
- [10] A. Naguib, F. Mansfeld, Evaluation of corrosion inhibition of brass in chloride media using EIS and ENA, Corrosion Science, Vol. 43, 2001, Pp. 2147-2171.
- [11] S. Girija, U. Kamachi Mudali, H.S. Khatak, The application of electrochemical noise resistance to evaluate the corrosion resistance of AISI type 304 SS in nitric acid, Corrosion Science, Vol. 49, 2007, Pp. 4051-4068.
- [12] D. k. Eden, B. S. Skerry, Characterisation of coatings performance using electrochemical noise analysis, Progress in Organic Coatings, Vol. 19, 1991, Pp. 379-396.

- [13] ج. نشاطی، م.ع. خضایی، تکنیک های نوین الکتروشیمی در خوردگی و کاربرد آن ها در نانوفناوری، ۱۳۸۸، تهران، انتشارات پژوهشگاه صنعت نفت.
- [14] F. Mansfeld, Z. Sun, C.H. Hsu, Electrochemical noise analysis (ENA) for active and passive systems in chloride media, *ElectrochimicaActa*, Vol. 46, 2001, Pp. 3651–3664.
- [15] K.H. Na, S.L. Pyun, Comparison of susceptibility to pitting corrosion of AA2024-T4, AA7075-T651 and AA7475-T761 aluminium alloys in neutral chloride solutions using electrochemical noise analysis, *Corrosion Science*, Vol.50, 2008, Pp. 248–258.
- [16] H. Ashassi-Sorkhabi, D. Seifzadeh, M. Raghbi-Boroujeni, Analysis of electrochemical noise data in both time and frequency domains to evaluate the effect of ZnO nanopowder addition on the corrosion protection performance of epoxy coatings, *Arabian Journal of Chemistry*, 2012.
- [17] F.Safizadeh, E.Ghali, Monitoring passivation of Cu–Sb and Cu–Pb anodes during electrefining employing electrochemical noise analyses, *ElectrochimicaActa*, Vol. 56, 2010, Pp. 93–101.
- [18] S. Girija, U. KamachiMudali, V.R. Raju, R.K. Dayal, H.S. Khatak, Baldev Raj, Determination of corrosion types for AISI type 304L stainless steel using electrochemical noise method, *Materials Science and Engineering*, Vol. 407, 2005, Pp. 188–195.
- [19] F. Mansfeld, Z. Sun, C.H. Hsu, Electrochemical noise analysis (ENA) for active and passive systems in chloride media, *ElectrochimicaActa*, Vol. 46, 2001, Pp. 3651–3664.
- [20] F. Mansfeld, Z. Sun, C.H. Hsu, A. Nagiub, Concerning trend removal in electrochemical noise measurements, *Corrosion Science*, Vol. 43, 2001, Pp. 341–352.

بررسی عملکرد سایشی و رفتار خوردگی پوشش های نانوکامپوزیتی کروم - دی اکسیدتیتانیم

محمدرضا بقال نژاد^۱، منصور فرزام^{۲*}، ابراهیم نجفی بیرگانی^۳

^۱ کارشناس ارشد مهندسی مواد دانشگاه آزاد اسلامی واحد اهواز

^۲ عضو هیئت علمی دانشگاه صنعت نفت اهواز

^۳ عضو هیئت علمی دانشگاه آزاد اسلامی واحد اهواز

* نویسنده مسئول: Farzam@put.ac.ir

تاریخ دریافت: ۹۲/۰۹/۲۵ تاریخ پذیرش: ۹۳/۰۱/۱۸

چکیده:

در این تحقیق، پوشش های نانوکامپوزیتی کروم - دی اکسید تیتانیم (Cr-TiO_2 nanocomposite coatings) با میزان متغیری از نانوذرات دی اکسید تیتانیم توسط روش آبرکاری الکتریکی بر روی زیر لایه ی فولادی کم کربن از جنس ورق St.37 ایجاد گردید. پوشش نانوکامپوزیتی کروم - دی اکسید تیتانیم از طریق رسوب همزمان نانوذرات دی اکسید تیتانیم با اندازه میانگین ذرات ۲۱ nm محصول شرکت Evonik با درجه خلوص ۹۹/۵ درصد و ساختار کریستالی آاناتاس (Anatase) در زمینه کروم پوشش در طی مدت زمان فرایند آبرکاری بدست آمد. میانگین اندازه ضخامت پوشش نانوکامپوزیتی بر روی زیر لایه ی فولادی کم کربن از جنس ورق St.37، $30\text{ }\mu\text{m}$ بدست آمد. تاثیر غلظت نانوذرات دی اکسید تیتانیم در حمام آبرکاری، چگالی جریان و سرعت همزدن بر روی ترکیب شیمیایی پوشش های نانوکامپوزیتی کروم - دی اکسید تیتانیم مورد بررسی قرار گرفت. مورفولوژی سطح و ترکیب پوشش ها توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM (Scanning electron microscopy)) مجهز به دستگاه آنالیز ((EDX (Energy dispersive X-ray system)) مورد مطالعه قرار گرفت. رفتار سایشی پوشش نانوکامپوزیتی کروم - دی اکسید تیتانیم و کروم خالص توسط دستگاه سایش سنج پین بر دیسک و سطح سائیده شده پوشش ها، با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی مورد بررسی قرار گرفت. رفتار الکتروشیمیایی پوشش ها در محلول های خورنده مشتمل بر ۰/۵ مولار NaCl، ۱ مولار NaOH و ۱ مولار HNO_3 در دمای $25 \pm 1^\circ\text{C}$ توسط روش پلاریزاسیون پتانسیودینامیک (Potentiodynamic Polarization Test) مورد مطالعه قرار گرفت. نتایج نشان داد که مورفولوژی سطح پوشش نانوکامپوزیتی کروم - دی اکسید تیتانیم در مقایسه با پوشش کروم خالص، هموارتر، یکنواخت تر و متراکم تر

می باشد و نانو ذرات دی اکسید تیتانیم همزمان رسوب داده شده، به صورت یکنواخت در زمینه کروم توزیع شده اند. میزان ریزسختی و مقاومت به سایش پوشش های نانوکامپوزیتی با افزایش میزان نانوذرات دی اکسید تیتانیم در پوشش افزایش می یابد. مورفولوژی سطح ساییده شده پوشش ها نشان داد که پوشش نانوکامپوزیتی کروم-دی اکسید تیتانیم در مقایسه با پوشش کروم خالص، پهنا و عمق سایش کمتر و تمایل کمتری به تغییر شکل پلاستیک از خود نشان می دهد. نتایج آزمون پلاریزاسیون پتانسیودینامیک نشان داد که با افزایش میزان نانوذرات دی اکسید تیتانیم در پوشش، چگالی جریان خوردگی پوشش نانوکامپوزیتی کروم-دی اکسید تیتانیم در محلول های ۰/۵ مولار NaCl و ۱ مولار NaOH به صورت قابل توجهی کاهش یافته و پتانسیل خوردگی به مقادیر با پتانسیل مثبت تر میل می کند. مقاومت پلاریزاسیون نیز با افزایش میزان نانوذرات در پوشش، به مقدار زیادی افزایش می یابد، به نحوی که مقاومت پلاریزاسیون پوشش $\text{Cr-8/7wt.\%TiO}_2$ در محلول ۰/۵ مولار NaCl، به مقدار $3/954 \text{ M}\Omega.\text{cm}^2$ و در محلول NaOH، به مقدار $5/2631 \text{ M}\Omega.\text{cm}^2$ می رسد. از نتایج بدست آمده می توان نتیجه گرفت که رسوب نانوذرات در پوشش، باعث افزایش مقاومت به خوردگی و کاهش نرخ خوردگی پوشش کروم در محلول های نمکی و قلیایی می شود. در ناحیه آندی منحنی های پلاریزاسیون پوشش های نانوکامپوزیتی Cr-TiO_2 و پوشش کروم خالص بدست آمده در محلول یک مولار HNO_3 ، تشکیل لایه رویین مشاهده شد. چگالی جریان لایه رویین پوشش های نانوکامپوزیتی (حدود $0/02 \text{ A/cm}^2$) کمتر از پوشش کروم خالص (حدود $0/03 \text{ A/cm}^2$) است. از طرف دیگر، پتانسیل تشکیل لایه رویین پوشش های نانوکامپوزیتی کروم-دی اکسید تیتانیم (حدود 288 mV) در مقایسه با پوشش کروم خالص (حدود 478 mV) منفی تر است. از اینرو، حضور نانو ذرات دی اکسید تیتانیم در پوشش با زمینه کروم، تشکیل لایه رویین را تسریع می دهد. چگالی جریان رویین پوشش های نانوکامپوزیتی (حدود 10^{-6} A/cm^2) بیشتر از پوشش کروم خالص (حدود 10^{-5} A/cm^2) است. بنابراین نرخ خوردگی لایه رویین پوشش های نانوکامپوزیتی در محلول یک مولار HNO_3 بیشتر از پوشش کروم خالص است زیرا حضور نانوذرات در پوشش کروم، پیوستگی لایه رویین پوشش نانوکامپوزیتی را مختل می کند و تخریب لایه رویین آن را تسریع می دهد و منجر به افزایش نرخ خوردگی در پوشش می شود. از اینرو، پوشش های نانوکامپوزیتی کروم-دی اکسید تیتانیم، در محلول HNO_3 مناسب نیستند.

کلمات کلیدی: پوشش نانوکامپوزیتی، کروم، دی اکسید تیتانیم، سایش، خوردگی، ریزسختی.

Wear Performance and Corrosion behavior Investigation of Cr-TiO₂ nanocomposite coatings

M. R. Baghalnejad¹, M. Farzam^{*2}, E. Najafi Birgani³

¹ M. Sc. student, Department of Materials Science and Engineering, Azad University, Ahvaz Branch.

² Associate Professor, Petroleum University of Technology.

³ Lecturer, Department of Materials Science and Engineering, Azad University, Ahvaz Branch .

* Corresponding Author: Farzam@put.ac.ir

Submission: 2014/01/1620 Acceptance: 2014/04/072014,02,23

Abstract:

In this paper, Cr-TiO₂ nanocomposite coatings with various contents of TiO₂ nanoparticles were prepared by electroplating method on low carbon steel substrate from St.37 plate substance. The nanocomposite coatings were obtained by codeposition of TiO₂ nanoparticles with the average particle size of 21 nm, 99.5% purity degree and anatase crystal structure prepared from Evonik Company with Chromium during plating process. The coating thickness average was 30 μm on low carbon steel substrate from St.37 plate substance. The influences of the TiO₂ nanoparticles concentration in the plating bath, the current density and the stirring rate on the chemical composition of Cr-TiO₂ nanocomposite coatings were investigated. The surface morphology and composition of coatings was investigated by scanning electron microscope (SEM) with energy dispersive analyzer system (EDX). The wear behavior of the pure Chromium and Cr-TiO₂ nanocomposite coatings were evaluated by a pin-on-disc tribometer and The worn surface of coatings was observed using a scanning electron microscope (SEM). The electrochemical behavior of the coatings in the corrosive solutions such as 0.5M NaCl, 1M NaOH and 1M HNO₃ was investigated by potentiodynamic polarization method at 25±1 °C temperature. It was found that The Cr-TiO₂ nanocomposite

coating surface morphology is smoother, more uniform and compact surface in appearance compare to that of pure Chromium coating and The codeposited TiO_2 nanoparticles were uniformly distributed in the Chromium matrix. The microhardness and wear resistance of the nanocomposite coatings increase with increasing of TiO_2 nanoparticles content in the coating. The worn surface morphologies show that the Cr- TiO_2 nanocomposite coatings exhibit less abrasive width and depth and less tendency for plastic deformation when compare to that of pure Chromium coating. It is obvious that with increasing of TiO_2 nanoparticles content in coating, the corrosion current density decreased and the corrosion potential of the coatings shifted to more positive potential values in 0.5M NaCl and 1M NaOH solutions. Also, The Polarization resistance (R_p) increased with increasing of TiO_2 nanoparticles content in coating. As Cr-8.3wt.% TiO_2 nanocomposite coating polarization resistance in 0.5M NaCl and 1M NaOH solutions reached to 3.954 and 5.631 $\text{M}\Omega\cdot\text{cm}^2$ respectively. It can be concluded that the codeposited TiO_2 nanoparticles in Chromium matrix of coating increase the corrosion resistance and decrease the corrosion rate in salty and alkaline solutions. In anodic region of polarization curves of pure Chromium coating and Cr- TiO_2 nanocomposite coatings in 1M HNO_3 solution, Passive layer formation is observed. Passive layer formation current density of Cr- TiO_2 nanocomposite coatings (about $0.02\text{A}/\text{cm}^2$) is less than that of pure Chromium coating (about $0.03\text{A}/\text{cm}^2$). On the other hand, passive layer formation potential of Cr- TiO_2 nanocomposite coatings (about 288mv) is more negative compare to that of pure Chromium coating (about 478mv). It can be concluded that presence of TiO_2 nanoparticles in Chromium matrix of coating aids to formation of passive layer. The passive current density of Cr- TiO_2 nanocomposite coatings (about $10^{-4}\text{A}/\text{cm}^2$) is more than that of pure Chromium coating (about $10^{-5}\text{A}/\text{cm}^2$). It means that passive layer corrosion rate of Cr- TiO_2 nanocomposite coatings is more than pure Chromium coating because of The presence of TiO_2 nanoparticles in the coating surface disturbs the continuity of nanocomposite coating passive layer and accelerates the destruction of passive layer which causes to increasing of corrosion rate. It can be concluded that Cr- TiO_2 nanocomposite coatings is not a proper coating in HNO_3 solution.

Keywords: nanocomposite coating, Chromium, TiO_2 , Wear, corrosion, microhardness

۱- مقدمه

مهندسی سطح در بسیاری از صنایع تولید مانند صنایع ماشین سازی، هوافضا، صنایع شیمیایی، صنایع اپتیکی و الکترونیکی نقش مهمی در عملکرد مناسب محصول و افزایش عمر قطعه دارد [۱]. رسوبدهی الکتریکی ذرات به همراه فلزات از دهه ۱۹۷۰ میلادی مورد تحقیق قرار گرفته است [۲]. رسوب یکنواخت و همزمان ذرات فلزی، غیر فلزی یا پلیمری در پوشش باعث بهبود خواصی از قبیل مقاومت به خوردگی، سختی، تریبولوژیکی، ضد اکسیداسیون، روانکاری و عملکرد سایشی پوشش می گردد [۳-۵]. پیشرفت تکنولوژی و جهت گیری آن به سمت فناوری نانو در سال ۱۹۹۰ میلادی، سبب رویکرد محققین به سمت رسوب همزمان ذرات با اندازه نانو در زمینه فلزی شده است [۶]. در چند دهه گذشته، پوشش های کامپوزیتی تقویت شده با نانوذرات سرامیکی به سبب سختی بالا، مقاومت به سایش و خوردگی عالی آنها در مقایسه با پوشش های آلیاژی یا فلزی خالص توسعه و گسترش یافته اند [۷]. از میان روش های تولید نانوکامپوزیت ها و نانو کریستال ها، آبکاری الکتریکی به خاطر انجام آن در دمای محیط و فشار معمولی، هزینه کم، نرخ رسوبدهی بالا، مقاومت به سایش زیاد، میزان ریزسختی بالا، ایجاد سطح صاف و هموار و پیوستگی خوب بین زمینه فلزی و ذرات سرامیکی یکی از مهمترین روش ها محسوب می شود. با داشتن نمایی از ساختار و خواص کامپوزیت ها این امر عملی و مفید به نظر می رسد که نانو ذرات غیر آلی کاربرد سیلیسیم و دی اکسید تیتانیم را به وسیله روش آبکاری الکتریکی در پوشش های زمینه فلزی وارد کنیم زیرا این نانوذرات غیر آلی خواصی از قبیل پایداری شیمیایی بالا، مقاومت به خوردگی عالی و سختی بالا دارند [۵-۹]. در این روش، ذرات سرامیکی معلق در حمام آبکاری الکتریکی در طی مدت زمان فرایند آبکاری در پوشش قرار می گیرند. خواص پوشش های نانوکامپوزیتی عمدتاً وابسته به فاز زمینه و ماهیت و میزان پراکندگی ذرات همزمان رسوب داده شده در پوشش است [۱۰]. مشاهده شده است که حضور نانوذرات در زمینه پوشش، باعث افزایش سختی و مقاومت به سایش پوشش می شود. خواص پوشش تحت تاثیر شرایط آبکاری الکتریکی از قبیل ترکیب حمام آبکاری، چگالی جریان و سرعت همزدن می باشد [۹ و ۱۱]. نانوذرات به سبب انرژی سطحی بالا، به آسانی در حمام آبکاری، کلوخه ای می شوند که افزایش میزان کلوخه ای شدن نانوذرات در پوشش های نانوکامپوزیتی منجر به از بین رفتن خواص منحصر به فرد آنها می شود. از اینرو، پراکندگی ذرات در حمام آبکاری یک عامل مهم است که تحت تاثیر غلظت نانوذرات در حمام آبکاری و سرعت همزدن حمام آبکاری می باشد [۹ و ۱۲]. دی اکسید تیتانیم،

ماده ای با مقاومت به خوردگی عالی به سبب قابلیت رسانایی پایین، مقاومت حرارتی بالا و پایداری شیمیایی عالی آن است [۱۳]. دی اکسید تیتانیم همچنین به عنوان یک نیمه هادی از نوع n برای کاتالیزور نوری و یک عامل آبدوست حساس به نور ماوراء بنفش شناخته می شود [۱۴]. نانو ذرات سرامیکی دی اکسید تیتانیم که از دسته ذرات اکسیدی هستند دارای خواص فتوکالیستی و خود تمیز کنندگی می باشند و متوسط سختی ۱۱۰۰ Hv را از خود نشان می دهند [۱۵]. روش های پلاریزاسیون پتانسیودینامیک، پتانسیو پلکانی و ولتامتری چرخه ای اغلب برای آزمون خوردگی تجربی بکاربرده می شوند. این روش ها، اطلاعات مفیدی درخصوص مکانیزم های خوردگی، نرخ خوردگی و قابلیت مواد در برابر خوردگی در محیط های در نظر گرفته شده را فراهم می سازند. روش های پلاریزاسیون در بر گیرنده تغییر پتانسیل الکترود کار و بازبینی جریان است که به عنوان تابعی از زمان یا پتانسیل ارائه می شود [۱۶]. در این تحقیق، روش آبکاری الکتریکی جهت تولید پوشش نانوکامپوزیتی کروم-دی اکسید تیتانیم مورد استفاده قرار گرفته است. تاثیر غلظت نانوذرات دی اکسید تیتانیم در حمام، چگالی جریان و سرعت همزدن بر روی ترکیب پوشش نانوکامپوزیتی، تغییرات مورفولوژی، ریزسختی و رفتار سایشی و خوردگی پوشش های نانوکامپوزیتی کروم-دی اکسید تیتانیم و کروم خالص مورد بررسی قرار گرفته است.

۲- روش تحقیق

پوشش نانوکامپوزیتی Cr-TiO₂ و کروم خالص توسط روش آبکاری الکتریکی جریان مستقیم بر روی زیرلایه فولاد کم کربنی از جنس ورق St.37 با شکل کروی با قطر ۲۰ mm و ضخامت ۵ mm به عنوان کاتد ایجاد گردید که در شکل ۱ نشان داده شده است.



شکل ۱- کاتدهای مانت سرد شده مورد استفاده به عنوان زیرلایه پوشش.

ترکیب شیمیایی حمام آبکاری و شرایط رسوب دهی مورد استفاده برای ترسیب پوشش نانوکامپوزیتی کروم-دی اکسید تیتانیم و کروم

پس از آن، با استفاده از پارچه پولیش و خمیر الماسه، سطح کاتد ها صیقل کاری شد. با استفاده از دستگاه تمیز کننده آلتراسونیک، کاتدها در استن به مدت ۱۵ دقیقه چربی زدایی اولیه شدند، سپس در اسید سولفوریک یک مولار چربی زدایی و با آب مقطر شسته شدند و برای فعال سازی سطح، کاتدها در اسید هیدروکلریک با نسبت حجمی ۱:۱ برای مدت ۳ دقیقه غوطه ور گردیدند و در نهایت قبل از فرایند آبکاری الکتریکی با آب مقطر شسته شدند. آلیاژ سرب حاوی ۹۵٪ سرب و ۵٪ آنتیموان با ابعاد ۲۰×۲۰ mm به عنوان آند برای آبکاری الکتریکی پوشش کروم و پوشش نانوکامپوزیتی کروم-دی اکسید تیتانیم مورد استفاده قرار گرفت. کاتد و آند با فاصله ۳ cm از یکدیگر در بشر با حجم ۲۵۰ ml حاوی محلول آبکاری قرار داده شدند. پس از همزدن محلول با همزن مغناطیسی و گرم کردن آن تا دمای حدود ۳۰ °C در pH=۲، تاثیر غلظت نانوذرات در حمام آبکاری، چگالی جریان و سرعت همزدن بر روی خواص پوشش بررسی شد. مورفولوژی سطح و ترکیب پوشش ها توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی مدل VEGA-TESCAN مجهز به دستگاه آنالیز EDX مورد مطالعه قرار گرفت. کسر وزنی دی اکسید تیتانیم توسط فرمول شیمیایی تعیین گردید. بر روی کلیه نمونه ها دارای پوشش نانوکامپوزیتی کروم- دی اکسید تیتانیم و کروم خالص، آزمون ریزسختی ویکرز با نیروی ۳۰ gf و مدت زمان فرورفتگی ۱۰ s انجام گرفت. میانگین مقادیر بدست آمده در ۱۰ آزمون ریزسختی ویکرز بر روی هر نمونه، به عنوان مقدار نهایی ریز سختی ویکرز برای آن نمونه گزارش داده شده است. آزمون سایش چسبان، توسط دستگاه سایش سنج پین بر دیسک با سرعت چرخش ثابت ۷۵ rpm با شعاع تماسی ثابت ۱ cm و نیروی عمودی برابر با ۵۰ N در دمای ۲۵±۱ °C انجام گردید. آزمون های سایش چسبان تحت شرایط بدون روانکاری با فاصله کل لغزش ۶۰ m انجام شدند. نیروی اصطکاک در هر زمان بطور خودکار توسط یک وزن نما متصل به رایانه، در مدت زمان آزمون اندازه گیری شد. در آزمون سایش چسبان، پین از جنس فولاد ۵۲۱۰۰ AISI (American Iron and Steel Institute با شعاع ۲/۵ mm، شعاع هوایی نوک پین ۱۰ mm و سختی برابر با ۶۴ Rc (Rockwell C) و دیسک، فولاد کم کربن از جنس ورق ۳۷.St پوشش دهی شده با پوشش نانوکامپوزیتی کروم- دی اکسید تیتانیم و کروم خالص مورد استفاده قرار گرفت. پس از آزمون سایش، نمونه ها توسط استن در تمیز کننده آلتراسونیک به منظور حذف کامل ذرات سائیده شده چسبیده به سطح نمونه ها، تمیز کاری شدند. اتلاف وزن نمونه ها با دقت ۰/۱ mg اندازه گیری شد و میانگین مقادیر بدست آمده در سه آزمون، به منظور به حداقل

خالص به ترتیب در جداول ۱ و ۲ ارائه شده است. در این تحقیق، جهت ایجاد محلول آبکاری، از مواد ساخت شرکت مرک (Merck Company) استفاده شده است. پودر نانومتری دی اکسید تیتانیم با اندازه میانگین ذرات ۲۱ nm محصول شرکت Evonik با درجه خلوص ۹۹/۵ درصد و ساختار کریستالی آناتاس (Anatase) به منظور رسوب همزمان در زمینه کروم پوشش جهت ایجاد پوشش نانوکامپوزیتی کروم - دی اکسید تیتانیم و همچنین آب مقطر (Distilled Water) نیز جهت ساخت محلول آبکاری مورد استفاده قرار گرفت.

جدول ۱- ترکیب حمام مورد استفاده جهت ایجاد پوشش نانوکامپوزیتی کروم- دی اکسید تیتانیم و کروم خالص

ترکیب حمام		
وزن (gr/l)	فرمول شیمیایی	نام
۲۶۶	$\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	هگزا هیدرات کلرید کروم
۴۶	HCOOH	اسید فرمیک
۵۳	NH_4Cl	کلرید آمونیوم
۷۴	KCl	کلرید پتاسیم
۶۱	H_3BO_3	اسید بوریک
۱۰	NH_4Br	برمید آمونیوم
۰/۵۰	TiO_2	نانو ذرات دی اکسید تیتانیم

جدول ۲- شرایط رسوب دهی جهت ایجاد پوشش نانوکامپوزیتی کروم- دی اکسید تیتانیم و کروم خالص

شرایط رسوب دهی	
۲-۱۰ A/dm ²	چگالی جریان
۳۰±۲ °C	دما
۲	pH
۶۰-۲۴۰ rpm	سرعت به هم زدن الکترولیت
۳ cm	فاصله کاتد تا آند
۳ mm ²	سطح موثر کاتد

در طی فرایند رسوبدهی، حمام آبکاری توسط همزن مغناطیسی به منظور جلوگیری از ته نشینی نانوذرات و حفظ پراکندگی آنها در محلول آبکاری همزده شد و دمای حمام در ۳۰ درجه سانتیگراد و pH حمام توسط دستگاه pH متر دیجیتالی ساخت شرکت Metrohm در pH=۲ ثابت نگه داشته شد. پس از تمیزکاری سطح کاتدها در دستگاه تمیز کننده آلتراسونیک حاوی استن به مدت ۱۰ دقیقه، کاتدها مانع سرد شدند. سپس، سطح آنها به ترتیب با کاغذ سمباده ۱۰۰۰، ۱۲۰۰، ۱۵۰۰، ۲۰۰۰، ۲۴۰۰، ۴۰۰۰، ۶۰۰۰، ۸۰۰۰، ۱۰۰۰۰ سمباده زده شد.

شکل ۲، تصاویر SEM پوشش های نانوکامپوزیتی Cr-TiO₂ و کروم خالص را نشان می دهد. پوشش نانوکامپوزیتی در مقایسه با پوشش کروم خالص، دارای سطح یکنواخت تر و متراکم تر با ریزترک های کمتری است که بیانگر این است که نانو ذرات به طور یکنواخت در زمینه کروم پوشش نانوکامپوزیتی توزیع شده اند. به منظور ایجاد توزیع همگن نانوذرات در پوشش، پراکندگی مناسب نانو ذرات در الکترولیت ضروری است. هنگامی که نانو ذرات بطور یکنواخت در پوشش توزیع شده باشند، پوشش نانوکامپوزیتی خواص مکانیکی عالی و مقاومت به سایش بالایی از خود نشان می دهد [۲۰]. ریز ساختار اثر مهمی بر مقاومت به سایش دارد. در پوشش های آندایز شده نیز نرخ سایش رابطه مستقیمی با سختی ندارد. برای مواد چندبلوری نیز همواره سختی بیشتر، نشان دهنده مقاومت به سایش بیشتر نیست [۲۱]. با توجه به مکانیزم تشکیل پوشش نانوکامپوزیتی Cr-TiO₂، دی اکسید تیتانیم به عنوان جوانه زا عمل می کند و در نتیجه اندازه ذرات در پوشش کوچکتر می شود. با کاهش اندازه ذرات در پوشش، سطح بین ذرات افزایش می یابد و منجر به افزایش انرژی سطحی می شود. برای کاهش انرژی، شکل ذرات به طرف کروی شدن پیش می رود. شکل های مربوط به مورفولوژی پوشش های نانوکامپوزیتی Cr-TiO₂ نشان می دهد که با افزایش درصد وزنی نانوذرات در پوشش، ذرات پوشش کوچکتر می شود اما طبق نتایج بدست آمده، افزایش زیادتر غلظت نانوذرات می تواند سبب توده های شدن ذرات شود. کوچکتر شدن ذرات باعث افزایش سختی و توده های شدن آنها سبب کاهش سختی می شود. بنابراین علاوه بر درصد وزنی نانوذرات، اندازه ذرات در پوشش و یکنواختی توزیع آنها بر سختی اثر می گذارد. حضور نانوذرات TiO₂ در زمینه کروم به عنوان مانعی در برابر تغییر فرم پلاستیکی زمینه تحت بار و حرکت نابجایی ها عمل می کند. اگر ذرات کوچک باشند، نابجایی ها، ذرات را دور می زنند و سختی کاهش می یابد [۲۲ و ۲۳]. حضور نانو ذرات در پوشش سبب افزایش هسته گذاری، کاهش رشد دانه ها و در نتیجه کوچک شدن دانه های کروم می شود. از اینرو، سختی پوشش نانو کامپوزیتی بیشتر از سختی پوشش کروم خالص است.

۲- پارامترهای آبکاری الکتریکی موثر بر ترکیب پوشش

ترکیب شیمیایی پوشش های نانوکامپوزیتی کروم-دی اکسید تیتانیم توسط دستگاه آنالیز EDX مورد بررسی قرار گرفت. نتایج بدست آمده از آنالیز EDX برای ترکیب پوشش نرماله شدند. تغییرات درصد وزنی نانو ذرات دی اکسید تیتانیم در پوشش با غلظت نانو ذرات دی اکسید تیتانیم در حمام در چگالی جریان ۸ A/dm² و

رساندن پراکندگی داده ها، به عنوان مقدار نهایی برای هر نمونه گزارش داده شده است. بعد از هر آزمون سایش، سطح ساییده شده پوشش با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی جهت بررسی مکانیزم سایش پوشش ها مورد بررسی قرار گرفت. آزمون سایش بر روی پوشش نانوکامپوزیتی کروم-دی اکسید تیتانیم و کروم خالص انجام گرفت. اتلاف وزن، ضریب اصطکاک و سطح ساییده شده پوشش ها با یکدیگر مقایسه شدند.

آزمون های پلاریزاسیون پتانسیودینامیک در پیل حاوی ۲۵۰ ml از محلول های خورنده مشتمل بر ۰/۵ مولار NaCl، ۱ مولار NaOH و ۱ مولار HNO₃ در دمای ۱ ± ۲۵ °C انجام شدند. برای اندازه گیری های خوردگی الکتروشیمیایی، از سه الکتروود مشتمل بر نمونه های پوشش داده شده به عنوان الکتروود کار، الکتروود پلاتین و الکتروود Ag/AgCl به ترتیب به عنوان الکتروود شمارنده و الکتروود مرجع مورد استفاده قرار گرفت. منحنی های پلاریزاسیون توسط دستگاه Autolab PGSTAT 302N که توسط یک رایانه کنترل می شد، بدست آمدند. نرم افزار Autolab GPES برای ارزیابی نتایج بدست آمده مورد استفاده قرار گرفت. قبل از شروع آزمایش پلاریزاسیون، پتانسیل مدار باز هر یک از نمونه ها به مدت ۶۰ دقیقه مانیتور گردید تا واکنش سطح نمونه ها با محلول به حالت پایدار برسد. اندازه گیری های پتانسیودینامیک در نرخ روبش پتانسیل ۰/۵ mV.s⁻¹ انجام شدند. پتانسیل خوردگی (E_{corr}) و چگالی جریان خوردگی (i_{corr}) از تلاقی منحنی های تافل آندی و کاتدی با استفاده از روش برون یابی تافل محاسبه شدند. نرخ خوردگی پوشش با استفاده از رابطه گری-استرن به شرح ذیل توسط اندازه گیری مقادیر مقاومت پلاریزاسیون تعیین شد [۱۷ و ۱۸].

$$R_p = \frac{\beta_a \beta_c}{2.303 (\beta_a + \beta_c) i_{corr}} \quad (1)$$

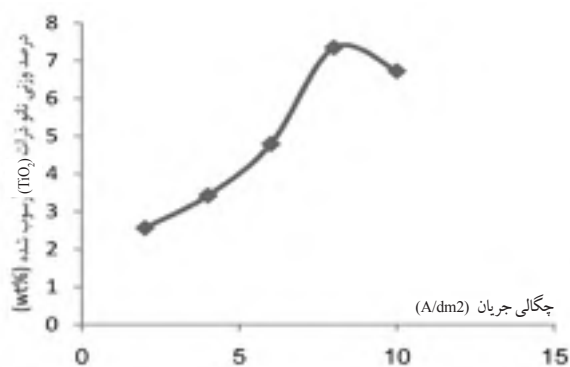
در این رابطه، i_{corr} چگالی جریان خوردگی، R_p مقاومت پلاریزاسیون، β_a و β_c شیب های منحنی های تافل آندی و کاتدی هستند. مقاومت پلاریزاسیون (R_p) توسط منحنی های پلاریزاسیون در محدوده ۱۵ ± mV از پتانسیل مدار باز تعیین گردید. نرخ خوردگی بر حسب میلیمتر بر سال توسط رابطه ۲ محاسبه شد. در این رابطه M ، n و d به ترتیب برابر با جرم مولی، مقدار بار الکتریکی و دانسیته فلز مورد آزمون می باشند [۱۹].

$$CR = \frac{0.0227 i_{corr} M}{n d} \quad (2)$$

نتایج

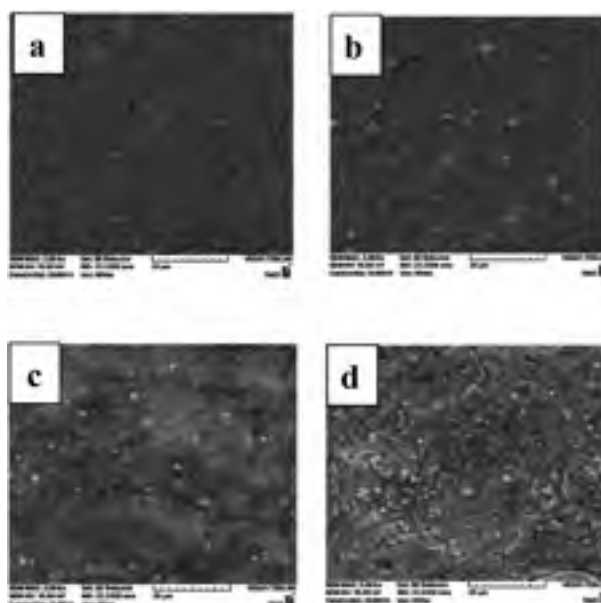
۱- مورفولوژی سطح پوشش

توضیح داده شود [۲۴ و ۲۵]. در این مدل، یون های فلزی در اطراف ذرات جذب شده بر سطح کاتد رسوب می کنند که نتیجه آن ذرات در زمینه فلزی به دام می افتند. با افزایش غلظت نانوذرات دی اکسید تیتانیم در حمام، غلظت دی اکسید تیتانیم در سطح کاتد افزایش می یابد و در نتیجه رسوب همزمان دی اکسید تیتانیم بر روی سطح کاتد افزایش می یابد [۲۶]. تلاطم الکترولیت یک نقش مهم در رسوب همزمان نانوذرات خنثی دی اکسید تیتانیم در آبکاری الکتریکی فلزی به همان اندازه جذب یونی دارد [۲۷ و ۲۸]. به عبارت دیگر، میزان جذب یون های کروم بر روی سطح نانوذرات دی اکسید تیتانیم با افزایش مقدار پودر دی اکسید تیتانیم در حمام افزایش می یابد. تحت میدان الکتریکی، نانوذرات دی اکسید تیتانیم به طرف سطح کاتد حرکت می کنند. سپس نانوذرات دی اکسید تیتانیم با یون های کروم تخلیه الکتریکی شده، به شکل کپسول بر روی سطح کاتد ته نشین می شوند. به عبارت دیگر، غلظت بالاتر نانوذرات دی اکسید تیتانیم در الکترولیت، سرعت جذب سطحی را افزایش می دهد. بنابراین، منجر به افزایش درصد وزنی نانوذرات دی اکسید تیتانیم همزمان رسوب داده شده در پوشش می شود. کاهش درصد وزنی نانوذرات دی اکسید تیتانیم در پوشش در مرحله دوم، به کلوخه ای شدن نانوذرات دی اکسید تیتانیم در الکترولیت به سبب قابلیت ترکندگی ضعیف آنها نسبت داده می شود [۵]. شکل ۴، ارتباط بین چگالی جریان و میزان درصد وزنی نانوذرات دی اکسید تیتانیم همزمان رسوب داده شده در پوشش را نشان می دهد. افزایش درصد وزنی نانوذرات دی اکسید تیتانیم رسوب یافته در پوشش در چگالی جریان های کمتر از 8 A/dm^2 ، به سبب افزایش تمایل نانوذرات جهت رسیدن به سطح کاتد است. فرایند توسط جذب سطحی نانوذرات کنترل می شود و رسوب نانوذرات غالب و حکمفرما است. این پدیده را می توان به انتقال یون ها به سطح کاتد همانگونه که بناً شرح داده است، مرتبط دانست [۲۹].

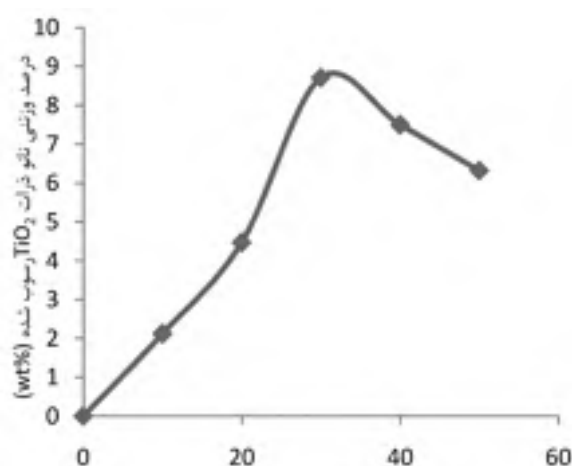


شکل ۴- تاثیر چگالی بر روی درصد وزنی نانوذرات TiO_2 در پوشش

سرعت همزدن 180 rpm در شکل ۳ نشان داده شده است. نتایج نشان می دهد که درصد وزنی نانوذرات دی اکسید تیتانیم در پوشش، به غلظت نانوذرات دی اکسید تیتانیم در حمام بستگی دارد. درصد وزنی نانوذرات دی اکسید تیتانیم در پوشش با افزایش غلظت نانوذرات دی اکسید تیتانیم در الکترولیت تا میزان 30 gr/l افزایش می یابد اما بیشتر از این مقدار، درصد وزنی نانوذرات دی اکسید تیتانیم در پوشش با افزایش غلظت نانوذرات دی اکسید تیتانیم در الکترولیت کاهش می یابد.



شکل ۵- تصاویر SEM مورفولوژی سطح پوشش (a) کروم خالص، Cr-8wt.%TiO₂ (b)، Cr-6wt.%TiO₂ (c)، Cr-4wt.%TiO₂ (d)



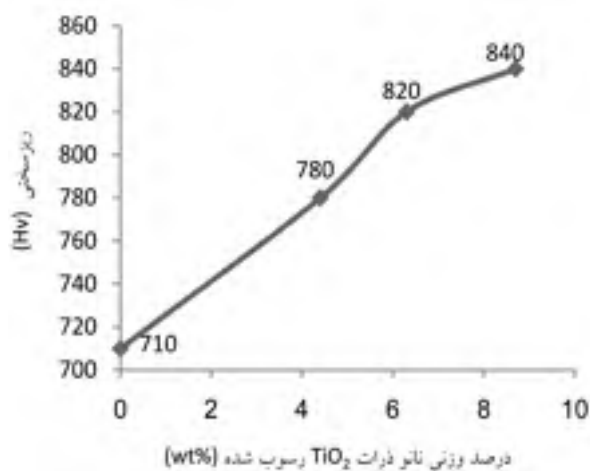
شکل ۳- تاثیر غلظت نانوذرات TiO_2 در حمام آبکاری بر روی درصد وزنی نانوذرات TiO_2 در پوشش

افزایش درصد وزنی نانوذرات دی اکسید تیتانیم در پوشش کروم در مرحله نخست می تواند توسط مدل جذب دو مرحله گالیمی

دلیل دیگر، این است که افزایش سرعت جریان الکترولیت موجب می شود که نانوذرات دی اکسید تیتانیوم جذب شده بر روی سطح کاتد راحت تر جدا شوند و فرصت کافی برای اینکه در بین یون های کروم در حال رسوب قرار بگیرند، کمتر می گردد. از اینرو، سرعت حذف نانوذرات از سطح کاتد بیشتر از جذب آنها است. بنابراین، درصد وزنی نانو ذرات دی اکسید تیتانیوم در پوشش در سرعت های همزدن بالاتر از ۱۸۰ rpm کاهش می یابد.

۳- ریزسختی پوشش

نتایج اندازه گیری ریزسختی پوشش های نانوکامپوزیتی کروم-دی اکسید تیتانیوم و کروم خالص تحت شرایط یکسان در شکل ۶ نشان داده شده است.



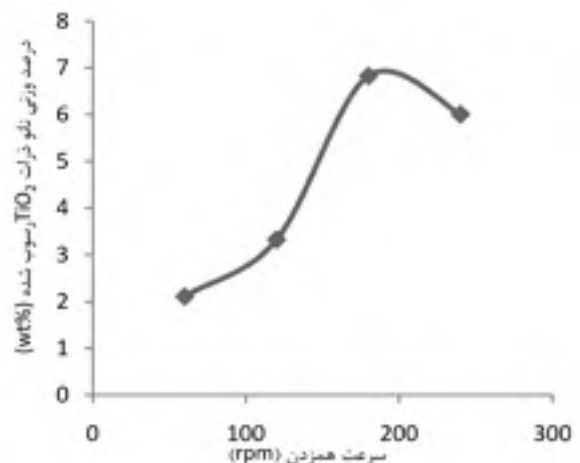
شکل ۶- تاثیر درصد وزنی نانوذرات TiO₂ بر روی ریزسختی پوشش

نتایج نشان می دهد که مقادیر ریزسختی پوشش های نانوکامپوزیتی Cr-TiO₂ بالاتر از پوشش کروم خالص است و با افزایش مقدار درصد وزنی نانو ذرات دی اکسید تیتانیوم در پوشش، مقدار ریزسختی پوشش نانوکامپوزیتی افزایش می یابد، همانطوری که در پوشش های کامپوزیتی [۳۱] Ni-Si₃N₄ و [۳۲] Ni-WC گزارش شده است. مکانیزم استحکام دهی پوشش ها، استحکام دهی از طریق ریز کردن دانه ها و استحکام دهی پخشی است [۳۳ و ۳۴]. افزودن نانوذرات دی اکسید تیتانیوم، پتانسیل اضافی رسوب را افزایش می دهد و تعداد بیشتر مکان های جوانه زنی در حضور نانو ذرات دی اکسید تیتانیوم در پوشش، رشد زمینه کروم را مختل می کند که منجر به تشکیل دانه های با اندازه ریزتر می شود. استحکام دهی از طریق ریز کردن دانه ها، از رابطه هال-پچ می تواند به صورت زیر محاسبه شود:

$$\sigma_y = \sigma_f + k D^{-1/2} \quad (۳)$$

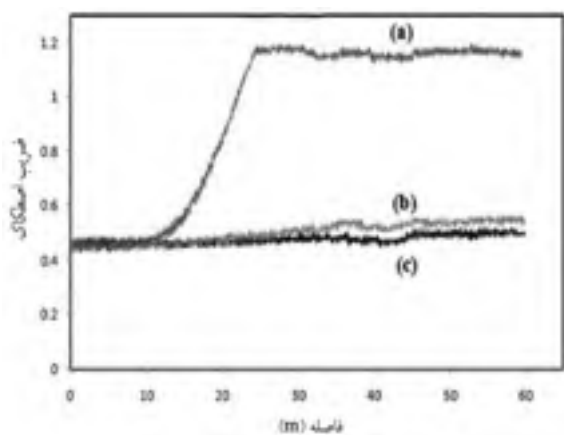
$$Hv = 3 \sigma_y \quad (۴)$$

در حمام رسوب دهنده، دو نوع یون وجود دارد. اولین گروه یون های آزاد و دومین گروه یون های جذب شده بر سطح نانوذرات دی اکسید تیتانیوم می باشند. در محدوده چگالی جریان های کمتر از ۸ A/dm²، یون های جذب شده بر سطح نانوذرات دی اکسید تیتانیوم نسبت به یون های آزاد در حمام سریعتر حرکت می کنند، در نتیجه با افزایش چگالی جریان، درصد وزنی نانو ذرات دی اکسید تیتانیوم رسوب یافته در پوشش افزایش می یابد. در چگالی جریان های بالاتر از ۸ A/dm²، سرعت حرکت یون های آزاد نسبت به یون های جذب شده بر نانوذرات دی اکسید تیتانیوم بیشتر است و از سوی دیگر، احیاء سریعتر یون های فلزی به شکل اتم های زمینه فلزی بر روی سطح کاتد موجب می شود درصد وزنی نانو ذرات دی اکسید تیتانیوم رسوب یافته در پوشش کاهش یابد. از اینرو، میزان نانو ذرات دی اکسید تیتانیوم در پوشش در چگالی جریان های بالاتر از ۸ A/dm² کاهش می یابد. شکل ۵، ارتباط بین سرعت همزدن و میزان درصد وزنی نانو ذرات همزمان رسوب داده شده در پوشش را نشان می دهد. درصد وزنی نانو ذرات دی اکسید تیتانیوم در پوشش به شدت تحت تاثیر سرعت همزدن است زیرا نانو ذرات دی اکسید تیتانیوم باید جهت رسوب همزمان در پوشش به طرف سطح کاتد انتقال داده شوند. با افزایش سرعت همزدن الکترولیت تا ۱۸۰ rpm، مقدار درصد وزنی نانو ذرات دی اکسید تیتانیوم در پوشش افزایش می یابد. در سرعت های همزدن بالاتر از ۱۸۰ rpm، میزان درصد وزنی نانو ذرات دی اکسید تیتانیوم در پوشش کاهش می یابد. در سرعت های همزدن کمتر از ۱۸۰ rpm، جریان سیال قادر به انتقال کلیه نانوذرات به سطح کاتد نیست و رسوب همزمان نانو ذرات دی اکسید تیتانیوم توسط انتقال نانو ذره کنترل می شود. هنگامی که سرعت هم زدن بسیار زیاد است، روند کاهش درصد وزنی نانو ذرات، اساساً ناشی از عامل برخورد و تصادم است [۳۰].



شکل ۵- تاثیر سرعت همزدن بر روی درصد وزنی نانوذرات TiO₂ در پوشش

چسبان یکسان را نشان می دهد.

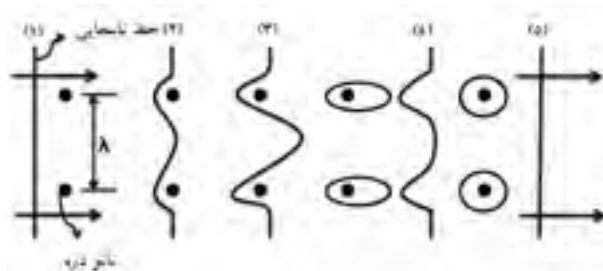


شکل ۸- منحنی های ضریب اصطکاک پوشش (a) کروم خالص،
 Cr-8/7wt.%TiO₂ (b) Cr-6/3wt.%TiO₂ (c)

ضرایب اصطکاک کلیه پوشش ها تقریباً در ۱۰ m نخست یکسان هستند. ضریب اصطکاک پوشش کروم خالص بطور چشمگیری به مقدار بیش از یک می رسد و سپس در یک سطح ثابت باقی می ماند. در صورتی که تغییر ناچیزی در ضرایب اصطکاک پوشش های نانوکامپوزیتی کروم-دی اکسید تیتانیوم مشاهده می شود و در طی آزمون تقریباً در یک سطح ثابت باقی می ماند. تقویت کننده های سخت با ابعاد نانو در پوشش های نانوکامپوزیتی، تماس مستقیم بین زمینه فلزی و سطح ساینده را کاهش می دهند. از سوی دیگر، در طی آزمون نانو ذرات دی اکسید تیتانیوم به تدریج از زمینه فلزی خارج می شوند و از اینرو، در دماهای بالا، میزان تغییر شکل پلاستیک و سایش ناشی از حرارت تولید شده در اثر لغزش را کاهش می دهند. نانو ذراتی که از زمینه به سبب سایش جدا می شوند، به عنوان روان کننده جامد بین دو سطح سایش عمل می کنند. از اینرو، ضریب اصطکاک پوشش های نانوکامپوزیتی بسیار پایدارتر و بسیار کمتر از ضریب اصطکاک پوشش کروم خالص است. شکل ۹، اتلاف سایشی پوشش کروم خالص و پوشش های نانوکامپوزیتی کروم-دی اکسید تیتانیوم با مقادیر مختلفی از نانو ذرات دی اکسید تیتانیوم را نشان می دهد.

رابطه اصلی بین عملکرد سایشی و سختی پوشش اغلب توسط قانون آرچارد تحلیل می گردد، که اثبات می کند حجم حذف شده به علت سایش با سختی پوشش نسبت عکس دارد [۳۶]. همانطور که مشاهده می شود مقاومت به سایش پوشش های نانوکامپوزیتی بیشتر از پوشش کروم خالص است. مقاومت به سایش پوشش های نانوکامپوزیتی با افزایش میزان نانوذرات دی اکسید تیتانیوم در پوشش افزایش می یابد که می تواند به اثر استحکام دهی و کاهش ضریب اصطکاک نسبت داده شود. سختی و ضریب اصطکاک دو عاملی هستند که بر مقاومت به سایش پوشش ها تاثیر می گذارند. مقاومت به سایش پوشش ها با افزایش همزمان سختی و کاهش ضریب اصطکاک افزایش می یابد [۳۷].

در این روابط، σ_y استحکام تسلیم، σ_i تنش اصطکاکی یا مقاومت کلی شبکه به حرکت نابه جایی، D اندازه قطر دانه، Hv مقدار سختی ویکرز، k عامل بازدارندگی است که سهم نسبی مرزدانه ها را در سخت شدن تعیین می کند. مکانیزم پیشنهادی برای استحکام دهی پختی در شکل ۷ نشان داده شده است.



شکل ۷- تصویر شماتیک مراحل عبور نابجایی از بین نانو ذرات جداگانه بر مبنای مکانیزم سخت گردانی انتشاری اوروان [۳۴].

استحکام تسلیم با تنش برشی مورد نیاز جهت خم شدن یک خط نابجایی بین دو نانو ذره مجزا با فاصله λ از یکدیگر تعیین می شود. در شکل ۶، مرحله ۱، یک خط نابجایی عمودی نزدیک به دو نانو ذره را نشان می دهد. در مرحله ۲، خط نابجایی شروع به خم شدن می کند و در مرحله ۳، به میزان انحناء بحرانی خود می رسد. پس از آن، نابه جایی بدون کاهش شعاع انحناء، به طرف جلو حرکت می کند. بخش هایی از نابجایی که بر طرف دیگر ذره برخورد می کنند، دارای علامت مخالف هستند و آنها می توانند بخش اضافی یکدیگر طول خود را از بین ببرند. مرحله ۴، ترک حلقه نابجایی پیرامون هر ذره است. در مرحله ۵، نابجایی اولیه جهت حرکت آزاد است [۳۴]. تنش برشی مورد نیاز جهت عبور نابجایی از بین موانع از رابطه ۵ بدست می آید:

$$\tau_D = \frac{Gb}{\lambda} \quad (5)$$

و استحکام تسلیم از رابطه ۶ بدست می آید:

$$\sigma_y = \tau \frac{Gb}{\lambda} \quad (6)$$

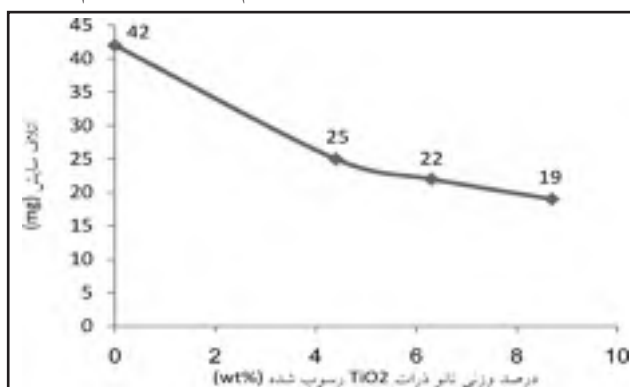
در این روابط، G مدول برشی فلز زمینه و b بردار برگرز نابجایی است [۳۵]. این مکانیزم استحکام دهی با افزایش میزان نانو ذرات دی اکسید تیتانیوم در پوشش های کامپوزیتی تسریع می یابد. بنابراین، ریزسختی پوشش نانوکامپوزیتی کروم-دی اکسید تیتانیوم با افزایش میزان نانوذرات دی اکسید تیتانیوم افزایش می یابد.

۴- رفتار سایشی پوشش

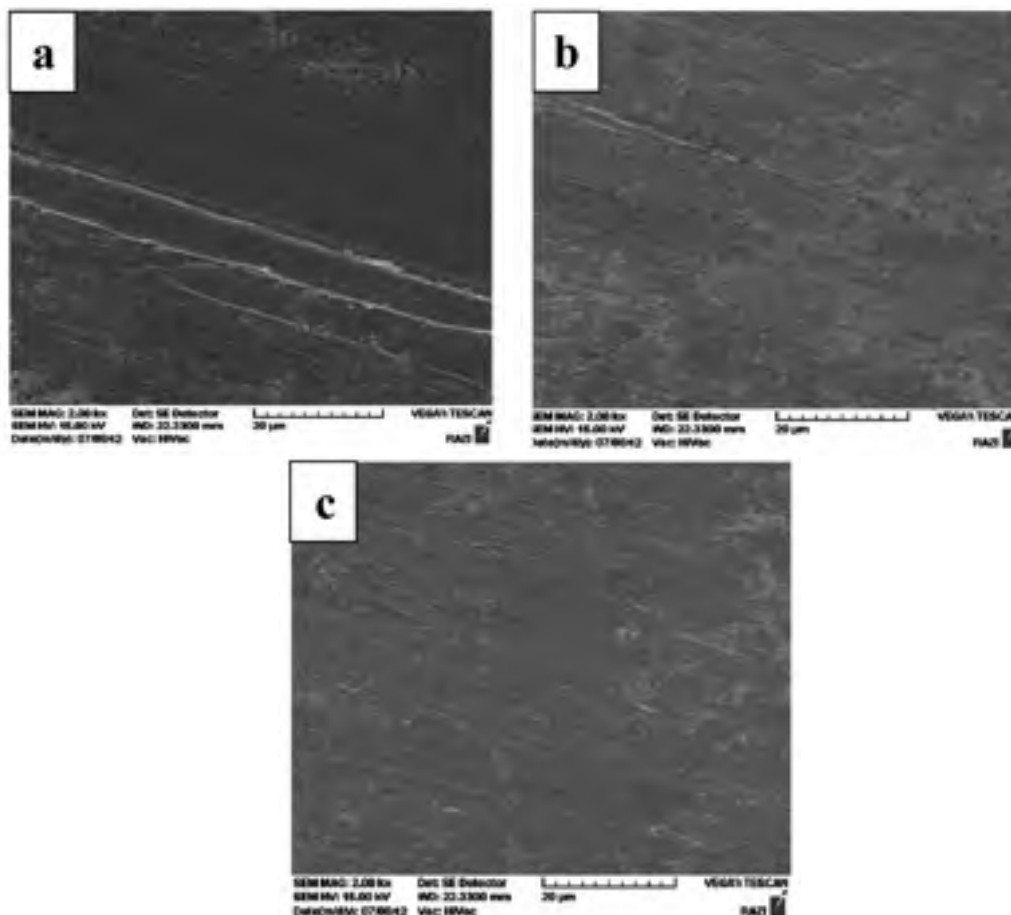
شکل ۸، ضریب اصطکاک پوشش کروم خالص و پوشش های نانوکامپوزیتی کروم-دی اکسید تیتانیوم حاوی ۶/۳ و ۸/۷ درصد وزنی از نانو ذرات دی اکسید تیتانیوم تحت شرایط آزمون سایش

می شود، سایش چسبان وسیع تر همراه با تغییر شکل پلاستیک شدیدتر را با تعدادی شیارهای بزرگ از خود نشان می دهد. این بیانگر این است که تمایل به تغییر شکل پلاستیک در پوشش نانوکامپوزیتی کروم-دی اکسید تیتانیم کمتر از پوشش کروم خالص است. نتایج نشان می دهد که مقاومت به سایش پوشش، با افزودن نانوذرات دی اکسید تیتانیم به درون پوشش بهبود می یابد. نانوذرات دی اکسید تیتانیم در پوشش می توانند تا میزان زیادی عملکرد و کارایی سطحی پوشش های نانوکامپوزیتی کروم-دی اکسید تیتانیم را بهبود دهند.

مورفولوژی سطح ساییده شده پوشش ها توسط دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی مورد بررسی قرار گرفت. همانطور که در شکل (b) ۱۰ و (c) ۱۰ مشاهده می شود، پوشش نانوکامپوزیتی کروم-دی اکسید تیتانیم، عمق و پهنای سایش کمتری در مقایسه با پوشش کروم خالص از خود نشان می دهد. سطح ساییده شده پوشش های نانوکامپوزیتی کروم-دی اکسید تیتانیم، سایش چسبان ناچیز نسبتا هموار و صاف با تعدادی شیارهای کم عرض و کم عمق را نشان می دهد ولی سطح ساییده شده پوشش کروم خالص همانطور که در شکل (a) ۱۰ مشاهده



شکل ۹- تاثیر درصد وزنی نانوذرات TiO₂ بر ائتلاف سایشی پوشش ها

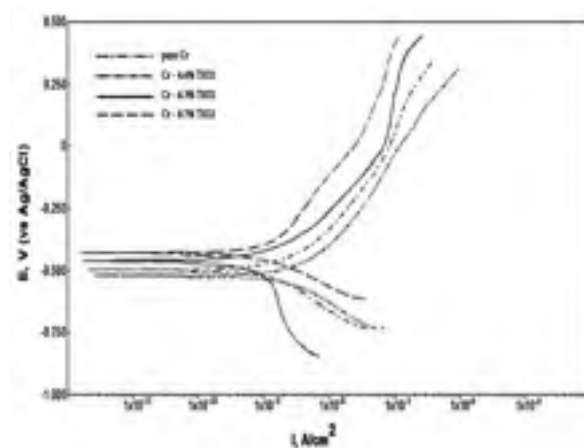


شکل ۱۰- سطح ساییده شده پوشش (a) کروم خالص، (b) Cr-6/wt. %TiO₂، (c) Cr-8/wt. %TiO₂

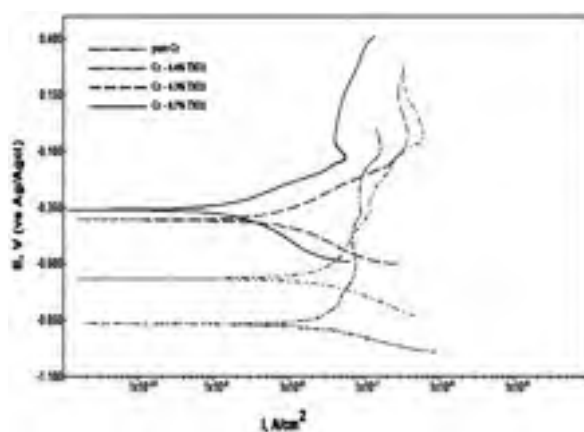
۵-آزمون پلاریزاسیون پتانسیودینامیک پوشش ها

منحنی های پلاریزاسیون پتانسیودینامیک پوشش کروم خالص و پوشش های نانوکامپوزیتی Cr-TiO_2 با مقادیر مختلفی از نانوذرات دی اکسید تیتانیوم در محلول های خورنده ۰/۵ مولار NaCl ، یک مولار NaOH و یک مولار HNO_3 به ترتیب در شکل های ۱۱، ۱۲ و ۱۳ نشان داده شده است. پتانسیل خوردگی (E_{corr})، با استفاده از روش برون یابی تافل در نقطه برخورد منحنی های تافل آنودی و کاتدی تافل و نرخ خوردگی با استفاده از معادله گری-استرن (معادله ۱) محاسبه شد [۱۷ و ۱۸].

در این رابطه، i_{corr} چگالی جریان خوردگی، R_p مقاومت پلاریزاسیون، β_a و β_c به ترتیب شیب های منحنی های تافل آنودی و کاتدی هستند. مقاومت پلاریزاسیون (R_p) توسط منحنی های پلاریزاسیون در محدوده $\pm 15 \text{ mv}$ از پتانسیل مدار باز محاسبه می شود. جداول ۳، ۴ و ۵ نتایج بدست آمده از آزمون های پلاریزاسیون در محلول های خورنده ۰/۵ مولار NaCl ، یک مولار NaOH و یک مولار HNO_3 را نشان می دهد.



شکل ۱۱- منحنی های پلاریزاسیون پتانسیودینامیک برای پوشش های نانوکامپوزیتی Cr-TiO_2 و پوشش کروم خالص در محلول ۰/۵ مولار NaCl

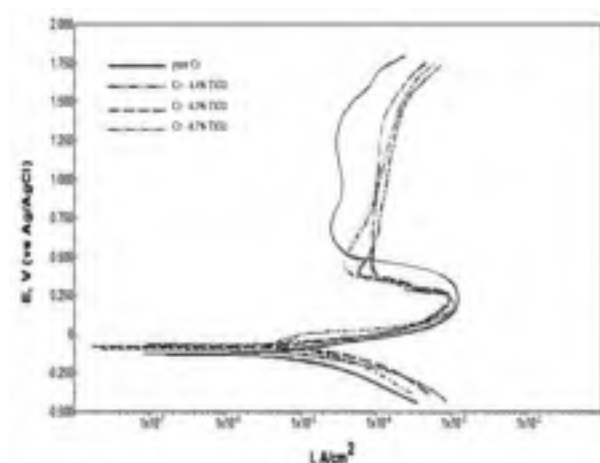


شکل ۱۲- منحنی های پلاریزاسیون پتانسیودینامیک برای پوشش های نانوکامپوزیتی Cr-TiO_2 و پوشش کروم خالص در محلول یک مولار NaOH

همانطور که در شکل های ۱۱ و ۱۲ مشاهده می شود با افزایش میزان نانوذرات دی اکسید تیتانیوم در پوشش، چگالی جریان خوردگی پوشش نانوکامپوزیتی Cr-TiO_2 به صورت قابل توجهی کاهش یافته و پتانسیل خوردگی به مقادیر با پتانسیل مثبت تر میل می کند. بنابراین، رسوب همزمان نانوذرات TiO_2 در پوشش کروم باعث بهبود مقاومت به خوردگی پوشش در محلول های ۰/۵ مولار NaCl و یک مولار NaOH می شود. مقاومت پلاریزاسیون نیز با افزایش میزان نانوذرات TiO_2 در پوشش، به مقدار زیادی افزایش می یابد، به نحوی که مقاومت پلاریزاسیون پوشش $\text{Cr-8/7wt.\%TiO}_2$ در محلول ۰/۵ مولار NaCl ، به مقدار $3/954 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}^2$ و در محلول یک مولار NaOH ، به مقدار $5/631 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}^2$ می رسد. از نتایج بدست آمده می توان نتیجه گرفت که رسوب نانوذرات TiO_2 در پوشش باعث افزایش مقاومت به خوردگی و کاهش نرخ خوردگی پوشش کروم در محلول های نمکی و قلیایی می شود. نانوذرات TiO_2 با اصلاح ریزساختار پوشش کروم، به صورت موانع فیزیکی خنثی در برابر پیشرفت و گسترش خوردگی در ناپیوستگی ها عمل می کنند و از اینرو، مقاومت به خوردگی پوشش را بهبود می بخشند. ثانیاً، پراکندگی نانوذرات دی اکسید تیتانیوم در لایه کروم باعث ایجاد تعدادی ریز پیل خوردگی می شود که در آنها، نانوذرات TiO_2 به عنوان کاتد و زمینه کروم به عنوان آنود عمل می کند زیرا پتانسیل استاندارد دی اکسید تیتانیوم ($-0/502$) مثبت تر از کروم ($-0/744$) است. این قبیل ریز پیل های خوردگی، پلاریزاسیون آنودی را تسهیل می دهند. بنابراین، در حضور نانوذرات TiO_2 ، از خوردگی موضعی جلوگیری می شود و عمده تا خوردگی یکنواخت رخ می دهد [۳۸ و ۳۹].

به طور کلی افزایش مقاومت به خوردگی پوشش نانوکامپوزیتی کروم-دی اکسید تیتانیوم نسبت به پوشش کروم خالص می تواند به دلایل زیر باشد: ۱) ذرات SiC ، WC ، Al_2O_3 و غیره، مقاومت به خوردگی بالایی دارند و حضور این ذرات سرامیکی در پوشش سبب افزایش مقاومت به خوردگی می شود. هنگامی که این ذرات وارد پوشش می شوند و در سطح پراکنده می شوند، سطحی از قطعه که در تماس با محیط خورنده قرار می گیرد، کاهش می یابد. لذا هم رسوبی و افزایش مقدار ذرات در پوشش، سبب بهبود مقاومت به خوردگی می شود [۴۰]. ۲) ذرات پراکنده TiO_2 در زمینه پوشش، همانند مانعی بر سر راه مسیر خوردگی عمل می کنند و سبب تغییر خوردگی و حتی سبب عدم توسعه مسیر خوردگی می شوند. در نتیجه مقاومت به خوردگی افزایش می یابد. ۳) هم رسوبی نانو ذرات در پوشش، منجر به تغییر ساختار دانه بندی پوشش از ستونی به هم محور می شود. در ساختار ستونی، مسیر های مستقیم وجود دارد که خوردگی به راحتی می تواند در طول آن توسعه یابد و با سرعت بالایی پیش رود. ولی هنگامی که ساختار ستونی جای خود را به ساختار هم

بیشتر از پوشش کروم خالص است. حضور نانوذرات TiO_2 در پوشش، پیوستگی لایه روئین پوشش نانوکامپوزیتی را مختل می کند و تخریب لایه روئین آن را تسریع می دهد و منجر به افزایش نرخ خوردگی در پوشش می شود. از اینرو، پوشش های نانوکامپوزیتی Cr-TiO_2 ، در محلول HNO_3 مناسب نیستند.



شکل ۱۳- منحنی های پلاریزاسیون پتانسیودینامیک برای پوشش کروم خالص و پوشش های نانوکامپوزیتی Cr-TiO_2 در محلول یک مولار HNO_3

جدول ۳- مشخصه های خوردگی بدست آمده از اندازه گیری پلاریزاسیون پتانسیودینامیک پوشش کروم خالص و پوشش های نانوکامپوزیتی Cr-TiO_2 در محلول ۰/۵ مولار NaCl

TiO_2 (wt.%)	E_{corr} (mV)	β_c (mV/dec)	β_a (mV/dec)	i_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	R_p ($\text{M}\Omega/\text{cm}^2$)	CR ($\text{mm}^3/10^3$)
۰	-۵۱۴	۵۱	۴۲	۱۳۴	۱۶۰۹	۰/۱۱۴
۴/۰	-۵۲۴	۱۱۰	۴۵	۱۱۱۴	۲۱۰۱۰	۰/۰۸۶
۸/۰	-۵۲۲	۹۶	۴۶	۵۶۶	۲۱۱۹۵	۰/۰۶۱
۱۶/۰	-۵۰۹	۶۶	۴۱	۶۳۴	۲۱۸۵۱	۰/۰۶۱

جدول ۴- مشخصه های خوردگی بدست آمده از اندازه گیری پلاریزاسیون پتانسیودینامیک پوشش کروم خالص و پوشش های نانوکامپوزیتی Cr-TiO_2 در محلول یک مولار NaOH

TiO_2 (wt.%)	E_{corr} (mV)	β_c (mV/dec)	β_a (mV/dec)	i_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	R_p ($\text{M}\Omega/\text{cm}^2$)	CR ($\text{mm}^3/10^3$)
۰	-۵۶۱	۱۰۹	۴۳	۱۶۱۱	۱۰۹۱۵	۰/۲۲۱
۴/۰	-۷۸۹	۹۲	۴۴	۱۲۱۵	۱۱۳۰۱	۰/۱۶۴
۸/۰	-۲۸۸	۱۰۲	۵۶	۲۰۹	۲۱۸۶۴	۰/۰۵۱
۱۶/۰	-۲۴۸	۱۰۵	۴۹	۱۱۱	۵/۴۳۱	۰/۰۶۷

جدول ۵- مشخصه های خوردگی بدست آمده از اندازه گیری پلاریزاسیون پتانسیودینامیک پوشش کروم خالص و پوشش های نانوکامپوزیتی Cr-TiO_2 در محلول یک مولار NaOH_3

TiO_2 (wt.%)	E_{corr} (mV)	β_c (mV/dec)	β_a (mV/dec)	i_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	R_p ($\text{M}\Omega/\text{cm}^2$)	CR ($\text{mm}^3/10^3$)
۰	-۱۲۷	۴۱	۵۲	۳۰۲	۲۱/۸	۲/۲۹
۴/۰	-۱۸۸	۴۲	۵۱	۲۲۱	۴۵/۲	۲/۷۱
۸/۰	-۱۲	۵۱	۴۵	۱۷۱	۴۲/۷	۲/۲۱
۱۶/۰	-۵۹	۴۷	۴۰	۱۲۸	۷۲/۴	۱/۸۱

محور می دهد، مسیرهای کوتاه پیچ در پیچ جایگزین مسیرهای مستقیم و طولانی می شوند که این امر سبب کاهش سرعت خوردگی می شود. از آنجائیکه پروسه خوردگی در مرز دانه ها اتفاق می افتد، وقتی ذرات TiO_2 در زمینه کروم پوشش رسوب داده می شوند، مسیر پروسه خوردگی بسته می شود و پروسه خوردگی به طور ترجیحی در مرز بین کروم و ذرات TiO_2 انجام می شود. پس از اینکه محلول خورنده در اطراف ذره قرار گرفت، خوردگی در مسیر مرز دانه ها ادامه می یابد. سپس با رسیدن محلول خورنده به مرز بین پوشش و فلز زمینه، خورده شدن زمینه فلزی به طور ترجیحی آغاز می شود. ذرات TiO_2 باعث تغییر ریزساختار کروم نیز می شوند که دانه های ستونی کروم را به دانه های ریز و هم محور تبدیل می کند. بنابراین محلول خورنده برای رسیدن به زمینه فلزی مسیر چندان مستقیمی را طی نمی کند. این ریز ساختار باعث مقاومت به خوردگی بهتر پوشش نانوکامپوزیتی می شود. تفاوت رفتار پوشش نانوکامپوزیتی در محیط نمکی و محیط قلیائی در منحنی های پلاریزاسیون ناشی از نفوذ یون های محیط خورنده از طریق مرز بین نانوذرات و کروم به داخل پوشش است. بنابراین به دلیل نفوذ سخت تر محلول خورنده به پوشش، نرخ خوردگی کاهش می یابد [۴۱]. نرخ خوردگی پوشش نانوکامپوزیتی Cr-TiO_2 به مقدار دی اکسید تیتانیم در آن بستگی دارد. با افزایش درصد وزنی TiO_2 یا کاهش اندازه نانوذرات TiO_2 ، مقاومت به خوردگی پوشش افزایش می یابد. با افزایش درصد وزنی TiO_2 ، تعداد ذراتی که در محل های خوردگی ساکن می شود، افزایش می یابد. بنابراین به دلیل نفوذ سخت تر محلول خورنده به پوشش، نرخ خوردگی کاهش می یابد. دلیل اینکه ذرات نانومتری نسبت به ذرات میکرومتری، خوردگی کمتری دارند این است که وقتی غلظت ذرات در هر دو برابر باشد، تعداد ذرات کوچکتر، بیشتر است. پس ذرات کوچکتر، به طور یکنواخت تر در مرز دانه ها قرار می گیرند. بنابراین تعداد موانع برای تغییر فرم پلاستیک و خوردگی بیشتر می شود [۲۲]. شکل ۱۳، منحنی های پلاریزاسیون پوشش های نانوکامپوزیتی Cr-TiO_2 و پوشش کروم خالص در محلول یک مولار HNO_3 را نشان می دهد که در ناحیه آندی منحنی های پلاریزاسیون، تشکیل لایه روئین مشاهده می شود.

چگالی جریان لایه روئین پوشش های نانوکامپوزیتی (حدود $0/02 \text{ A}/\text{cm}^2$) کمتر از پوشش کروم خالص (حدود $0/03 \text{ A}/\text{cm}^2$) است. از طرف دیگر، پتانسیل تشکیل لایه روئین پوشش های نانوکامپوزیتی Cr-TiO_2 (حدود 288 mV) در مقایسه با پوشش کروم خالص (حدود 478 mV) منفی تر است. از اینرو، حضور نانوذرات TiO_2 ، تشکیل لایه روئین را تسریع می دهد. چگالی جریان روئین پوشش های نانوکامپوزیتی Cr-TiO_2 (حدود $10^{-4} \text{ A}/\text{cm}^2$) بیشتر از پوشش کروم خالص (حدود $10^{-5} \text{ A}/\text{cm}^2$) است. بنابراین، نرخ خوردگی لایه روئین پوشش های نانوکامپوزیتی

نتیجه گیری و جمع بندی

پوشش نانوکامپوزیتی کروم-دی اکسید تیتانیم توسط روش آبکاری الکتریکی جریان مستقیم رسوب داده شد. میزان نانوذرات دی اکسید تیتانیم در پوشش تحت تاثیر غلظت نانوذرات دی اکسید تیتانیم در حمام آبکاری، چگالی جریان و سرعت همزدن می باشد. حداکثر درصد وزنی نانوذرات دی اکسید تیتانیم در پوشش، در مقدار ۳۰ g/l از نانوذرات TiO_2 در حمام آبکاری، چگالی جریان 8 dm^2 و سرعت همزدن 180 rpm بدست آمد. مورفولوژی سطح پوشش نانوکامپوزیتی کروم-دی اکسید تیتانیم در مقایسه با پوشش کروم خالص، دارای سطحی صاف تر، یکنواخت تر و متراکم تر است. توزیع یکنواخت نانوذرات دی اکسید تیتانیم در درون زمینه کروم پوشش، خواص مکانیکی و سایشی پوشش را بهبود می دهد. ریزسختی پوشش نانوکامپوزیتی کروم-دی اکسید تیتانیم با افزایش درصد وزنی نانوذرات دی اکسید تیتانیم در پوشش بهبود می یابد. پوشش نانوکامپوزیتی کروم-دی اکسید تیتانیم در مقایسه با پوشش کروم خالص، دارای ضریب اصطکاک کمتر، تمایل به تغییر شکل پلاستیک کمتر و مقاومت به سایش بالاتری از خود نشان می دهد. در منحنی های پلاریزاسیون بدست آمده از محلول های ۰/۵ مولار NaCl و یک مولار NaOH نشان داد که با افزایش میزان نانوذرات دی اکسید تیتانیم در پوشش، چگالی جریان خوردگی پوشش نانوکامپوزیتی Cr-TiO_2 به صورت قابل توجهی کاهش یافته و

پتانسیل خوردگی به مقادیر با پتانسیل مثبت تر میل می کند. بنابراین، رسوب همزمان نانوذرات TiO_2 در پوشش کروم باعث بهبود مقاومت به خوردگی پوشش می شود. مقاومت پلاریزاسیون نیز با افزایش میزان نانوذرات TiO_2 در پوشش، به مقدار زیادی افزایش می یابد، به نحوی که مقاومت پلاریزاسیون پوشش $\text{Cr-8/7wt.\%TiO}_2$ در محلول ۰/۵ مولار NaCl، به مقدار $5/631 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}^2$ و در محلول یک مولار NaOH، به مقدار $5/631 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}^2$ می رسد. از نتایج بدست آمده می توان نتیجه گرفت که رسوب نانوذرات TiO_2 در پوشش، باعث افزایش مقاومت به خوردگی و کاهش نرخ خوردگی پوشش کروم در محلول های نمکی و قلیایی می شود. در ناحیه آندی منحنی های پلاریزاسیون پوشش کروم خالص و پوشش های نانوکامپوزیتی Cr-TiO_2 در محلول یک مولار HNO_3 ، تشکیل لایه رویین مشاهده شد. چگالی جریان رویین پوشش های نانوکامپوزیتی Cr-TiO_2 (حدود 10^{-4} A/cm^2) بیشتر از پوشش کروم خالص (حدود 10^{-5} A/cm^2) است. بنابراین، نرخ خوردگی لایه رویین پوشش های نانوکامپوزیتی Cr-TiO_2 بیشتر از پوشش کروم خالص است. حضور نانوذرات TiO_2 در پوشش، پیوستگی لایه رویین پوشش نانوکامپوزیتی را مختل می کند و تخریب لایه رویین آن را تسریع می دهد و منجر به افزایش نرخ خوردگی در پوشش می شود. از اینرو، پوشش های نانوکامپوزیتی Cr-TiO_2 ، در محلول HNO_3 مناسب نیستند.

مراجع

- [1] Arwar, S.N., Successful products through surface engineering, Advances in surface Engineering, Process Technology, edited by J.S., Burnell-Gray and P.K. Datta. Cambridge, the Royal Society of Chemistry, Vol. 2, 1997.
- [2] Musiani, M., (2000), Electrodeposition of composites: an expanding subject in electrochemical materials science, Electrochimica Acta, Vol. 45, 2000, Pp.3397-3402.
- [3] Zhou, Y., Zhang, H., Qian, B., Friction and wear properties of the co-deposited Ni-SiC nanocomposite coating, J. Applied Surface Science, Vol. 253, 2007, Pp. 8335-8339.
- [4] Hou, K.H., Ger, M.D., Wang, L.M., Ke, S.T., The wear behavior of electro-codeposited Ni-SiC composites, J. wear, Vol. 253, 2002, Pp. 994-1003.
- [5] Shi, L., Sun, C., Gao, P., Zhou, F., Liu, W., (2006), Mechanical properties and wear and corrosion resistance of electrodeposited Ni-Co/SiC nanocomposite coating, J. Applied Surface Science, Vol. 252, 2006, Pp. 3591-3599.
- [6] Serek, A. and Budniok, A., Production of electrolytic nickel and nickel-phosphorous composite layers containing titanium, Current Applied Physics, Vol. 2, 2002, Pp.93-199.
- [7] Du, B., Xu, B., Dong, S., Yang, H., Wu, Y., Surface and Coatings Technology, Vol. 192, 2005, Pp.311.
- [8] Karimpoor, A., M.Sc. Thesis, Toronto University, Department of Materials Sciences and Engineering, 2005.
- [9] Galvan, D., Pei, Y.T., De Hosson, J.Th.M., (2006), Influence of deposition parameters on the structure and mechanical properties of nanocomposite coatings, J. Surface and Coatings Technology, Vol. 201, 2006, Pp. 590-598.
- [10] Wang, W., Hou, F., Wang, H. and Guo, H., (2005), Fabrication and characterization of Ni-ZrO₂ composite nanocoatings by pulse electrodeposition, Scripta Materialia, Vol.53, 2005, Pp. 613-618.
- [11] Watanabe, T., Nano-Plating Microstructure Control Theory of Plated Film and Data Base of Plated Film Microstructure, Elsevier, New York, 2004.
- [12] Chen, X.H., Cheng, F.Q., Li, S.L., Electrodeposited nickel composites containing carbon nanotubes, J. Surface and Coatings Technology, Vol. 155, 2002, Pp. 274-278.
- [13] Liu, T., Zhang, F., Xue, Ch., Li, L., Yin, Y., Structure stability and corrosion resistance of nano-TiO₂ coatings on aluminum in seawater by a vacuum dip-coating method, Surface & Coatings Technology, Vol.205, 2010, Pp.2335-2339.

- [14] Yun, H., Li, J., Chen, H. B., Lin, Ch. J., A Study on the N-, S- and Cl-modified nano-TiO₂ coatings for corrosion protection of stainless steel, *Electrochimica Acta*, Vol. 52, 2007, Pp. 6679-6685.
- [15] Survilienne, S., Orlovskaja, L., Bikulcius, G., Biallozor, S., Effect of MoO₃ and TiO₂ on electrodeposition and properties of chromium coating, *J. Surface and Coatings Technology*, Vol. 137, 2001, Pp. 230-234.
- [16] Roberge, P. R., Yausri, S., Halliop, E., Potentiodynamic Polarization and Impedance Spectroscopy for the Statistical Process Control of Aluminum Anodizing, Eds., ASTM STP 1188, 1993, Pp. 313.
- [17] Ciubotariu, A., Benea, L., Varsanyi, M., Dragan, V., Electrochemical impedance spectroscopy and corrosion behaviour of Al₂O₃-Ni nano composite coatings, *J. Electrochemical Acta*, 53 ed., 2008, Pp. 4557-4563.
- [18] Stern, M., Geary, A. L., Electrochemical Polarization, *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 104, 1957, Pp. 56-63.
- [19] Ahmad, Z., Principles of Corrosion Engineering and Corrosion Control, first ed., Elsevier, London. 2006
- [20] Yao, Y., Yao, S., Zhang, L., Wang, H., Electrodeposition and mechanical and corrosion resistance properties of Ni-W/SiC Nanocomposite coatings, *J. Materials letter*, Vol. 61, 2007, Pp. 67-70.
- [21] Jeong, D. H., Erb, U., Aust, K. T., Palumbo, G., The relationship between hardness and abrasive wear resistance of electrodeposited Nanocrystalline Ni-P coatings, *Scripta Materialia*, Vol. 48, 2003, Pp. 1067-1072.
- [22] Li, J., Sun, Y., Sun, X., Qiao, J., Mechanical and corrosion resistance performance of electrodeposited Titania-Nickel Nanocomposite coatings, *Surface & Coatings Technology*, Vol. 192, 2004, Pp. 331-335.
- [23] Novakovic, J., Vassiliou, P., Samara, K., Argyropoulos, T., electroless Ni-TiO₂ composite coatings, their production and properties, *Surface & Coatings Technology*, Vol. 201, 2006, Pp. 895-901.
- [24] Wang, S. C., Wei, J., Wen-Cheng, Kinetics of electroplating process of nano-sized ceramic particle/Ni composite, *J. Mater. Chem. Phys.*, Vol. 78, 2003, Pp. 574-580.
- [25] Guglielmi, N., Kinetics of deposition inert particles from electrolytic baths, *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 119, 1972, Pp. 1009-1012.
- [26] Lin, C. S., Lee, C. Y., Chang, C. H., Annealing behaviour of electrodeposited Ni-TiO₂ composite coatings, *Surface & Coatings Technology*, Vol. 200, 2006, Pp. 3690-3697.
- [27] Kariapper, A. M. J., Foster, J., Further studies on the mechanism of formation of electrodeposited composite coatings, *J. Trans. IMF.*, Vol. 52, 1974, Pp. 87-91.
- [28] Fransær, J., Celis, J. P. and Roos, J. R., mechanism of composite electroplating, *J. Metal Finish*, Vol. 91, 1993, Pp. 97-100.
- [29] Lidia Benea & et al, composite electrodeposition to obtain Nanostructured coatings, *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 148, 2001, Ppp. 461-465.
- [30] Ashby, M. F., Jones, R. H., Engineering Materials an Interoduction to their properties and applications, second ed., Butterworth-Heinemann, London, 2002.
- [31] Ramesh, C. S., Seshadri, S. K., Tribological characteristics of nickel based composite coatings, *J. Wear*, Vol. 255, 2003, Pp. 893-902.
- [32] Surender, M., Basu, B., Balasubramaniam, Wear characterization of electrodeposited Ni-WC composite coatings, *J. Tribol. Int.*, Vol. 37, 2004, Pp. 743-748.
- [33] Hou, F., Wang, W., Gao, H., Effect of the dispersibility of ZrO₂ nanoparticles in Ni- TiO₂ electroplated nanocomposite coatings on the mechanical properties of nanocomposite coatings, *J. Appl. Surf. Sci.*, Vol. 252, 2006, Pp. 3812-3817.
- [34] Dieter, G. E., Mechanical Metallurgy, third ed., McGrow- Hill, London, 1988.
- [35] Wang, S. L. and Murr, L. E., Effect of prestrain and stacking-fault energy on the application of the Hall-Petch relation in fcc metals and alloys, *J. Metallography*, Vol. 13, 1980, Pp. 203-224.
- [36] Palumbo, G. & et al, Applications of Electrodeposited Nanostructures, *Elcyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology*, Vol. 1, 2004, Pp. 89-99.
- [37] Neale, M. J. and Gee, M., Guide to Wear Problems and Testing for Industry, first ed., John Wiley & Sons, London, 2005.
- [38] Seyedrazi, S. M., Dictionery of Corrosion, 1998, Pp. 296
- [39] Abdel Aal, A., Hard and corrosion resistant nanocomposite coating for Al alloy, *J. Mater. Sci. Eng.*, A474, 2008, Pp. 181-187.
- [40] Lampka, Th., Leopold, A., Dietrich, D., Alisch, G., Wielage, B., correlation between structure and corrosion behavior of Nickel dispersion coatings containing ceramic particles of different sizes, *Surface & Coatings Technology*, Vol. 201, 2006, Pp. 3510-3517.
- [41] Garcia, I., Conde, A., Langelan, G., Fransær, J., Celis, J. P. Improved corrosion resistance through microstructural modification induced by Codeposition SiC particles with electrolytic nickel, *Corrosion Science*, Vol. 45, 2003, Pp. 1173-1189.

شبیه سازی آزمایشگاهی تداخل جریان های سرگردان DC با سیستم های حفاظت کاتدی و بررسی روش های مقابله با آن

محمد درخشانی^۱، سعید رضا اله کرم^{۲*}، میکائیل عیسی خانی زکریا^۳، مسعود صمدیان^۴، حجت اله شریفی رسایی^۵، اشکان رزم جو^۶

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

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

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

^۴ سرپرست امور پژوهش و فناوری شرکت گاز استان تهران

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

^۶ پژوهشگر شرکت گاز استان تهران

* نویسنده مسئول: akaram@ut.ac.ir

تاریخ دریافت: ۱۳۹۲/۰۵/۰۵ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۳/۰۲/۲۰

چکیده:

در این پژوهش شبیه سازی آزمایشگاهی تداخل جریان های سرگردان DC با سیستم های حفاظت کاتدی مورد بررسی قرار گرفته است. برای این منظور مدلی آزمایشگاهی ساخته شد که قابلیت تولید جریان های سرگردان مستقیم دینامیک را دارا بوده و امکان بررسی تاثیرات آن بر نمونه ی تحت حفاظت کاتدی وجود دارد. در این راستا با ایجاد تغییرات نوسانی در پتانسیل نمونه تحت حفاظت، که تحت تاثیر جریان سرگردان دینامیک اتفاق می افتد، نقاط ورود جریان سرگردان به نمونه و خروج آن شبیه سازی شد. روش های مقابله با تاثیرات جریان های سرگردان بر روی سازه ی مدفون در خاک، همچون استفاده از آندهای فداشونده به عنوان نقاط خروج ترجیحی و همچنین روش حفاظت کاتدی کنترل شونده با پتانسیل (تحت عنوان کنترل حفاظت کاتدی توام با پتانسیل های نوسانی) نیز مورد آزمایش قرار گرفتند. از کوپنهای خوردگی جهت انجام آزمون های کاهش وزن استفاده شد و سطح خورده شده ی آن ها با استفاده از میکروسکوپ نوری مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که استفاده از روش کنترل حفاظت کاتدی توام با پتانسیل های نوسانی تا حد بسیار زیادی از اثرات ناشی از تداخل جریان های سرگردان DC می کاهد.

کلمات کلیدی: شبیه سازی، جریان های سرگردان DC، پتانسیل های نوسانی، حفاظت کاتدی، آند فداشونده.

Simulation of DC stray current interference on a cathodically protected pipeline and application of mitigation methods

M. Derakhshani¹, S. R. Allahkaram^{2*}, M. Isakhani-Zakaria³, M. Samadian⁴, H. Sharifi Rasaey⁵, A. Razmjoo⁶

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

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

³ Master of Science, School of Metallurgy and Materials Engineering, University College of Engineering, University of Tehran

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

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

⁶ Research & Technology Affairs, Tehran Province Gas Company

*Corresponding Author: akaram@ut.ac.ir

Submission: 2013/07/27 Acceptance: 2014/05/10201

Abstract:

Laboratory (lab) simulation is a suitable method to apply theoretical principles in order to identify effective parameters in stray direct current (DC) influenced corrosion. Simulation techniques can be utilized for various mitigation methods applied in a small scales for selection of the most efficient method with regards to field applications. In this research, laboratory simulation of potential fluctuations caused by DC stray currents on a cathodically protected pipeline was investigated. A lab model capable of generating DC static and dynamic stray currents and simulating its effects on cathodically protected samples were developed. Stray current pick-up and discharge areas on an influenced structure were simulated by inducing fluctuations in the coupon stationary potential (cathodic protection (CP) potential), which normally happens as a dynamic stray current interference. An equivalent electrical circuit was also developed for the lab model. Mitigation methods for DC stray current interference on buried structures such as application of both sacrificial anodes as preferred discharge point for DC stray current and potential controlled cathodic protection system (namely intelligently controlled CP for structures with induced DC dynamic potentials) were investigated. Results showed that the latter technique could decrease interference more effectively and to a larger degree than that of the former one.

Keywords: Simulation, DC Stray Current, Fluctuating Potentials, Cathodic Protection, Sacrificial Anode.

۱- مقدمه

جریان هایی که از مسیر اصلی خود منحرف شده اند به جریان های سرگردان موسوم اند. در صورتیکه این جریان وارد سازه فلزی مدفون در خاک (بطور مثال خطوط انتقال گاز) شود، در محل ورود باعث حفاظت سازه از خوردگی شده و در بازگشت به مسیر اصلی خود، در محل خروج از سازه منجر به انحلال الکتروشیمیایی فلز و در نتیجه خوردگی آن می شود [۱ و ۲].

این جریان های بسته به منبع خود می توانند AC یا DC باشند. جریان های سرگردان DC به دو دسته اصلی تقسیم می شوند. جریان های سرگردان استاتیک که در طول زمان مقدار و جهت ثابتی در هر نقطه دارد و جریان های سرگردان دینامیک که در هر نقطه از سطح سازه در هر لحظه مقدار و جهت مشخصی نداشته و ممکن است در هر لحظه از زمان تغییر کند [۳، ۴ و ۵].

تا به امروز یکی بزرگترین منابع غیر طبیعی جریان سرگردان دینامیک، خطوط حمل و نقل ریلی برقی شناخته شده اند. طبیعت دینامیکی جریان سرگردان ناشی از مترو مربوط به تغییرات مداوم پتانسیل ریل نسبت به زمین (Track to Earth Potential) در خط آهن است. این نوسانات تحت تاثیر شتاب گیری و ترمز گیری قطارها، تعداد و محل قطارها در سیستم و عوامل دیگر است. در نتیجه ی این نوسانات، نواحی آندی و کاتدی روی خطوط لوله تحت تاثیر نیز تغییر می کند. در یک نقطه از سازه واکنش های آندی و کاتدی ممکن است بطور متناوب اتفاق بیافتند [۶ و ۷].

پتانسیل یک سازه در خاک نسبت به الکتروود مرجع، در غیاب جریان های سرگردان یک مقدار ثابتی است. در حضور جریان های سرگردان این پتانسیل به شدت متغیر می شود. این تغییرات ممکن است نسبت به پتانسیل ثابت سازه در جهت مثبت یا منفی باشد. به این ترتیب بر اساس اندازه گیری های میدانی پتانسیل سازه و ثبت مقادیر آن می توان جریان های سرگردان را شناسایی کرد [۸].

در حالت کلی، کنترل مدرن تداخل جریان های سرگردان را به می توان به دو دسته طبقه بندی کرد: ۱. اصلاحات در منبع جریان و ۲. اصلاحات در سازه تحت تاثیر. یکی از روش های ایجاد اصلاحات در سازه ی تحت تاثیر، نصب تجهیزات کاهنده است که در این پژوهش مورد توجه قرار می گیرد. این تجهیزات با هدف کاهش یا حذف شار جریان های سرگردان از سازه تحت تاثیر به محیط اطراف انجام می شود. این امر از طرق زیر قابل دستیابی است:

- بازگرداندن جریان سرگردان از طریق اتصال فلزی (معروف به تخلیه (Drainage)) از سازه تحت تاثیر به زمین و متعاقباً منبع تولید آن

- بازگرداندن جریان سرگردان از طریق زمین و با استفاده از آندهای گالوانیکی از سازه تحت تاثیر به زمین و متعاقباً منبع تولید آن

- استفاده از حفاظت کاتدی با جریان تاثیر گذار (Impressed Current)

- بکارگیری حفاظت کاتدی کنترل شونده با پتانسیل [۹، ۱۰ و ۱۱].
در بحث شبیه سازی جریان های سرگردان، تمامی مطالعاتی که تاکنون در دنیا انجام شده معطوف به شبیه سازی عددی و نرم افزاری بوده و ساخت مدل فیزیکی آزمایشگاهی جریان های تداخلی و تاثیر آن بر سازه ی ثانویه، تنها در بحث تاثیر جریان های القایی متناوب ناشی از خطوط برق فشار قوی بر روی خوردگی خطوط انتقال صورت گرفته است و این کار تاکنون در رابطه با تداخل جریان های سرگردان دینامیکی ناشی از خطوط ریلی DC انجام نشده است [۱۲-۱۵].

در این پژوهش، تداخل جریان های سرگردان مستقیم دینامیکی با سازه ی تحت حفاظت کاتدی در مدل فیزیکی آزمایشگاهی (بصورت تاثیرات در پتانسیل سازه) شبیه سازی شده و مهمترین روش های مقابله با آن نیز از نقطه نظر کنترل پتانسیل و سرعت خوردگی مورد آزمایش قرار گرفتند.

۲- روش تحقیق

در این پژوهش جهت انجام بررسی های آزمایشگاهی، از یک مولد جریان پالسی DC به عنوان منبع تولید جریان سرگردان دینامیکی و از یک مولد جریان مستقیم به عنوان رکتیفایر حفاظت کاتدی استفاده شد. مدل ساخته شده از یک محفظه ی اصلی با ابعاد $30 \times 60 \times 50 \text{ cm}^3$ تشکیل شده است که محتوی الکتروولت است. یک محفظه ی جانبی نیز در کنار محفظه اصلی قرار دارد که محل قرارگیری آند حفاظت کاتدی (از جنس گرافیت) بوده که از طریق لوله هایی با محفظه ی اصلی در ارتباط است. به منظور قراردادن نمونه و الکتروود مرجع (کالومل اشباع (Saturated Calomel Electrode (SCE)) و ثابت ماندن محل آن ها در آزمایش ها، یک پایه نگهدارنده نیز طراحی و ساخته شد و در داخل محفظه ی اصلی مدل قرار گرفت تا آزمایش ها تکرارپذیر و قابل مقایسه باشند. آند فداشونده نیز از جنس روی انتخاب شد. جزئیات مدل در شکل ۱ قابل مشاهده است.



شکل ۱: مدل آزمایشگاهی جهت شبیه سازی تداخل جریان های سرگردان با سیستم های حفاظت کاتدی.

کوپن های مشابه با آزمایش های قبل از جنس APIX65 استفاده شد. برای تولید جریان سرگردان از رکتیفایر پالسی مورد استفاده در مدل آزمایشگاهی با شرایط قبلی، در این آزمایش نیز استفاده شد. برای اعمال حفاظت کاتدی از رکتیفایر جریان مستقیم و آند حفاظتی از جنس فولاد کربنی استفاده شد. حفاظت کاتدی با آند فدا شونده نیز با استفاده از آندهای منیزیمی قرار گرفته در کیسه ی حاوی پی پا (Backfill) (مخصوص آند های فدا شونده) اعمال شد. پس از خروج کوپن های مدفون، تمیز کاری محصولات خوردگی و اندازه گیری مقدار کاهش وزن، سرعت خوردگی برای کوپن ها بر اساس استانداردها صورت گرفت [۱۷ و ۱۸].

۳- نتایج و بحث

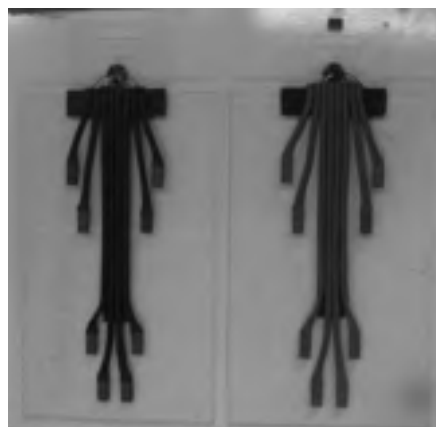
۳-۱- اصول طراحی و کار مدل آزمایشگاهی

در این پژوهش، به منظور شبیه سازی جریان های سرگردان و بررسی تداخل حاصل از آن با سازه ی تحت حفاظت کاتدی، بر اساس تئوری های علمی و با در نظر گرفتن پارامترها و متغیرهای میدانی، مدل فیزیکی در مقیاس آزمایشگاهی طراحی و ساخته شد. در طراحی مدل آزمایشگاهی، استراتژی اصلی در نظر گرفتن منابع تولید جریان سرگردان (بطور مثال خطوط ریلی برقی) بصورت بسته ای است که در عملکرد خود، جریان های ناخواسته ای را وارد محیط رسانا (خاک) می کند که در نهایت با ایجاد تداخل با جریان های حفاظتی سازه های همسایه، تاثیرات نامطلوبی را بر فرآیند حفاظت از خوردگی آن ها می گذارد. این تاثیرات عموماً بصورت نوساناتی در پتانسیل حفاظتی ساکن نمونه ظاهر می شود. اصول مدل طراحی شده بر پایه تولید جریان سرگردان و تاثیر مستقیم آن بر ویژگی های الکتروشیمیایی نمونه استوار است. برای تولید جریان سرگردان، جریان الکتریکی تولید شده توسط رکتیفایر می بایست از محیط رسانایی (خاک) که نمونه (از جنس خط لوله) در آن قرار دارد، عبور داده شود. این روش بر اساس پلاریزاسیون بدون تماس (Contact-Less Polarization) (یا پلاریزاسیون ناشی از القای جریان سرگردان (Stray Current Induced Polarization)) که توسط C. Andrade ارائه شده است، استوار است [۱۹].

۳-۲- شبیه سازی جریان های سرگردان دینامیکی و تداخل آن با سیستم حفاظت کاتدی

تاثیر جریان های سرگردان دینامیکی بصورت نوساناتی با فرکانس مشخص بر روی پتانسیل خط لوله نمود پیدا می کند. نمونه ای از این تاثیرات که حاصل از اندازه گیری میدانی پتانسیل خطوط لوله

در این مدل، به جای خاک از محلول شبیه سازی خاک با ترکیب (510 g/L NaHCO_3 ، $170 \text{ g/L MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ، 933 g/L KCl) به عنوان الکترولیت استفاده شد. برای ساخت محلول از آب مقطر (با مقاومت $18 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$) استفاده شد که مقاومت ویژه محلول حاصل در حدود $50 \text{ }\Omega \cdot \text{cm}$ بدست آمد. این محلول در واقع نماینده خاک های حاوی یون های مخرب با حداقل مقاومت بوده است. به منظور عبور جریان از الکترولیت و تولید جریان سرگردان DC، از الکترودهایی به عنوان آند و کاتد جریان سرگردان در محیط رسانا استفاده شد. الکترودهای مورد استفاده جهت عبور جریان از محلول به منظور سهولت انجام واکنش های الکتروشیمیایی، از جنس گرافیت انتخاب شدند. به منظور نزدیک شدن به شرایط واقعی و توزیع هر چه بهتر جریان در الکترولیت، الکترودهای گرافیتی مطابق شکل ۲ بر روی صفحاتی نصب شدند که این صفحات در واقع الکترودهای توزیع جریان سرگردان در سیستم هستند و در دو طرف محفظه اصلی قرار می گیرند [۱۶].

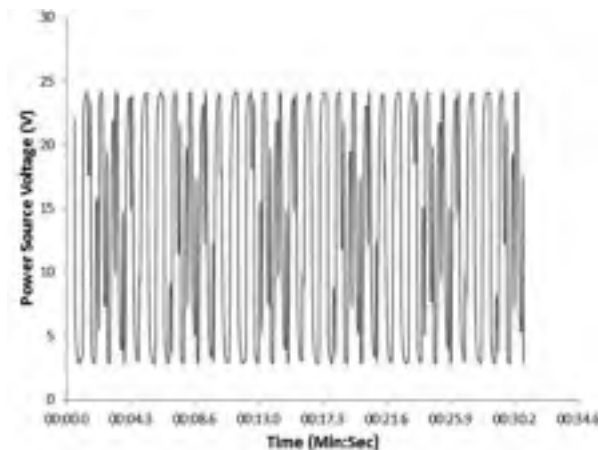


شکل ۲: الکترودهای تولید جریان سرگردان در مدل آزمایشگاهی.

نمونه های مورد آزمایش از جنس فولاد خط لوله (API X65) با ضخامت ۳ میلی متر انتخاب شد که در ابعاد $5 \times 5 \text{ cm}^2$ برش داده شدند. به منظور شبیه سازی نقص پوشش خط لوله، نمونه های آماده شده با پوشش قیر ذغال سنگی (Coal Tar) (مشابه پوشش خطوط لوله گازرسانی) پوشش داده شد و نقص هایی با اندازه یک سانتی متر مربع بر روی آن های ایجاد گردید. جهت انجام اندازه گیری های پتانسیل از یک ولت متر با مقاومت داخلی بالا (Ziegler مدل RM-13) و به منظور ثبت داده های اندازه گیری شده از یک ثبت کننده داده دیجیتال (Digital Data Logger) (Ziegler مدل RM-232) متصل به ولت متر استفاده شد.

بر اساس مدل آزمایشگاهی ساخته شده، جهت انجام آزمایش ها در خاک و اجرای آزمون های کاهش وزن، مدلی با ابعاد بزرگتر ساخته شد و در داخل خاک قرار گرفت. در این آزمایش، از

جهت تولید جریان سرگردان دینامیکی، مولد جریان پالسی با چرخه کاری ۵۰٪ و فرکانس یک هرتز مورد استفاده قرار گرفت. منحنی تغییرات ولتاژ آن نسبت به زمان به صورت شکل ۵ است. همانطور که ملاحظه می شود، ولتاژ دو سر مدار تولید جریان سرگردان بین دو مقدار صفر تا ۲۵ ولت در حال نوسان است. لازم به ذکر است که میزان جریان تبدلی در مدار تولید جریان سرگردان دینامیکی حدود ۹ آمپر اندازه گیری شد.



شکل ۵: نمودار تغییرات ولتاژ مولد جریان پالسی.

همچنین در مدل حاضر این امکان وجود دارد که نمونه با استفاده از یک آند گرافیتی که مطابق شکل ۱ در محفظه ی جانبی مدل قرار می گیرد، و یک رکتیفایر جریان مستقیم تحت حفاظت کاتدی قرار گیرد. با توجه به معیار حفاظت کاتدی $mV -850$ نسبت به الکترو د مرجع مس/سولفات مس و با در نظر گرفتن تبدیلات مربوط به الکترودهای مرجع، معیار حفاظتی $mV -790$ نسبت به الکترو د مرجع کالومل بدست می آید که جهت سهولت در انجام آزمایش ها، پتانسیل حفاظتی نمونه ها روی $mV -800$ تنظیم شد [۲۱].

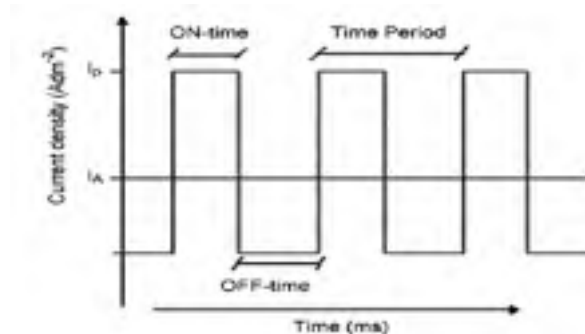
نمودار شکل ۶ پتانسیل نمونه حفاظت شده را تحت تاثیر جریان سرگردان دینامیکی نمایش می دهد که در فواصل زمانی ۰/۰۵ ثانیه ثبت شده اند. همانطور که ملاحظه می شود، پتانسیل حفاظتی در $mV -800$ میلی ولت نسبت به الکترو د مرجع کالومل ثابت نگه داشته می شود. به محض اعمال جریان سرگردان دینامیکی (با استفاده از جریان پالس تولیدی) پتانسیل نمونه شروع به نوسان می کند. همانطور که ذکر شد، با توجه به نتایج حاصل از اندازه گیری های میدانی، پاسخ حاصل شده بر روی نمونه در مقیاس آزمایشگاهی، مشابه حالت میدانی، بصورت نوسان در مقدار پتانسیل نمونه تحت حفاظت است. به این ترتیب با در نظر گرفتن یک منبع جریان پالسی به عنوان منشا جریان سرگردان دینامیکی، تداخل حاصل از این جریان ها با سیستم حفاظت کاتدی در آزمایشگاه شبیه سازی شد. تداخل مشاهده شده

انتقال گاز تحت حفاظت کاتدی در محدوده ی تاثیر گذاری جریان های سرگردان ناشی از خطوط مترو است، در شکل ۳ آمده است. این اندازه گیری توسط نگارندگان در محدوده ی ایستگاه متروی تجریش در شهر تهران انجام شد.



شکل ۳: نمودار تغییرات پتانسیل خط لوله گاز در نزدیکی ایستگاه تجریش در خط متروی تهران.

با بررسی این نمودار حاصل از اندازه گیری های میدانی مشخص شد که فرکانس این تغییرات به طور متوسط در حدود یک هرتز است. بنابراین با هدف ایجاد پاسخی مشابه بر روی پتانسیل نمونه در مقیاس آزمایشگاهی، از یک مولد جریان پالسی به عنوان منبع تولید جریان سرگردان استفاده شد. هر پالس تولید شده توسط منبع، مطابق شکل ۴ از یک زمان روشن (T_{ON}) که طی آن پتانسیل یا جریان اعمال می شود، و یک زمان خاموش (T_{OFF}) که طی آن پتانسیل یا جریان صفر اعمال می شود، تشکیل شده است [۲۰].



شکل ۴: شکل موج عمومی جریان پالسی [۱۷].

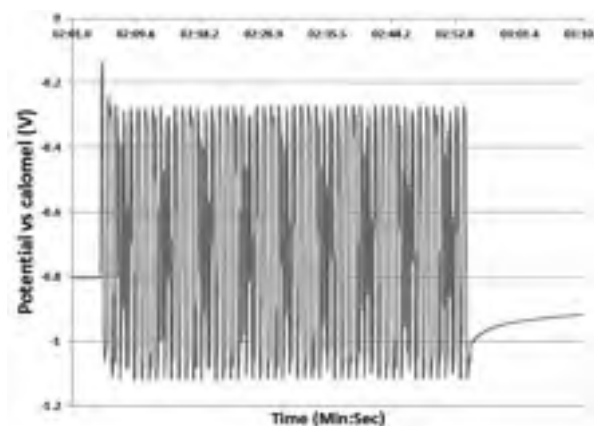
بر این اساس دو پارامتر اصلی برای جریان پالسی در نظر گرفته می شود. یکی چرخه کاری که درصد کل زمان یک چرخه است و بصورت زیر نشان داده می شود:

$$\text{Duty cycle} = T_{ON} / (T_{ON} + T_{OFF}) = T_{ON} \cdot f$$

و دیگری فرکانس که بصورت عکس زمان چرخه است:

$$\text{Frequency} = 1 / (T_{ON} + T_{OFF}) = 1 / T$$

در مدل آزمایشگاهی مشابه تداخل بدست آمده از اندازه گیری های میدانی است. مدار معادلی نیز برای مدل ساخته شده در نظر گرفته شد که مطابق شکل ۷ است.



شکل ۶: نمودار تغییرات پتانسیل نمونه حفاظت شده در معرض جریان سرگردان دینامیکی DC.

در مدل حاضر، اجزای مدار به صورت زیر تعریف می شوند:

R_1 = مقاومت پلاریزاسیون آند تولید جریان سرگردان.

R_2 = مقاومت محلول از آند تولید جریان سرگردان تا نمونه.

R_3 = مقاومت پلاریزاسیون ورود جریان به نمونه.

R_4 = مقاومت نمونه.

R_5 = مقاومت پلاریزاسیون خروج جریان از نمونه.

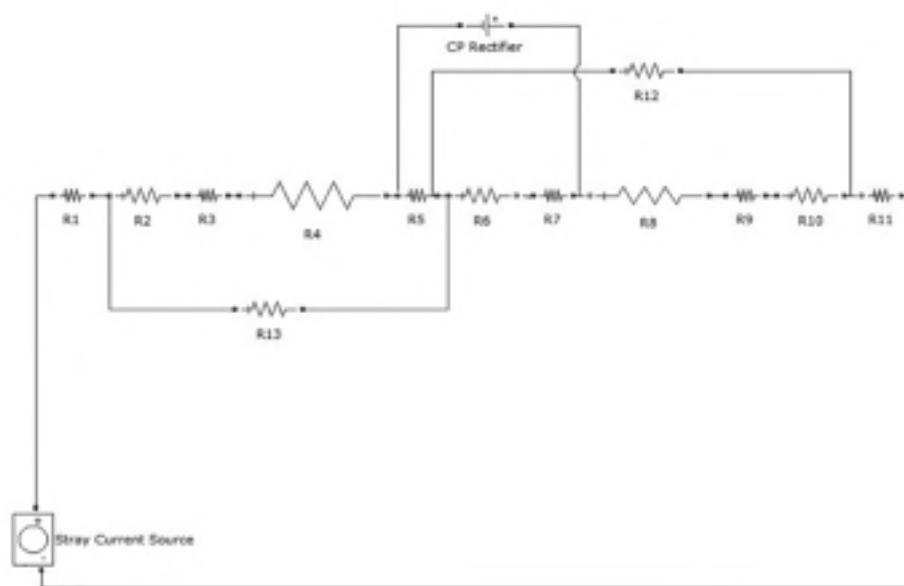
R_6 = مقاومت محلول بین نمونه و آند حفاظتی.

R_7 = مقاومت پلاریزاسیون ورود جریان به آند حفاظتی.

R_8 = مقاومت آند حفاظتی.

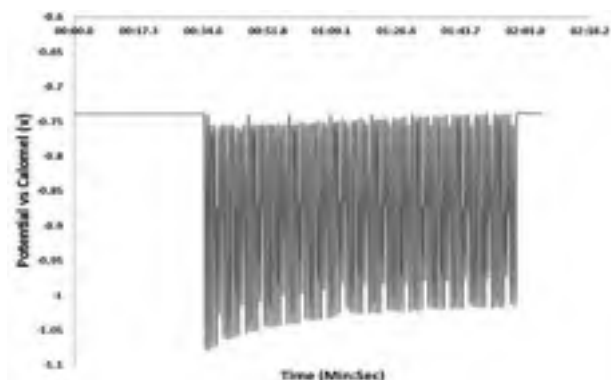
R_9 = مقاومت پلاریزاسیون خروج جریان از آند حفاظتی.
 R_{10} = مقاومت محلول بین آند حفاظتی و کاتد تولید جریان سرگردان.
 R_{11} = مقاومت پلاریزاسیون کاتد تولید جریان سرگردان.
 R_{12} = مقاومت محلول مسیر موازی عبور جریان در حالتی که جریان از آند حفاظتی عبور نمی کند.
 R_{13} = مقاومت محلول مسیر موازی عبور جریان سرگردان در حالتی که جریان از نمونه عبور نمی کند.

جریانی که از آند جریان سرگردان وارد محلول می شود (بطور نمونه در حالت میدانی این جریان از ریل نشت پیدا می کند)، مسیرهای مختلفی در پیش رو دارد که با توجه به تغییر مقادیر مقاومت های مختلف، در بین این مسیرها توزیع می شود و مسیر با کمترین مقاومت بیشترین جریان عبوری را خواهد داشت. این جریان بطور عمده ممکن است بدون عبور از نمونه (خط لوله) از داخل محلول عبور کرده و به کاتد جریان سرگردان برگردد (در حالت میدانی این جریان به مسیر اصلی و عمدتاً باسبار منفی بازمی گردد) (مسیر R_{12} و R_{13}). در صورتیکه جریان بخواهد وارد نمونه شود، بایستی وارد محلول شده و با عبور از مقاومت محلول (R_2) وارد نمونه شود. این جریان با توجه به موضع قرارگیری آند حفاظتی، ممکن است مستقیماً از نمونه خارج شده و با عبور از مسیر R_{12} به کاتد جریان سرگردان برگردد، و یا تحت تاثیر رکتیفایر حفاظت کاتدی، از آند تخلیه شده و از مسیر R_{10} به کاتد جریان سرگردان برسد. جریان حفاظتی نیز در داخل محلول از مسیر R_6 عبور میکند.

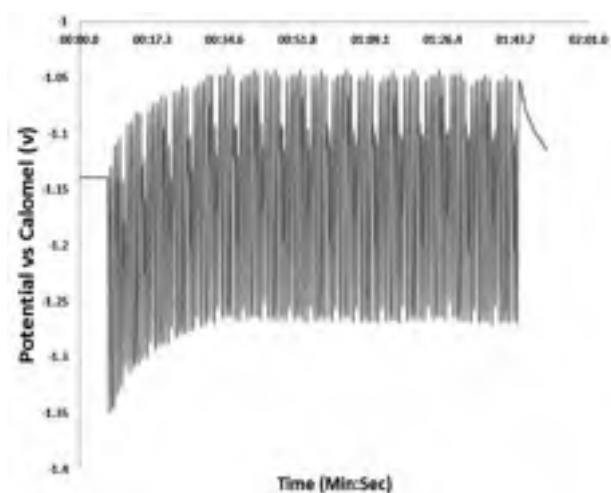


شکل ۷: مدار الکتریکی معادل مدل تولید جریان سرگردان و تداخل با سیستم حفاظت کاتدی. سرگردان دینامیکی DC.

ملاحظه می شود، پس از ایجاد نوسان در پتانسیل حفاظتی ساکن نمونه در اثر عبور جریان سرگردان دینامیکی، در محل خروج جریان، نمونه آندی تر شده و در معرض خوردگی قرار می گیرد. در مقایسه با محل ورود جریان، دامنه نوسانات مشابه بوده و تنها قطبیت آن تغییر کرده است. پس از اعمال حفاظت کاتدی جریان تحمیلی، همانند آزمون قبلی، تنها دامنه نوسانات کاهش ناچیزی پیدا می کند (شکل ۱۲).



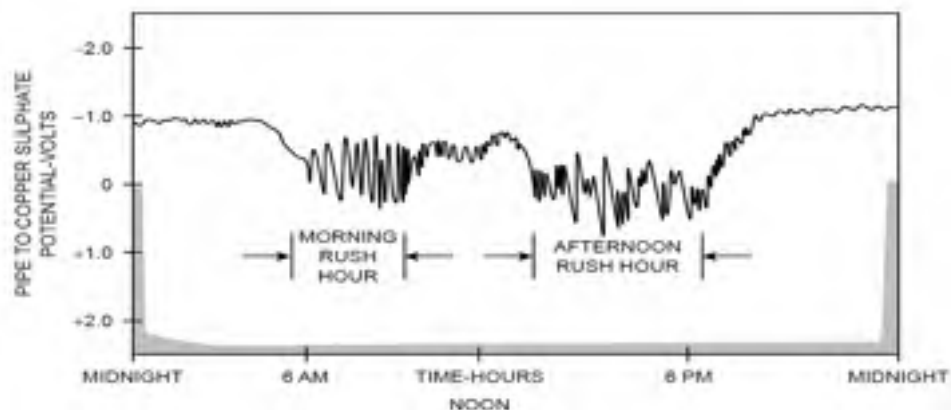
شکل ۹: نمودار تغییرات پتانسیل نمونه در مسیر جریان سرگردان (محل ورود).



شکل ۱۰: نمودار تغییرات پتانسیل نمونه در مسیر جریان سرگردان (محل ورود) تحت حفاظت کاتدی.

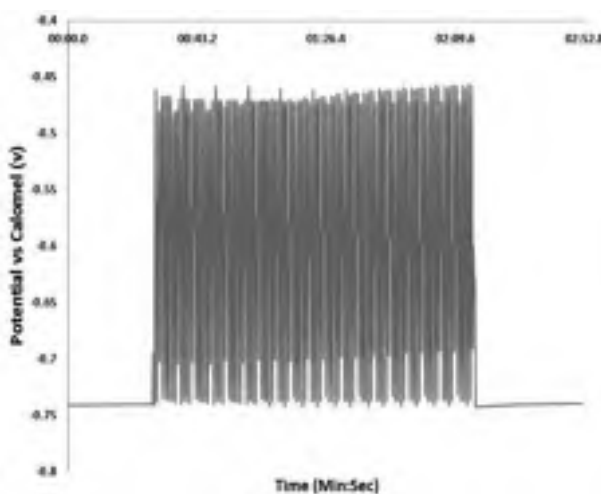
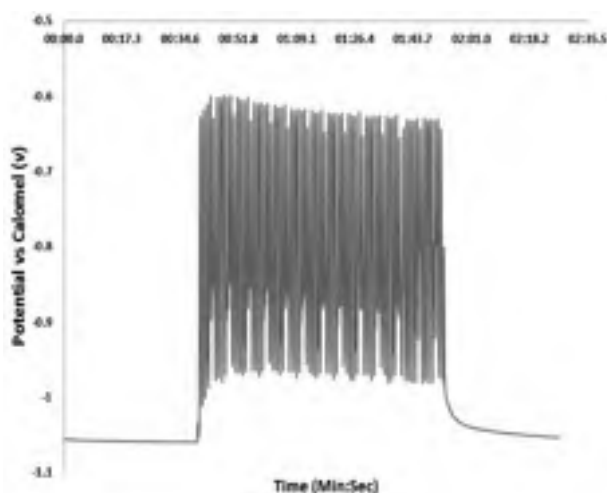
۳-۳- شبیه سازی محل ورود و خروج جریان سرگردان در محل نقص پوشش سازه ی تحت تاثیر

همانطور که بحث شد، ورود جریان سرگردان به سازه ی تحت تاثیر ناحیه ای کاتدی ایجاد می کند. تخلیه ی این جریان از سازه است که با ایجاد ناحیه ی آندی منجر به خوردگی می شود. مکان هایی که در آنجا پتانسیل سازه در حین دوره های فعالیت جریان سرگردان مثبت تر می شود، تخلیه جریان را نشان می دهد. شکل ۸ نمایشی از نتایجی است که احتمال دارد در منطقه تخلیه جریان سرگردان بر روی خط لوله ای که در نزدیکی یک سیستم حمل و نقل واقع شده است، به دست آید [۲۱]. بر این اساس، محل ورود و خروج جریان سرگردان بر روی سازه ی تحت تاثیر و نحوه ی تغییرات پتانسیل آن در مدل آزمایشگاهی شبیه سازی شد. در حالت ورود، جریان سرگردان تولید شده توسط مولد جریان پالسی وارد محلول شبیه سازی خاک شده و نمونه در وضعیتی قرار می گیرد که نقص پوشش در مقابل آند تولید جریان خارجی باشد و در وضعیت ورود جریان قرار بگیرد. نمودار شکل ۹ مربوط به حالتی است که نمونه در معرض جریان سرگردان بوده و حفاظت کاتدی نمی شود. همانطور که ملاحظه می شود، پس از ایجاد نوسان در پتانسیل حفاظتی ساکن نمونه در اثر عبور جریان سرگردان دینامیکی، در محل ورود جریان، نمونه کاتدی تر شده و به مقدار بیشتری حفاظت می شود. پس از اعمال حفاظت کاتدی با جریان تحمیلی (از طریق رکتیفایر و آند گرافیتی واقع در محفظه جانبی در مدل) مطابق نمودار شکل ۱۰، به مقدار بسیار کمی دامنه نوسانات کاهش یافته است. به این ترتیب مشخص می شود که حفاظت کاتدی با جریان تحمیلی به تنهایی قادر به حذف تداخل ایجاد شده ناشی از جریان های سرگردان نیست. در حالت خروج جریان، تمام شرایط همانند آزمون قبلی است، با این تفاوت که نقص پوشش در مقابل کاتد جریان سرگردان قرار می گیرد. نمودار شکل ۱۱ مربوط به حالتی است که نمونه در معرض جریان سرگردان بوده و حفاظت کاتدی نمی شود. همانطور که

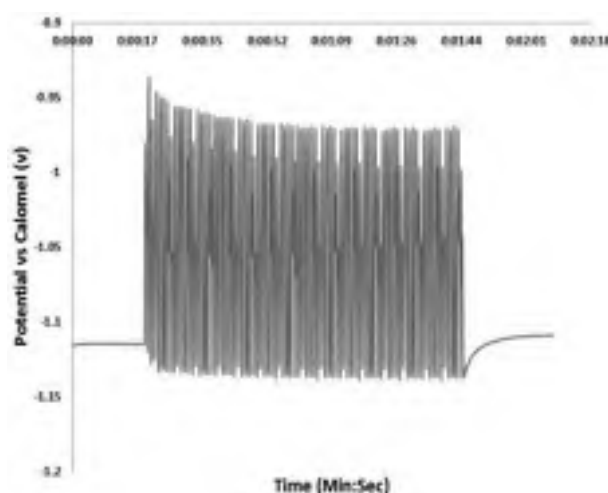


شکل ۸: نمودار تغییرات پتانسیل خط لوله در مناطق تخلیه جریان سرگردان [۱۹].

محل های ورود و خروج جریان است. همانطور که در نمودارها مشاهده می شود، قطبیت نوسانات پتانسیل نسبت به حالت بدون حفاظت و حفاظت با استفاده از اعمال جریان مستقیم، تغییر کرده و دامنه نوسانات نیز افزایش یافته است. این امر بدین معنی است که در صورت استفاده از آند فدا شونده در محل ورود جریان سرگردان به سازه، آند حفاظتی نقطه ورود جریان به مدار حفاظتی شده و نقص پوشش محل خروج جریان می شود که منجر به وقوع خوردگی است (شکل ۱۳). در محل خروج جریان از سازه نیز استفاده از آند فداشونده، با وجود افزایش دامنه ی نوسانات، مفید بوده و باعث حفاظت این نقاط از خوردگی می شود (شکل ۱۴).

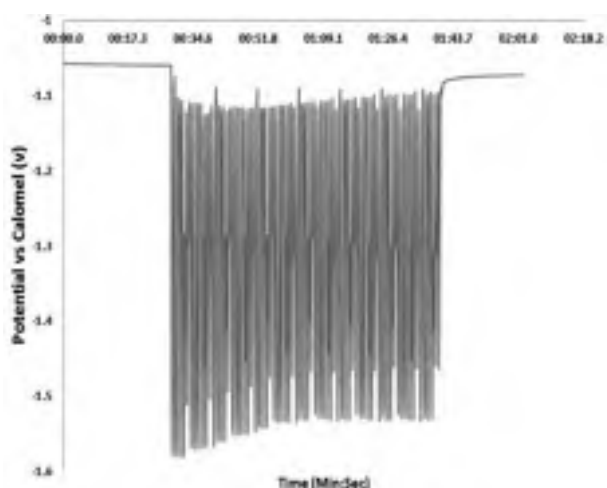


شکل ۱۱: نمودار تغییرات پتانسیل نمونه در مسیر جریان سرگردان (محل خروج).



شکل ۱۳: نمودار تغییرات پتانسیل نمونه در مسیر جریان سرگردان (محل ورود) متصل به آند روی.

شکل ۱۲: نمودار تغییرات پتانسیل نمونه در مسیر جریان سرگردان (محل خروج) تحت حفاظت کاتدی.



شکل ۱۴: نمودار تغییرات پتانسیل نمونه در مسیر جریان سرگردان (محل خروج) متصل به آند روی.

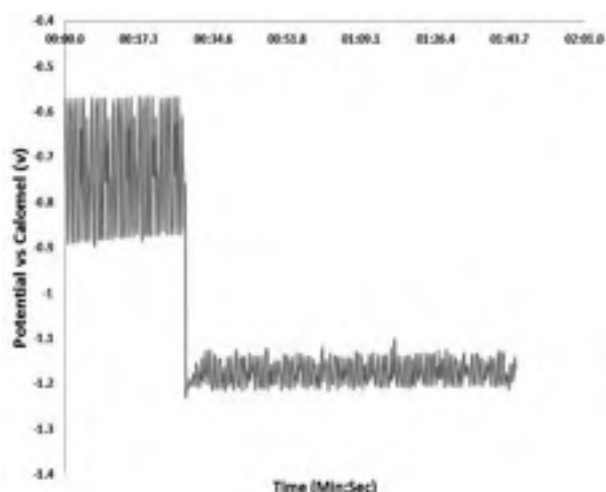
بنابراین استفاده از آند فداشونده به عنوان روش مقابله با جریان سرگردان باید با بررسی های دقیق نقاط ورود و خروج جریان سرگردان از خط لوله و در کنار روش های مقابله دیگر مورد استفاده قرار گیرد.

به این ترتیب مشخص می شود که استفاده از حفاظت کاتدی با اعمال جریان مستقیم به عنوان روش مقابله با تداخل جریان سرگردان دینامیکی، تاثیرگذاری قابل توجهی ندارد.

۳-۴- بررسی حفاظت کاتدی از طریق آند فداشونده به عنوان روش مقابله

برخی از مراجع استفاده از آندهای فداشونده موضعی را به عنوان یکی از راهکارهای مقابله با جریان سرگردان شناخته اند. بطوری در مناطقی از خط لوله که در معرض جریان سرگردان قرار می گیرد بکار رفته و تا حدودی به عنوان نقطه تخلیه اجباری جریان عمل می کند. به منظور بررسی بیشتر این روش مقابله، نمونه تحت آزمایش با استفاده از آند فداشونده از جنس روی تحت حفاظت کاتدی قرار گرفت. نمودارهای شکل ۱۳ و ۱۴ مربوط به استفاده از آند فداشونده در

در محل خروج جریان نیز، طبق شکل ۱۶، روش کنترل حفاظت کاتدی توام با پتانسیل های نوسانی دامنه ی نوسانات را کاهش می دهد که مقدار کاهش دامنه نوسانات مشابه حالت ورود جریان است (حدود ۵۰ mV).



شکل ۱۶: نمودار تغییرات پتانسیل نمونه در مسیر جریان سرگردان (محل خروج) حفاظت شده با روش کنترل حفاظت کاتدی توام با پتانسیل های نوسانی.

بنابراین استفاده از این روش چه در محل ورود جریان و چه در محل خروج جریان، یک روش مناسب مقابله با جریان سرگردان DC بوده و در تمامی شرایط قابل استفاده است. از آنجاییکه با افزایش دامنه نوسانات حاصل از جریان سرگردان، بایستی توان دستگاه به تناسب افزایش یابد، به منظور استفاده در شرایط میدانی بایستی این سیستم بهبود و ارتقا یابد.

۳-۶- نتایج حاصل از مدل سازی انجام شده در محیط خاکی

مشابه مدل آزمایشگاهی ساخته شده، جهت انجام آزمایش های کمی در خاک (اجرای آزمون های کاهش وزن)، مدلی در مقیاس بزرگتر ساخته شد و در داخل خاک قرار گرفت. در این آزمایش از کوپن های مشابه با آزمایش های قبل استفاده شد. این آزمایش برای مدت سه ماه ادامه یافت و پس از گذشت این زمان، کوپنها از خاک خارج شده و مورد بررسی قرار گرفتند.

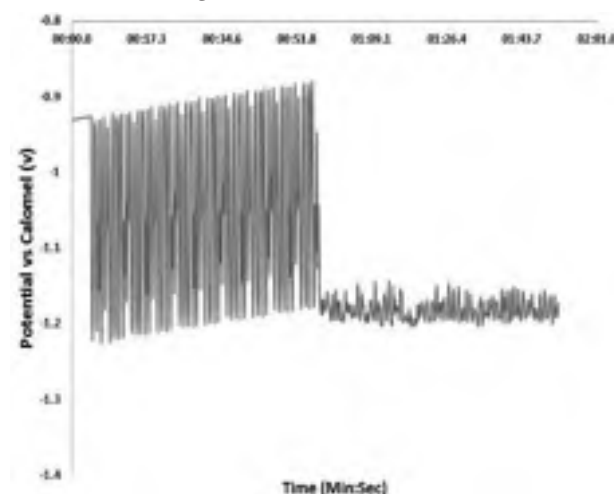
به منظور اندازه گیری کمی خوردگی در مدل سازی انجام شده، پس از شستشوی محصولات خوردگی، تغییرات وزن کوپن های مدفون اندازه گیری شد و در محاسبه ی سرعت خوردگی مورد استفاده قرار گرفتند. آزمایش های انجام شده مطابق جدول ۱ نام گذاری شدند.

سرعت خوردگی آزاد کوپن در خاک (بدون تاثیر جریان سرگردان و حفاظت) مورد آزمایش در حدود ۳/۳ mpy اندازه گیری شد. تاثیر عدم حفاظت و دیگر روش های حفاظتی و مقابله ای مختلف با جریان سرگردان بر سرعت خوردگی کوپن ها در نمودار شکل ۱۷ آمده است.

۳-۵- بررسی حفاظت کاتدی کنترل شونده با پتانسیل به عنوان روش مقابله

استفاده از سیستم حفاظت کاتدی کنترل شونده با پتانسیل نیز یکی از روش های کاهش تاثیرات جریان سرگردان بر روی تجهیزات مدفون است. این روش در تمام مدت سطح قابل قبولی از حفاظت کاتدی را برای خط لوله فراهم خواهد ساخت. یکی از سیستم های حفاظت کاتدی کنترل شونده با پتانسیل، روش کنترل حفاظت کاتدی توام با پتانسیل های نوسانی است که بصورت یک روش ابتداعی در این پروژه مورد بررسی این گروه پژوهشی واقع شده است. در این روش پایش پتانسیل خطوط لوله به صورت پیوسته و آنلاین صورت می گیرد تا حضور جریان های سرگردان، عملکرد حفاظت کاتدی را با مشکل روبه رو نسازد. برای این منظور الگوریتم و ساختار جدیدی جهت اصلاح حفاظت کاتدی لوله های گازی در معرض جریان های سرگردان ناشی از مترو به کار گرفته می شود. این الگوریتم کنترلی می تواند نوسانات سریع ولتاژ خطوط لوله را تثبیت و از تغییرات آن جلوگیری نماید. به علاوه می تواند تغییرات ناشی از شرایط کاری مانند تغییر ولتاژ مرجع حفاظت کاتدی، تغییرات پیش بینی نشده در شرایط محیطی مانند تغییرات فصلی و تغییر در موقعیت مکانی قطارهای مترو را به خوبی جبران نماید. سیستم کنترل حفاظت کاتدی توام با پتانسیل های نوسانی جهت مقابله با تداخل ناشی از جریان های سرگردان، در مدل آزمایشگاهی ساخته شده بکار گرفته شد که نتایج حاصل در ادامه ارائه می شود.

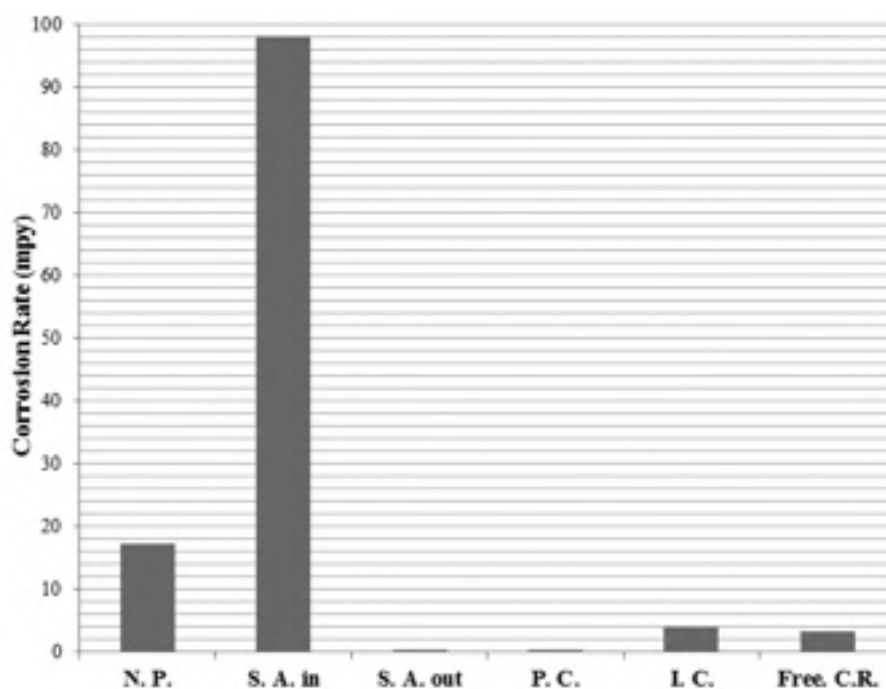
همانطور که در شکل ۱۵ مشاهده می شود، استفاده از روش کنترل حفاظت کاتدی توام با پتانسیل های نوسانی در محل ورود جریان، دامنه نوسانات را کاهش می دهد. با توجه به نمودار دامنه نوسانات از حدود ۲۵۰ mV به کمتر از ۵۰ mV کاهش یافته است.



شکل ۱۵: نمودار تغییرات پتانسیل نمونه در مسیر جریان سرگردان (محل ورود) حفاظت شده با روش کنترل حفاظت کاتدی توام با پتانسیل های نوسانی.

جدول ۱: نامگذاری کوپن ها در مدل خاکی

شرایط آزمایش	نام کوپن
خوردگی آزاد کوپن در خاک	Free C.R.
در معرض جریان سرگردان بدون حفاظت	No Protection (N. P.)
در معرض جریان سرگردان حفاظت با آند فداشونده در محل ورود جریان	Sacrificial Anode (S. A. in)
در معرض جریان سرگردان حفاظت با آند فداشونده در محل خروج جریان	Sacrificial Anode (S. A. out)
در معرض جریان سرگردان حفاظت با اعمال مستقیم جریان	Impressed Current (I. C.)
در معرض جریان سرگردان حفاظت با کنترل پتانسیل	Potential Controlled (P. C.)

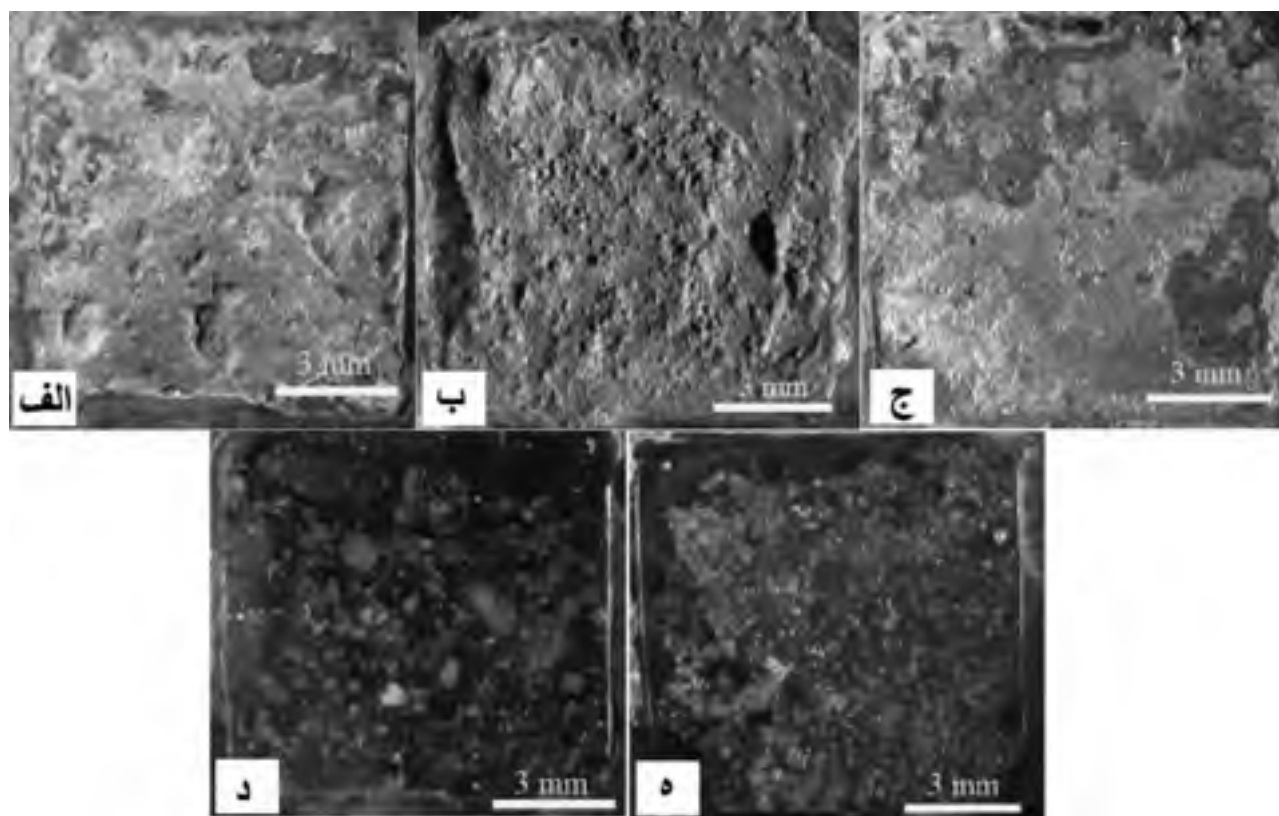


شکل ۱۷: نمودار مقایسه سرعت خوردگی در شرایط مختلف حفاظتی در مدل خاکی.

اما استفاده از آند فداشونده در نزدیکی ناحیه خروج یا تخلیه جریان از سازه نرخ خوردگی را به کمتر از 0.3 mpy می رساند. با استفاده از حفاظت کاتدی کنترل شونده با پتانسیل نیز نرخ خوردگی به حدود 0.2 mpy می رسد.

نتایج بدست آمده در این آزمایش ها نشان می دهد که بکارگیری آند های فداشونده بطور موضعی و کارگذاری آنها در مکان های مناسب می تواند تاثیر بسزایی در کاهش اثرات ناشی از جریان های سرگردان بر روی خوردگی و یا اعمال حفاظت اضافی برای خطوط لوله ایجاد نماید. اما روش ابداعی حفاظت کاتدی کنترل شونده با پتانسیل در این آزمایش ها به عنوان روشی مناسبتر شناخته شده است.

زمانیکه کوپن در معرض جریان سرگردان قرار می گیرد (در غیاب هرگونه حفاظت) نرخ خوردگی به حدود 17 mpy می رسد. با اعمال حفاظت کاتدی و تحت جریان سرگردان نرخ خوردگی به حدود 4 mpy کاهش می یابد که کمی بیشتر از سرعت خوردگی آزاد کوپن است. در این نمودار نیز کاملاً مشخص است که استفاده از آند فداشونده می تواند هم منجر به کاهش نرخ خوردگی و همچنین افزایش آن شود. این امر بستگی به محل قرارگیری آند منیزی دارد. قرارگیری آند فداشونده در نزدیکی ناحیه ورود جریان سرگردان موجب تسهیل ورود جریان و تشدید خوردگی می شود، به نحوی که نسبت به نمونه بدون حفاظت، نرخ خوردگی حدود پنج برابر می شود.



شکل ۱۸: تصاویر سطح خورده شده در محل نقص پوشش در شرایط مختلف حفاظتی در مدل خاک، (الف) بدون حفاظت، (ب) حفاظت از طریق آند فداشونده در سمت ورود جریان سرگردان، (ج) حفاظت کاتدی از طریق اعمال مستقیم جریان، (د) حفاظت کاتدی به وسیله دستگاه کنترل شونده با پتانسیل، (ه) حفاظت از طریق آند فداشونده در سمت خروج جریان سرگردان.

نتیجه گیری

۱- شبیه سازی آزمایشگاهی راه مناسبی برای بکارگیری اصول تئوریک و شناخت پارامترهای موثر در خوردگی ناشی از جریان های سرگردان است و از این طریق می توان راهکارهای موجود در جلوگیری و کاهش اثرات جریان های سرگردان را در مقیاس کوچکتر بکار گرفت و موثرترین و کاربردی ترین آن ها را انتخاب و در شرایط میدانی اعمال کرد.

۲- با در نظر گرفتن یک منبع تولید جریان پالسی به عنوان منشاء جریان سرگردان DC دینامیکی، تداخل حاصل از این جریان ها با پتانسیل حفاظت کاتدی در شرایط آزمایشگاهی قابل شبیه سازی است.

۳- حفاظت کاتدی با استفاده از اعمال جریان مستقیم تاثیر چندانی در کاهش اثرات تداخل ناشی از جریان های سرگردان دینامیکی ندارد.

۴- استفاده از آندهای فداشونده موضعی بطور همزمان با اعمال جریان مستقیم برای کاهش تداخل ناشی از جریان های سرگردان DC بایستی با اطلاع کامل از محل ورود و خروج جریان سرگردان از سازه ی تحت تاثیر صورت گیرد.

۵- محاسبه سرعت خوردگی کوپنهای قرار گرفته در مدل آزمایشگاهی نشان داد که آندهای فداشونده در نزدیکی ناحیه ورود جریان سرگردان موجب تسهیل ورود این جریان و تشدید خوردگی می شود، به نحوی

که نسبت به نمونه بدون حفاظت (در غیاب اعمال جریان مستقیم)، نرخ خوردگی حدود پنج برابر می شود. اما استفاده توأم از آندهای فداشونده در نزدیکی ناحیه خروج یا تخلیه جریان از سازه در معرض تداخل، نرخ خوردگی را به کمتر از 0.3 mpy می رساند.

۶- مناسب ترین روش مقابله با اثرات تداخل ناشی از جریان های سرگردان دینامیکی، استفاده از روش های حفاظت کاتدی کنترل شونده با پتانسیل است. روش کنترل حفاظت توأم با پتانسیل های نوسانی به دلیل سازگاری با نوسانات دائم پتانسیل تحت تاثیر جریان سرگردان دینامیکی، در کاهش اثرات تداخل بسیار موثر است.

۷- استفاده از حفاظت کاتدی کنترل شونده با پتانسیل نیز نرخ خوردگی را به حدود 0.2 mpy می رساند که در غیاب جریان های سرگردان DC از سرعت خوردگی آزاد کوپن در خاک و همچنین کوپن تحت حفاظت کاتدی نیز کمتر است.

تشکر و قدردانی

بدینوسیله از امور پژوهش شرکت گاز استان تهران در خصوص حمایت های معنوی و مالی ایشان نسبت به تحقیق فوق صمیمانه تشکر و قدردانی می گردد.

مراجع

- [1] T. J. Barlo, A. D. Zdunek., Stray Current Corrosion in Electrified Rail Systems, Final Report, Northwestern University, Published Online At: [Http://Iti.Acns.Nwu.Edu/Projects/Stray1_Int.Html](http://Iti.Acns.Nwu.Edu/Projects/Stray1_Int.Html), May 1998.
- [2] I. Cotton, Stray Current Control in DC Mass Transit Systems, IEEE Transactions on vehicular Technology, Vol. 54, 2005, Pp. 722-730.
- [3] I.A. Metwally, Z. Nadir, Factors Affecting Cathodic Protection Interference, Engineering Analysis with Boundary Elements, Vol. 31, 2007, Pp. 485-493.
- [4] L. Bertolini, M. Carsana, P. Pedferri, Corrosion Behavior of Steel in Concrete in the Presence of Stray Current, Corrosion Science, Vol. 49, 2007, Pp. 1056-1068.
- [5] K. Zakowski, K. Darowicki, Stray Currents and the Pollution of the Environment, Polish Journal of Environmental Studies, Vol. 8, 1999, Pp. 209-212.
- [6] Z. G. Chen, Application of a Stray Current Monitoring System Based upon Virtual Instrument, Conf. International Conference on Automation and Logistics (ICAL), 2010.
- [7] D. Lindemuth, D. Kroon, LRT Stray Current Control: How Much Waterline Protection is really Needed?, Conf. Corrosion 2008, NACE, 2008, Paper No. 08063.
- [8] K. Zakowski, K. Darowicki, Methods of Evaluation of the Corrosion Hazard Caused by Stray Currents to Metal Structures Containing Aggressive Media, Polish Journal of Environmental Studies Vol. 9, 2000, Pp. 237-241.
- [9] European Standard EN 50162, Protection against corrosion by stray current from direct current systems European Committee for Standardization, 2004.
- [10] L. I. Freiman, Stray Current Corrosion Criteria for Underground Steel Pipelines, Russian Journal of Protection of Metals, Vol. 39, 2003, Pp. 172-176.
- [11] European Standard EN 50122-2, Railway Applications – Fixed Installations – Part2: Protective Provisions against the Effects of Stray Currents Caused by DC Traction Systems, European Committee for Standardization, 1999.
- [12] W. Machczynski, Simulation Model for Drainage Protection of Earth-Return Circuits Laid in Stray Currents Area, Electrical Engineering Journal, 2002, Pp. 165–172.
- [13] S. Jamali, M. M. Alamuti, M. Savaghebi, Effects of Different Earthing Schemes on the Stray Current in Rail Transit Systems, Conf. IEEE , 2010.
- [14] L. I. Freiman, On Estimating External Current Risks for Underground Pipelines with the Use of Model Electrodes, Russian Journal of Protection of Metals, Vol. 39, No. 6, 2003, Pp. 575–581.
- [15] A. Fagot, A. Schmitt, Modeling Stray Current and Its Influence on Corrosion of Steel Sheet Piling, ArcelorMittal Global R&D – Piling Products, Esch-sur-Alzette, Luxembourg, Internal Report, 2008.
- [16] L.Y. Xu, X. Su, Development of A Real-Time AC/DC Data Acquisition Technique for Studies of AC Corrosion of Pipeline, Corrosion Science, Vol. 61, 2012, Pp. 215-226.
- [17] ASTM Standard G1-03, Preparing, Cleaning, and Evaluating Corrosion Test Specimens, ASTM International, 1999.
- [18] ASTM Standard G102, Calculation of Corrosion Rates and Related Information from Electrochemical Measurements, ASTM International, 1999.
- [19] C. Andrade, I. Martinez, M. Castellote, Feasability of Determining Corrosion Rates by Means of Stray Current-Induced Polarization, Journal of Applied Electrochemistry, Vol. 38, 2008, pp. 1467-1476.
- [20] M. S. Chandrasekar, M. Pushpavanam, Pulse and pulse reverse plating – Conceptual, advantages and applications, Electrochimia Acta, 2008, Pp. 3313-3322.
- [21] NACE Standard RP0169-96, Control of external corrosion on underground or submerged metallic piping systems, NACE International, 1996.
- [22] A. W. Peabody, Control of Pipeline Corrosion, NACE Press, Second Edition, 2001.
- [23] M. A. Akcayol, Application of Fuzzy Logic Controlled Cathodic Protection on Iraq-Turkey Crude Oil Pipeline, Conf. Applied Intelligence, 2006, Pp. 23-50.

استفاده از جریان پالسی در فرایند الکترولیز

هادی عادل خانی

پژوهشگاه علوم و فنون هسته ای

نویسنده مسئول: hadelkhani@aeoi.org.ir , adelkhani@hotmail.com

تاریخ دریافت: ۱۳۹۲/۰۷/۲۹ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۳/۰۲/۲۰

چکیده:

در فرایند الکترولیز شدت و شکل جریان اعمالی تاثیر زیادی بر فرایند و محصول آن دارد. از این رو استفاده از جریان های پالسی به عنوان روشی جالب در فرایند الکترولیز در سالیان اخیر مورد توجه زیادی قرار گرفته است. در الکترولیز با جریان پالسی پدیده های انتقال جرم و الکتروکریستالیزاسیون تحت تاثیر قرار گرفته و این تاثیر معمولاً در جهت اصلاح خواص محصول الکترولیز است. در این مقاله ضمن معرفی جریان پالسی و پدیده های مرتبط با آن، مروری بر استفاده از این نوع جریان در فرایند های الکترولیز همانند آبکاری تک جزئی فلزی، آبکاری آلیاژی، آندایزینگ، سنتز الکتروشیمیایی اکسید فلزات و کامپوزیت ها ارائه شده است. در این میان به نحوه تاثیرات جریان پالسی بر توزیع دانیسته جریان، ترکیب، ساختار و خواص محصول حاصل از الکترولیز اشاره شده است.

کلمات کلیدی: الکترولیز، جریان پالسی، پوشش

Application of Pulse Current in Electrolysis Process

H. Adelhkhani
NSTRI, Tehran, Iran

*Corresponding Author: hadelkhani@aeoi.org.ir , adelkhani@hotmail.com

Submission: 2013,10,21 Acceptance: 2014,05,10

Abstract:

In recent years, the pulse current has been received much attention in electrolysis process such as electroplating, electrodeposition, anodizing and electrosynthesis of metal oxide and composites. The mechanical, chemical and other properties of the electrolysis products can be improved by using Pulse current. In electrolysis, mass transfer and electrocrystallization phenomena are affected by the pulse current. This paper reviews the effects of pulse current on the electrolysis and related phenomena such as current distribution, composition, structure and properties of the products of electrolysis.

Keywords: Electrolysis, Pulse Current, Coating

۱- مقدمه

جریان به عنوان یک پارامتر بسیار مهم در فرآیندهای الکتروشیمیایی (همانند الکترولیز)، با تاثیر بر ترمودینامیک و سینتیک واکنش های الکتروشیمیایی، مشخصات و خواص فرآورده فرآیند را به شدت تحت تاثیر قرار می دهد. اگر چه معمولاً در فرآیند الکترولیز از جریان مستقیم (Direct Current, DC) (بدون انقطاع زمانی و به شکل پیوسته) استفاده می شود، اما جریان پالسی (Pulse Current, PC) (با انقطاع زمانی و به شکل ناپیوسته) به عنوان یک جایگزین مناسب مطرح است. اولین گزارش استفاده از این نوع جریان در فرآیند الکترولیز به اوایل قرن بیستم باز می گردد. اما مطالعات جدی در این زمینه از سال ۱۹۷۰ آغاز شده و تئوری های شارژ و دشارژ لایه دوگانه، انتقال جرم و الکتروکریستالیزاسیون برای الکترولیز با جریان پالسی ارائه شده است. این تئوری ها با توجه و تفسیر نتایج الکترولیز پالسی، از هماهنگی مناسبی با نتایج تجربی برخوردار هستند [۱-۲].

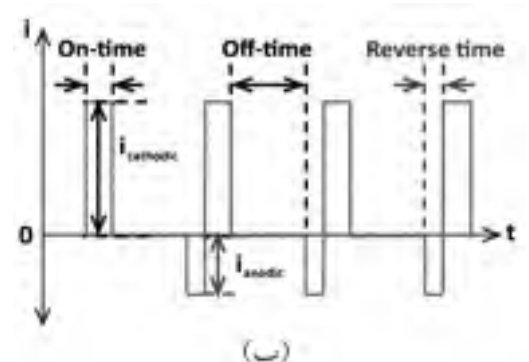
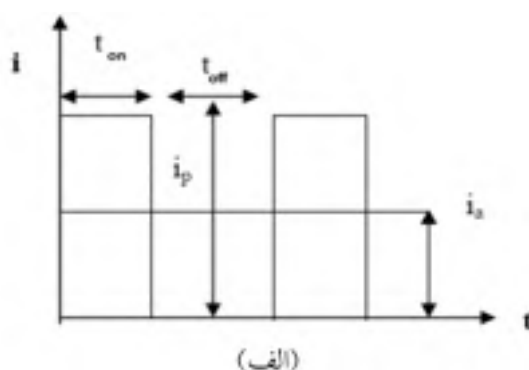
مقالات متعددی که در زمینه استفاده از جریان پالسی در فرآیندهای الکترولیز همانند آبکاری، آبکاری آلایژی، آندایزینگ و سنتز الکتروشیمیایی اکسید فلزات، ترکیبات نیمه هادی و مواد کامپوزیتی منتشر شده تاکید بر این نکته دارند که در حالت الکترولیز پالسی ساختار و خواص فرآورده نسبت به حالت استفاده از جریان مستقیم تغییر نموده و این تغییرات معمولاً در جهت اصلاح خواص و ساختار فرآورده است [۱۱-۲]. در این مقاله ضمن معرفی جریان پالسی و تئوری های الکترولیز با جریان پالسی، به مزایای استفاده از این نوع جریان در فرایندهای الکترولیز اشاره شده است.

۲- مشخصات جریان پالسی

نحوه تغییر جریان نسبت به زمان را شکل موج جریان می نامند. شکل موج های مربعی، سینوسی و مثلثی شکل در الکترولیز پالسی مورد استفاده قرار می گیرد. جریان های پالسی با شکل موج مربعی (به صورت متقارن و نامتقارن) در الکترولیز از کاربرد بیشتری برخوردارند. جریان های پالسی یکسویه (Unipolar pulse) رایج ترین شکل موج جریان پالسی مورد استفاده در الکترولیز است (شکل ۱-الف). در این شکل موج، جریان عبوری در زمان برقراری جریان صرفاً کاتدی یا آنودی (برحسب نوع الکترولیز مورد نظر) است.

در شکل (۱) دو شکل موج جریان های پالسی و پارامترهای مرتبط به نمایش در آمده است. پارامترهای شکل (۱-الف) عبارتند از شدت جریان حداکثر (i_p)، شدت جریان متوسط (i_a)، زمان برقراری جریان (t_{on}) و زمان قطع جریان (t_{off}) [۱]. شدت جریان حداکثر (i_p) نشان دهنده جریان عبوری در زمان برقراری جریان (t_{on}) است. در

زمان قطع جریان (t_{off}) جریان عبوری برابر صفر است. چرخه کاری (Duty Cycle, θ) در محدوده ۱۰۰-۱٪ تغییر نموده و بر اساس رابطه (۱) محاسبه می شود. دیگر پارامتر جریان پالسی، فرکانس پالس (f) است که بر اساس رابطه (۲) محاسبه می شود. شدت جریان متوسط (i_a) عبارت است از جریان عبوری در زمان کل الکترولیز ($t_{on} + t_{off}$) و همانند شدت جریان در الکترولیز با جریان مستقیم است. ارتباط جریان متوسط (i_a) و جریان حداکثر (i_p) بر اساس رابطه (۳) تعریف می شود.



شکل ۱: شکل موج (الف) جریان پالسی یکسویه و (ب) جریان پالس برگشتی و پارامترهای مرتبط [۱]

$$\theta = \frac{t_{on}}{t_{on} + t_{off}} \times 100 \quad (1)$$

$$f = \frac{1}{t_{on} + t_{off}} \quad (2)$$

$$i_a = i_p \times \theta = i_p \times \frac{t_{on}}{t_{on} + t_{off}} \times 100 \quad (3)$$

در بین پارامترهای فوق سه پارامتر شدت جریان حداکثر (i_p)، زمان قطع جریان (t_{off}) و زمان برقراری جریان (t_{on}) به صورت مستقل قابل تغییر هستند. وجود این سه پارامتر مستقل، امکان به وجود آوردن وضعیت های متعدد را در شرایط الکترولیز فراهم می کند. این مزیت جریان های پالسی باعث ایجاد زمینه های متنوع و جدید در الکترولیز پالسی شده است. بر اساس شکل ۱-ب، در جریان های پالس برگشتی، علاوه بر

در چنین شرایطی فقط افت و خیزی از جریان مشاهده می شود. در این حال شرایط به الکترولیز با جریان مستقیم شباهت بیشتری داشته و مزایای الکترولیز با جریان پالسی مشاهده نخواهد شد.

۴- انتقال جرم (Mass transfer) در الکترولیز پالسی

برای انجام واکنش الکتروشیمیایی در سطح الکتروود، لازم است که گونه های واکنش دهنده از توده محلول به سطح الکتروود منتقل شوند. هم چنین در مواردی بایستی که فرآورده های واکنش از سطح الکتروود به توده محلول منتقل شوند. انتقال گونه های واکنش دهنده از توده محلول به سطح الکتروود و بالعکس را انتقال جرم می نامند. در فرآیند الکترولیز، انتقال جرم اثر مهمی بر جریان حدی و در نتیجه سرعت رسوب دهی و خواص رسوب دارد [۱۵].

در نظریه لایه نفوذ نرنست (Nernst diffusion layer)، تغییرات غلظت در محدوده نزدیک به سطح الکتروود خطی فرض شده و (δ) به عنوان ضخامت لایه پخش نرنست در نظر گرفته می شود. در این حال حداکثر دانسیته جریان قابل اعمال به دانسیته جریان حدی (i_l) موسوم است (رابطه ۴) و بیانگر ارتباط بین حداکثر سرعت الکترولیز و انتقال جرم است. در این رابطه C_{ab} : غلظت گونه a در توده محلول، D_a : ضریب نفوذ یونی، n : تعداد الکترون مبادله شده و F : ثابت فارادی است.

$$i_l = -nFD_a \frac{C_{a,b}}{\delta} \quad (۴)$$

در یک غلظت ثابت، مهم ترین تفاوت الکترولیز با جریان پالسی و جریان مستقیم از نظر انتقال جرم، تفاوت در ضخامت لایه پخش (δ) و در نتیجه میزان جریان حدی است. تئوری $|b|$ نشان می دهد که ضخامت لایه پخش جریان پالسی (δ_p) بسیار کوچکتر از ضخامت لایه پخش جریان مستقیم (δ_{DC}) است $(\delta_p \ll \delta_{DC})$. بنابراین می توان نتیجه گرفت که دانسیته جریان حدی پالسی (i_p) بسیار بزرگتر از دانسیته جریان مستقیم (i_{DC}) است $(i_p \gg i_{DC})$. به عبارت دیگر در حالت جریان پالسی امکان الکترولیز در محدوده وسیعتری از دانسیته جریان وجود دارد. مطالعات نشان می دهد که این نسبت می تواند تا ۵ برابر باشد [۱].

۵- الکتروکریستالیزاسیون در الکترولیز پالسی

الکتروکریستالیزاسیون (Electrocrystalization) عبارتست از مرحله ای که اتم های فرآورده واکنش های الکترولیز با قرار گرفتن در کنار یکدیگر، شبکه ای دویاسه بعدی را ایجاد و ساختار فرآورده الکترولیز تشکیل می دهند. در فرآیند الکترولیز، الکتروکریستالیزاسیون از اهمیت زیادی برخوردار بوده و ساختار و خواص پوشش را تحت تاثیر قرار می دهد [۱].

انقطاع جریان (در زمان های t_{off})، در برخی مقاطع زمانی، قطبیت (پلاریته) الکتروودها تغییر می کند (تبدیل آند به کاتد و بالعکس). در حالت تغییر قطبیت (پلاریته) الکتروودها، واکنش های الکترولیز نیز تغییر می کند.

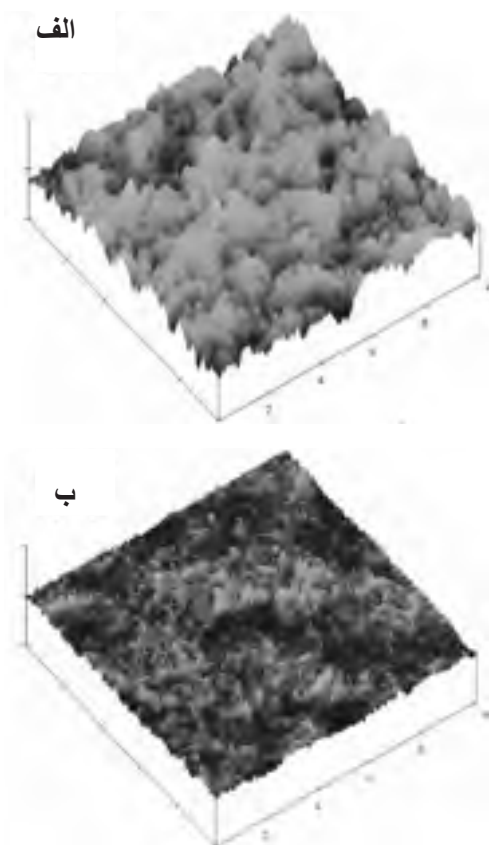
۳- شارژ و دشارژ لایه دوگانه الکتریکی (Double layer) در الکترولیز پالسی

در یک سیستم الکتروشیمیایی لایه دو گانه الکتریکی در فصل مشترک الکتروود-الکترولیت به وجود می آید. بر اساس مدل هلمولتز (Helmholtz model) لایه دو گانه شامل دو صفحه فرضی می باشد: صفحه داخلی هلمولتز در نزدیکی سطح الکتروود و صفحه خارجی هلمولتز که به طرف الکترولیت قرار گرفته است [۱، ۱۲]. با توجه به ساختار لایه دو گانه الکتریکی، این لایه همانند یک خازن (با ظرفیت معین) عمل نموده و شارژ آن در ابتدای برقراری جریان و دشارژ آن در انتهای برقراری جریان الکترولیز اتفاق می افتد. شارژ و دشارژ لایه دو گانه مستلزم صرف زمانی به ترتیب برابر با (t_c) و (t_d) است. در الکترولیز با جریان مستقیم شارژ و دشارژ لایه دو گانه الکتریکی به ترتیب در ابتدا و انتهای الکترولیز صورت می گیرد. اما در الکترولیز پالسی با توجه به انقطاع زمانی موجود، شارژ و دشارژ لایه دو گانه الکتریکی در ابتدا و انتهای هر پالس، به صورت متناوب و در فواصل معین زمانی (بر حسب مقادیر t_{on} و t_{off}) انجام می شود. از این رو نسبت زمان شارژ به t_{on} و نسبت زمان دشارژ به t_{off} در الکترولیز پالسی اهمیت فراوان دارد. تئوری های الکترولیز پالسی تاکید می کند که زمان برقراری جریان باید به قدری طولانی باشد که لایه دو گانه الکتریکی فرصت کافی برای شارژ را داشته باشد $(t_c \gg t_{on})$. همچنین زمان قطع جریان باید آنقدر طولانی باشد که لایه دو گانه الکتریکی کاملاً دشارژ شود $(t_d \gg t_{off})$. به عبارت دیگر فقط بخشی از t_{on} و t_{off} صرف شارژ و دشارژ لایه دو گانه الکتریکی شود. در الکترولیز پالسی شرایط ایده آل عبارتست از [۱]:

$$t_{off} \gg t_d \text{ و } t_{on} \gg t_c$$

این دو شرط، تعیین کننده حدود پارامترهای جریان پالسی (فرکانس و سیکل کاری) است. در الکترولیز با جریان پالس مربعی، از پالس هایی در محدوده فرکانسی ۱۰ Hz الی ۱۰ KHz استفاده می شود [۱، ۱۴-۱۳]. اگر فرکانس و یا سیکل کاری جریان پالسی به گونه انتخاب شود که زمان برقراری جریان کوچکتر از زمان شارژ $(t_c < t_{on})$ و یا زمان قطع جریان کوچکتر از زمان دشارژ $(t_d < t_{off})$ باشد، لایه دو گانه الکتریکی به طور کامل شارژ و دشارژ نمی شود.

الکترولیز دارد. در صورت مناسب بودن شرایط (از نظر شکل هندسی الکتروود، ترکیب و دمای الکترولیت، شرایط همزدن الکترولیت و دانسیته جریان اعمالی) تعادلی بین سرعت جوانه زایی و رشد جوانه ها به وجود می آید. با برقراری این تعادل در کلیه نقاط الکتروود، رسوبی یکنواخت و یک دست در سطح الکتروود حاصل می شود. در این حال گفته می شود که دانسیته توزیع جریان مناسبی در فرآیند الکترولیز وجود دارد [۱]. معمولاً در نقاط تیز و برجسته دانسیته جریان بیشتر بوده و عدم توزیع جریان در این نقاط بیشتر به وجود می آید. توزیع جریان نامناسب همواره به عنوان یک مشکل در فرآیند الکترولیز مطرح و سعی بر این است که در فرآیند الکترولیز توزیع دانسیته جریان را اصلاح نمود تا فرآورده ای با خواص فیزیکی/ شیمیایی مناسب به دست آورد. نتایج تحقیقات نشان می دهد که استفاده از جریان پالسی یک راهکار مناسب در بهبود توزیع جریان و در نتیجه پوششی با سطحی یکنواخت در پایان الکترولیز است.



شکل ۲: تصاویر AFM پوشش مس تهیه شده با (a) جریان مستقیم و (b) جریان پالسی [۱۷]

نتایج نشان می دهد که علاوه بر مورفولوژی، خواص پوشش نیز تحت تاثیر جریان پالسی قرار می گیرد. در جدول (۱) تاثیر زمان قطع جریان بر اندازه ذرات و سختی نانو بلورهای مس تهیه شده الکترولیز

الکتروکریستالیزاسیون تحت تاثیر همزمان دو پدیده جوانه زایی و رشد جوانه است. سعی بر این است که با ایجاد و انتخاب شرایط مناسب، تعادلی بین جوانه زایی و رشد جوانه ها برقرار شود. به طوری که بعد از جوانه زایی همگن در سطح الکتروود، کلیه جوانه ها با سرعت یکسان رشد نمایند، تا در نهایت فرآورده هایی یکدست و یکنواخت تر به دست آید. عواملی همچون دانسیته جریان اعمالی، غلظت گونه های شرکت کننده در واکنش های الکتروودی و حضور مواد افزودنی بر ارجحیت هر یک از این دو پدیده اثر دارند. به عنوان مثال در صورت الکترولیز با دانسیته جریان نزدیک به جریان حدی، رشد جوانه ها در ارجحیت قرار گرفته و پوششی غیر یکنواخت و ناهمگون به دست می آید. در این حال استفاده از مواد فعال سطحی (به عنوان مواد افزودنی که غالباً مواد آلی هستند) باعث توقف رشد بیش از حد جوانه ها، ایجاد تعادل بین جوانه زایی و رشد جوانه ها و در نتیجه ایجاد پوششی یکنواخت تر می شود. ایراد استفاده از مواد سطحی، تغییرات غلظت آن با زمان و امکان تجزیه آن در فرایند الکترولیز است. استفاده از جریان پالسی به عنوان یک جایگزین مناسب استفاده از مواد افزودنی در ایجاد پوششی یکنواخت مطرح است. همان طور که قبلاً اشاره شد در الکترولیز پالسی در صورت انتخاب مناسب پارامترهای پالس (t_{on} و t_{off}) الکترولیز تحت شرایط انتقال بار انجام می شود. این شرایط به ایجاد فرآورده ای یکنواخت و یکدست منجر می شود. هم چنین سایر خواص پوشش (به عنوان فرآورده الکترولیز) نیز تحت تاثیر پالسی شدن جریان قرار می گیرد.

۶- آبکاری یک جزئی

استفاده از جریان پالسی در آبکاری فلزات یک جزئی (همانند مس، نیکل، کروم و ...) بسیار معمول است و نتیجه آن ایجاد پوششی با مورفولوژی و خواص منحصر فرد است [۳ و ۱۷-۱۶]. تصاویر AFM مربوط به آبکاری مس با جریان مستقیم و پالسی در شکل ۲ به نمایش در آمده است. بر این اساس ریشه مجذور متوسط (Root Mean Square, RMS) زبری سطح برای نمونه جریان مستقیم 98 ± 10 nm و برای نمونه جریان پالسی 26 ± 5 nm است. مشاهده می شود که در نمونه جریان پالسی میزان زبری سطح به میزان قابل توجهی کم شده است. در الکترولیز با جریان پالسی، شرایط جوانه زایی بیشتر مساعدتر است، در نتیجه الکترولیز پالسی محصولی با دانه بندی ریزتر و سطحی یکنواخت تر را ایجاد می کند. هم چنین توزیع دانسیته جریان بهتر موجب افزایش یکنواختی پوشش و ایجاد سطحی صاف تر می شود [۱۷].

همان طور که قبلاً اشاره شد در فرآیند الکترولیز، تناسب در سرعت جوانه زایی و رشد جوانه ها، تاثیر زیادی بر مورفولوژی فرآورده

پالس در آبکاری آلیاژی دو جزئی و یا سه جزئی پرداخته اند. در یک کار تحقیقاتی تاثیر پارامترهای پالس بر ترکیب، خواص و مقاومت خوردگی پوشش Fe-Ni-Cr مورد مطالعه قرار گرفته است [۱۹]. در شکل ۳ اثر فرکانس و چرخه کاری بر ترکیب آلیاژی Fe-Ni-Cr در دانسیته جریان های مختلف به نمایش در آمده است. نتایج نشان می دهد که در حالت کلی آبکاری پالسی، سبب افزایش مقدار نیکل و کاهش مقدار کروم در پوشش نسبت به حالت جریان مستقیم می شود. این تغییرات بر اساس غلظت نیکل در الکترولیت و مکانیسم احیای کروم قابل توجیه است. با توجه به غلظت Ni^{2+} احیاء نیکل تحت کنترل مکانیسم نفوذ است. پالسی شدن جریان و حضور زمان قطع جریان (t_{off})، با حذف کنترل نفوذ بر احیای Ni^{2+} همراه است. در نتیجه با پالسی شدن جریان مقدار نیکل در پوشش نسبت به جریان مستقیم افزایش می یابد. احیاء کروم طی دو مرحله $Cr^{2+} \rightarrow Cr^{3+}$ و $Cr^{3+} \rightarrow Cr^{2+}$ انجام می شود که مرحله دوم از سرعت کمتری برخوردار است. در زمان قطع جریان (t_{off})، گونه های Cr^{2+} از سطح کاتد دور شده، در نتیجه کاهش کروم در جریان پالسی مشاهده می شود. هم چنین در آبکاری پالسی (در سیکل کاری ثابت)، افزایش فرکانس با کاهش میزان کروم و افزایش میزان نیکل در پوشش همراه است. در این حال میزان آهن تغییر چندانی را از خود نشان نمی دهد (شکل ۳). در آبکاری پالسی (در فرکانس ثابت)، کاهش سیکل کاری (افزایش t_{off}) موجب افزایش میزان نیکل و کاهش کروم در پوشش می شود.

در ساختار پوشش آلیاژی Fe-Ni-Cr ترک هایی مشاهده می شود. تشکیل هیدریدهای کروم در طول آبکاری و تجزیه آنها علت اصلی ایجاد ترک در پوشش است. تعداد ترک ها با افزایش میزان کروم در پوشش افزایش می یابد. در حالت آبکاری با جریان پالسی، کاهش قابل ملاحظه ای در تعداد ترک ها مشاهده می شود، که نشان از مشارکت کمتر هیدروژن در پوشش دارد. در پوشش آلیاژی آهن-نیکل-کروم، افزایش میزان کروم سبب افزایش سختی پوشش می شود. از سوی دیگر با اعمال جریان پالسی و در پوشش های با مقدار کروم برابر، در سختی پوشش افزایش قابل توجه ای مشاهده

پالسی ارائه شده است. بر اساس جدول (۱) در مقادیر کوچک جریان پیک ($i_p = 0.2 \text{ m A.dm}^{-2}$) با افزایش زمان قطع جریان (t_{off})، ذرات بزرگ تر شده و به علت افزایش اندازه ذرات میزان نانو سختی نیز کاهش پیدا می کند. با افزایش جریان پیک به مقدار ($i_p = 1 \text{ m A.dm}^{-2}$) این روند تغییر کرده و افزایش زمان قطع موجب کاهش اندازه ذرات و در نتیجه افزایش نانو سختی نانو بلورهای مس می شود. این نتیجه تاکید می کند که در انتخاب زمان قطع جریان بهینه (t_{off}) دو نکته باید لحاظ شود. اولاً زمان قطع جریان باید آنقدر طولانی باشد که امکان انتقال گونه های یونی مس از توده محلول به سطح الکتروود و جبران مناسب غلظت وجود داشته باشد. این امر به ویژه در شرایطی که سرعت جوانه زائی زیاد است، از اهمیت بیشتری پیدا می کند. در غیر این صورت ضخامت لایه پخش (δ) نزدیک به الکتروود، افزایش یافته و در نتیجه دانسیته جریان حدی کاهش می یابد. ثانیاً در بررسی تعیین میزان زمان قطع جریان بایستی که به مقدار جریان پیک توجه داشت. در حالت جریان پیک بالا، جوانه زائی بیشتر است، در نتیجه زمان های طولانی تر قطع جریان برای تشکیل ذرات ریز مناسب است.

۷- آبکاری چند جزئی

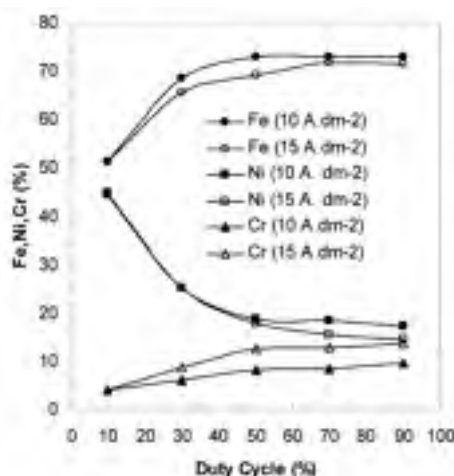
رسوب دهی هم زمان دو یا چند جزء فلزی یا غیر فلزی از یک محلول، طی فرایند الکترولیز را اصطلاحاً «آبکاری آلیاژی» می نامند. آبکاری آلیاژی یک شاخه مهم و بسیار جالب در روشهای پوشش دهی است که محصول آن دارای خواص منحصر بفرد و گاه متفاوت از هر جز به تنهایی می باشد. در آبکاری آلیاژی، دانسیته جریان دارای نقش مهمی است به طوریکه تغییر در آن باعث حصول پوششهایی با ترکیب و خواص متنوع می شود [۴، ۲۳-۱۸]. در صورت استفاده از جریان پالسی در آبکاری آلیاژی این تنوع خواص پوشش بیشتر می شود. از طرفی تعدد پارامترهای مستقل در آبکاری پالسی، موجب افزایش قابلیت در کنترل آبکاری آلیاژی می گردد. کنترل ترکیب و خواص پوشش بوسیله پارامترهای پالس را اصطلاحاً «کنترل الکترونیکی آبکاری» می نامند. در سالیان گذشته اغلب محققین که در زمینه آبکاری پالسی کار کرده اند، به بررسی تاثیر پارامترهای

جدول ۱: تاثیر زمان قطع جریان بر اندازه دانه ها و سختی پوشش مس [۱۷]

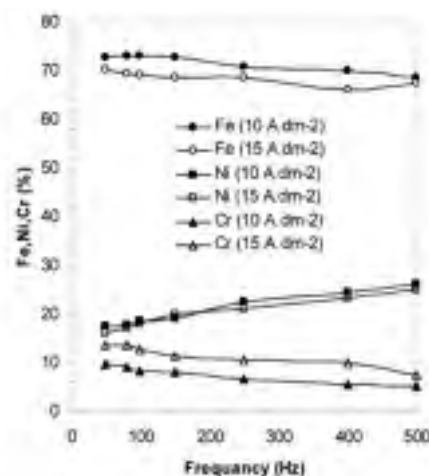
	$i_p \text{ (Acm}^{-2}\text{)}$	$t_{on} \text{ (ms)}$	$t_{off} \text{ (ms)}$	Grain size (nm)	Nanohardness (GPa)
DC	0.01			2000	1.17 ± 0.18
	0.2			78	4.48 ± 0.21
	0.2			102	3.53 ± 0.16
	0.2	0.5 0.5	9.5 14.5	167	2.80 ± 0.16
PC	1	0.5 0.1	19.5 4.9	69	4.61 ± 0.23
	1	0.1 0.1	9.9 14.9	56	4.92 ± 0.16
	1			34	5.27 ± 0.16

و خواص این ترکیب شدیداً متأثر از جریان پالسی و پارامترهای پالسی است. در شکل (۵) تاثیر فرکانس و سیکل کاری جریان پالسی بر میزان آلومینای مشارکت کننده این کامپوزیت به نمایش درآمده است. همان طور که مشاهده می شود، تغییرات فرکانس در محدوده ۱۰ تا ۱۰۰ هرتز تغییری ۱۰ درصدی بر ترکیب پوشش کامپوزیتی دارد. در حالی که تغییر سیکل کاری باعث تغییراتی بیشتر (۵۰ درصدی) در میزان حضور آلومینا در پوشش می شود. چنین اثری از سیکل کاری بر سختی پوشش را نیز می توان مشاهده نمود [۲۷-۲۸].

نتایج مشابهی در زمینه تاثیر بیشتر سیکل کاری نسبت به فرکانس جریان پالسی، بر ترکیب و خواص کامپوزیت Cu-ZrB_2 ، وجود دارد. نتایج تاثیر فرکانس و سیکل کاری بر میزان ZrB_2 موجود در پوشش در شکل (۶) به نمایش درآمده است. مشاهده می شود که در محدوده وسیعی از فرکانس (۲۰۰-۲۰۰۰ هرتز) تغییرات ترکیب کم است، ولی اثرات سیکل کاری بیشتر است [۲۶].

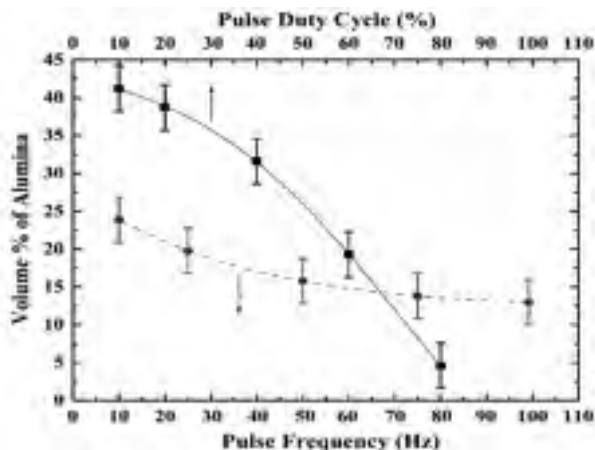


(ب)

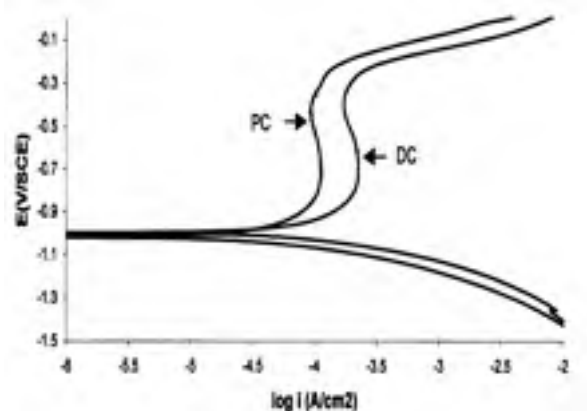


(الف)

شکل ۳: اثرات (الف) فرکانس در شرایط (۵۰٪)، و (ب) چرخه کاری در شرایط (۱۰۰ Hz) بر ترکیب آلیاژی Fe-Ni-Cr در دانسیته جریان های مختلف [۱۹]



شکل ۵: تاثیر چرخه کاری و فرکانس پالس بر ترکیب پوشش کامپوزیتی $\text{Ni-Al}_2\text{O}_3$ [۲۷]



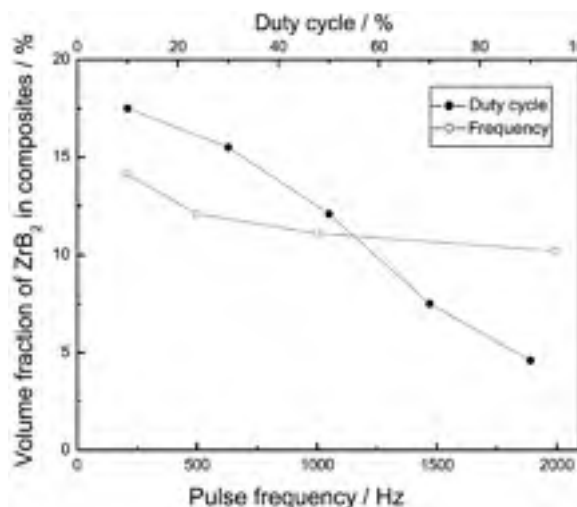
شکل ۶: منحنی پلازاسیون پوشش های Fe-Ni-Cr با ترکیب یکسان تهیه شده به روش جریان مستقیم (DC) و جریان پالسی (PC) در محلول ۳.۵٪ NaCl [۱۹]

اکسیدی با ضخامت مناسب بدست می آید. در طول فرآیند آندایزینگ با جریان پالسی، فرآیند انحلال لایه های اکسیدی در زمان های خاموشی نیز تشدید می شود. این انحلال بیشتر در سایت های پراثری و ناپایدارتر از لایه اکسیدی اتفاق می افتد. در نتیجه ساختاری که در نهایت بدست می آید از ساختار یکنواخت و منظم تری برخوردار خواهد بود. به بیان دیگر احتمال حصول پوششی با ساختار منظم و یکدست تر در حالت استفاده از جریان پالسی افزایش پیدا می کند.

در فرایند آندایزینگ، نقش t_{off} از دیدگاه کاهش احتمالی تشکیل لایه اکسیدی نیز قابل بررسی است. وجود زمان خاموشی جریان در جریان پالسی، احتمال دور شدن گونه ای O_2^- (که در سطح الکتروود تولید می شود) از سطح الکتروود و در نتیجه کاهش احتمال ترکیب آن با Al^{3+} و حصول اکسید آلومینیم نیز را بدنبال دارد. بنابراین انحلال و کاهش احتمال تشکیل لایه اکسیدی در t_{off} ، پوششی با ضخامت کمتر را نسبت به نمونه جریان مستقیم بدنبال خواهد داشت. به عنوان مثال در نمونه های شکل ۷، ضخامت نمونه جریان پالسی ($f=200\text{Hz}$, $\Theta=50\%$) و مستقیم به ترتیب ۶ و ۲۵ میکرومتر گزارش شده است. اما علی رغم این کاهش شدید ضخامت در نمونه جریان پالسی (به دلایل انحلال و عدم تشکیل اکسید آلومینیم)، جریان خوردگی افزایش چشمگیری را نشان نمی دهد، به طوری که سرعت خوردگی در این دو نمونه در محلول $0.5M$ کلرید سدیم به ترتیب $1.25 \mu A/cm^2$ و $0.64 \mu A/cm^2$ است. این مقایسه نشان می دهد که علی رغم کم شدن ضخامت لایه ای اکسیدی به دلیل استفاده از جریان پالسی، به دلیل نظم و استحکام ساختاری-کریستالی بیشتر در نمونه ای جریان پالسی نسبت به نمونه جریان مستقیم (شکل ۷)، مقاومت خوردگی این دو نمونه چندان تفاوت ندارد. این نشان می دهد که بخشی از انحلال اکسید آلومینیم در زمان خاموشی جریان، مربوط به مکان های پراثری است که حذف آن ها موجب ادامه رشد و تشکیل لایه اکسیدی با ساختار کریستالی بهتر شده است.

۹- طراحی ساختارهای نانومتری با استفاده از جریان پالسی

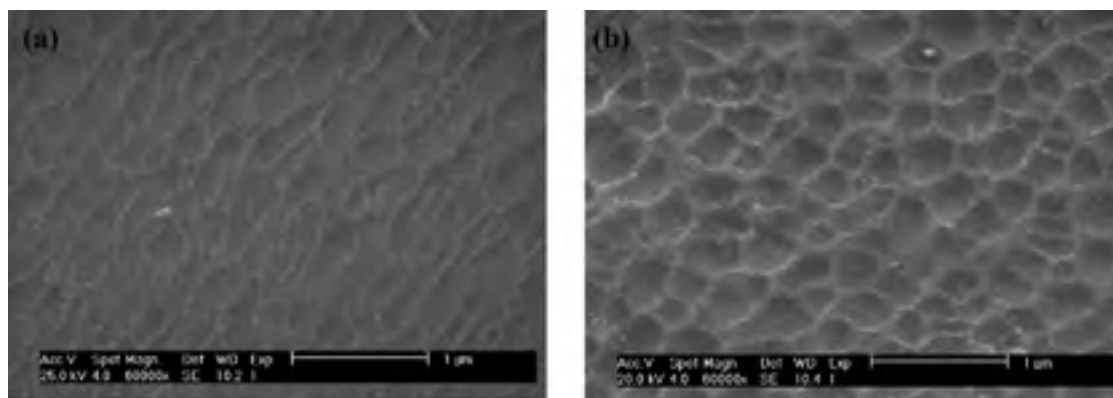
همان طور که قبلاً گفته شد در الکترولیز با جریان پالسی قابلیت کنترل



شکل ۶: تاثیر فرکانس و سیکل کاری بر میزان ZrB_2 موجود در پوشش کامپوزیتی $Cu-ZrB_2$ [۲۶]

۸- آندایزینگ آلومینیم با جریان پالسی

آندایزینگ یک روش الکتروشیمیایی مفید برای ایجاد لایه اکسیدی با ساختار شش وجهی در سطح آلومینیوم و آلیاژهای آن و بهبود خواص سطحی است. در آندایزینگ، همانند سایر فرایندهای الکتروشیمیایی، مورفولوژی و در نتیجه سایر خصوصیات لایه اکسیدی تحت تاثیر نوع جریان (جریان مستقیم و پالسی) اعمالی می باشد [۵-۶]. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از سطح نمونه های آندایز شده با جریان مستقیم و جریان پالسی در فرکانس ۲۰۰ هرتز و چرخه کاری ۵۰ درصد به ترتیب در شکل ۷a و ۷b نشان داده شده است [۶]. این تصاویر نشان می دهد که آندایزینگ با جریان پالسی موجب بهبود مورفولوژی سطح می شود. لایه اکسیدی متشکل سلول های شش وجهی در نمونه ای آندایز با جریان پالسی حالت های منظم تری را نسبت به نمونه های آندایز شده با جریان مستقیم نشان می دهند. برای توجیه این تفاوت باید به نقش زمان خاموشی جریان (t_{off}) در الکترولیز پالسی اشاره نمود. در فرایند آندایزینگ هم زمان با ایجاد اکسید، انحلال آن نیز اتفاق می افتد، اما به دلیل انتخاب دانسیته جریان بهینه، سرعت ایجاد بیشتر بوده و در پایان فرایند لایه



شکل ۷: تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از سطح نمونه های آندایز شده با (a) جریان مستقیم و (b) جریان پالسی در شرایط $f=200\text{Hz}$, $\Theta=50\%$ [۶].

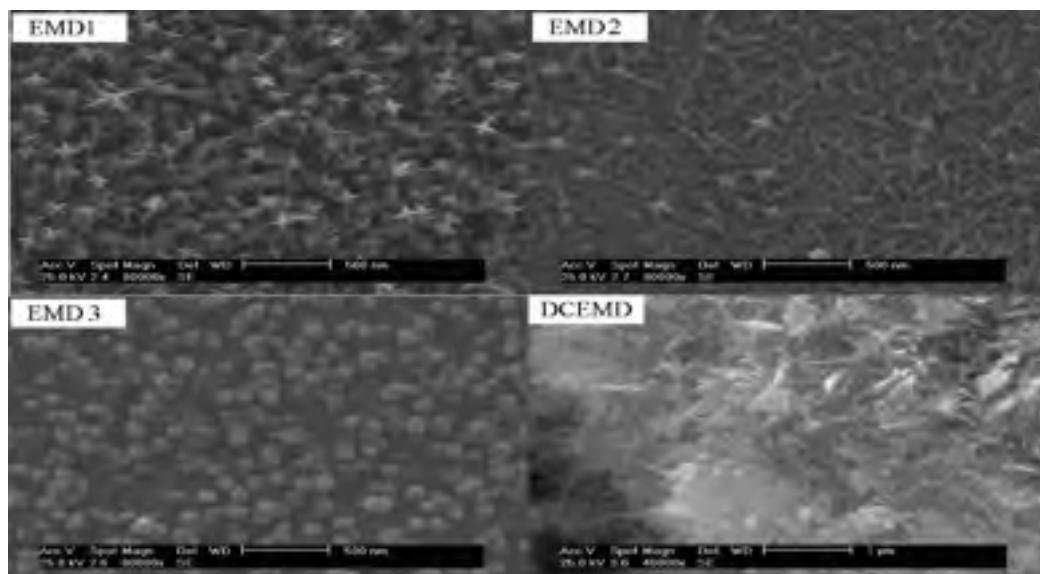
الکترونیکی برای طراحی ساختارهای مختلف نانومتری انجام داد. بر اساس شکل ۸، الکترولیز با جریان مستقیم، فرآورده های با ساختاری سست، غیر یکنواخت، پرز مانند و یا سوزنی شکل را تولید نموده است (DCEMD).

علاوه بر مورفولوژی سطح ویژه و مشخصات سطحی نمونه حاصل از الکترولیز نیز تحت تاثیر جریان پالسی و پارامترهای مرتبط با آن است. در جدول (۲) سطح ویژه نمونه های شکل ۸ بر اساس آنالیز ایزو ترم BET ارائه شده است. مشاهده می شود با تغییر در شرایط الکترولیز پالسی، سطح ویژه ای نمونه و در نتیجه خواص آن شدیداً دستخوش تغییر خواهد شد.

۱۰- جمع بندی

با توجه به ایجاد محصولی با خواص ویژه بواسطه استفاده از جریان پالسی در الکترولیز و امکان کنترل الکترونیکی این خواص با انتخاب پارامترهای پالس، از این روش در فرآیندهای همانند آبکاری تک جزئی فلزی، آبکاری آلیاژی، آندایزینگ، سنتز الکتروشیمیایی اکسید فلزات، نیمه هادی ها و کامپوزیت ها، شکل دهی (Electroforming) و ماشین کاری الکتروشیمیایی (Electromachining) استفاده می شود [۳۱-۳۲]. بهبود توزیع دانسیته جریان و افزایش یکنواختی ساختاری و کاهش تعداد حفره، نیاز کمتر به استفاده از مواد افزودنی و افزایش مقاومت خوردگی از جمله مزایای محصولات الکترولیز با جریان پالسی است.

بر شرایط الکترولیز و در نتیجه ساختار، مورفولوژی و خواص محصول الکترولیز افزایش می یابد. در حالی که در الکترولیز با جریان مستقیم تنها پارامتر مستقل دانسیته جریان می باشد و در نتیجه ایجاد وضعیت های مختلف با محدودیت روبرو است. این مزیت باعث ایجاد زمینه های متنوع و جدید در الکترولیز شده است. در این میان طراحی ساختارهای نانومتری از یک نوع الکترولیت، صرفاً با تغییر در پارامترهای پالس، در سالهای اخیر مورد توجه زیادی قرار گرفته است [۲۹-۳۰]. در یک کار تحقیقاتی تاثیر جریان پالسی بر مورفولوژی و سطح ویژه ای دی اکسید منگنز الکترولیتی (EMD) حاصل از فرایند الکترولیز مورد مطالعه قرار گرفته و نتایج آن در شکل ۸ و جدول ۲ ارائه شده است. در حالت کلی مشاهده می شود که تغییر پارامترهای جریان پالسی، تاثیر شدیدی بر مورفولوژی و ساختار فرآورده الکترولیز در ابعاد نانو دارد. به طوری که ساختارهای نانو-صلیبی (EMD1)، نانومیل (EMD2) و نانوکره (EMD3) را می توان از یک الکترولیت بر حسب پارامترهای پالس به دست آورد. این رفتار به دلیل تاثیر جریان پالسی بر فرآیند های انتقال بار، انتقال جرم و فرآیند الکتروکریستالیزاسون (سرعت هسته زایی و رشد هسته ها) قابل توجه است. این مزیت الکترولیز پالسی تحت عنوان کنترل الکترونیکی الکترولیز شناخته می شود. در الکترولیز MnO_2 با جریان پالسی این قابلیت وجود دارد که بر اساس تنظیم پارامترهای پالس، ساختارهای مختلف در ابعاد نانو (نانومیل، نانوستاره و نانوکره) به دست آورد. به عبارت دیگر یک کنترل



شکل ۸: تصاویر نمونه های دی اکسید منگنز الکترولیتی (EMD) تهیه شده طی فرایند الکترولیز تحت شرایط جدول ۲ [۲۹]

جدول ۲: سطح ویژه و اندازه حفره ها در نمونه های مختلف دی اکسید منگنز الکترولیتی [۳۰]

	Pulse current conditions	Total surface area ($m^2.g^{-1}$)
DCEMD	---	۱۴۰
EMD1	$f=500\text{ Hz}$, $\theta=75\%$	۱۹۱

مراجع

- [1] J. Cl. Puipe, F. Leaman, Theory and practice of pulse plating, Orlando, FL, American Electroplaters and Surface Finishers Society, 1986.
- [2] M.S. Chandrasekar, M. Pushpavanam "Pulse and pulse reverse plating—Conceptual, advantages and applications" *Electrochimica Acta*, 53, 2008, Pp 3313–3322.
- [3] E.A. Pavlatou, N. Spyrellis, "Influence of pulse plating conditions on the structure and properties of pure and composite nickel nanocrystalline coatings" *Russian Journal of Electrochemistry*, 44, 2008, Pp 745-754.
- [4] H. Ashassi-Sorkhabi, A. Hagrah, N. Parvini-Ahmadi, J. Manzoori, "Zinc–nickel alloy coatings electrodeposited from a chloride bath using direct and pulse current" *Surface & Coating Technology*, 140, 2001, Pp 278-283.
- [5] H. Shih, Sh. Tzou, "Study of anodic oxidation of aluminum in mixed acid using a pulsed current" *Surface & Coating Technology*, 124, 2000, Pp 278–285.
- [۶] هادی عادل خانی، حمزه فراتی "مطالعه مقاومت خوردگی آلومینیم آندایز شده با جریان مستقیم و پالسی" علوم و مهندسی سطح، ۱۶، ۱۳۹۱، صفحه ۹–۱۷.
- [7] M. Aliofkhazraee, A. Sabour Rouhaghdam, T. Shahrabi, "Pulsed nanocrystalline plasma electrolytic carburising for corrosion protection of a gama-TiAl alloy , part 1 Effect of frequency and duty cycle" *Journal of Alloys & Compounds*, 460, 2008,. Pp 614-618.
- [8] T. Mahalingam, J.S.P. Chitra, G. Ravi, J.P. Chu, P.J. Sebastian, "Characterization of pulse plated Cu₂O thin films" *Surface & Coating Technology*, 168, 2003, Pp 111–114.
- [9] V Swaminathan, K.R Murali, "Influence of pulse reversal on the PEC performance of pulse-plated CdSe films" *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 63, 2000 Pp 207-216.
- [10] T. Gandhi, K.S. Raja, M. Misra, "Synthesis of ZnTe nanowires onto TiO₂ nanotubular arrays by pulse-reverse electrodeposition" *Thin Solid Films*, 517, 2009, Pp 4527-4533.
- [۱۱] محمد سجادنژاد، محمد قربانی، عبدا... افشار، حمید امیدوار "بررسی تاثیر پارامترهای پالس بر روی رفتار خوردگی و مورفولوژی نانوکامپوزیت Zn–TiO₂ تولید شده به روش رسوب دهی الکتروشیمیایی" فصلنامه علوم و مهندسی خوردگی، شماره ۴، تابستان ۱۳۹۱
- [12] P. W. Atkins, *Physical Chemistry*, Fifth Edition, Oxford. University. Press, 1994.
- [13] D. Landolt, "Electrodeposition science and technology in the last quarter of the twentieth century" *Journal of Electrochemical Society*, 149, 2002, Pp S9S20
- [14] K. Viswanathan, M.A.F. Epstein, H.Y. Cheh, "The Application of Pulsed Current Electrolysis to a Rotating-Disk Electrode System: I . Mass Transfer" *Journal of Electrochemical Society*, 125, 1978, Pp 1772-1776.
- [15] J. Koryta, J. Dvorak, L.Kavan, "Principles of Electrochemistry" New York, John Wiley & Sons Press, 1993.
- [16] T. Mahalingam, J.S.P. Chitra, J.P. Chu, P.J. Sebastian, "Characterization of pulse plated Cu₂O thin films" *Surface & Coating Technology*, 168, 2003, Pp 111-114.
- [17] S. Tao, D. Y. Li, "Tribological, mechanical and electrochemical properties of nanocrystalline copper deposits produced by pulse electrodeposition" *Nanotechnology*, 17, 2006, Pp. 65-78.
- [18] R.K. Ghavami, Z. Rafiei, S.M. Tabatabaei, "Effects of cationic CTAB and anionic SDBS surfactants on the performance of Zn–MnO₂ alkaline batteries" *Journal of Power Sources*, 164, 2007, Pp 934-936.
- [19] H. Adelhani, M.R; Arshadi, "Properties of Fe–Ni–Cr alloy coatings by using direct and pulse current electrodeposition" *Journal of Alloys & Compounds* 476, 2009, 234-237.

- [20] B. Tury, G.Z. Radnóczy, G. Radnóczy, M.L. Varsányi, "Microstructure properties of pulse plated Ni-Co alloy" *Surface & Coating Technology*, 202, 2007, Pp 331-335.
- [21] P. Ganesan, S.P. Kumaraguru, B.N. Popov, "Development of Zn-Ni-Cd coatings by pulse electrodeposition process" *Surface & Coating Technology*, 201, 2006, Pp 3658-3669.
- [22] S.W. Donne, F.H. Feddrix, R. Glockner, S. Marion, T. Norby, "Water and protons in electrodeposited MnO₂ (EMD)" *Solid State Ionics*, 152-153, 2002 Pp 695-701.
- [23] D. Qu, "The ac impedance studies for porous MnO₂ cathode by means of modified transmission line model" *Journal of Power Sources*, 102, 2001, Pp 270-276.
- [۲۴] وحید ضرغامی، محمد قربانی، اثر چرخه کار و فرکانس جریان پالسی بر خواص پوشش‌های نانوکامپوزیتی نیکل-کاربیدسیلیسیم، فصلنامه علوم و مهندسی خوردگی، شماره ۶، زمستان ۱۳۹۱
- [۲۵] نوید حق مرادی، چنگیز دهقانپان، حمید رضا خانلر خانی، سعید یاری، ایجاد پوشش نانوکامپوزیتی ZnNi/SiC به روش الکتروشیمیایی با استفاده از جریان پالسی مستقیم و پالسی معکوس و بررسی رفتار خوردگی آن، فصلنامه علوم و مهندسی خوردگی، شماره ۶، زمستان ۱۳۹۱
- [26] D. Guo, M. Zhang, Z. Jin, R. Kang, "Pulse Plating of Copper-ZrB₂ Composite Coatings" *Journal of Materials Science & Technology*, 22, 2006, Pp 514-518.
- [27] M.E. Bahrololoom, R. Sani, "The influence of pulse plating parameters on the hardness and wear resistance of nickel-alumina composite coatings" *Surface & Coating Technology*, 192, 2005, Pp. 154-163.
- [28] L. Chen, L. Wang, Z. Zeng, T. Xu, "Influence of pulse frequency on the microstructure and wear resistance of electrodeposited Ni-Al₂O₃ composite coatings" *Surface & Coating Technology*, 201, 2006, Pp. 599-605.
- [29] H. Adelhani, M. Ghaemi, "Nano-structural tailoring of manganese dioxide by using pulse current electrodeposition" *Solid State Ionics*, 179, 2008, Pp. 2278-2283.
- [30] H. Adelhani, M. Ghaemi, M. Ruzbehani, "Evaluation of the porosity and the nano-structure morphology of MnO₂ prepared by pulse current electrodeposition" *International Journal of Electrochemical Science*, 6, 2011, Pp 123-135.
- [31] J Kozak, K.P Rajurkar, Y. Makkar, "Selected problems of micro-electrochemical machining" *Journal of Materials Processing Technology*, 149, 2004, Pp 426-431.
- [32] K.P. Wong, K.C. Chan, T.M. Yue, "Process for making nickel electroforms" *U.S.Pat.*, 6,620,303, 2003.

بررسی اثر غلظت ممانعت کننده بنزو تریازول بر روی رفتار خوردگی و خواص نانومکانیکی پوشش نانو ساختار هیبریدی پایه آلومینا

علی شانقی^{۱*}، امیر زینال نژاد^۲، هادی مرادی^۳

^۱ استادیار گروه مهندسی مواد، سرامیک، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه ملایر

^۲ کارشناس ارشد مهندسی مواد، سرامیک، دانشگاه ملایر

^۳ کارشناس ارشد مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه تهران

* نویسنده مسئول: alishanaghi@gmail.com, a.shanaghi@malayeru.ac.ir

تاریخ دریافت: ۱۳۹۲/۱۰/۱۱ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۲/۰۳/۱۸

چکیده:

در این تحقیق پوشش خود ترمیم کننده پایه آلومینایی حاوی درصدهای مختلف عامل خود ترمیم کننده بنزو تریازول همانند ۱/۸ درصد، ۳/۶ درصد و ۵/۴ درصد بوسیله فرایند سل ژل و روش غوطه‌وری بر روی زیر لایه آلومینیوم ۲۰۲۴ اعمال شده، سپس خواص فازی، ساختاری و مورفولوژی، رفتار خوردگی پوشش در محلول ۳/۵ درصد NaCl و خواص نانومکانیکی پوشش، به ترتیب بوسیله FESEM، GIXRD، روش‌های الکتروشیمیایی همانند پلاریزاسیون تافلی مطابق استاندارد ASTM G59 و امپدانس الکتروشیمیایی و همچنین آزمایشهای نانو دندانه گذاری و نانو خراش ارزیابی شده است. نتایج نشان دهنده همگنی، یکنواختی پوشش و بهبود مقاومت به خوردگی آلومینیوم بوسیله خروج ممانعت کننده‌های بنزو تریازول از نانو مخازن‌ها و سپس جلوگیری از ایجاد ترک و همچنین ایجاد ترکیبی با سختی و انعطاف پذیری مناسب، در غلظت بهینه ۳/۶ درصد بنزو تریازول است.

کلمات کلیدی: پوشش خود ترمیم کننده، آلومینا، سل-ژل، بنزو تریازول، رفتار خوردگی، خواص نانومکانیکی.

Effect of Benzotriazole 's concentration on corrosion and nano mechanical properties of alumina hybrid nanostructured coating

A. Shanaghi^{*1}, A. Zeynalnejad², H. Moradi³

¹Materials engineering Department, Faculty of engineering, Malayer University, Malayer

²Materials engineering Department, Faculty of engineering, Malayer University, Malayer

³Advanced materials institute, Tehran university

*Corresponding Author: alishanaghi@gmail.com, a.shanaghi@malayeru.ac.ir

Submission: 2014,01,01 Acceptance: 2014,06,08

Abstract:

In this paper, alumina hybrid nanostructured coating involving different amount of nano encapsulated organic inhibitor, Benzotriazole, such as, 1.8, 3.6 and 5.4 % has been applied by sol-gel method through a dip-coating process on Aluminium alloy 2024 as a substrate. Phase structural, morphological properties, Corrosion behavior and nano-mechanical properties have been evaluated by using GIXRD, SEM and FESEM, tafel polarization according to ASTM G59 standard and electrochemical impedance spectroscopy in 3.5% NaCl solution, nano indentation and nanoscratch analyses, respectively. The results showed the homogeneity and uniformity of the coating and increasing in the resistance corrosion of Aluminium 2024 by preventing nucleation and growth of cracks through a migration of Benzotriazole inhibitors from the nano-containers, and also improving hardness and ductility, especially at optimum amount 3.6% of Benzotriazole.

Keywords: Self-healing coating, Alumina, Sol-gel method, Benzotriazole, Corrosion behavior, Nano-mechanical properties.

۱- مقدمه

هزینه‌های اقتصادی بالای ناشی از خوردگی سازه‌های فلزی، یک موضوع بسیار مهم در سراسر جهان است. استفاده از پوشش‌های مقاوم در برابر خوردگی، روشی رایج و با هزینه مناسب برای بهبود مقاومت به خوردگی و در نتیجه دوام سازه‌های فلزی در معرض حمله خوردگی همانند پل‌ها، خطوط لوله، تانکرهای ذخیره سازی، اتومبیل‌ها، هواپیماها، کشتی‌ها و تاسیسات دریایی است. در واقع نقش اصلی پوشش‌ها در حفاظت خوردگی، ایجاد سدی متراکم در مقابل عامل خورنده است، اما با ایجاد کوچک‌ترین عیب ناشی از جوانه‌زنی و رشد ترک‌های ریز، دیگر قادر به محافظت از سطح نمونه نخواهد بود [۱]. برخی از پوشش‌ها همانند پوشش‌های کروماته به دلیل مقاومت به خوردگی بالای ناشی از ایجاد لایه اکسید و یا هیدروکسید ایجاد شده بر روی سطح فلز دارای قابلیت خود ترمیم کنندگی ترک‌های بسیار ریز، حفره‌ها و ... هستند، اما امروزه استفاده از پوشش‌های کروماته محدود شده و در حال جایگزین کردن آنها با مواد جدید همانند پوشش‌های هیبریدی، پلیمری و سرامیکی با قابلیت خود ترمیم کنندگی می‌باشند [۲-۳]. در میان روش‌های ایجاد خاصیت خود ترمیم کنندگی، کپسوله کردن بازدارنده‌های خوردگی یکی از فرایندهای ایجاد پوشش‌های خود ترمیم کننده مقاوم به خوردگی در محیط‌های خورنده است. بطوریکه در محیط‌های خورنده، کپسول به آهستگی بازدارنده را آزاد کرده و موجب ایجاد حفاظت خوردگی طولانی مدت می‌گردد، اما نکته قابل توجه این است که آزاد سازی بازدارنده‌ها از کپسول فقط هنگامی ممکن است که آن (کپسول) بطور مکانیکی صدمه ببیند. کپسول صدمه دیده به سرعت تمام عامل فعال را بصورت غیر قابل کنترل آزاد می‌سازد، که حال اکثر تحقیقات و پیشرفت‌های انجام شده در زمینه فرایندهای کپسوله کردن و پوشش‌های خود ترمیم شونده بر پایه میکروکپسوله‌ها، کنترل سرعت خروج عوامل خود ترمیم کننده همانند بازدارنده‌ها و قابلیت نشر طولانی مدت آنها است [۴-۷].

در میان پوشش‌های پایه سرامیکی پوشش نانو ساختار آلومینا به دلیل مقاومت به خوردگی بالا [۸] و مقاومت سایشی عالی [۹] دارای کاربرد بسیار وسیعی در صنعت است. همچنین روش‌های مختلفی جهت اعمال پوشش‌های سرامیک وجود دارد، در این میان روش سل-ژل به دلیل کنترل ترکیب شیمیایی در سطح مولکولی و دمای اعمالی پایین نسبت به روش‌های دیگر برتری داشته، علاوه بر آن میکروساختار فیلم مذکور همانند اندازه حفره‌ها و حجم آنها بوسیله تغییر پارامترهای سل-ژل قابل کنترل می‌باشد [۱۰-۱۴].

بنابراین در این تحقیق پوشش نانو ساختار آلومینا حاوی درصد‌های

مختلف ممانعت کننده آلی، بنزو تریازول، به منظور بهبود رفتار خوردگی بر روی زیرلایه آلومینیوم ۲۰۲۴ اعمال شده و سپس خواص فازی، ساختاری، خوردگی و نانومکانیکی آن به ترتیب توسط FESEM، GIXRD، روش‌های الکتروشیمیایی و AFM ارزیابی شده است.

۲- مواد و روش تحقیق

۲-۱- سنتز محلول پوشش‌دهی

در این تحقیق آلومینیوم تری سک بوتیلات ۹۷٪ به عنوان پیش ماده آلکوکسیدی آلومینیوم، پروپوکسی پروپیل تری متوکسی سیلان ۹۷٪ به عنوان عامل کپسوله کننده، بنزو تریازول ۹۹٪ به عنوان ممانعت کننده خوردگی و عامل ترمیم کننده، اتیل استو استات ۹۸٪ به عنوان عامل کلیت ساز، پلی اتیلن گلیکول به عنوان متخلخل کننده پوشش و اتانول ۹۹٪ بعنوان حلال مورد استفاده قرار گرفته‌اند، که تمامی آنها از شرکت Merck تهیه گردیده‌اند. جهت اعمال پوشش مناسب با قابلیت خود ترمیم کنندگی چهار محلول سنتز شد، که عبارتند از:

محلول شماره ۱ (سل آلومینا): این محلول حاوی اتانول، اتیل استو استات، آلومینیوم تری سک بوتیلات، آب دی‌یونیزه و اسید نیتریک با نسبت مناسب است، که بصورت خلاصه در جدول ۱ آورده شده و در نهایت بوسیله پیرسازی محلول به مدت ۴۸ ساعت، یک سل پایدار و مناسب پوشش دهی آلومینا تهیه شده است.

محلول شماره ۲ (سل آلومینا حاوی پلی اتیلن گلیکول): روش سنتز محلول شماره ۱ را تا قسمت اضافه کردن اسید نیتریک ادامه داده، سپس درصد مشخصی پلی اتیلن گلیکول به محلول اضافه شده، که بصورت خلاصه در جدول ۱ آورده شده و در نهایت بوسیله پیرسازی محلول، یک سل پایدار جهت ایجاد پوشش متخلخل آلومینا تهیه شده است.

محلول شماره ۳ (محلول ممانعت کننده): ممانعت کننده آلی بنزو تریازول و اتانول با نسبت مناسبی با هم مخلوط شده و یک سل شفاف به دست آمده است.

محلول شماره ۴ (سل حاوی ممانعت کننده و عامل کپسوله کننده): روش سنتز محلول شماره ۱ تا مرحله اضافه کردن پیش ماده آلومینیومی ادامه داده شده و سپس عامل کپسوله کننده پروپوکسی پروپیل تری متوکسی سیلان و ممانعت کننده آلی بنزو تریازول در درصد‌های مختلف ۱/۸، ۳/۶ و ۵/۴ درصد به محلول اضافه شده، بدین ترتیب محلول مناسب جهت اعمال پوشش هیبریدی حاوی ممانعت کننده تهیه شده است.

جدول ۱: ترکیب شیمیایی و درصد حجمی مواد مورد استفاده در تهیه محلول‌های پوشش‌دهی.

نوع محلول	ترکیب (درصد حجمی)	فرمول شیمیایی	محلول شماره ۱	محلول شماره ۲	محلول شماره ۳	محلول شماره ۴
اتانول	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	۷۷.۵	۷۴.۵	۹۰	۶۱.۵	
اتیل استو استات	$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_3$	۴.۳	۴.۱۳		۳.۷۵	
آلکوکسید آلومینیوم	$\text{C}_{12}\text{H}_{27}\text{AlO}_3$	۱۷.۱	۱۶.۴۴		۱۴.۹۵	
اسید نیتریک	HNO_3	۰.۶	۰.۵۷		۰.۵۳	
آب دی یوتیزه	H_2O	۰.۵	۰.۴۸		۰.۴۱	
پلی ایتن گلیکول	$\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_3$		۳.۸۸			
نری متوکسی سیلان	$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5\text{Si}$				۳.۵۳	
بنزو تریازول	$\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_3$					۱۵.۳۳

۱۲۰ درجه سانتیگراد با سرعت ۱ درجه سانتیگراد بر دقیقه و نگهداری به مدت ۶۰ دقیقه در این دما و سپس سرد کردن نمونه ها تا دمای محیط، قرار گرفته اند.

۳- روشهای ارزیابی پوشش

خواص فازی و ساختاری پوشش هیبریدی نانو ساختار آلومینا-ممانعت کننده بوسیله GIXRD با اشعه $\text{Cu K}\alpha$ radiation = 1.54 (Å) از زاویه ۱۰ تا ۶۰ درجه و تحت زاویه تابش ۵ درجه با سرعت ۰.۱ Degree/S توسط دستگاه Philips و تصویر FESEM و لنتاز ۲۰ کیلو ولت توسط دستگاه مدل S-4160 ساخت شرکت HITACHI ارزیابی شده است. همچنین رفتار خوردگی آلومینیوم ۲۰۲۴ بدون پوشش و پوشش داده شده مطابق استاندارد ASTM G59 ۲۰۲۴ توسط منحنی‌های پلاریزاسیون در سل شامل سه الکتروود کاری با مساحت ۱ سانتیمتر مربع، الکتروود مرجع کالومل، الکتروود کمکی پلاتین و حاوی ۲۵۰ میلی لیتر محلول ۳/۵ درصد NaCl با استفاده از پتانسیو استات EG&G Instruments Inc, model 273 و روش طیف نگاری امپدانس نرم افزار آنالیزگر SoftCorr III و روش طیف نگاری امپدانس الکتروشیمیایی در زمانهای مختلف ۱، ۷۲ و ۹۶ ساعت غوطه‌وری در محلول ۳/۵ درصد NaCl در محدوده فرکانسی ۱۰ mHz تا ۱۰۰ kHz بوسیله نرم افزار Power suit بررسی شده است. همچنین خواص نانو مکانیکی پوشش توسط آزمونهای نانو دندانگذاری و نانو خراش بوسیله AFM و نرم افزار Nanoscope III ارزیابی شده است.

۴- نتایج و بحث

در شکل ۱ منحنی GIXRD پوشش خود ترمیم کننده پایه آلومینیومی حاوی بنزو تریازول نشان داده شده، که پهن شدگی منحنی بیانگر نانو ساختار بودن پوشش است. در این منحنی عامل آلومینیومی به همراه

اعمال پوشش بر روی زیر لایه آلومینیوم ۲۰۲۴

در این تحقیق آلومینیوم ۲۰۲۴ بعنوان زیر لایه انتخاب شده است که مشخصات آن بصورت خلاصه در جدول ۲ ذکر شده است.

جدول ۲: عناصر موجود در آلومینیوم ۲۰۲۴.

عنصر	Al	Cu	Mn	Mg	Fe	Si
درصد وزنی	92.61	4.6	0.6	1.5	0.38	0.31

بعد از آماده سازی سطحی نمونه های آلومینیوم ۲۰۲۴ (سمباده زنی، پولیش کاری و تمیز کاری در الکل و استون)، پوشش در ۵ مرحله بوسیله روش غوطه وری با زاویه عمود بر سطح محلول و با سرعت ۱۴۰ میلی متر بر دقیقه بر روی آنها اعمال شد، که عبارتند از:

مرحله ۱: ابتدا نمونه ها بوسیله فرایند غوطه وری در محلول شماره ۱ پوشش داده شده و تحت سیکل عملیات حرارتی مناسب قرار گرفته اند، که نمونه ها با سرعت ۱ درجه سانتیگراد بر دقیقه تا دمای ۱۲۰ درجه سانتیگراد حرارت دیده و به مدت ۳۰ دقیقه در این دما نگهداری شده، سپس تا دمای ۳۰۰ درجه سانتیگراد حرارت دیده و به مدت ۶۰ دقیقه در این دما نگهداری شده و در نهایت بطور آهسته تا دمای محیط سرد شده اند.

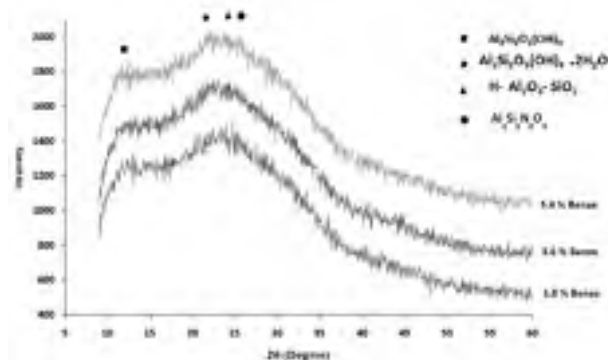
مرحله ۲: در این مرحله نمونه های تهیه شده در مرحله اول، بوسیله فرایند غوطه وری در محلول شماره ۲ پوشش داده شده، و سپس تحت سیکل عملیات حرارتی مناسب قرار گرفته اند.

مرحله ۳: در این مرحله نمونه ها در محلول شماره ۳ غوطه ور شده، سپس نمونه ها در هوا خشک شده است.

مرحله ۴: در این مرحله نمونه ها بوسیله فرایند غوطه وری در محلول شماره ۴ پوشش داده شده، سپس نمونه ها در هوا خشک گردیده و دوباره همین عمل تکرار شده است.

مرحله ۵: در این مرحله دوباره نمونه ها بوسیله محلول شماره ۱ پوشش داده و تحت سیکل عملیات حرارتی مناسب، حرارت دهی تا دمای

درصد بنزو تریازول و عاری از ممانعت دارا هستند، بطوریکه افزایش درصد ممانعت کننده و در نتیجه آن افزایش درصد کربن، هیدروژن، نیتروژن و اکسیژن در پوشش منجر به افزایش درصد مواد فرار و گازی در حین عملیات حرارتی پوشش و در نهایت افزایش درصد ترکها و نواقص سطحی می گردد.



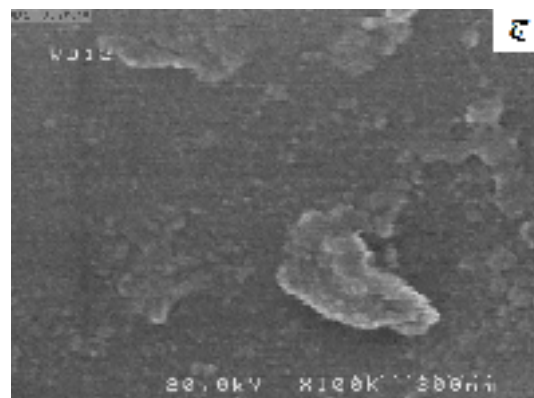
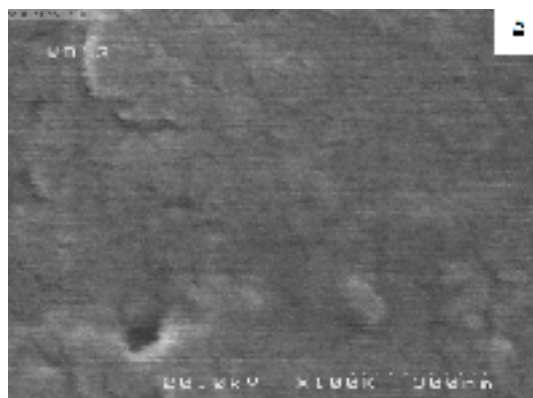
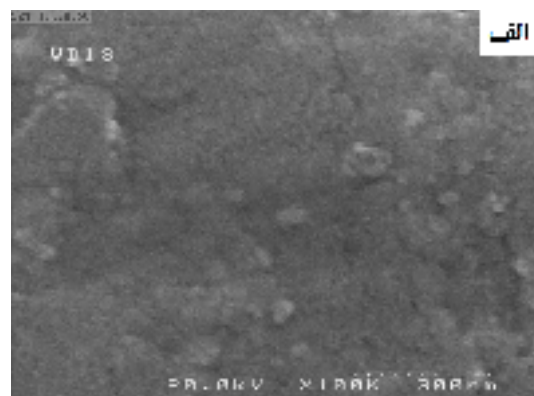
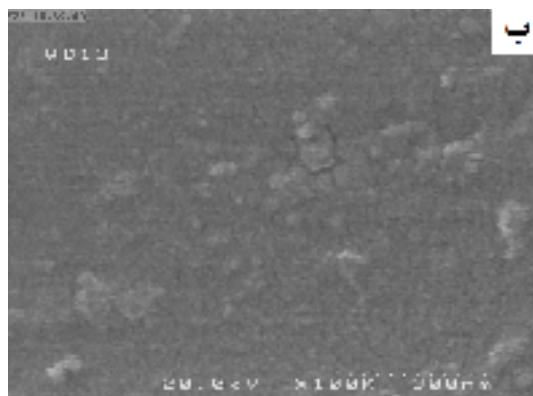
شکل ۱: نمودار GIXRD پوشش سرامیکی پایه آلومینیومی حاوی درصدهای مختلف ممانعت کننده بنزو تریازول، الف) ۱/۸ درصد، ب) ۳/۶ و ج) ۵/۴ درصد.

۴-۲- ارزیابی قابلیت خود ترمیمی

در شکل ۳ تصویر SEM و FESEM پوشش پایه آلومینیومی حاوی

تری متوکسی سیلان جهت کپسوله کردن عامل ترمیم کننده مورد استفاده قرار گرفته و در نتیجه واکنش ما بین عامل آلومینیومی و تری متوکسی سیلان با عامل ترمیم کننده بنزو تریازول، به ترتیب فازهای $Al_2Si_2O_5(OH)_4$ و $Si_3Al_6O_{12}N_2$ حاصل شده است. در این حالت ممانعت کننده بنزو تریازول با ترکیب آلکوکسیدی وارد واکنش شده و در حلقه های آن محبوس می شود و سپس در ادامه بوسیله گروه هیدروکسی سیلیسیم در محلول کاملاً احاطه گردیده و از محیط اطراف جدا می گردد، حضور ترکیبات نشان داده شده در این نمودارها بیانگر انجام کامل واکنش هیدرولیز و کندانسیون در فرایند سل- ژل است، همچنین به دلیل اینکه حلقه های ایجاد شده دارای ارتباط زنجیره ای با حلقه های اطراف خود می باشند، در نتیجه به طور یکنواخت و همگن در محلول و همچنین پوشش اعمالی پخش شده اند [۱۵].

در شکل ۲ تصویر FESEM پوشش آلومینا و پوشش خود ترمیم کننده پایه آلومینایی حاوی درصدهای مختلف بنزو تریازول ۱/۸، ۳/۶ و ۵/۴ درصد نشان داده شده، که اندازه ذرات مشاهده شده در محدوده ۵ تا ۱۰ نانومتر، بیانگر نانوساختار بودن پوشش ها است. پوشش های حاوی ۱/۸ و ۳/۶ درصد بنزو تریازول همگنی و یکنواختی مورفولوژی بیشتری در مقایسه با پوشش حاوی ۵/۴



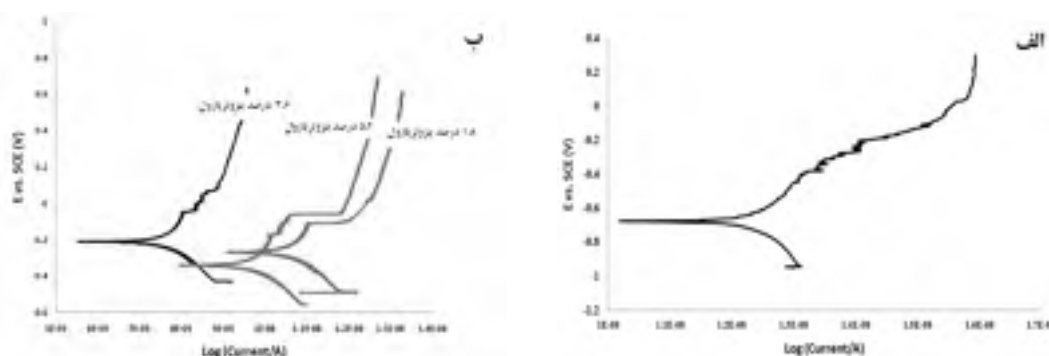
شکل ۲: تصاویر FESEM پوشش های عملیات حرارتی شده با درصد های مختلف بنزو تریازول، الف) بدون عامل ترمیم کننده، ب) ۱/۸٪، ج) ۳/۶٪ و د) ۵/۴٪.

در شکل ۴ منحنی پلاریزاسیون پوشش سرامیکی پایه آلومینیومی حاوی درصدهای مختلف بنزو تریازول همانند ۱/۸، ۳/۶ و ۵/۴ درصد بعد از ۹۶ ساعت غوطه وری در محلول ۳/۵ درصد NaCl نشان داده شده و نتایج آن بصورت خلاصه در جدول ۳ بیان شده است. همانطور که در جدول ۳ نشان داده شده پوشش حاوی ۳/۶ درصد بنزو تریازول دارای کمترین شدت جریان خوردگی، بیشترین مقاومت به خوردگی و همچنین تغییر پتانسیل خوردگی به سمت مقادیر مثبت تر در مقایسه با دیگر پوششها و آلومینیوم ۲۰۲۴ است، که بیانگر بهبود واکنش احیای اکسیژن و در نتیجه آن بهبود رفتار خوردگی و انجام بهتر واکنشهای خودترمیم کنندگی در غلظت ۳/۶ درصد بنزو تریازول است. در محیط ۳/۵ درصد حاوی یون کلر برخی از واکنشهای آندی عبارتند از [۱۷-۱۸]:

درصدهای مختلف بنزو تریازول نشان داده شده است. مطابق شکل ۳، ممانعت کننده بنزو تریازول به طور کاملاً همگن و یکنواخت در ساختار پوشش آلومینیومی قرار گرفته و به محض حضور ترک ها و نواقص مختلف در مقیاس های کوچک، ممانعت کننده بنزو تریازول از ترکیبات پوشش و میکرو حلقه های آن خارج شده و شروع به ترمیم آنها، اتصال لبه های ترک و پر کردن فضاهای خالی نواقص می نماید، البته قابل ذکر است که در بررسی رفتار خود ترمیم کنندگی توجه به دو عامل ضروری است، ۱- زمان فعال شدن و یا عکس العمل نشان دادن عامل خود ترمیم کننده در مواجه شدن با نواقص و یا ترکهای سطحی، ۲- مقدار عامل خود ترمیم کننده [۱۶]. همانطور که در شکل ۳ مشاهده شده، با افزایش درصد ممانعت کننده از ۱/۸ درصد تا ۵/۴ درصد، شدت خود ترمیم کنندگی بهبود یافته است.



شکل ۳: تصاویر SEM و FESEM پوشش هیبریدی نانو ساختار پایه آلومینیومی حاوی درصدهای مختلف بنزو تریازول، (الف) ۱/۸ درصد، (ب) ۳/۶ درصد و (ج) ۵/۴ درصد.



شکل ۴: منحنی پلاریزاسیون زیر لایه آلومینیومی، (الف) بدون پوشش و (ب) دارای پوشش خود ترمیم کننده پایه آلومینیومی حاوی درصد های مختلف بنزو تریازول اعمال شده ۱/۸، ۳/۶ و ۵/۴ درصد در محلول ۳.۵ درصد NaCl.

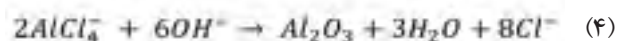
جدول ۳: فاکتورهای موثر بدست آمده از منحنی های پلاریزاسیون در رفتار خوردگی پوشش های خود ترمیم کننده حاوی درصد مختلف بنزو تریازول.

نمونه	i_{corr} ($\mu A/cm^2$)	E_{corr} (mV)	β_a (mV/dec)	β_c (mV/dec)	R_p (Ωcm^2)	C.R (mpy)
آلومینیوم ۲۰۲۴ بدون پوشش	۶۱.۵۴	-۶۷۶	۶۵	۵۵	۵۹۸.۱۴	۹.۳۱۳
پوشش حاوی ۱/۸٪ بنزو تریازول	۱۱.۵۷	-۳۶۸	۵۶	۴۲	۸۸۸.۸۲	۵.۰۵۱
پوشش حاوی ۳/۶٪ بنزو تریازول	۶.۲۹	-۲۰۰	۵۹	۴۱	۱۶۲۰.۵۵	۲.۳۰۸۹
پوشش حاوی ۵/۴٪ بنزو تریازول	۹.۸۳	-۳۳۸	۶۳	۳۹	۱۰۶۵.۴۲	۴.۲۲۴

مشاهده شده، در پتانسیل خاص ۴۶- میلی ولت، شدت انجام واکنشهای خوردگی سریعاً افزایش یافته، خط افقی تشکیل شده در منحنی، سپس در ادامه تحت تاثیر انجام واکنشهای خود ترمیم کنندگی ناشی از خروج بنزو تریازول و تشکیل یک لایه سطحی نازک، لایه‌های پسیو کوچکی تشکیل شده تا آنجاییکه که در پتانسیل بالاتری حدود ۶۲ میلی ولت لایه پسیو شکسته شده و دوباره سرعت خوردگی افزایش یافته است.

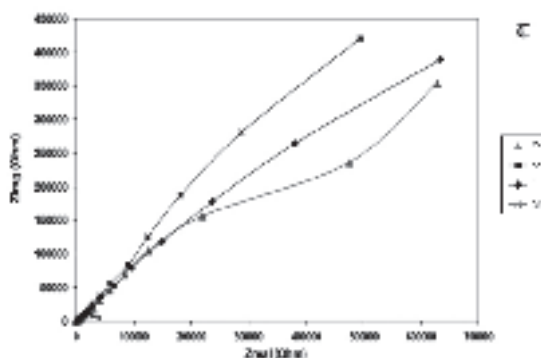
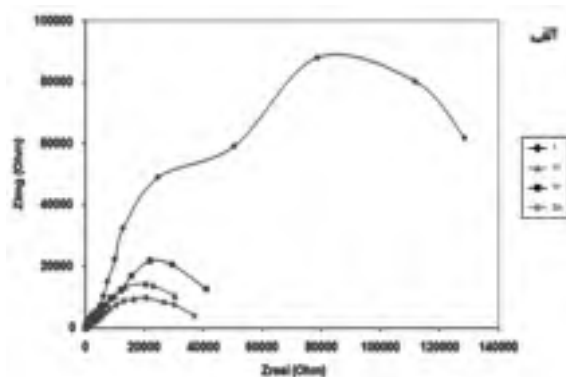
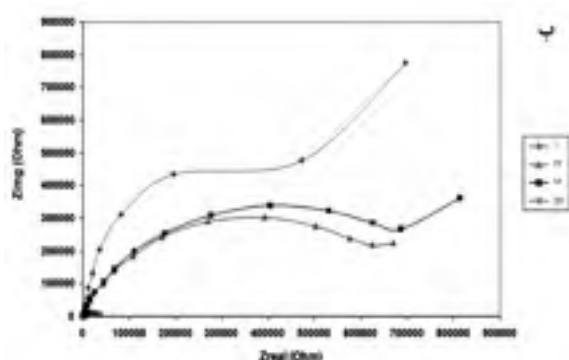
همین رفتار نیز برای منحنی پلاریزاسیون ۵/۴ درصد بنزو تریازول مشاهده شده، با این تفاوت که پتانسیل‌هایی که منجر به افزایش سرعت خوردگی و شروع تشکیل لایه پسیو و همچنین شکست لایه پسیو شده‌اند به ترتیب عبارتند از ۱۸۰- میلی ولت و ۶۰- میلی ولت. اما نکته قابل توجه رفتار منحنی پلاریزاسیون ۱/۸ درصد بنزو تریازول است که احتمالاً عدم کافی بودن مقدار بنزو تریازول از تشکیل لایه نازک و پسیو جلوگیری نموده است. تشکیل لایه‌های پسیو منقطع و متوالی با دامنه ولتاژی کوچک نیز بیانگر برابر بودن نرخ انجام واکنشهای خود ترمیم کنندگی و ترمیم نواقص ناشی از نفوذ یون کلر و ایجاد نواقص و ترک در پوشش خود ترمیم کننده است.

بنابراین مطابق نتایج ارائه شده یک عامل مهم در نرخ خود ترمیم کنندگی پوشش، مقدار بهینه بنزو تریازول، بعنوان بازدارنده آندی است [۱۶].



علاوه بر واکنشهای ذکر شده، واکنشهای آندی دیگر نیز متناسب نقاط سطحی نمونه و همچنین غلظت یون کلر در محلول می‌توانند انجام شوند. بطور کلی حضور ترکیبات بین فلزی در ساختار آلومینیوم ۲۰۲۴ منجر به تشکیل نقاط آندی و کاتدی گردیده و شدت خوردگی موضعی را افزایش می‌دهد و همچنین یون کلر با تخریب لایه سطحی و ایجاد نواقص در پوشش باعث افزایش شدت خوردگی می‌گردد، حال ممانعت کننده بنزو تریازول با تشکیل لایه‌ای محافظ بر روی سطح نمونه و بخصوص در نقاط آندی از نفوذ یون کلر جلوگیری نموده و مقاومت به خوردگی را بهبود می‌بخشد [۱۷-۱۸].

شکل ۴- ب بیانگر تشکیل لایه‌های پسیو متعدد در شاخه آندی منحنی پلاریزاسیون بوسیله خروج بنزو تریازول از پوشش در محل نواقص و انجام واکنشهای خود ترمیم کنندگی در سطح پوشش‌های حاوی ۳/۶ و ۵/۴ درصد بنزو تریازول می‌باشد [۱۷-۱۸]. همانطور که در منحنی‌های نمونه‌های حاوی ۳/۶ و ۵/۴ درصد بنزو تریازول



شکل ۵: منحنی امپدانس در زمانهای مختلف ۷۲، ۹۶ ساعت غوطه‌وری در محلول ۳/۵ درصد NaCl، برای زیر لایه آلومینیوم ۲۰۲۴ بدون پوشش و دارای پوشش خود ترمیم کننده پایه آلومینیومی حاوی درصد های مختلف بنزو تریازول، الف) ۱/۸ درصد، ب) ۳/۶ درصد و ج) ۵/۴ درصد.

ترمیم کنندگی در محل نواقص و ترکهای موجود در سطح پوشش و همچنین $pol R$ و Cdl به ترتیب مقاومت لایه دو گانه و ظرفیت لایه دو گانه ناشی از انجام واکنشهای خوردگی هستند. در شکل ۶ ابتدا یک لایه همگن و یکنواخت، مطابق مدار معادل نشان داده شده بعد از ۱ ساعت غوطه وری در محلول ۳/۵ درصد $NaCl$ ایجاد شده، R_{oxide} و CPE_{oxide} بوسیله انجام واکنشهای خود ترمیم کنندگی ظاهر گشته اما با گذشت زمان تا ۷۲ ساعت و شروع واکنشهای خوردگی در اثر نفوذ یونهای کلر موجود در محلول، شدت واکنشهای خوردگی افزایش یافته که منجر به ایجاد R_{dl} و CPE_{dl} در مدار معادل گردیده، سپس در ادامه با گذشت زمان تا ۹۶ ساعت و افزایش سرعت انجام واکنشهای خوردگی، نرخ انجام واکنشهای خود ترمیم کننده نیز افزایش یافته و منجر به ایجاد یک لایه همگن و یکنواخت در محل نواقص ناشی از نفوذ یونهای کلر در پوشش گردیده است.

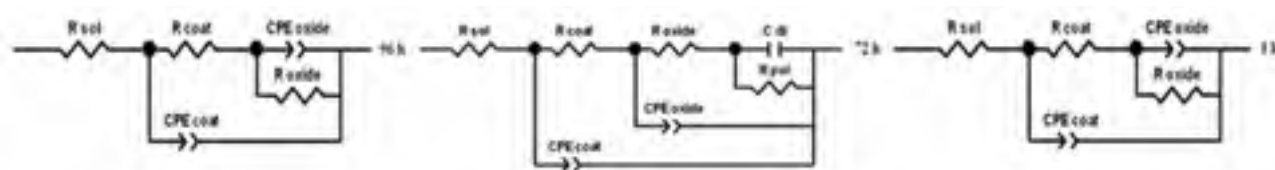
۴-۳- ارزیابی خواص نانومکانیکی

در روش دندانان گذاری پوشش تحت بارگذاری ۲۰۰۰، ۳۰۰۰ و ۱۲۰۰۰۰ میکرو نیوتن قرار گرفته، سپس بوسیله رسم منحنی نیروی اعمالی بر حسب جابجایی، نشان داده شده در شکل ۷، سختی و مدول الاستیک نمونه آلومینیومی بدون پوشش و حاوی پوشش خود ترمیم کننده در درصدهای مختلف ممانعت کننده بنزو تریازول همانند ۱/۸، ۳/۶ و ۵/۴ درصد تعیین شده، که بصورت خلاصه در جدول ۴ آورده شده است. همانطور که در شکل ۷-ب مشاهده می شود، پوشش خود ترمیم کننده حاوی ۱/۸ درصد بنزو تریازول دارای بیشترین سختی و استحکام (مدول الاستیک) در مقایسه با پوششهای حاوی ۳/۶ و ۵/۴ درصد بنزو تریازول است، دلیل این پدیده احتمالا می تواند ناشی از کم بودن درصد بنزو تریازول در حالت ۱/۸ درصد باشد، زیرا بنزو تریازول بعنوان یک ترکیب آلی می تواند منجر به بهبود خاصیت انعطاف پذیری پوشش گردد.

بنابراین با افزایش درصد ممانعت کننده، عمق نفوذ فرورنده افزایش و سختی پوشش و مدول الاستیک پوشش حاوی ۵/۴ درصد بنزو تریازول در مقایسه به ۳/۶ درصد کاهش یافته است. همانطور که در مقالات ذکر شده، یکی از سیستم های خود ترمیم کنندگی

در شکل ۵ منحنی امپدانس پوشش خود ترمیم کننده حاوی درصدهای مختلف، ۱/۸، ۳/۶ و ۵/۴ درصد بنزو تریازول در زمانهای مختلف غوطه وری همانند ۱، ۷۲ و ۹۶ ساعت در محلول ۳/۵ درصد $NaCl$ نشان داده شده است. در هنگام بررسی رفتار خود ترمیم کنندگی پوشش دو نکته مدنظر است: الف- انجام واکنشهای خود ترمیم شوندگی و ایجاد محصولات فشرده و همگن در محل نواقص، ب) سرعت واکنشهای خود ترمیم شوندگی که وابسته به خروج عوامل خود ترمیم کننده بنزو تریازول است. مطابق شکل ۵ رفتار خود ترمیم کنندگی برای هر سه درصد مختلف بنزو تریازول، بعد از گذشت ۷۲ ساعت غوطه وری در الکترولیت ۳/۵ درصد $NaCl$ مشاهده شده و اما تفاوت آنها با یکدیگر سرعت و مقدار بهبود رفتار خود ترمیم کنندگی است که با افزایش درصد بنزو تریازول افزایش یافته است. در شکل ۵-الف، مشاهده دو نیم دایره، بیانگر بهبود رفتار خوردگی پس از گذشت ۱ ساعت غوطه وری بوسیله تشکیل لایه های بسیار نازک و روین کننده بر روی سطح پوشش است که با گذشت ۷۲ ساعت این لایه ها شکسته شده و یا نواقصی در آنها بوجود آمده است، اما منحنی نایکویست ۹۶ ساعت بیانگر انجام واکنشهایی خود ترمیم شوندگی در نواقص پوشش است که در نهایت منجر به بهبود مقاومت به خوردگی پوشش گردیده است. اما در شکل های ۵-ب و ج، حضور بنزو تریازول در لایه های سطحی منجر به انجام واکنشهای خود ترمیم شوندگی در محل نواقص و بهبود رفتار خوردگی پوشش گردیده، که در ادامه این لایه توسط یونهای مهاجم همانند کلر تخریب شده و سپس دوباره در زمان ۹۶ ساعت مکانهای صدمه دیده توسط واکنشهای خود ترمیم شوندگی، ترمیم شده و باعث بهبود مقاومت به خوردگی پوشش گردیده اند [۱۹-۲۰]. جهت ارزیابی مکانیزم بهبود مقاومت به خوردگی و انجام واکنشهای خود ترمیم کننده با توجه مقالات و منحنی های امپدانس [۲۱-۲۶] مدار معادل آنها در شکل ۶ نشان داده شده است.

در این مدار R_{sol} مقاومت الکترولیت در تماس با سطح پوشش خود ترمیم کننده، R_{coat} و CPE_{coat} به ترتیب مقاومت و ظرفیت خازنی پوشش خود ترمیم کننده، R_{oxide} و CPE_{oxide} به ترتیب مقاومت و ظرفیت خازنی محصولات ناشی از انجام واکنشهای خود

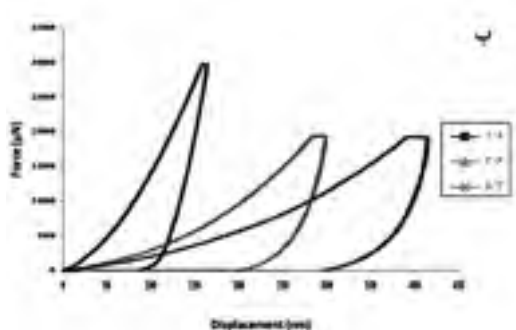


شکل ۶: مدار معادل پوشش خود ترمیم کننده در زمانهای مختلف غوطه وری در محلول ۳/۵ درصد $NaCl$.

ثابت گردیده است [۲۸-۳۰]. با افزایش درصد بنزو تریازول، مقدار تحریک پذیری و زمان شروع انجام واکنش خود ترمیم کننده تحت نیروی کمتر حدود ۲۰۰۰ میکرو نیوتن صورت پذیرفته و همچنین میزان جابجایی تحت نیروی ثابت که می تواند بیانگر مقدار فاز نرم باشد، افزایش یافته است و این نتایج بخوی در منحنی دندان گذاری پوشش خود ترمیم کننده حاوی ۵/۴ درصد بنزو تریازول نشان داده شده است.

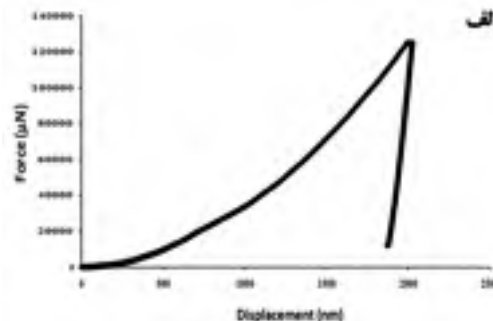
در شکل ۸- الف، رفتار ضریب اصطکاک پوشش خود ترمیم کننده و در شکل ۸- ب، تغییرات نیروی مماسی حاصل از آزمایش نانو خراش نشان داده شده، که رفتار ضریب اصطکاک پوششهای خود ترمیم کننده حاوی ۳/۶ و ۵/۴ درصد بنزو تریازول با یکدیگر مشابه و متفاوت با رفتار ضریب اصطکاک پوشش خود ترمیم کننده حاوی ۱/۸ درصد بنزو تریازول است.

جهت بررسی رفتار ضریب اصطکاک پوشش نمودار ضریب اصطکاک را به دو بخش تقسیم نموده، که عبارتند از: الف- رفتار ضریب اصطکاک در ۲۰ ثانیه اول، ب- رفتار ضریب اصطکاک در محدوده ۲۰ تا ۵۰ ثانیه.



بر اساس میزان انعطاف پذیری پوشش پلیمری اعمالی و قدرت برگشت پذیر بودن آن است، بطوریکه اکثر رنگها و پوششهای مورد استفاده در صنعت اتومبیل های دارای پوششهای خود ترمیم کننده بر این اساس است. بنابراین علاوه بر مکانیزم خود ترمیم کنندگی بر اساس حضور کپسولهای (نانو مخازن) حاوی مواد خود ترمیم کننده، که بصورت همگن و یکنواخت در پوشش توزیع شده باشند، قابلیت انعطاف پذیری پوشش اعمالی عامل مهمی در بهبود و تقویت خاصیت خود ترمیم کنندگی پوشش می باشد [۵-۷ و ۲۷].

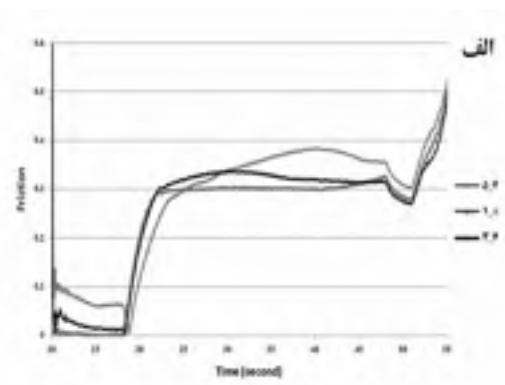
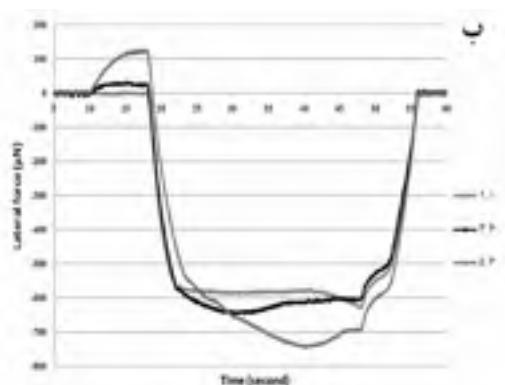
شکل ۷- ب نشان دهنده یک منطقه کاملاً افقی در منحنی های دندان گذاری پوشش خود ترمیم کننده حاوی درصدهای مختلف بنزو تریازول است، اما نکته قابل توجه طول این منطقه است که در منحنی پوشش خود ترمیم کننده حاوی ۱/۸ درصد بنزو تریازول حدود ۸ نانومتر و با افزایش درصد بنزو تریازول به مقادیر ۲۰ و ۲۵ نانومتر افزایش یافته است. در واقع برای مرحله بارگذاری به تدریج با افزایش نیرو و ایجاد دندان در سطح آزادسازی عوامل خود ترمیم کننده شروع شده، بطوریکه در بیشترین نیرو این فرایند خود ترمیم کنندگی توسط بنزو تریازول صورت پذیرفته و منجر به ایجاد یک فاز نرم و همچنین افزایش عمق نفوذ در یک نیروی



شکل ۷: منحنی نانو دندان گذاری، الف) آلومینیوم بدون پوشش و ب) پوشش خود ترمیم کننده حاوی درصدهای مختلف بنزو تریازول.

جدول ۸: خواص نانومکانیکی پوشش خود ترمیم کننده.

نمونه	عمق نفوذ (nm)	سختی (GPa)	مدول الاستیک برگشتی (GPa)	طول جابجایی (nm)
آلومینیوم بدون پوشش	۲۰۴۸	۱.۴۵	۸۲.۱	۰
پوشش حاوی ۱.۸ درصد بنزو تریازول	۱۵۶	۶.۵۹	۱۰۱.۵	۸
پوشش حاوی ۳.۶ درصد بنزو تریازول	۲۸۳	۱.۴	۳۶.۸	۲۰
پوشش حاوی ۵.۴ درصد بنزو تریازول	۴۱۷	۰.۵۱	۲۲	۲۵



شکل ۸: الف) ضریب اصطکاک پوشش خود ترمیم کننده در درصد های مختلف بنزو تریازول، ب) منحنی تغییرات نیروی مماس سطح بر حسب زمان پوشش خود ترمیم کننده.

نتیجه گیری

حضور ترکیبات آلومینیوم - هیدروکسی سیلیسیم پوشش در $(Al_2Si_2O_5(OH)_4)$ و همچنین حضور ترکیبات آلومینیوم و هیدروکسی سیلیسیم و بنزو تریازول $(Si_3Al_6O_{12}N_2)$ بیانگر انجام کامل واکنش هیرولیز و کندانسین در فرایند سل- ژل و در نتیجه همگنی و یکنواختی مواد آلی بنزو تریازول در محلول پوشش دهی و در نهایت پوشش سرامیکی است، گستردگی و پهن شدن منحنی GIXRD دلالت بر نانو ساختار بودن، همگنی و یکنواختی ساختار پوشش در مقیاس نانومتری می باشد. پوشش حاوی بنزو تریازول در حین تماس با نواقص سطحی همانند ترک، حفره ها، از حلقه های زنجیره ای خارج شده و شروع به انجام واکنش با اکسیژن محیط و کاهش درصد نواقص نموده، در نتیجه از انجام واکنش های مابین محلول و زمینه آلومینیومی جلوگیری می نماید. تشکیل لایه های پسیو منقطع و متوالی با دامنه ولتاژی کوچک در مقدار بهینه ۳٫۶ درصد بنزو تریازول، بیانگر انجام واکنش های خود ترمیم کنندگی و ترمیم نواقص ناشی از نفوذ یون کلر است. همچنین پوشش خود ترمیم کننده بایستی دارای نسبت مناسبی ما بین سختی و انعطاف پذیری باشد و هر گونه انحراف از ۳٫۶ درصد ممانعت کننده منجر به کاهش سختی و یا انعطاف پذیری پوشش خود ترمیم کننده گردیده، که در نهایت بازده خود ترمیم کنندگی پوشش را کاهش می دهد.

مرحله الف

در این مرحله، مطابق شکل ۸-الف، پوشش حاوی ۱/۸ درصد بنزو تریازول در ابتدا دارای کمترین ضریب اصطکاک در حد صفر است که بخوبی بوسیله صفر بودن نیروی مماسی در شکل ۸-ب قابل توجیح است، اما در پوشش های خود ترمیم کننده حاوی ۳/۶ و ۵/۴ درصد بنزو تریازول، ضریب اصطکاک و نیروی مماسی متناظر با افزایش مقدار بنزو تریازول افزایش یافته است.

مرحله ب

در این مرحله که پوشش دچار خراش شده و ضریب اصطکاک شدیداً افزایش یافته، پوشش خود ترمیم کننده حاوی ۱/۸ درصد بنزو تریازول دارای کمترین ضریب اصطکاک حدود ۰/۳ و همچنین مقدار نیروی مماسی ۵۸۰- میکرونیوتن است و مقدار هر دوی آنها تا زمان ۵۰ ثانیه ثابت مانده است، که این نوع رفتار بیانگر استحکام بالا و سختی بالای پوشش است. اما با افزایش درصد عامل خود ترمیم کننده به مقادیر ۳/۶ و ۵/۴ درصد مقدار ضریب اصطکاک و نیروی مماسی به ترتیب به ۳/۴ و ۳/۸ و همچنین ۶۴۵- و ۷۳۰- میکرونیوتن افزایش یافته است.

بررسی نیروی مماسی سطح و ضریب اصطکاک در هنگام تست خراش، تعیین خواص سایشی پوشش خود ترمیم کننده در مقیاس نانومتری است. بطور کلی بر اساس مکانیزم های ارائه شده و شکل های ۸-الف و ۸-ب، مکانیزم غالب سایشی پدیده سایش خراشان به همراه پدیده مکانیزم برشی می باشد [۲۷ و ۳۱-۳۲]. همچنین احتمال وقوع تحولات الاستیکی نسبت به تحولات پلاستیکی در محل تماس سطوح پوشش خود ترمیم کننده حاوی ۱/۸ درصد بنزو تریازول در مقایسه با دیگر پوششها بخصوص پوشش خود ترمیم کننده حاوی ۵/۴ درصد بنزو تریازول، بسیار زیاد است.

منابع

- [1] S.M.A. Hosseini, A.H. Jafari, E. Jamalizadeh, Self-healing corrosion protection by nanostructure sol-gel impregnated with propargyl alcohol, *Electrochimica Acta*, Vol. 54, 2009, Pp. 7207–7213.
- [2] W. Feng, S. H. Patel, M-Y. Young, J. L. Zunino and M. Xanthos, Smart polymeric coatings—recent advances, *Advances in Polymer Technology*, Vol. 26, 2007, Pp. 1–13.
- [3] W. Li, L. M. Calle, Proc. Conf. the US Army Corrosion Summit 2006, Clearwater Beach, FLorida, 2006.
- [4] S. Kumar Ghosh, Self healing materials, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2009, Pp. 1-25.
- [5] X. Liu, H. Zhang, J. Wang, Z. Wang, S. Wang, Preparation of epoxy microcapsule based self-healing coatings and their behavior, *Surface and Coatings Technology*, Vol. 206, 2012, Pp. 4976-4980.
- [6] Y. Zhao, W. Zhang, L. Liao, S. Wang, W. Li, Self-healing coatings containing microcapsule, *Applied Surface Science*, Vol. 258, 2012, Pp. 1915-1918.
- [7] T. Nesterova, K. Dam-Johansen, S. Kiil, Synthesis of durable microcapsules for self-healing anticorrosive coatings: A comparison of selected methods, *Progress in Organic Coatings*, Vol. 70, 2011, Pp. 342-352.
- [8] J. Masalski, J. Gluszek, J. Zabrzski, K. Nitsch and P. Gluszek, Improvement in corrosion resistance of the 316l stainless steel by means of Al_2O_3 coatings deposited by the sol-gel method, *Thin Solid Films*, Vol.349, 1999, Pp. 186-190.
- [9] A. Igual Muñoz, L. Casabán Julián, Influence of electrochemical potential on the tribocorrosion behaviour of high carbon CoCrMo biomedical alloy in simulated body fluids by electrochemical impedance spectroscopy, *Electrochimica Acta*, Vol. 55, No. 19, 2010, Pp. 5428–5439.
- [10] C. Garzella, E. Comini and E. Tempesti., TiO_2 thin films by a novel sol-gel processing for gas sensor applications, *Sensors and Actuators B*, Vol.68, 2006, Pp. 189–196.
- [11] A. Shanaghi, A. Sabour Rouhaghdam, T. Shahrabi, M. Aliof khazrai, Study of Sol-gel Method for Preparation TiO_2 Nanoparticle Coating for Corrosion Protection, *Materials Science*, Vol. 44, 2007, Pp. 233-247.
- [12] A. Shanaghi, A. Sabour Rouhaghdam, T. Shahrabi, M. Aliofkhazraei, Corrosion Protection of Mild Steel by Applying TiO_2 Nanoparticle Coating via Sol-Gel Method, *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*, Vol. 45, 2009, Pp. 305-311.
- [13] A. Shanaghi, A. Sabour Rouhaghdam, T. Shahrabi, Proc. Conf. International congress on corrosion, Iran, 2007.
- [14] C. J. Brinker, G. W. Schere, The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing, *Sol-Gel Science*, Academic Press, New York, 1990.
- [15] S.H. Sonawane, B.A. Bhanvase, A.A. Jamali, S.K. Dubey, S.S. Kale, D.V. Pinjari, R.D. Kulkarni, P.R. Gogate, A.B. Pandit, Improved active anticorrosion coatings using layer-by-layer assembled ZnO nanocontainers with benzotriazole, *Chemical Engineering Journal*, Vol. 189–190, 2012, Pp. 464-472.
- [16] M. Huang, J. Yang, Salt spray and EIS studies on HDI microcapsule-based self-healing anticorrosive coatings, *Progress in Organic Coatings*, Vol. 77, No. 1, 2014, Pp. 168-175.
- [17] S.J. Garcia, T.A. Markley, J.M.C. Mol, A.E. Hughes, Unravelling the corrosion inhibition mechanisms of bi-functional inhibitors by EIS and SEM–EDS, *Corrosion Science*, Vol. 69, 2013, Pp. 346–358.
- [18] K. Zhang, L. Wang, G. Liu, Copper(II) 8-hydroxyquinolate 3D network film with corrosion inhibitor embedded for self-healing corrosion protection, *Corrosion Science*, Vol. 75, 2013, Pp. 38–46.

- [19] M.L. Zheludkevich, R. Serra, M.F. Montemor, K.A. Yasakau, I.M. Miranda Salvado, M.G.S. Ferreira, Nanostructured sol-gel coatings doped with cerium nitrate as pre-treatments for AA2024-T3 Corrosion protection performance, *Electrochimica Acta*, Vol. 51, 2005, Pp. 208-217.
- [20] A. S. Hamdy, I. Doench, H. Möhwald, Smart self-healing anti-corrosion vanadia coating for magnesium alloys, *Progress in Organic Coatings*, Vol. 72, 2011, Pp. 387-393.
- [21] A.S. Hamdy, I. Doench, H. Möhwald, Smart self-healing anti-corrosion vanadia coating for magnesium alloys, *Progress in Organic Coatings*, Vol. 72, No. 3, 2011, Pp.387-394.
- [22] V. Sauvant-Moynot, S. Gonzalez, J. Kittel, Self-healing coatings: An alternative route for anticorrosion protection, *Progress in Organic Coatings*, Vol.63, 2008, Pp. 307-315.
- [23] M.L. Zheludkevich, R. Serra, M.F. Montemor, I.M. Miranda Salvado, M.G.S.Ferreira, Corrosion protective properties of nanostructured sol-gel hybrid coatings to AA2024-T3, *Surface and Coatings Technology*, Vol. 200, 2006, Pp. 3084-3094.
- [24] Y.H. Han, A. Taylor, K.M. Knowles, Characterisation of organic-inorganic hybrid coatings deposited on aluminium substrates, *Surface and Coatings Technology*, Vol.202, 2008, Pp. 1859-1868.
- [25] N.C. Rosero-Navarro, L. Paussa, F. Andreatta, Y. Castro, A. Durán, M. Aparicio, L. Fedrizzi, Optimization of hybrid sol-gel coatings by combination of layers with complementary properties for corrosion protection of AA2024, *Progress in Organic Coatings*, Vol. 69, 2010, Pp. 167-174.
- [26] K.A. Yasakau, M.L. Zheludkevich, O.V. Karavai, M.G.S. Ferreir, Influence of inhibitor addition on the corrosion protection performance of sol-gel coatings on AA2024, *Progress in Organic Coatings*, Vol. 63, 2008, Pp. 352-361.
- [27] W. Ni, Y. Cheng, D. S. Grummon, Wear resistant self-healing tribological surfaces by using hard coatings on NiTi shape memory alloys, *Surface and Coatings Technology*, Vol. 201, 2006, Pp. 1053-1057.
- [28] E. Bayraktar, I. Marines Garcias, C. Bathias, Failure mechanisms of automotive metallic alloys in very high cycle fatigue range, *International Journal of Fatigue*, Vol. 28, 2006, Pp.1590-1602.
- [29] K. Sadananda, A.K. Vasudevan, Fatigue crack growth mechanisms in steels, *International Journal of Fatigue*, Vol. 25, 2003, Pp. 899-914.
- [30] G. E. Dieter, *Mechanical Metallurgy*, McGRAW-HILL Book Company, New York Toronto London 1961.
- [31] R. Consiglio, N.X Randall, B Bellaton, J von Stebut, The nano-scratch tester (NST) as a new tool for assessing the strength of ultrathin hard coatings and the mar resistance of polymer films, *Thin Solid Films*, Vol. 332, 1998, Pp. 151-156.
- [32] L. Huang, J. Lu, K. Xu, Elasto-plastic deformation and fracture mechanism of a diamond-like carbon film deposited on a Ti-6Al-4V substrate in nano-scratch test, *Thin Solid Films*, Vol. 466, 2004, Pp. 175-182.

بررسی آنالیز کمی و کیفی اثر تجمعی فاکتورهای محیطی بر میزان جریان مورد نیاز حفاظت کاتدی پوشش کلتار اپوکسی پلی آمید در آب دریای مصنوعی

هدا جمشیدنیا^{۱*}، محمود پاک شیر^۲، محمد جعفر هادیان فرد^۳

^۱ دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی مواد - گرایش خوردگی، بخش مهندسی و علم مواد، دانشکده مهندسی، دانشگاه شیراز

^۲ دانشیار، بخش مهندسی و علم مواد، دانشکده مهندسی، دانشگاه شیراز

^۳ استاد، بخش مهندسی و علم مواد، دانشکده مهندسی، دانشگاه شیراز

*نویسنده مسئول: h.jamshidnia@yahoo.com

تاریخ پذیرش: ۱۳۹۳/۰۳/۱۲

تاریخ دریافت: ۱۳۹۲/۱۲/۰۳

چکیده:

در این تحقیق، میزان جریان مورد نیاز جهت حفاظت کاتدی فولاد کم کربن پوشش داده شده توسط کلتار اپوکسی پلی آمید تحت اثر تجمعی فاکتورهای محیطی از قبیل دما، سرعت، شوری و pH که از جمله مهمترین فاکتورهای اثرگذار بر جریان مورد نیاز جهت حفاظت کاتدی سازه ها در محیط های دریایی می باشند مورد مطالعه قرار گرفت. در این بررسی، درصد مشارکت هر یک از پارامترها به نحو انفرادی و تجمعی در تغییر میزان جریان حفاظتی توسط آنالیز کمی به روش آنالیز واریانس دو مرحله ای انجام گردید. علاوه بر آن، نحوه و پیش بینی مسیر تغییرات جریان مورد نیاز جهت حفاظت کاتدی توسط آنالیز کیفی سنجیده شد. مجموع نتایج حاصل شده از بررسی اثر هر یک از پارامترها به صورت انفرادی و تجمعی، نشان دهنده تاثیر بسیار مهم و متفاوت همراهی پارامترها نسبت به اعمال انفرادی آنها، بر میزان جریان حفاظت کاتدی می باشد. نتایج بررسی گویای این واقعیت است که در میان فاکتورهای اعمال شده، دما از عمده ترین پارامترهای اثرگذار بر میزان جریان مورد نیاز جهت حفاظت کاتدی است و کلتار اپوکسی پلی آمید مقاومت مناسبی از خود در مقابل تغییرات pH نشان میدهد.

کلمات کلیدی: حفاظت کاتدی، کلتار اپوکسی پلی آمید، فاکتورهای محیطی، آنالیز کمی، آنالیز کیفی.

An Investigation of quantitative and qualitative analysis of synergistic environmental effects on current requirement for cathodic protection of coal tar polyamide coating in artificial seawater

H. Jamshidnia ^{*1}, M. Pakshir ², M. J. Hadianfard³

¹ M.Sc. Student, Department of Materials Science and Engineering, Shiraz University

² Assistant professor, Department of Materials Science and Engineering, Shiraz University

³ Professor, Department of Materials Science and Engineering, Shiraz University

* Corresponding Author: h.jamshidnia@yahoo.com

Submission: 2014/02/22 Acceptance: 2014/06/02

Abstract:

In this paper, current requirement for cathodic protection of low carbon steel that coated by coal tar polyamide coating under synergistic effect of environmental parameter has been studied. This project is mainly focused on the effect of temperature, velocity, salinity and pH, which are the most important factors, that can affect on protective current from corrosion. Assess the percentage of cumulative and individual effect of factors on protective current was computed by the analysis of variance (ANOVA) via full two-level factorial experiment. Moreover, qualitative analysis has been studied to predict the path variation of current required for cathodic protection under individual and cumulative parameters. The overall results, that get from these two analysis of individual and cumulative effect of parameters on protective current, was shown that cumulative effect of parameters are more important and effective than individual effect of parameters on current requirement for cathodic protection in seawater. Considerable, according to the results, among the factors, temperature is the most affecting factors on protective current for cathodic protection and coal tar polyamide coating has shown good resistance against pH variations.

Keywords: cathodic protection, coal tar polyamide, environmental parameters, quantitative analysis, qualitative analysis.

۱- مقدمه

ارزیابی محیط دریا به عنوان محیطی بسیار خورنده در دهه های اخیر بسیار مورد توجه قرار گرفته است. به دلیل توسعه صنعت نفت و گاز، اهمیت مطالعه محیط دریایی به شدت افزایش یافته است. امروزه از آب دریا به عنوان یکی از منابع عمده تامین آب شیرین استفاده می شود. اما خوردگی در محیط های دریایی، از معضلات اصلی به شمار می آید و باعث کاهش ضخامت لوله های فولادی کربنی یا کم آلیاژ به کار رفته در سازه های دریایی می شود [۱]. لوله های فولاد کربنی به صورت گسترده برای سازه های دریایی کاملاً غوطه ور یا نیمه غوطه ور مورد استفاده قرار می گیرند و فولاد کربنی کم آلیاژ مقاومت بسیار بالایی را در مقابل خوردگی در آب دریا از خود نشان می دهد. از جمله فاکتورهای اثرگذار بر تسریع خوردگی فولاد در آب دریا می توان به میزان اکسیژن محلول، سرعت سیال، دما، pH و شوری (Salinity) اشاره کرد [۲ و ۳]. تمام لوله های دریایی به روش یکسان از خوردگی در آب دریا محافظت می شوند. برای حفاظت کامل معمولاً اعمال پوشش و حفاظت کاتدی به طور همزمان انجام می شود، زیرا اعمال پوشش مقدار جریان حفاظتی را کاهش داده و حفاظت کاتدی از خوردگی موضعی ناشی از تخلخل های میکروسکوپی و مایکروسکوپی موجود در پوشش جلوگیری می کند [۴ و ۵]. پوششهای آلی به همراه حفاظت کاتدی دو فاکتور موثر برای غلبه بر خوردگی سازه های فولادی غوطه ور در آب دریا بشمار می آیند. هر چند حفاظت کاتدی در سطح مشترک فلز/پوشش محیط را قلیایی کرده و همین امر باعث تخریب پوشش می شود، ایجاد روشی مناسب میان پوشش های آلی و حفاظت کاتدی می تواند سازه های دریایی را تا حد بسیار زیادی در محیط خورنده ایی همچون آب دریا محافظت کند [۶]. امروزه برای حفاظت سازه های دریایی به صورت گسترده از پوشش های حفاظتی بر پایه اپوکسی ها استفاده می شود. کلتار اپوکسیهای بهبود یافته مخلوطی کلونییدی از رزین اپوکسی و کلتار هستند و معمولاً عامل های سخت کننده برای این پوشش پلی آمین یا پلی آمید می باشد. کلتار اپوکسی مقاومت بسیار بالایی در آب دریا و آب شیرین از خود نشان می دهد و در مقابل جدایش کاتدی بسیار مقاوم است [۷]. متداول ترین روشهای حفاظت کاتدی سازه های دریایی و خطوط لوله غوطه ور شامل اعمال جریان، استفاده از آندهای فداشونده یا ترکیبی از هر دو می باشند. انتخاب روش حفاظت کاتدی و میزان جریان حفاظتی از میان روشهای ذکر شده به پارامترهای متعددی بستگی دارد، که می توان به برخی از آنها از جمله دمای آب، میزان اکسیژن، سرعت، ترکیب شیمیایی، فعالیت بیولوژیکی، pH و رسانایی اشاره کرد. پتانسیل

حفاظتی برای فولادهای کربنی کم آلیاژ که در سازه های دریایی مورد استفاده قرار می گیرند با توجه به الکتروم مرجع نقره-کلور نقره ۰/۸- ولت می باشد [۸]. اثر فاکتورهای محیطی بر خوردگی، پوشش و حفاظت کاتدی در محیط دریایی و دیگر محیط ها در اکثر تحقیقات پیشین به صورت انفرادی مورد بررسی قرار گرفته است [۹-۱۷]. با توجه به تحقیقات انجام شده مشخص گردیده که فاکتورهای محیطی تاثیر بسیار مهمی بر شدت خوردگی سازه های فولادی و در نتیجه تاثیر بسیاری زیادی بر میزان جریان مورد نیاز حفاظت کاتدی سازه های دریایی دارند. علی رغم این مطالعات، اثر تجمعی پارامترها به طور کامل بر روی میزان جریان مورد نیاز حفاظت کاتدی نمونه پوشش داده شده مورد توجه قرار نگرفته است. لذا در این تحقیق برای اولین بار، میزان جریان مورد نیاز جهت حفاظت کاتدی نمونه های فولادی با پوشش کلتار اپوکسی پلی آمیدی تحت اثر تجمعی فاکتورهای محیطی با توجه به آنالیز کمی و کیفی مورد مطالعه قرار گرفته است. هدف این تحقیق، بررسی تاثیر همزمانی فاکتورهای محیطی بر میزان جریان حفاظتی می باشد، از این روی نتایج حاصل از محاسبه درصد اثر پارامترها، در حالت انفرادی و تجمعی بر جریان مورد نیاز جهت حفاظت کاتدی با توجه به آنالیز کمی و پیش بینی مسیر تغییرات پارامترها در حالت انفرادی و تجمعی بر جریان حفاظتی با استناد به آنالیز کیفی در تحقیق آورده شده است.

۲- مواد و روش تحقیق

۲-۱- نحوه تهیه محلول آزمایش

آب دریای مصنوعی بر اساس استاندارد ASTM D1141 با pH ۷/۵ تهیه گردید و برای ثابت نگه داشتن و تنظیم محلول در pH مورد نظر از محلول ۰/۱ نرمال هیدروکسید سدیم با توجه به استاندارد استفاده گردیده است [۱۸]. پارامتر شوری به صورت وزن کل نمک های محلول در ۱۰۰۰ گرم آب تعریف می شود. از آنجائیکه عمده ترین جزء موجود در آب دریا کلرید سدیم است، میزان شوری مورد نیاز از طریق افزایش کلرید سدیم در حد مورد نیاز و با ثابت نگاه داشتن مقدار سایر اجزاء، حاصل گردید. پارامتر شوری رابطه ی مستقیمی با میزان کلرینیت آب دارد، بنابراین میزان کلرور سدیم مورد نیاز برای حصول شوری در درجات مختلف می تواند مطابق با رابطه (۱) محاسبه گردد [۱۹-۲۲].

$$\text{Salinity} = 1.805 \text{ chlorinity} + 0.03 \quad (1)$$

در این رابطه شوری مقدار کل نمک های محلول بر حسب گرم در یک کیلو گرم آب و کلرینیت (chlorinity) مقدار کل یون کلر بر حسب گرم در یک کیلو گرم محلول است.

۲-۲- آماده سازی نمونه ها

۲-۲-۱- آماده سازی سطح

جهت آماده سازی، سطح نمونه با توجه به استاندارد سوئدی SIS-055900 تا سطح Sa2 1/2 به روش ماسه پاشی مورد آماده سازی قرار گرفته اند. نمونه های تحت آزمون از نوع تجاری فولاد کم کربن تهیه شده اند و درصد وزنی عناصر موجود در آلیاژ نمونه در جدول ۱ آورده شده است.

جدول ۱- درصد وزنی عناصر موجود در آلیاژ نمونه آماده سازی شده

Fe	C	Mn	Si	Ni	S	Cr	P
باقی مانده	0.048	0.221	0.01	0.01	<0.01	<0.01	0.014

۲-۲-۲ اعمال پوشش

پوشش مورد بررسی در این تحقیق کلتار اپوکسی پلی آمید است. اعمال پوشش بر روی نمونه ها توسط پیستوله تحت فشار صورت گرفت. فشار تنظیم شده جهت پاشش رنگ بین ۵۰ تا ۱۰۰ (PSI) و فاصله سر پیستوله تا سطح نمونه ها حدود ۲۰ تا ۳۰ سانتیمتر تنظیم شد. پوشش مطابق با استاندارد IPS اعمال گردید و ضخامت پوشش کلتار اپوکسی پلی آمیدی براساس استاندارد IPS-m-tp 190، ۲۰۰ میکرون تهیه شد.

۳-۲- روش انجام آزمون های الکتروشیمیایی

برای انجام آزمون های الکتروشیمیایی از پیل سه الکترودی استفاده شد که در آن از الکتروود مرجع نقره-کلورور نقره به عنوان مرجع و از پلاتین به عنوان الکتروود کمکی استفاده گردید نمونه ها به مدت ۲۴ ساعت پیش از آغاز آزمون در محلول با شرایط مورد نظر قرار گرفته و سپس به مدت ۶۰ دقیقه در پیل الکتروشیمیایی قرار گرفته و نمودار مربوط به میزان جریان مورد نیاز جهت حفاظت کاتدی آنها رسم گردیده است. آزمون ها توسط دستگاه پتانسیواستات-گالوانواستات مدل Autolab type III/FRA2 electrochemical interface potentiostat – galvanostats انجام گرفت، پتانسیل حفاظتی اعمال شده ۰/۸- ولت نسبت به الکتروود مرجع نقره - کلورور نقره اعمال گردید و تغییرات جریان بر حسب زمان در حالیکه پتانسیل حفاظتی اعمال شده، توسط دستگاه گزارش گردیده است. از نرم افزار GPES version 4.9 جهت تحلیل آزمایش های مرتبط استفاده شده و نتایج بر حسب میکرو آمپر بر سانتی مترمربع ارائه گردیده است.

۴-۲- روش آنالیز

بر اساس تحقیقات پیشین، به منظور بررسی اثر انفرادی و تجمعی هر یک از پارامترها بر میزان جریان حفاظتی، از آنالیز کمی و کیفی استفاده گردید [۲۴،۲۳]. در این روش هر یک از پارامترهای مورد نظر در دو حالت بالا و پایین لحاظ می گردند، پارامترهای مورد بررسی عبارتند از دما در درجات ۵۰ و ۳۰ درجه سانتیگراد، سرعت سیال که توسط قرص مغناطیسی در دو حالت صفر و ۱۵۰ دور بر دقیقه دستگاه همزن، شوری در مقادیر ۴۰ و ۳۰ pH که در دو حالت ۷/۵ و ۹ مورد ارزیابی قرار گرفته اند. انتخاب این مقادیر براساس دامنه تغییرات فاکتورهای محیطی در آب دریایی طبیعی صورت گرفت و به منظور اعمال دقت کافی در حصول نتایج، هر آزمون ۲ مرتبه تکرار گردید. از آنجاییکه پارامترهای مورد بررسی در این مقاله شامل ۴ عامل دما، سرعت، شوری و pH می باشند، چنانچه هر یک از این عوامل در دو حالت ارزیابی شوند تعداد کل شرایط موجود که تمامی برهمکنش های ممکن بین عوامل را نشان دهد برابر $2^4=16$ می باشد.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- نتایج حاصل از میزان جریان حفاظتی

مقادیر مربوط به جریان مورد نیاز برای حفاظت کاتدی نمونه ها در شرایط مختلف بر حسب میکرو آمپر بر سانتی متر مربع در جدول شماره ۲ گردآوری شده است.

جدول ۲: شرایط آزمون ها و جریان مورد نیاز حفاظتی

جریان حفاظتی ($\mu A/cm^2$)	دما (°C)	سرعت (rpm)	شوری	pH	شرایط
$i_1=0.89$	30	0	30	7.5	1
$i_2=2.5$	50	0	30	7.5	2
$i_3=1.8$	30	150	30	7.5	3
$i_4=3.8$	50	150	30	7.5	4
$i_5=1.3$	30	0	40	7.5	5
$i_6=3.8$	50	0	40	7.5	6
$i_7=2.6$	30	150	40	7.5	7
$i_8=4.95$	50	150	40	7.5	8
$i_9=1.45$	30	0	30	9	9
$i_{10}=3.05$	50	0	30	9	10
$i_{11}=2.25$	30	150	30	9	11
$i_{12}=4.54$	50	150	30	9	12
$i_{13}=2.03$	30	0	40	9	13
$i_{14}=4.33$	50	0	40	9	14
$i_{15}=3.48$	30	150	40	9	15
$i_{16}=5.9$	50	150	40	9	16

۳-۲- آنالیز کمی

جهت انجام محاسبات و بررسی درصد اثر انفرادی و تجمعی فاکتورها بر تغییر میزان جریان حفاظتی، از روش آنالیز واریانس (ANOVA) (Analysis of variance) دو مرحله‌ای (Full two-level factorial) استفاده شده است. در ابتدا، اثر میانگین پارامترها در هر یک از درجات بالا و پایین محاسبه گردید، به عنوان مثال روش محاسبات درجات پایین و بالا برای شوری، به ترتیب در رابطه (۲) و (۳) آورده شده است.

نشان دهنده اثر میانگین جریان حفاظتی پارامتر n در شرایط پایین و بالا می باشد و هر یک از ۴ پارامتر مورد مطالعه می توانند به جای n قرار گیرند. مقادیر $i_{1/2}, i_{1/3}, \dots, i_{1/6}$ ، جریان حفاظتی در مراحل ۱۶، ۱۵، ۱۴، ۱۳، ۱۲، ۱۱، ۱۰، ۹، ۸، ۷، ۶، ۵، ۴، ۳، ۲ آورده شده است. در این محاسبات S ، V ، T و P به ترتیب نماد دما، سرعت، شوری و pH می باشند. به عنوان مثال در محاسبه پارامتر $i_{1/2}$ ، میانگین جریان حفاظتی در فرایندهایی که در آنها فاکتور شوری در سطح پایین خود اعمال گردیده، محاسبه شده است و $i_{1/2}$ ، میانگین جریان حفاظتی در فرایندی که در آنها شوری در بالاترین سطح خود است. به همین ترتیب درجات بالا و پایین دیگر پارامترها نیز محاسبه و در جدول ۳ آورده شده است.

جدول ۳: اثر متوسط جریان حفاظتی برای هر پارامتر در درجات بالا و پایین

نتیجه	فرمول محاسبات	پارامترها
1.975	$(1/8)(i_1 + i_2 + i_3 + i_4 + i_5 + i_6 + i_7 + i_8 + i_9 + i_{10} + i_{11} + i_{12})$	$i_{1/2}$
4.11	$(1/8)(i_2 + i_4 + i_6 + i_8 + i_{10} + i_{12} + i_{14} + i_{16})$	$i_{1/4}$
2.42	$(1/8)(i_1 + i_2 + i_3 + i_4 + i_5 + i_6 + i_7 + i_8 + i_9 + i_{10} + i_{11} + i_{12})$	$i_{1/6}$
3.66	$(1/8)(i_1 + i_2 + i_3 + i_4 + i_5 + i_6 + i_7 + i_8 + i_9 + i_{10} + i_{11} + i_{12})$	$i_{1/8}$
2.535	$(1/8)(i_1 + i_2 + i_3 + i_4 + i_5 + i_6 + i_7 + i_8 + i_9 + i_{10} + i_{11} + i_{12})$	$i_{1/8}$
3.55	$(1/8)(i_3 + i_4 + i_5 + i_6 + i_7 + i_8 + i_9 + i_{10} + i_{11} + i_{12} + i_{13} + i_{14})$	$i_{1/8}$
2.7	$(1/8)(i_1 + i_2 + i_3 + i_4 + i_5 + i_6 + i_7 + i_8 + i_9 + i_{10} + i_{11} + i_{12})$	$i_{1/8}$
3.38	$(1/8)(i_4 + i_{10} + i_{11} + i_{12} + i_{13} + i_{14} + i_{15} + i_{16})$	$i_{1/8}$

مرحله ی بعد در آنالیز واریانس، محاسبه ی مجموع مربعات است. فاکتور مجموع مربعات بایستی برای تمامی پارامترها و نیز کلیه برهمکنش های ممکن محاسبه شود. مجموع مربعات برای هر فاکتور و برآیند آنها در جدول ۴ آورده شده است. به عنوان مثال، جهت

محاسبه ی مجموع مربعات مربوط به فاکتور شوری از رابطه (۴) تبعیت می گردد.

در این محاسبات مقدار i_g برابر میانگین جریان حفاظتی در ۱۶ مرحله آورده شده در جدول ۲ بوده و برابر ۳/۰۴۲ است.

محاسبه درصد مشارکت هر یک از پارامترها در تغییر جریان حفاظتی به صورت انفرادی و تجمعی است بر اساس رابطه (۵) صورت گرفت.

K: پارامتری که درصد فاکتورهای دما، سرعت، شوری و pH به تنهایی یا به صورت همزمان را نشان می دهد. به عنوان مثال (%) VTS درصد اثر همزمان سرعت، دما و شوری است. نتایج حاصل شده در جدول ۵ نشان داده شده است.

با توجه به نتایج به دست آمده در جدول ۵ می توان به ارزیابی اثر تجمعی، مهمترین و کم اثرترین پارامترها پرداخت. در میان اثرات انفرادی ارائه شده، دما (T) و سرعت (V) بالاترین درصد مشارکت را داشته و همچنین می توان اشاره کرد که در میان اثرات حاصل از عملکرد دوگانه پارامترها، فاکتور VT که نشان دهنده اثر عملکرد دما و سرعت می باشد، اثرگذارترین درصد را دارا بوده است. این مطلب بیانگر درصد اثر و اهمیت بالاتر پارامترهای سرعت و دما در مقایسه با شوری و pH بر اعمال تغییرات در میزان جریان حفاظتی پوشش کلتار اپوکسی پلی آمیدی می باشد. در بین پارامترهایی که اثرات عملکرد سه گانه را ارائه می دهند، SVT (اثر همزمان سرعت، دما، شوری)، VPT (اثر همزمان سرعت، دما، pH) و PST (اثر همزمان دما، شوری، pH)، به ترتیب بیشترین میزان درصد اثر بر تغییرات جریان حفاظتی را دارند. قابل توجه است که در تمامی موارد اثر پارامترهای دما و سرعت سیال در مقیاسه با دیگر پارامترها اهمیت و تاثیر بیشتری دارد. بالاترین درصد مشارکت مربوط به پارامتر VPST می باشد، این مطلب نشان دهنده تاثیر همراهی پارامترها بر میزان جریان حفاظتی نسبت به حالت انفرادی آنها است، که به واقعیت نزدیکتر می باشد. این نتایج همچنین بیان میدارد پوشش کلتار اپوکسی پلی آمیدی در مقابل تغییرات pH مقاوم تر بوده است و pH تغییر چندانی بر روی خصوصیات پوشش اعمال نکرده است، در صورتیکه این پوشش نسبت به دما حساس بوده، بنابراین در مناطقی که تغییرات دما شدید است، پوشش مناسبی نمی باشد.

$$i_{1/2} = (1/8)(i_1 + i_2 + i_3 + i_4 + i_5 + i_6 + i_7 + i_8 + i_9 + i_{10} + i_{11} + i_{12}) \quad (2)$$

$$i_{1/4} = (1/8)(i_2 + i_4 + i_6 + i_8 + i_{10} + i_{12} + i_{14} + i_{16}) \quad (3)$$

$$SS_s = 2(i_{1/2} - i_g)^2 + 2(i_{1/4} - i_g)^2 \quad (4)$$

$$K(\%) = SS_k / (SS_T + SS_V + SS_S + SS_P + SS_{VS} + SS_{VP} + SS_{PS} + SS_{ST} + SS_{PT} + SS_{VT} + SS_{SVT} + SS_{VPT} + SS_{PST} + SS_{VSP} + SS_{VPST}) \times 100\% \quad (5)$$

جدول ۴: مجموع مربعات برای تمام پارامترها

پارامترها	فرمول محاسبات	نتیجه
SS_T	$2(i_{IT} - i_g)^2 + 2(i_{IT} - i_g)^2$	4.56
SS_V	$2(i_{IV} - i_g)^2 + 2(i_{IV} - i_g)^2$	1.54
SS_S	$2(i_{IS} - i_g)^2 + 2(i_{IS} - i_g)^2$	1.03
SS_P	$2(i_{IP} - i_g)^2 + 2(i_{IP} - i_g)^2$	0.46
SS_{VS}	$2(i_{IV} - i_g)^2 + 2(i_{IV} - i_g)^2 + 2(i_{IS} - i_g)^2 + 2(i_{IS} - i_g)^2$	2.57
SS_{VP}	$2(i_{IV} - i_g)^2 + 2(i_{IV} - i_g)^2 + 2(i_{IP} - i_g)^2 + 2(i_{IP} - i_g)^2$	2
SS_{PS}	$2(i_{IP} - i_g)^2 + 2(i_{IP} - i_g)^2 + 2(i_{IS} - i_g)^2 + 2(i_{IS} - i_g)^2$	1.49
SS_{ST}	$2(i_{IS} - i_g)^2 + 2(i_{IS} - i_g)^2 + 2(i_{IT} - i_g)^2 + 2(i_{IT} - i_g)^2$	5.59
SS_{PT}	$2(i_{IP} - i_g)^2 + 2(i_{IP} - i_g)^2 + 2(i_{IT} - i_g)^2 + 2(i_{IT} - i_g)^2$	5.02
SS_{VT}	$2(i_{IV} - i_g)^2 + 2(i_{IV} - i_g)^2 + 2(i_{IT} - i_g)^2 + 2(i_{IT} - i_g)^2$	6.1
SS_{SVT}	$2(i_{IV} - i_g)^2 + 2(i_{IV} - i_g)^2 + 2(i_{IS} - i_g)^2 + 2(i_{IS} - i_g)^2 + 2(i_{IT} - i_g)^2 + 2(i_{IT} - i_g)^2$	7.13
SS_{VPT}	$2(i_{IV} - i_g)^2 + 2(i_{IV} - i_g)^2 + 2(i_{IP} - i_g)^2 + 2(i_{IP} - i_g)^2 + 2(i_{IT} - i_g)^2 + 2(i_{IT} - i_g)^2$	6.56
SS_{PST}	$2(i_{IP} - i_g)^2 + 2(i_{IP} - i_g)^2 + 2(i_{IS} - i_g)^2 + 2(i_{IS} - i_g)^2 + 2(i_{IT} - i_g)^2 + 2(i_{IT} - i_g)^2$	6.05
SS_{VSP}	$2(i_{IV} - i_g)^2 + 2(i_{IV} - i_g)^2 + 2(i_{IS} - i_g)^2 + 2(i_{IS} - i_g)^2 + 2(i_{IP} - i_g)^2 + 2(i_{IP} - i_g)^2$	3.03
SS_{VPTST}	$2(i_{IV} - i_g)^2 + 2(i_{IV} - i_g)^2 + 2(i_{IP} - i_g)^2 + 2(i_{IP} - i_g)^2 + 2(i_{IS} - i_g)^2 + 2(i_{IS} - i_g)^2 + 2(i_{IT} - i_g)^2 + 2(i_{IT} - i_g)^2$	7.59

جدول ۵: درصد اثر پارامترها

T(%)	V(%)	S(%)	P(%)	VS(%)
7.51	2.54	1.7	0.76	4.23
VP(%)	PS(%)	ST(%)	PT(%)	VT(%)
3.29	2.45	9.2	8.27	10.05
SVT(%)	VPT(%)	PST(%)	VSP(%)	VSPT(%)
11.74	10.8	9.96	4.99	12.5

خود اعمال گشته اند، این مقایسه امکان سنجش نحوه اثر پارامترهای مورد نظر را به نحوه انفرادی و یا تجمعی فراهم می آورد. به عنوان مثال در محاسبه آرایه $A_{2,1}$ ، جریان حفاظتی در شرایط ۲ و ۱ مورد مقایسه قرار گردیده اند. از آنجا که این دو حالت، تنها در پارامتر دما متفاوت می باشند، مقایسه جریان حفاظتی در این دو حالت مبین اثر دما بر میزان جریان مورد نیاز برای حفاظت کاتدی است. بنابراین، اگر جریان حفاظتی در شرایط ۲ بیشتر از جریان در شرایط ۱ باشد، اثر افزایش دما بر جریان حفاظتی افزایشده و اگر جریان حفاظتی کمتر از شرایط مرجع باشد، اثر افزایش دما بر جریان حفاظتی کاهشده می باشد. به نحوه قراردادی، اثر افزایش دهنده ی پارامترها بر جریان حفاظتی به صورت " $0 >$ " و اثر کاهشده پارامترها به صورت " $0 <$ " تعریف شده است. سایر آرایه های ستون اول این جدول نیز مطابق روش آورده شده در تعریف آرایه $A_{2,1}$ ، محاسبه شده اند. به منظور ادامه روند و محاسبه سایر آرایه های ماتریس تعریف شده در این نوع آنالیز کیفی،

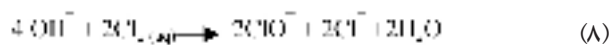
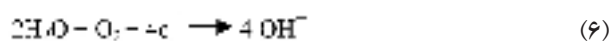
۳-۳- آنالیز کیفی

آنالیز کیفی، پیش بینی مسیر تغییرات جریان مورد نیاز حفاظت کاتدی را ضمن اعمال انفرادی و یا تجمعی پارامترها میسر می سازد، بدین معنا که اثر فاکتورها به تنهایی یا با همراهی یکدیگر سبب افزایش یا کاهش میزان جریان مورد نیاز حفاظت بوده و یا تاثیر چندانی ایجاد نکرده است، همچنین قیاس کیفی اثر فاکتورها از این روش امکان پذیر می باشد.

جهت انجام این بررسی یک ماتریس 16×16 طراحی گردید، که در آن تمامی اثرات ممکن بین پارامترها تعریف میشود، و در جدول ۶ آورده شده است. به منظور طراحی این ماتریس جریان حفاظتی محاسبه شده در شرایط ۱ که مشخصات آن در جدول ۲ آورده شده است، به عنوان حالت مرجع در نظر گرفته شده است و برای محاسبه آرایه سطر اول ماتریس جریان حفاظتی در سایر شرایط با این جریان مقایسه گردید. از آنجا که تمام فاکتورهای مورد نظر در سطح پایین

میزان جریان حفاظتی می‌گردد. با توجه به تحقیقات انجام شده، سرعت سیال می‌تواند تغییراتی را بر روی سطح پوشش ایجاد نماید [۱۴]. در حقیقت حرکت سیال به واسطه اعمال سرعت سبب ایجاد خراش و ساییدگی میکرونی بر روی سطح پوشش گردیده که همین امر با گذشت زمان کاهش ضخامت پوشش را به همراه دارد. در نتیجه خصوصیات حفاظتی پوشش با اعمال سرعت کاهش می‌یابد و با توجه به عیوب اجتناب ناپذیر در پوشش، زمینه برای نفوذ محلول فراهم می‌گردد. این امر کاهش چسبندگی میان پوشش و زیر لایه را به همراه دارد. از سوی دیگر افزایش سرعت سیال باعث افزایش نرخ اکسیژن رسانی به سطح کاتد می‌گردد و سرعت کلی فرایند را شدت می‌بخشد که این به معنای اعمال جریان بیشتر جهت حفاظت کامل می‌باشد.

فاکتور شوری سبب افزایش رسانایی الکترولیت می‌گردد و یون کلر را فعال تر می‌گرداند. با افزایش شوری میزان کلر الکترولیت افزایش می‌یابد و واکنش‌های زیر رخ می‌دهد.



یون کلرید و هیپوکلرید تولید شده مطابق واکنش (۸) می‌تواند سبب تخریب و کاهش خصوصیات حفاظتی پوشش گردد. از سوی دیگر نفوذ یون کلر و هیپوکلرید از میان عیوب ذاتی و تخلخل‌های موجود در پوشش به زیرلایه، سبب افزایش نرخ خوردگی می‌شود و از این روی جهت حفاظت کاتدی به میزان جریان بیشتری احتیاج است.

به عنوان آخرین فاکتور می‌توان به pH اشاره نمود که این فاکتور نیز همچون دیگر فاکتورها افزایش جریان حفاظتی را به همراه دارد. با توجه به پتانسیل اعمالی واکنش کاتدی غالب، احیاء اکسیژن می‌باشد (واکنش ۶). با افزایش pH، قلیائیت الکترولیت در فصل مشترک پوشش / زیرلایه به علت افزایش یون OH^- به شدت افزایش می‌یابد و با ایجاد خاصیت صابونی سبب تسهیل جدا شدن پوشش می‌گردد. در حقیقت افزایش pH زمینه را برای جدایش کاتدی فراهم می‌کند. سایر آرایه‌های این ستون، اثر همزمانی پارامترها بر جریان حفاظتی را نشان می‌دهند که همراهی تمام پارامترها اثر افزایشده ای بر جریان حفاظتی داشته‌است.

در ادامه به بررسی آنالیز سایر آرایه‌های تعریف شده و اثر همزمانی پارامترها بر میزان جریان حفاظتی می‌پردازد. به عنوان مثال می‌توان آرایه $A_{4,2}$ را عنوان نمود، این آرایه نیز مطابق با آنچه در قبل آورده شد محاسبه گردیده است و اثر همزمان پارامترهای دما و سرعت در قیاس با پارامتر دما به تنهایی را نشان می‌دهد. نتیجه محاسبه

مقادیر $|i_x - i_1|$ و $|i_y - i_1|$ محاسبه و مورد بررسی قرار گرفته‌اند. i_x ، i_y و i_1 به ترتیب میزان جریان حفاظتی در شرایط x، y و ۱ براساس جدول ۲ می‌باشند. نتایج حاصل از این قیاس، در آرایه $A_{x,y}$ آورده شده‌اند. به عنوان مثال در محاسبه آرایه $A_{4,2}$ ، مقادیر $|i_2 - i_1|$ و $|i_4 - i_1|$ محاسبه و مورد مقایسه قرار گرفته‌اند. نتیجه آنالیز مقدار $|i_2 - i_1|$ همانگونه که پیش از این توضیح داده شد، در آرایه $A_{2,1}$ آورده شده که اثر پارامتر دما بر میزان جریان حفاظتی را نشان می‌دهد. به همین ترتیب مقدار $|i_4 - i_1|$ نیز بیانگر آرایه $A_{4,1}$ بوده و اثر پارامترهای سرعت و دما را بر میزان جریان حفاظتی نشان می‌دهد. چنانچه $|i_4 - i_1| > |i_2 - i_1|$ باشد، نتیجه $TV > T$ بدست می‌آید که افزون بودن اثر دما و سرعت نسبت به اثر دما را بر میزان جریان حفاظتی بیان می‌دارد و برعکس. سایر آرایه‌ها نیز با توجه به روند گفته شده آنالیز میشوند. با توجه به نتایج بدست آمده در ستون اول جدول ۶ ($A_{2,1}$ ، $A_{3,1}$ ، $A_{5,1}$ ، $A_{9,1}$)، تمام فاکتورهای انفرادی لحاظ شده اثر افزایشده بر میزان جریان حفاظتی داشته‌اند. اکنون با توجه به آنالیز کمی (جدول ۵)، می‌توان عنوان نمود، دما بالاترین تاثیر را بر روی افزایش جریان حفاظتی دارد و پس از آن به ترتیب سرعت، شوری و pH اثر گذار هستند.

افزایش دما به علت تفاوت میان ضریب انبساط حرارتی زیرلایه و پوشش، سبب وارد شدن تنش به پوشش می‌شود. به عنوان مثال ضریب انبساط حرارتی پوشش اپوکسی برابر $65 \times 10^{-6} (1/^\circ\text{C})$ می‌باشد در حالیکه ضریب انبساط حرارتی فولاد برابر $16 \times 10^{-6} (1/^\circ\text{C})$ می‌باشد. بنابراین در اثر تغییرات دمایی بروز تنش اجتناب ناپذیر خواهد بود. البته تغییرات دما علاوه بر وارد کردن تنش، از طریق اثر بر خواص الاستیکی پوشش نیز بر روی خواص پوشش اثر گذار هستند. در مراحل اولیه به علت آرایش مجدد ملکولها اثر تنش حذف می‌شود ولیکن به مرور زمان در اثر تغییرات دما، مقاومت پوشش به علت آسیب‌های مکانیکی و شیمیایی پوشش کاهش می‌یابد. تخریب‌های مکانیکی سبب ایجاد ترک‌های میکرونی شده و با ایجاد ترک جدایش نیز در اطراف این عیوب آغاز خواهد شد. بنابراین خواص محافظتی پوشش که مربوط به قدرت ممانعت کنندگی و چسبندگی پوشش‌ها می‌باشد، کاهش می‌یابد. از سوی دیگر فاکتور دما سبب افزایش سرعت واکنشهای شیمیایی و افزایش حرکت یونها در درون سیال می‌گردد که کاهش مقاومت محلول را به همراه دارد. با توجه به کاهش چسبندگی پوشش و افزایش هدایت الکترولیت نرخ خوردگی بالا رفته و در نتیجه به میزان جریان بیشتری جهت حفاظت احتیاج می‌باشد.

پارامتر سرعت نیز به عنوان دومین فاکتور اثر گذار سبب افزایش

سوی دیگر با توجه به نتایج، pH کمترین تاثیر را بر افزایش جریان حفاظتی دارا بوده است. بنابراین پوشش کلتار اپوکسی پلی آمیدی می تواند خصوصیات حفاظت کنندگی خود را در مقابل تغییرات pH حفظ نماید.

بالاترین درصد اثرگذاری با توجه به آنالیز کمی (جدول ۵)، مربوط به اثر همزمان تمامی پارامترها می باشد. همچنین با توجه به آنالیز کیفی، آرایه هایی که مربوط به اثر همراهی تمامی پارامترها هستند (سطر ۱۶ مربوط به جدول ۶)، نشان دهنده ی اثر افزاینده ی همراهی پارامترها بر میزان جریان حفاظتی می باشند. نتایج فوق نشان دهنده ی این مطلب می باشد که فاکتورهای موثر بر جریان حفاظتی در محیط های دریایی به شدت به هم وابسته بوده و برای آرایه حفاظتی کامل، لازم است اثر همزمانی پارامترها در حین محاسبات برای تعیین میزان جریان مورد نیاز جهت حفاظت کاتدی سازه، مد نظر قرار گرفته شود.

عبارت $T < TV$ را نتیجه میدهد و بیان میدارد اثر همزمانی دما و سرعت میزان جریان بیشتری در قیاس با پارامتر دما برای حفاظت کاتدی نیاز دارد. به این معنا که همزمانی پارامترها در این حالت اثر افزاینده بر میزان جریان حفاظتی دارد. آرایه های که به این دسته تعلق دارند در جدول (۶) در درون کادر قرار گرفته اند.

نتیجه گیری:

با توجه به آنالیز کیفی تمامی فاکتورهای اعمال شده در این تحقیق اثر افزاینده بر میزان جریان حفاظتی داشته اند و با استناد به نتایج مربوط به آنالیز کمی (جدول ۵)، می توان اظهار نمود که درصد اثر فاکتور دما ($T\%$) بالاتر از فاکتورهای سرعت ($V\%$)، شوری ($S\%$) و pH ($p\%$) می باشد. این نتایج گویای این نکته می باشد که پوشش کلتار اپوکسی پلی آمید نسبت به دما بسیار حساس بوده و سرعت سیال می تواند زمینه تخریب پوشش را فراهم کند. از

جدول ۶: ماتریس نتایج آنالیز کیفی

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
1																
2	$T > 0$															
3	$V > 0$	$T > V$														
4	$TV > 0$	$T < T$ V	$V < T$ V													
5	$S > 0$	$T > S$	$V > S$	$TV > S$												
6	$ST > 0$	$T < S$ T	$V < S$ T	$TV < ST$	$S < S$ T											
7	$SV > 0$	$T < S$ V	$V < S$ V	$TV < SV$	$S < S$ V	$ST > SV$										
8	$TVS > 0$	$T < T$ VS	$V < T$ VS	$TV < TVS$	$S < T$ VS	$ST < TVS$	$SV < T$ VS									
9	$P > 0$	$T > P$	$V > P$	$TV > P$	$S < P$	$ST > P$	$SV > P$	$TVS > P$								
10	$TP > 0$	$T < T$ P	$V < T$ P	$TV > TP$	$S < T$ P	$ST > TP$	$SV < T$ P	$TVS > TP$	$P < P$ T							
11	$VP > 0$	$T > V$ P	$V < V$ VP	$TV > VP$	$S < V$ P	$ST < VP$	$SV > VP$	$TVS > VP$	$P < V$ P	$TP > VP$						
12	$TVP > 0$	$T < T$ VP	$V < T$ VP	$TV < TVP$	$S < T$ VP	$ST < TVP$	$SV < T$ VP	$TVS > TVP$	$P < T$ VP	$TP < TVP$	$VP < TVP$					
13	$SP > 0$	$T > S$ P	$V < S$ P	$TV > SP$	$S < S$ P	$ST > SP$	$SV > S$ P	$TVS > SP$	$P < S$ P	$TP > SP$	$VP > SP$	$TVP > SP$				
14	$TSP > 0$	$T < T$ SP	$V < T$ SP	$TV < TSP$	$S < T$ SP	$ST < TSP$	$SV < T$ SP	$TVS > TSP$	$P < T$ SP	$TP < TSP$	$VP < TSP$	$TVP > TSP$	$SP < T$ SP			
15	$VSP > 0$	$T < V$ SP	$V < V$ VSP	$TV > VSP$	$S < V$ SP	$ST > VSP$	$SV < V$ VSP	$TVS > VSP$	$P < V$ SP	$TP < VSP$	$VP < VSP$	$TVP > VSP$	$SP < V$ SP	$TSP > VSP$		
16	$VSP > 0$	$T < V$ SPT	$V < V$ VSP	$TV < VSP$	$S < V$ SPT	$ST < VSP$	$SV < V$ VSP	$TVS < VSP$	$P < V$ SPT	$TP < VSP$	$VP < VSP$	$TVP < VSP$	$SP < V$ SPT	$TSP < VSP$	$VSP < VSP$	

منابع

- [1] E. Bardal, corrosion and protection, London : Springer, 2004.
- [2] ASM, Corrosion, Vol .13, 1987.
- [3] F.R.Perez, etal; Marine corrosion of iron : Mathematical modeling of the process and measurement of lost mass .Revista colombiana De fisica.,Vol.3, 2006, Pp.1138-1141.
- [4] J. Britton, The role of cathodic protection in offshore pipeline integrity, www.stoprust.com/offshore-pipeline.htm, 1998.
- [5] A.C.palmer ,etal; Subsea pipeline engineering, 2nd Ed, 2008.
- [6] S.Touzain , etal; Evaluation of thick organic coatings degradation in seawater using cathodic protection and accelerated tests .progress in organic coating, No.52, 2005, Pp. 311-319 .
- [7] Shervin ,Williams, Epoxy coating guide , <http://protective.sherwin-williams.com/industries>
- [8] W.von Baeckmann , etal; Handbook of cathodic corrosion protection , Theory and practice of electrochemical protection processes , 3nd Ed, 1988.
- [9] Saleh A.Al-Fozan, etal; Effect of seawater level on corrosion behavior of different alloys, saline water desalination research institute saline water conversion corporation (SWCC), 2005 .
- [10] Dae-kyeong kim , etal; Electrochemical studies on the alternating current corrosion of mild steel under cathodic protection in marine environment, Vol. 15, No.25, 2006, Pp.5259-5267.
- [11] S. Abulnoun Ajeel, etal; variable conditions effect on polarization parameters of impress current cathodic protection of low carbon steel pipes, Eng & Tech. Vol.26 , No.6, 2007 ,Pp 636-647.
- [12] A.M. Badiea, K.N. Mohana, effect of temperature and fluid velocity on corrosion mechanism of low carbon steel in presences of 2-hydrazino-4,7-diamethylbenzothiazole in industrial water medium, Corrosion Science, Vol. 51, No. 9, 2009, Pp. 2231-2241.
- [13] Miszczyk, K. Darowicki, Effect of environmentAl temperature variations on protective properties of organic coatings, Progress in Organic Coatings, Vol. 46, No. 1, 2003, Pp. 49-54.
- [14] Qixin Zhou, etal, influence of the composition of working fluids on flow-accelerated organic coating degradation: deionized water versus electrolyte solution, corrosion science, Vol. 55, 2011, Pp 97-106.
- [15] E.Broesder “ Coatings and Cathodic Disbondment - The True Story”. Pipelines, 2013, Pp. 1603-1610.
- [16] M. Pakshir, S. AtashinA. S. Toloei, corrosion rate vitiation of SS 316 under simultaneous factors c onsidering turbulence effect, corrosion engineering. Science and technology, Vol. 48, NO. 5, 2013, Pp. 327-333.
- [17] M. Pakshir, S. AtashinA.S. Toloei, simultaneous investigation of marine factors effect on corrosion rate of SS 304 in turbulent condition, materials engineering and performance, Vol. 22, NO. 7, 2013, Pp. 2038-2047.
- [18] Standard practice for the preparation of substitute ocean water, ASTM International D1141, 1999.
- [19] E. Brown, A.Colling, D.Park, J. Philips and J. Wright, Seawater: its composition, properties and behavior, London: Butterworth Heinmann, 2004.
- [20] T.R Crompton; Analysis of seawater: A guide for the Analytical and environmental chemist, London: Springer, 2006.
- [21] M.M Schumacher; Seawater corrosion handbook, noyes data corporation, 1979.
- [22] P.R.Robergr; Handbook of Corrosion Engineering, The McGraw-Hill companies, 2000.
- [23] D.A.Shifler, Understanding material interactions in marine environments to promote extended structural life, Corrosion Science, Vol. 47, No. 10, 2005, Pp. 2335-2352.
- [24] M.Pakshir, S.Atashin, A.Yazdani, synergetic investigation into the marine parameters' effect on the corrosion rate of AISI 316 stainless steel , materials and design, Vol. 32, No.3, 2011, Pp.1315-1324.

تشکیل پوشش فوق سخت الماس گونه (DLC) به روش الکتروشیمیایی بر روی فولاد ساده کربنی و بررسی خواص مکانیکی و خوردگی

فاطمه خادمه مولوی^۱، حسین حسن نژاد^{۲*}

^۱ دانشجوی دکتری مهندسی پلیمر، پژوهشگاه فرایند، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، تهران

^۲ استادیار گروه مهندسی مواد و متالورژی، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه اراک، اراک

*نویسنده مسئول: H-Hasannejad@araku.ac.ir

تاریخ دریافت: ۱۳۹۲/۰۸/۱۲ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۳/۰۳/۲۶

چکیده:

در مقاله حاضر فرایند تشکیل پوشش فوق سخت الماس گونه (DLC) به روش الکتروشیمیایی بر روی فولاد ساده کربنی از محلول آبی اسید استیک تشریح شد و مشخصات ساختاری و خواص مکانیکی پوشش تشکیل شده مورد بررسی قرار گرفت. فرایند رسوب نشانی پوشش در دمای محیط، در ولتاژهای پایین (۷-۲۰ تا ۸-) و با استفاده از مواد دوستدار محیط زیست انجام گرفت. فرایند رشد پوشش با اندازه گیری جریان-زمان در حین پوشش دهی بررسی شد. محاسبات کمی و کیفی انواع هیبریداسیون C بوسیله طیف سنجی رامان صورت گرفت. سختی و چسبندگی پوشش های رسوب گذاری شده بوسیله آزمون های میکرو دندانه گذار و میکرو خراش انجام شد. تمام پوشش های تولید شده تحت شرایط ذکر شده مکانیسم شکست چقرمه نشان دادند. مقاومت به خوردگی فولاد پوشش دهی شده با DLC بوسیله طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی درون محلول کلراید خنثی انجام شد. شرایط رسوب نشانی بهینه جهت تشکیل پوشش DLC با کیفیت بالا و ضخامت تقریبی ۲۵۰ nm و با میزان مطلوب سختی و چسبندگی، تعیین شد. پوشش تشکیل شده تحت این شرایط بهینه محافظت خوردگی قابل توجهی از زیر لایه فولاد نشان داد.

کلمات کلیدی: پوشش کربنی الماس گونه، رسوب نشانی، سختی، چسبندگی، مقاومت به خوردگی.

Synthesis and study of Mechanical and Corrosion Properties of Diamond Like Carbon (DLC) Films on Carbon Steel by Electrodeposition

F.K.Molavi¹, H.Hasannejad^{2*}

¹ Department of Processing, Iran Polymer and Petrochemical Institute, Tehran, Iran

² Department of Materials Science and Engineering, Faculty of Engineering, University of Arak, Arak, Iran

* Corresponding Author: H-Hasannejad@araku.ac.ir

Submission: 2013,11,03 Acceptance: 2014,06,16

Abstract:

In this paper, the electrodeposition of DLC films on carbon steel from aqueous acetic acid solutions is investigated. The process is performed at room temperature at relatively low cell voltages with entirely green chemicals. Electrodeposition has been followed by current transient measurements, yielding mechanistic information on the time-dependence of the growth process. Qualitative and quantitative evaluation of C hybridisation type has been performed by Raman spectroscopy. Microhardness and adhesion of the supported electrodeposited films have been measured by micro-indentation and scratch-testing. Notably, ductile failure was found in correspondence of a wide range of film growth conditions. The corrosion resistance of DLC-coated steel has been assessed by electrochemical impedance spectrometry in neutral chloride solution. Optimal electrodeposition conditions were identified for the formation of high-quality DLC films ca. 250 nm thick with a high content of diamond-coordinated carbon and an ideal combination of hardness and adhesion; films formed under these conditions also confer some degree of corrosion protection to the carbon steel substrate.

Keywords: Diamond-Like Carbon Film, Electrodeposition, Hardness, Adhesion, Corrosion resistance.

۱- مقدمه

استفاده از پوشش های سخت بر روی سطوح مختلف می تواند مقاومت در برابر سایش و تخریب سطوح را برای کاربردهای مکانیکی و تریبولوژیک بهبود بخشد. در سالهای اخیر پوشش های کربنی الماس گونه (DLC) در حوزه مهندسی مکانیک توجه بسیاری را به خود جلب کرده است، که دلیل آن را می توان خواص منحصر به فرد و ویژگی های عالی این پوشش ها از قبیل: سختی بالا، هدایت حرارتی بالا، مقاومت شیمیایی و مقاومت در برابر خوردگی بالا دانست. رسوب گذاری پوشش های DLC بوسیله تعداد زیادی از روش های مختلف انجام شده که در این میان روش هایی که بیشتر مورد استفاده قرار گرفته شامل: رسوب گذاری بخار شیمیایی (CVD)، رسوب گذاری بخار فیزیکی (PVD) و پردازش لیزر باریکه یونی می باشد [۱-۱۰]. در سال ۱۹۹۲ نامبا (Namba) [۱۱] برای اولین بار با استفاده از روش الکتروشیمیایی به رسوب گذاری فیلم های DLC بر روی بسترهای سیلیکونی پرداخت. پس از آن روش های الکتروشیمیایی به صورت موفقیت آمیز جهت رسوب گذاری پوشش های DLC با استفاده از حلال های مختلف آلی مانند: متانول، اتانول، اسیداستیک و DMF بکار گرفته شد [۱۸-۱۲]. در مقایسه با روش های CVD و PVD، روش الکتروشیمیایی برخی از مزیت های آشکار همچون شرایط آماده سازی (Setup) ساده، درجه حرارت پایین و همچنین هزینه کم را دارا می باشد.

با وجود مقالات بسیار زیاد در مورد DLC، تحقیقات بسیار اندکی بر روی تشکیل پوشش DLC به روش آبکاری انجام شده است. بیشتر تحقیقات انجام شده در مورد آبکاری پوشش های الماس گونه در پتانسیل های بالا بوده و تعداد اندکی تحقیقات در مورد آبکاری پوشش های الماس گونه در پتانسیل پایین وجود دارد که همگی آنها در دمای بالا و برای کاربردهای الکتریکی و اپتیکی می باشد. در مقاله حاضر، پوشش DLC بر روی فولاد ساده کربنی برای اولین بار با استفاده از فرآیند الکتروشیمیایی در درجه حرارت پایین (دمای محیط) و ولتاژ کم تولید شد. به علاوه، به منظور مشخص کردن خواص مکانیکی پوشش حاضر آزمون های میکروندانه گذار (Micro-Indentation) و میکروخراش (Micro-Scratch) نیز انجام گرفت.

۲- نحوه آزمایش

پوشش DLC به روش الکتروشیمیایی با استفاده از ترکیب اسید استیک (CH_3COOH) و آب دیونیزه به عنوان الکترولیت بر روی

فولاد تشکیل شد. بر اساس مقالات گزارش شده، حمام بر پایه ترکیب آب/ اسیدهای آلی مزیت های بسیاری دارد. از جمله: انجام واکنش الکتروشیمیایی در ولتاژ و دمای پایین، هزینه کم و آماده سازی ساده. در مقاله حاضر، مقدار اسید استیک محلول در آب بین ۱۰-۱٪ حجمی متغیر بود.

بر اساس گزارش روی (Roy) و همکاران [۱۵]، اسید استیک در آب یونیزه می شود و بر اساس واکنش (۱) درون محلول الکترولیت تحت جریان الکتریکی بالا، انتقال داده می شود.

گروه های متیل با بار مثبت بر اساس واکنش (۲) بر روی کاتد بصورت پوشش کربنی الماس گونه (DLC) جذب می شود.

بار منفی گروه هیدروکسیل، به جای حرکت به سمت آند، دستخوش واکنش (۳) می شود [۱۹].

صفحه فولاد کم کربن A۲۸۴ به ضخامت ۱ mm به عنوان زیرلایه و صفحه گرافیتی با درصد خلوص بالا به ضخامت ۵ mm به عنوان آند انتخاب شد. فرایند الکتروشیمیایی یا رسوب نشانی در وضعیت دو الکترود موازی صورت گرفت. آند گرافیت در فاصله ۰/۴ cm از صفحه فولادی قرار داده شد، به جهت اینکه فاصله دو الکترود به حداقل برسد. مساحت سطح آند حدود ۱۰ برابر بزرگتر از کاتد انتخاب شد، به دلیل اینکه توزیع چگالی جریان به صورت همگن و یکنواخت صورت پذیرد و همچنین با این روش گرمای زیادی در مجاورت کاتد تولید گردید [۲۰]. این گرمای تولید شده هم به دلیل سینتیکی (آرنیوسی) و هم به دلیل دینامیک سیالات (کاهش گرانیوی) مطلوب است [۱۹].

قبل از انجام فرایند الکتروشیمیایی، زیرلایه به صورت مکانیکی توسط کاغذ سمباده، سمباده زنی شد و سطح زیرلایه صیقل داده شد و سپس بطور پی در پی مراحل زیر انجام شد:

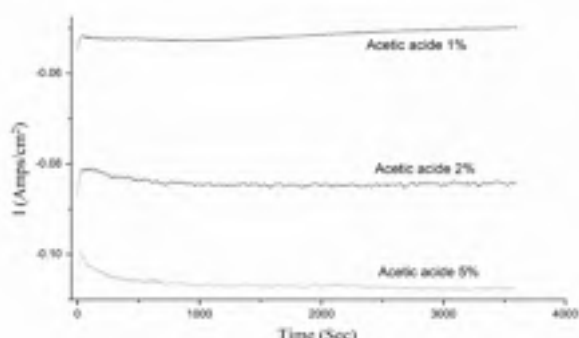
ابتدا به مدت ۵ دقیقه درون استون قرار داده شد، سپس با آب مقطر شستشو داده شد، به مدت ۱۰ ثانیه در اسید کلریدریک (HCl) ۱۰٪ حجمی قرار گرفت، مجدداً با آب مقطر شستشو داده و در نهایت به سرعت درون حمام آبکاری غوطه ور شد. شماتیک Set-up فرآیند پوشش دهی در شکل ۱ نشان داده شده است. این آزمایش به روش پتانسیواستاتیک (Potentiostatic) انجام گرفت. به گونه ای که ولتاژ محفظه در محدوده ۲۰ V- تا ۸- تنظیم شد. فرایند در درجه حرارت 25°C صورت گرفت. بعد از فرایند الکتروشیمیایی، زیرلایه خارج از محفظه قرار داده شد و با آب دیونیزه شسته شد. پارامترهای تجربی هر کدام از نمونه ها در جدول ۱ آورده شده است.



۳- نتایج و بحث

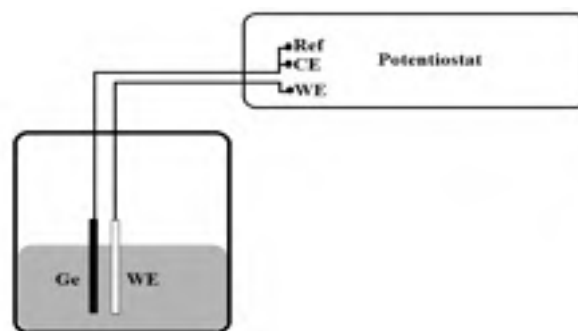
۳-۱- فرایند رسوب‌نشانی الکتروشیمیایی

شکل ۲ منحنی چگالی جریان بر حسب زمان را در حین فرایند رسوب‌نشانی الکتروشیمیایی برای نمونه‌های تهیه شده درون حمام غوطه‌وری در غلظت‌های مختلف اسید استیک نشان می‌دهد. با توجه به منحنی‌ها، مشاهده می‌گردد که در ابتدای رسوب‌گذاری پوشش، چگالی جریان کاهش یافته، سپس به مقدار ثابتی می‌رسد. همچنین مشاهده می‌شود که بالاترین چگالی جریان زمانی به دست می‌آید که غلظت اسید استیک در داخل الکترولیت از ۱ به ۱۰٪ حجمی افزایش یابد. کاهش چگالی جریان در ابتدای فرایند احتمالاً به دلیل حضور حباب‌های گاز بوده که سطح الکترود را پوشانده و در نهایت مانع از در معرض قرار گرفتن الکترود با محلول می‌گردد. منحنی روند کلی تغییرات چگالی جریان در فرایند در حین رسوب‌نشانی بر حسب زمان در ولتاژهای مختلف (۸-، ۱۵- و ۲۰ V-) در شکل ۳ نشان داده شده است. با توجه به نمودار می‌توان تشخیص داد که چگالی جریان همه ولتاژها رفتار یکسانی را در برابر زمان از خود نشان داده‌اند. همچنین مشاهده می‌گردد که با افزایش پتانسیل، میزان کلی چگالی جریان نیز افزایش پیدا می‌کند که به احتمال زیاد به سبب انجام بیشتر واکنش‌های الکتروشیمیایی بر روی سطح الکترود می‌باشد. همان‌طور که انتظار می‌رفت، میزان چگالی جریان نسبی به شدت به کنترل اهمی وابسته است. جریان گذرا در ۴۰ دقیقه ابتدایی فرایند افزایش پیدا می‌کند و سپس به مقدار ثابتی می‌رسد، این وابستگی به زمان در سایر تحقیقات نیز مشاهده شده است [۱۹]. این برخاستن اولیه جریان و متعاقب آن کاهش پیدا کردن به دلیل افزایش درجه حرارت الکترولیت است که بوسیله افزایش در مقاومت فصل مشترک در حین رشد پوشش DLC اتفاق می‌افتد. در نهایت اثرات متقابل با یکدیگر متوازن شده و سطح چگالی جریان را به مقدار ثابتی می‌رساند.



شکل ۲: منحنی‌های کروئامپرومتری پوشش رسوب‌گذاری شده DLC در ولتاژ ۸ V- در حمام آبی با غلظت‌های مشخص شده اسید استیک

شکل ۴ منحنی جریان- زمان برای فرایندهای الکتروشیمیایی DLC را بعد از مدت ۱ و ۵ ساعت نشان می‌دهد. نکته حائز اهمیتی که



شکل ۱: دیگرام Set-up دستگاه جهت رسوب‌گذاری پوشش‌های DLC

جدول ۱: پارامترهای تجربی مورد استفاده جهت رسوب‌نشانی پوشش‌های DLC

Samples	Time	Temperature	Potential	Acetic acid%
1	1	25	-8	1
2	2	25	-8	1
3	5	25	-8	1
4	1	25	-8	2
5	1	25	-8	5
6	1	25	-8	10
7	1	25	-15	1
8	1	25	-20	1

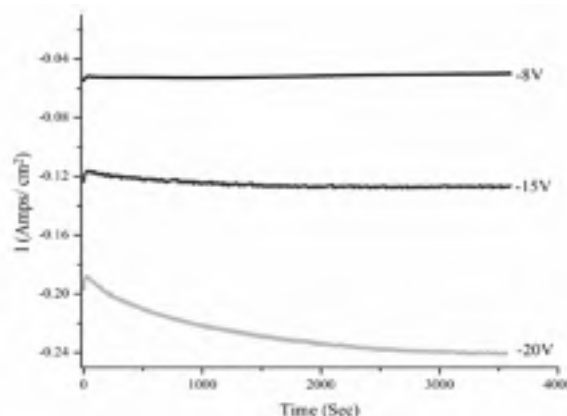
میزان سختی Vickers پوشش توسط وارد کردن نیرو به وزن ۲۵ gr بر روی پوشش DLC اندازه‌گیری شد. نمونه‌های کربن‌دار پوشش‌های الکتروشیمیایی شده توسط طیف‌سنجی رامان آنالیز شدند [۲۲ و ۲۱ و ۱۰]. اندازه‌گیری‌های رامان با استفاده از سیستم میکروکاوش LabRam Jobin-Yvon مجهز شده با میکروسکوپ هم‌کانونی و شناساگر CCD انجام گرفت. آزمون خراش نیز جهت ارزیابی چسبندگی پوشش به عنوان تابعی از ولتاژ، زمان رسوب‌نشانی و غلظت اسید استیک براساس استاندارد ASTM C1624 انجام شد. جهت انجام این آزمون بر روی نمونه‌های مورد آزمایش توسط دستگاه CSM مدل MCT/SN50-0223 خراش ایجاد شد، تحت شرایطی که میزان اعمال بار اولیه ۱ N، سرعت اعمال بار $12/5 \text{ N.min}^{-1}$ و حداکثر نیروی اعمال شده ۳۰ N بود. در حین انجام آزمون میزان نیروهای نرمال و برشی اعمال شده به پوشش نیز گزارش شد. خراش‌های ایجاد شده بر روی پوشش توسط SEM مدل Jeol JSM 6480-LV مورد مطالعه قرار گرفت تا میزان نیروی بحرانی جهت ایجاد ترک بر روی نمونه و همچنین میزان تنش‌های برشی اعمال شده بر روی پوشش تعیین شود. ضخامت پوشش نیز توسط لیزر Profilometer مدل Rodenstock RM600 اندازه‌گیری شد. طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی (EIS) توسط Amel ۵۰۰۰ و Solartron SI 1250 انجام گرفت. میزان ولتاژ اعمالی $\pm 10 \text{ mV}$ نسبت به پتانسیل مدار باز و میزان فرکانس بین ۱۰ mHz-65 kHz بود.

موج 1558cm^{-1} به لایه‌های شبه گرافیت Sp^2 نسبت داده می‌شود [۲۴ و ۲۲-۱۸-۱۶] در حالی که پیک D در 1363cm^{-1} مربوط به زاویه پیوندی لایه‌های شبه گرافیت Sp^2 بی‌نظم می‌باشد که مربوط به اتمهای کربن و اندازه کریستال‌های Sp^2 است. به علاوه پیک میانی در طول موج 1489cm^{-1} مربوط به تغییر شکل غیر متقارن C-CH با هیدریداسیون Sp^2 پیوندهای C-C است [۱۸-۱۶]. نسبت شدت پیک‌های D و G (I_D/I_G) پارامتر بسیار مهمی برای تعیین ساختار پوشش DLC است همچنین این پارامتر برای ارزیابی مواد کربنی الماس گونه (DLC) نیز بسیار مفید می‌باشد. در بسیاری از مقالات، مقدار سطح زیر پیک پیک‌های D و G به فضای اطراف پیوند اشاره دارد. بنابراین با توجه به مقالات، می‌توان نتیجه گرفت که افزایش میزان I_D/I_G در ارتباط مستقیم با افزایش مقدار واحدهای اتمی Sp^3 در پوشش‌های کربنی است [۲۸-۲۵]. مقدار پارامتر I_D/I_G پوشش‌های DLC گزارش شده در مقالات که با روش‌های مختلف و تحت شرایط مختلف بدست آمد در محدوده بین ۵-۰/۳ بود که در جدول ۲ این مقادیر گزارش شده همراه با جزئیات آورده شده است. همچنین مقادیر I_D/I_G در هر نقطه از نمونه مورد اندازه گیری، محاسبه و میانگین در جدول ۳ آورده شده است.

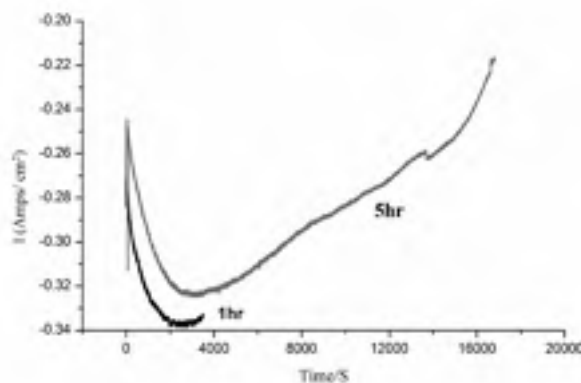
نتایج نشان می‌دهد که مقدار I_D/I_G از ۳/۰۳ برای پوشش‌های تهیه شده در ولتاژ -8V به مقدار ۲/۸۳ در ولتاژ -15V - ولت کاهش می‌یابد و حاکی از این نکته است که کاهش در کیفیت پوشش در ولتاژهای بالا اتفاق می‌افتد، به عبارت دیگر با افزایش ولتاژ اعمالی کیفیت پوشش افت نشان می‌دهد.

به علاوه مشاهده می‌شود که غلظت بالاتر اسید استیک سبب افزایش مقادیر I_D/I_G می‌شود. در نهایت نکته با ارزشمندی که از نتایج بدست آمد این بود که بر روی سطح صاف رسوب گذاری شده با مورفولوژی زیر لایه، گاهی اوقات ذرات پراکنده شده دیده شد که به ترتیب در شکل‌های ۶-الف و ۷ توسط میکروگراف‌های نوری و SEM همراه با EDS گزارش شده است. این ذرات مشاهده شده در تصویر، ذرات DLC کلئیدی هستند که به عنوان نواحی داغ (Hot-Spots) در سطح طیف سنجی رامان عمل می‌کنند. و پیکهای بسیار واضح تری نسبت به سایر قسمتهای پوشش از خود نشان می‌دهد. همانگونه که در طیف رامان در شکل ۶-ب مشاهده می‌گردد میزان سیگنال مربوط به پیکهای DLC نسبت به مقدار نویز بسیار قابل توجه می‌باشد. میکروآنالیزهای EDS از این نقاط داغ نشان می‌دهد که پوشش‌های تولید شده در این نقاط کربن خالص هستند.

وجود دارد این است که اگر زمان رسوب‌نشانی از ۱ ساعت تجاوز کند و بیشتر شود، یک شکست یا افت در چگالی جریان مشاهده می‌شود. این کاهش را می‌توان به تجزیه و تفکیک شدن پوشش DLC نسبت داد. در واقع واکنش گروههای CH_3^+ (واکنش ۲) بر روی فولاد اتفاق نمی‌افتد [۱۶] و بنابراین همه سرعت واکنش به یکباره کاهش می‌یابد.



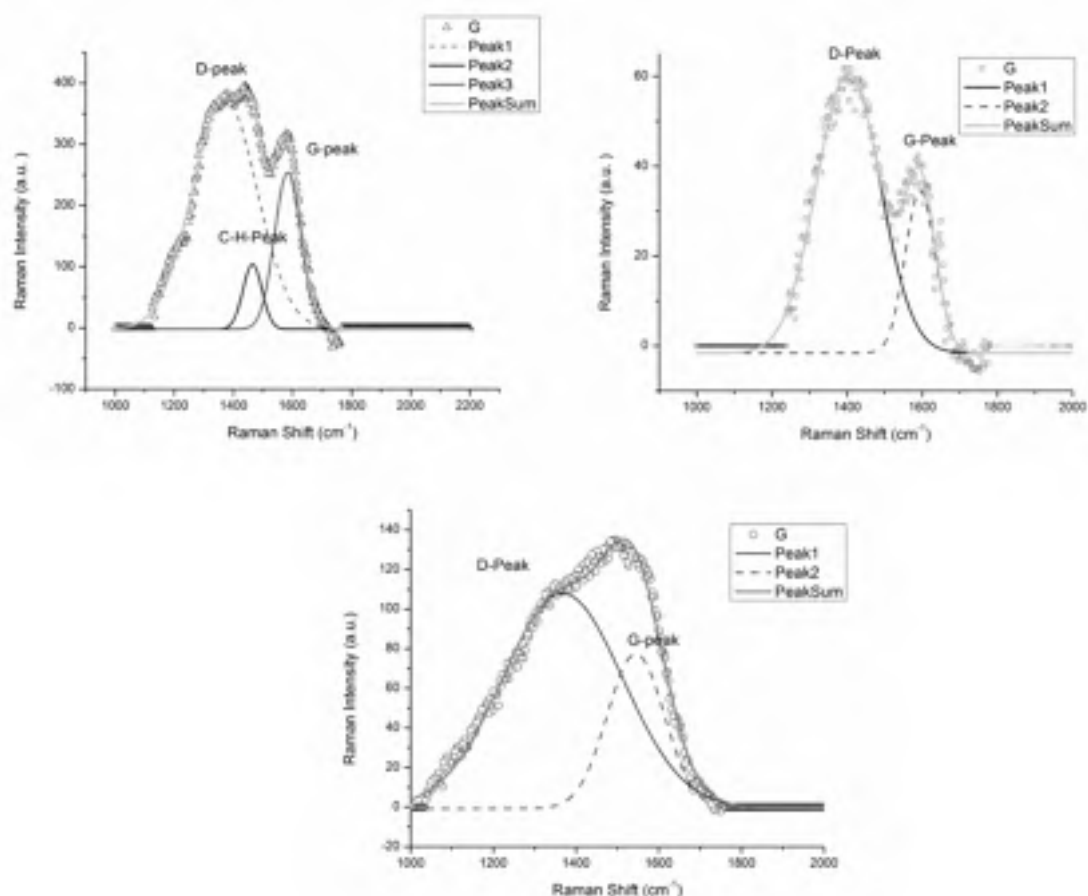
شکل ۳: منحنی‌های کروئامپرومتری پوشش رسوب گذاری شده DLC در غلظت ۱٪ اسید استیک درون حمام آبی با ولتاژهای مشخص شده



شکل ۴- منحنی‌های کروئامپرومتری پوشش رسوب گذاری شده DLC در حمام آبی با غلظت اسید استیک ۵٪ در ولتاژ -15V در زمان‌های رسوب گذاری مختلف

۳-۲- مشخصه یابی مورفولوژیکی و ساختاری

طیف سنجی رامان جهت تشخیص ماهیت شیمیایی پوشش‌های کربنی رسوب گذاری شده استفاده شد. برای هر نمونه چندین طیف رامان اندازه گیری و از دیدگاه آنالیز ساختاری کمی، با مدل گوسین تطبیق داده شد [۲۳]. انتخاب طیف رامان پوشش DLC رسوب گذاری شده بر روی فولاد در شکل ۵ نشان داده شده است. پیک D در طول موج 1363cm^{-1} و پیک G در طول موج 1558cm^{-1} مربوط به پوشش DLC می‌باشد. پیک G در طول



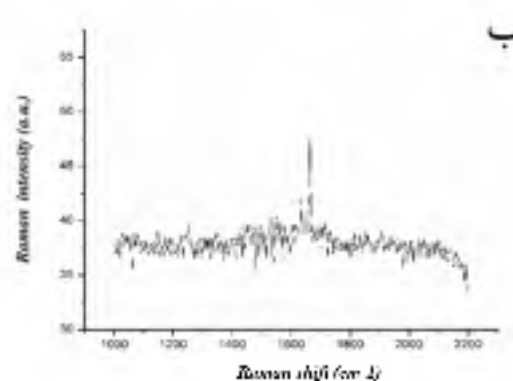
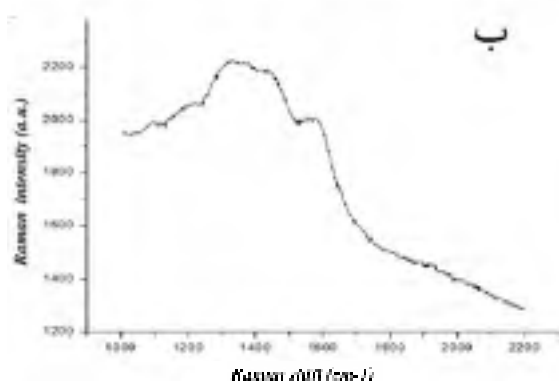
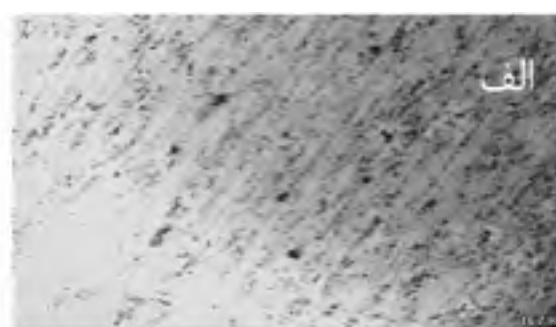
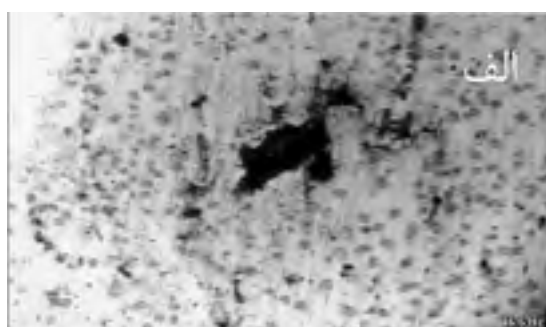
شکل ۵: طیف رامن پوشش های DLC تهیه شده به وسیله فرایند رسوب گذاری: (a) ولتاژ ۸ V- به مدت ۱ ساعت در حمام آبی با غلظت ۱٪ اسید استیک. (b) ولتاژ ۸ V- به مدت ۱ ساعت در حمام آبی با غلظت ۵٪ اسید استیک. (c) ولتاژ ۱۵ V- به مدت ۱ ساعت در حمام آبی با غلظت ۱٪ اسید استیک

جدول ۲: مقادیر نسبت گرافیت به الماس (ID/IG) در طیف های رامن گزارش شده در مراجع برای پوشش های DLC تهیه شده به وسیله روش های مختلف

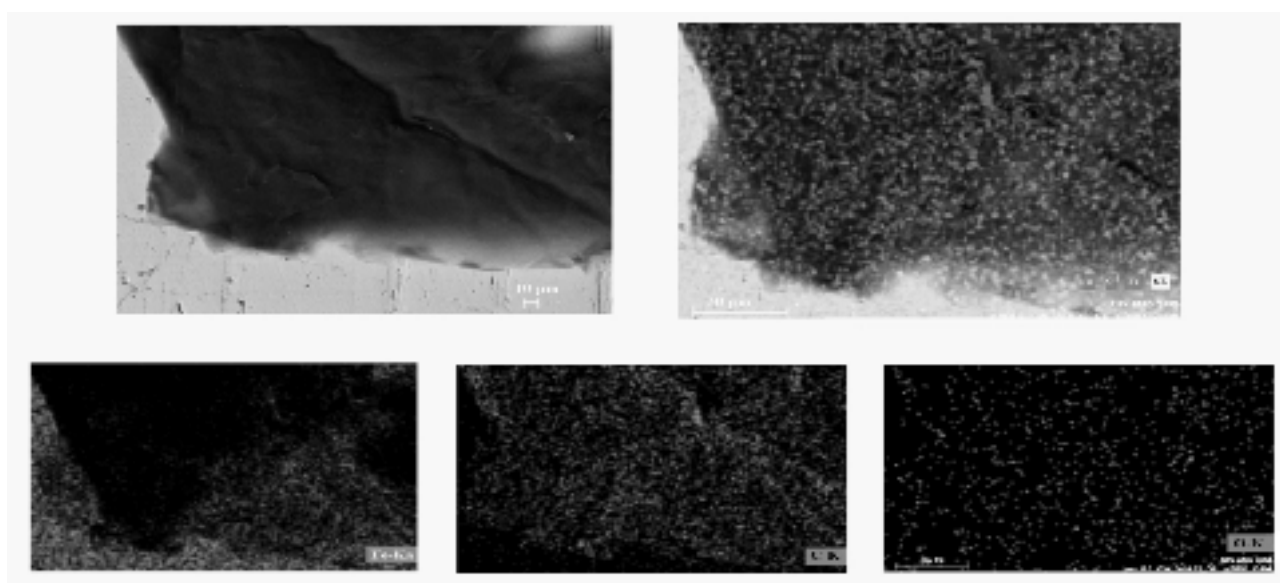
Methods for depiction of DLC film	I_D/I_G	References
Electrodeposition	0.6-0.8	[29]
Electrodeposition	0.8-0.9	[30]
Electrodeposition	1.1-1.2	[31]
Electrodeposition	0.6-1	[12]
Electrodeposition	1.5-1.7	[32]
Electrodeposition	0.9-1.4	[33]
Pulsed laser deposition technique	0.5-0.8	[10]
Electrodeposition	0.9	[34]
Electrodeposited	0.8-1	[13]
KrF pulsed laser deposition	0.3-0.7	[35]
Unbalanced d.c. magnetron sputtering system	3-5	[22]
Electrodeposition	1.96-1.84	[18]
ECR-CVD	0.4-0.8	[8]
Plasma CVD technique	0.7	[9]
Magnetically field enhanced plasma deposition system (MEPD).	1-4	[21]
PECVD	0.3-0.4	[7]
Plasma immersion ion implantation-deposition	0.5-1.6	[36]
Electrodeposition	1.72-1.74	[14]

جدول ۳: پارامترهای رسوب‌نشانی پوشش DLC و نسبت گرافیت به الماس (ID/IG) که بوسیله طیف‌سنجی رامان بدست آمد

Sample	Deposition Potential	Acetic acid%	Time(Hr)	I_D/I_G
1	8	1	1	3.03 ± 0.52
2	8	5	1	3.32 ± 0.52
3	15	1	1	2.83 ± 0.36



شکل ۶: الف- تصاویر نوری از قسمت های مختلف پوشش DLC رسوب گذاری شده در ولتاژ ۸ V- به مدت ۱ ساعت در محلول آبی با غلظت ۱٪ اسید استیک. (ب) طیف رامان مشخص شده در اشکال (الف)

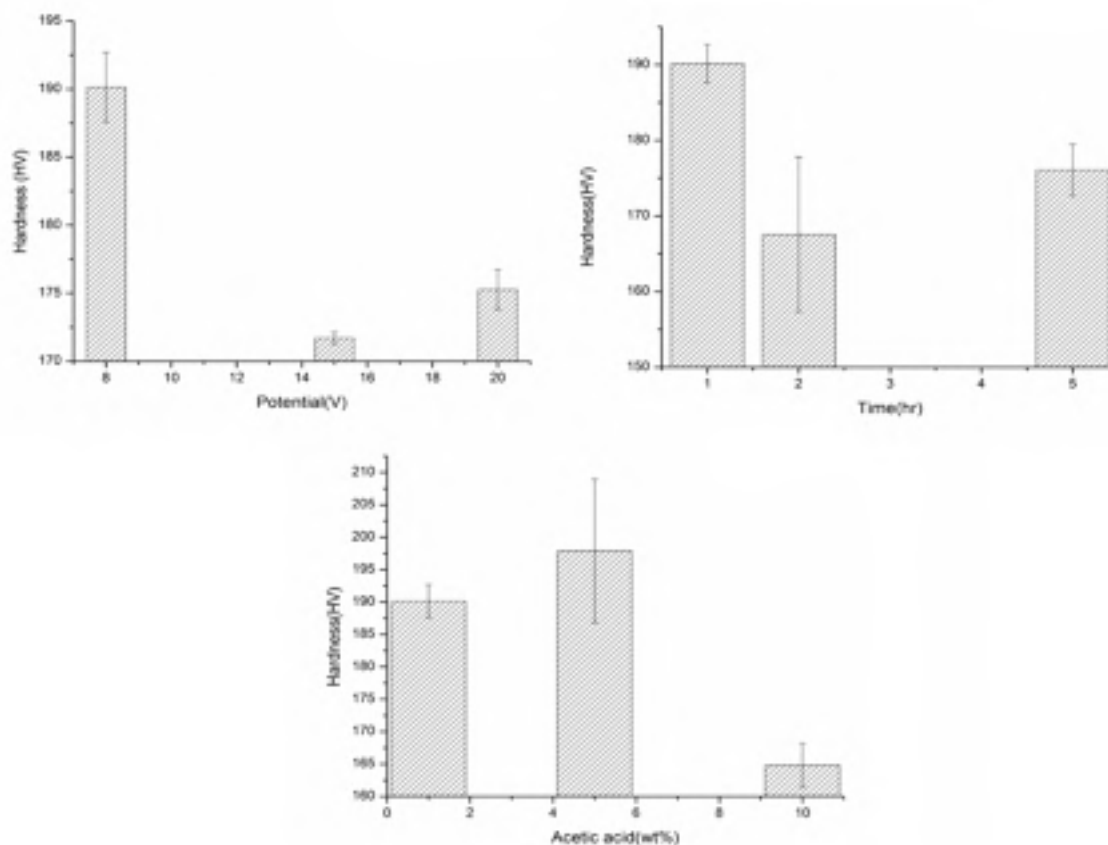


شکل ۷: تصاویر SEM و الگوهای EDS عناصر کربن (C)، آهن (Fe) و اکسیژن (O) تشکیل دهنده پوشش DLC رسوب گذاری شده در ولتاژ ۸ v- به مدت ۱ ساعت در محلول آبی با غلظت ۱٪ اسید استیک

۳-۳- خواص مکانیکی

شکل ۸ سختی پوشش های DLC به عنوان تابعی از پتانسیل، زمان و غلظت اسید استیک را نشان می دهد. بر اساس این شکل، سختی پوشش با افزایش پتانسیل کاهش می یابد. این کاهش به نسبت الماس به گرافیت موجود در ساختار پوشش DLC مرتبط است که بوسیله طیف سنجی رامان تعیین شد و جزئیات آن در بخش ۲-۳ آورده شد. نکته مهم دیگر اینکه، مشاهده شد که سختی پوشش های DLC در ارتباط مستقیم با نسبت شدت پیک های رامان یا ID/IG است [۲۲]. همچنین دیده شد که با گسترش زمان رسوب نشانی، کاهش در سختی پوشش اتفاق می افتد. این کاهش ممکن است بدلیل تمایل رسوب به جدا شدن بعد از ۱ ساعت از روی سطح پوشش رسوب گذاری شده باشد (شکل ۴). به علاوه در شکل ۸ مشاهده می شود که منحنی ارتباط سختی به غلظت اسید استیک یک بیشینه (max) نشان می دهد. بنابراین از مجموع منحنی ها می توان نتیجه گرفت که سختی پوشش در پارامترهای فرایندی که در ادامه بیان می شود، دارای میزان بهینه است: پتانسیل ۸- ولت، غلظت اسید استیک ۵٪ و زمان رسوب نشانی ۱ ساعت. چسبندگی پوشش های DLC بوسیله آزمون خراش در همه شرایط

آزمایش بیان شده در جدول ۱، تعیین شد. همه نمونه ها مکانیزم شکست چقرمه (Ductile) نشان دادند که توسط میکرو ترک های تقریباً دایره ای مشخصه یابی شد، نتایج از تمایل پوشش به پیروی کردن از الگوی شیار که در شکل ۹ نیز نشان داده شده است، حکایت دارد. میکرو ترک ها بر اساس استاندارد ASTM C 1624 از حالت کشیده شده به سمت ترک های هموار تغییر شکل دادند. اگرچه همه نمونه ها مکانیزم شکست چقرمه نشان دادند ولی چسبندگی پوشش های DLC وابستگی بسیار زیادی به میزان پتانسیل اعمالی، زمان رسوب نشانی و غلظت اسید استیک نشان می دهد. شکل ۱۰ تاثیر میزان نیروی خراش بحرانی و تنش های برشی اعمالی بر روی پوشش را نشان می دهد. با دقت در شکل ۱۰ می توان مشاهده کرد که اولاً با افزایش مقدار پتانسیل اعمالی و همچنین زمان رسوب نشانی، میزان نیروی خراش بحرانی و تنش های برشی کاهش می یابد. ثانیاً با افزایش غلظت اسید استیک تا ۵٪، میزان این پارامتر افزایش و پس از آن یعنی در غلظت های بیشتر از ۵٪، میزان نیروی خراش بحرانی و تنش برشی کاهش می یابد. از آنجایی که چسبندگی پوشش دارای اهمیت است، پارامترهای بهینه جهت چسبندگی مناسب دقیقاً مشابه با



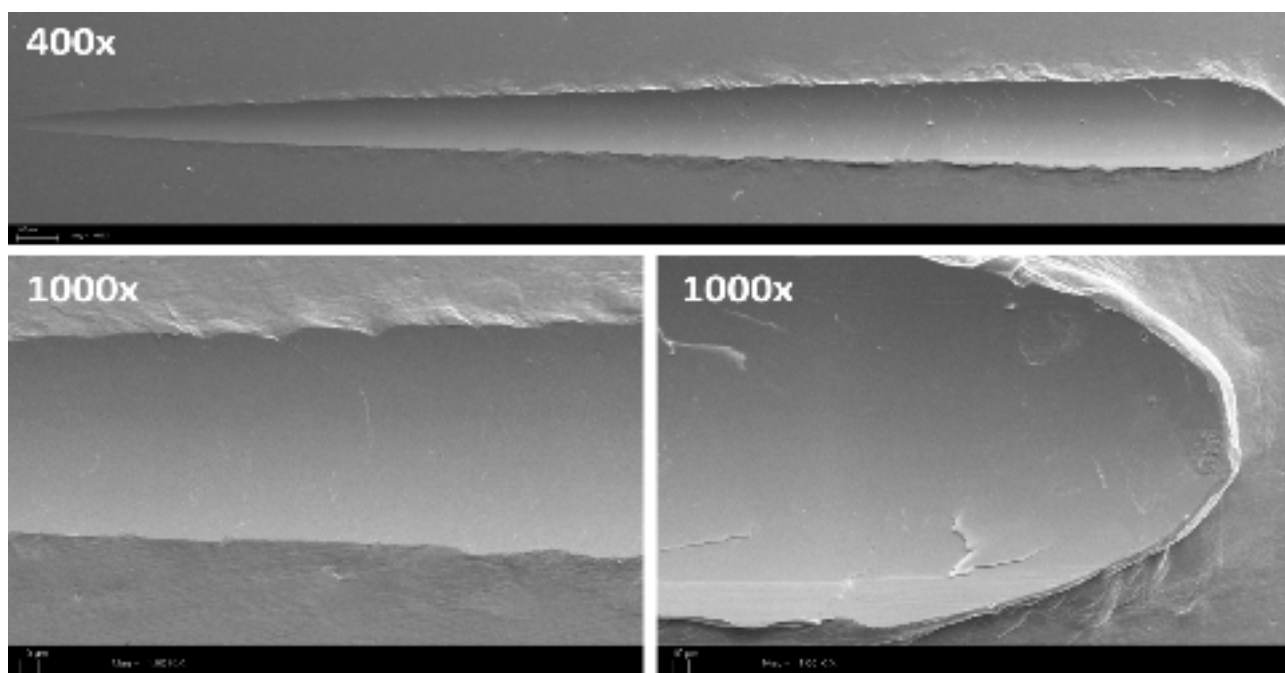
شکل ۸: تاثیر پتانسیل، زمان و غلظت اسید استیک بر روی سختی پوشش های DLC رسوب نشانی شده بر روی فولاد

توانایشان جهت حفاظت از خوردگی و همچنین مقاومت به سایشی که دارند تا کنون مطرح نشده‌اند. با این وجود مطالعات کمی جهت بهبود مقاومت به خوردگی فولاد ضد زنگ با پوشش DLC صورت گرفته‌است. تعداد اندکی از مقالات [۱۳] نیز با آلیاژهای بر پایه تیتانیوم (Ti) محافظت شده با پوشش‌های DLC و همچنین تحقیقات محدودی بر روی آلیاژ فولاد با مقدار کم کربن صورت گرفته‌است. مطالعات دیگری بر روی خواص محافظتی پوشش‌های DLC بر روی

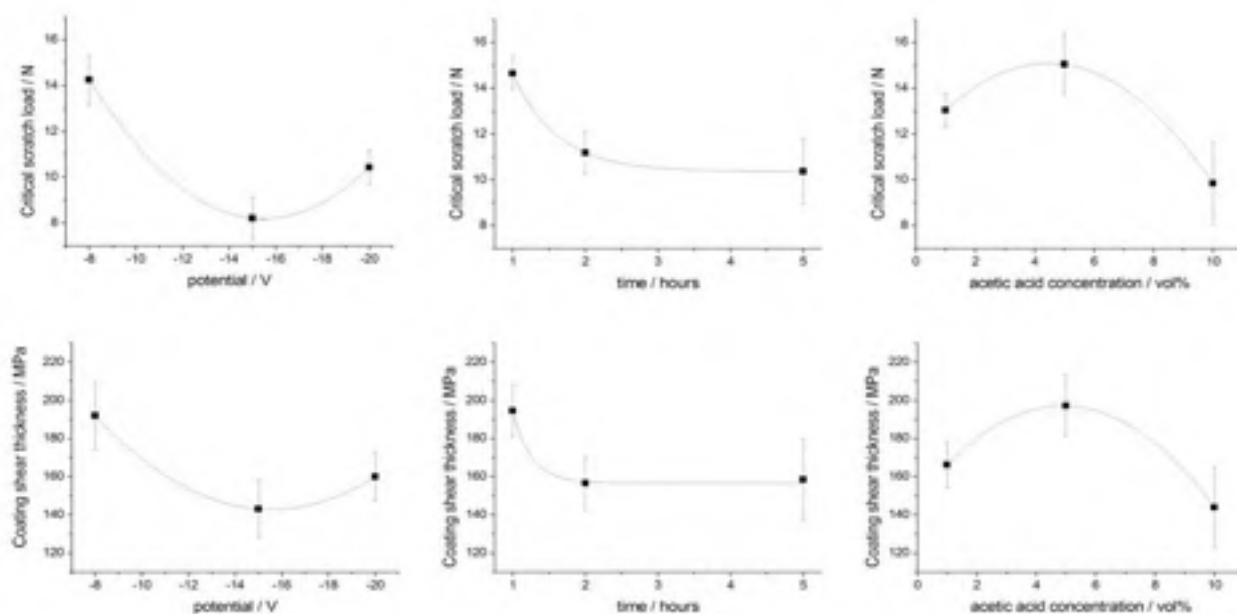
پارامترهای بهینه‌ای بود که برای بهینه کردن میزان سختی به دست آمد یعنی: پتانسیل ۸- ولت، غلظت اسید استیک ۵٪ و زمان رسوب‌نشانی ۱ ساعت. ضخامت پوشش DLC رسوب‌گذاری شده تحت شرایط بهینه حدود $272 \pm 37 \text{ nm}$ بود.

۳-۴- بررسی رفتار خوردگی پوشش‌های الماس گونه

با توجه به مقالات [۱۸-۱۲] پوشش‌های DLC عمدتاً متناسب با



شکل ۹: تصاویر SEM نمونه‌های تهیه شده تحت شرایط فرایندی بهینه (پتانسیل: ۸ V-، غلظت اسید استیک: ۵٪، زمان رسوب‌نشانی: ۱ ساعت)



شکل ۱۰: تاثیر پتانسیل، زمان و غلظت اسید استیک بر روی چسبندگی پوشش‌های DLC رسوب‌گذاری شده بر روی فولاد

به عنوان آند در محلول آبی که شامل ۱٪-۱۰ حجمی اسید استیک بود اعمال شد به گونه ای که نیاز به کنترل مازاد درجه حرارت در مدت زمان ۱-۵ ساعت نبود. پوشش های DLC با نسبت های مختلف کنوردیناسیون الماس به کربن توسط طیف سنجی رامان ارزیابی شدند. بر اساس نتایج مشاهده شد که در پتانسیل پایین سختی بیشتری بدست آمده که به کیفیت شیمیایی پوشش بر می گردد. همچنین مشاهده گردید که با افزایش غلظت اسید استیک میزان سختی پوشش در ابتدا افزایش پیدا می کند ولی با افزایش بیشتر غلظت اسید استیک به سبب افزایش هدایت الکتریکی محلول و در نتیجه آن کاهش دمای موضعی در سطح بسیار نزدیک الکترود، میزان الماس پوشش کاهش پیدا کرده که منجر به کاهش سختی در غلظت های بالا می گردد.

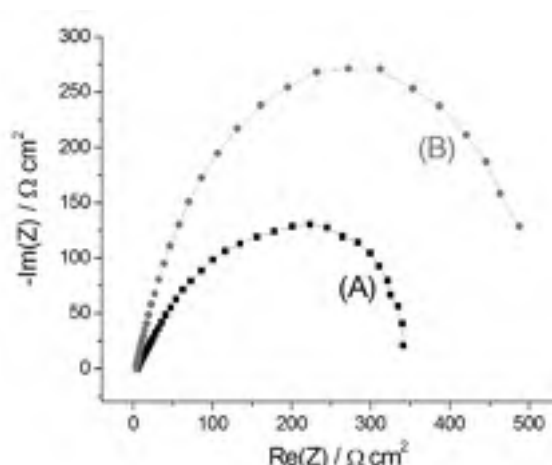
متناسب با آنچه در مقالات گزارش شده، سختی پوشش ها ارتباط مستقیمی با مقدار کنوردیناسیون Sp^3 دارد. به طور قابل ملاحظه ای همه نمونه هایی که در این تحقیق مورد مطالعه قرار گرفتند- صرف نظر از کیفیت پوشش DLC- مکانیسم شکست چقرمه را در آزمون های خراش از خود نشان دادند. چسبندگی پوشش به شدت وابسته به شرایط فرایندی است، به گونه ای که: رابطه معکوس با پتانسیل اعمالی و زمان رسوب نشانی دارد و بیشترین چسبندگی را در غلظت اسید استیک ۵٪ حجمی نشان می دهد سختی و چسبندگی بهینه نیز در ارتباط با شرایط فرایندی است به نحوی که در شرایط زیر مقدار این پارامترها بهینه است: ولتاژ ۸V-، غلظت اسید استیک ۵٪ حجمی و زمان رسوب نشانی ۱ ساعت، که منجر به تشکیل پوششی با ضخامت ۲۵۰nm می شود. اندازه گیری امپدانس الکتروشیمیایی تحت ولتاژ مدار باز در محلول های ۰/۸ NaCl مولار نشان داد که پوشش های تشکیل شده تحت شرایط بهینه نسبت به نمونه بدون پوشش، با افزایش مقاومت پلاریزاسیون، خاصیت محافظتی و مقاومت به خوردگی حدود ۱/۵ برابر بالاتری را دارا می باشد.

فولاد صورت گرفته که از این میان بخشی از آزمون ها انجام گرفته صرفاً در محدوده پارامترهای محیطی بوده [۲۹ و ۳۰]، بخشی مربوط به اندازه گیری مشخصات پتانسیودینامیک بوده [۳۱-۳۳] و بخشی دیگر نیز مربوط به امپدانس الکتروشیمیایی (EIS) می باشد [۳۳].

در مطالعات انجام شده در مقاله حاضر، جهت بررسی مقاومت به خوردگی پوشش، از پوشش DLC به ضخامت ۲۷۰nm استفاده شد که تحت شرایط بهینه ای که در بخش قبل توضیح داده شده بود، تشکیل شد که شامل: ولتاژ ۸- ولت، غلظت اسید استیک ۵٪ و زمان رسوب نشانی ۱ ساعت می باشد. تست های خوردگی بوسیله آزمون امپدانس لکتروشیمیایی در ولتاژ مدار باز درون محلول خنثی ۰/۸ مولار NaCl انجام گرفت. تنها شرایط مدار باز بررسی شد، در شکل ۱۱، طیف EIS فولاد بدون پوشش و فولاد پوشش داده شده مقایسه شد. حلقه خازنی کلاسیک برای هر دو ترکیب مشاهده شد. طیف مربوط به فولاد بدون پوشش، مقاومت القائی حدود $350 \Omega \text{ cm}^2$ را نشان می دهد و این مقدار برای نمونه پوشش داده شده تقریباً ۱/۵ برابر افزایش یافت. به این معنی که مقدار قابل اندازه گیری از محافظت از خوردگی با اعمال پوشش بدست آمد. به علاوه، افت شدید در مقاومت موهومی در شکل دایره ای منحنی نایکوئیست در فرکانس های پایین برای نمونه بدون پوشش مشاهده شد که به پیشروی فرایندهای خوردگی نسبت داده می شود [۳۴] و این شکستگی در نمونه های پوشش داده شده مشاهده نشد که می توان به بهبود پایداری محیطی بعد از اعمال پوشش نسبت داد.

نتیجه گیری

چگونگی انجام فرایند رسوب نشانی الکتروشیمیایی جهت تشکیل پوشش فوق سخت الماس گونه (DLC) بر روی فولاد ساده کربنی در محلول آبی استات در این مقاله توضیح داده شد. ولتاژ اعمالی در محدوده بین ۸- تا ۲۰V- میان فولاد به عنوان کاتد و صفحه گرافیتی



شکل ۱۱: طیف امپدانس الکتروشیمیایی برای نمونه های بر پایه فولاد: (A) بدون پوشش، (B) پوشیده شده با DLC. شرایط پوشش دهی شامل ولتاژ: ۸V-، غلظت اسید استیک: ۵٪، مدت زمان: ۱ ساعت، محلول آزمایش: محلول آبی ۰/۸ M NaCl، شرایط آزمون: پتانسیل مدار باز با دامنه ۱۰ mV، فرکانس ۶۵ kHz

مراجع

- [1] H. Buchkremer-Hermanns, H. Ren and H. Wei, A Combined MW/ECR-PACVD Apparatus for the Deposition of Diamond and Other Hard Coatings, *Surface and Coatings Technology*, Vol. 74, 1995, Pp. 215
- [2] A. Dehbi-Alaoui and A. Matthews, Diamond-like Carbon Films Grown in a New Configuration for Filament Enhanced Plasma Assisted CVD, *Vacuum*, Vol. 46, 1995, Pp. 1305
- [3] K. Kuramoto, Y. Domoto, H. Hirano, S. Kiyama and S. Tsuda, High Quality Diamond Like Carbon Thin Films Fabricated by ECR Plasma CVD, *Applied Surface Science*, Vol. 113, 1997, Pp. 227
- [4] D. S. Patil, K. Ramachandran, N. Venkatramani, M. Pandey, S. Venkateswaran and R. D'Cunha, Microwave Plasma Chemical Vapor Deposition of Diamond Like Carbon Thin Films, *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 278, 1998, Pp. 130
- [5] C. Meunier, E. Tomasella, S. Vives and S. Mikhailov, X-Ray Reflectometry Study of Diamond-like Carbon Films Obtained by Plasma-enhanced Chemical Vapor Deposition, *Diamond and Related Materials*, Vol. 10, 2001, Pp. 1491
- [6] M. Ban, M. Ryoji, T. Hasegawa, Y. Mori, S. Fujii and J. Fujjoka, Diamond-like Carbon Films Deposited by Ilectron Beam Excited Plasma Chemical Vapor Deposition, *Diamond and Related Materials*, Vol. 11, 2002, Pp. 1353
- [7] K. Navaneetha Pandiyaraj, V. Selvarajan, J. Heeg, F. Junge, A. Lampka, T. Barfels, M. Wienecke, Y. Ha Rhee and H. Woo Kim, Influence of bias voltage on diamond like carbon (DLC) film deposited on polyethylene terephthalate (PET) film surfaces using PECVD and its blood compatibility, *Diamond & Related Materials*, Vol. 19, 2010, Pp. 1085–1092
- [8] A. Pardo, C. Gómez-Aleixandre, Metal incorporation strategies in DLC (fullerene-like) thin films grown by ECR-CVD, *Vacuum*, Vol. 85, 2011, Pp. 1140–1143
- [9] R. Paul, S. Hussain, A.K. Pal, Characterization of nanocrystalline gold/DLC composite films synthesized by plasma CVD technique, *Applied Surface Science*, Vol. 255, 2009, Pp. 8076–8083
- [10] A. Usman, M.S. Rafique, M. Khaleeq-ur-Rahman, K. Siraj, Safia Anjum, H. Latif, Taj M. Khan, M. Mehmood, Growth and characterization of Ni:DLC composite films using pulsed laser deposition technique, *Materials Chemistry and Physics*, Vol. 126, 2011, Pp. 649–654
- [11] Y.Namba, Attempt to Grow Diamond Phase Carbon Films from an Organic Solution, *J. Vac. Sci. Technol.*, Vol. A 10, 1992, Pp. 3368
- [12] H. Pang, X. Wang, G. Zhang, H. Chen, G. Lv, S. Yang, Characterization of diamond-like carbon films by SEM, XRD and Raman spectroscopy, *Applied Surface Science*, Vol. 256, 2010, Pp. 6403–6407
- [13] T.M. Manhabosco, I.L. Muller, Electrodeposition of diamond-like carbon (DLC) films on Ti, *Applied Surface Science*, Vol. 255, 2009, Pp. 4082–4086
- [14] S. Gupta, M. Pal Chowdhury, A.K. Pal, Synthesis of DLC films by electrodeposition technique using formic acid as electrolyte, *Diamond & Related Materials*, Vol. 13, 2004, Pp. 1680–1689
- [15] R.K. Roy, B. Deb, B. Bhattacharjee, A.K. Pal, Synthesis of diamond-like carbon film by novel electrodeposition route, *Thin Solid Films*, Vol. 422, 2002, Pp. 92–97
- [16] S. Gupta, R.K. Roy, B. Deb, S. Kundu, A.K. Pal, Low voltage electrodeposition of diamond-like carbon films, *Materials Letters*, Vol. 57, 2003, Pp. 3479–3485
- [17] S. Wan, H. Hu, G. Chen, J. Zhang, Synthesis and characterization of high voltage electrodeposited phosphorus doped DLC films, *Electrochemistry Communications*, Vol. 10, 2008, Pp. 461–465

- [18] K. Sreejith, J. Nuwad, C.G.S. Pillai, Low voltage electrodeposition of diamond like carbon (DLC), *Applied Surface Science*, Vol. 252, 2005, Pp. 296–302
- [19] WenLiang He, Rui Yu, Hao Wang, Hui Yan, Electrodeposition mechanism of hydrogen-free diamond-like carbon films from organic electrolytes, *Carbon*, Vol. 43, 2005, Pp. 2000–2006
- [20] T. Paulmier, J.M. Bell, P.M. Fredericks, *Thin Solid Films*, Vol. 515, 2007, Pp. 2926
- [21] J. Schwan, S. Ulrich, V. Batori, H. Ehrhardt, and S. R. P. Silva, Raman spectroscopy on amorphous carbon films, *Journal of Applied Physics*, Vol. 80, 1996, Pp. 440
- [22] P.L. Wong, F. He, X. Zhou, Interpretation of the hardness of worn DLC particles using micro-Raman spectroscopy, *Tribology International*, Vol. 43, 2010, Pp. 1806–1810
- [23] B. Bozzini, L. D'Urzo, C. Mele. *Journal of Electrochemical Society*, Vol. 152, 2005, Pp. C255-C264
- [24] K. Ma, G. Yang, L. Yu, P. Zhang, Synthesis and characterization of nickel-doped diamond-like carbon film electrodeposited at a low voltage, *Surface & Coatings Technology*, Vol. 204, 2010, Pp. 2546–2550
- [25] H. Wang, M.R. Sheng, Z.Y. Ning, C. Ye, H.Y. Dan, C.C. Cao, H.S. Zhu, *Thin Solid Films*, Vol. 293, 1997, Pp. 87
- [26] T.W. Scharf, H. Deng, J.A. Barnard, *Journal of Applied Physics*, Vol. 81, 1997, Pp. 5393
- [27] H. Pang, X. Wang, G. Zhang, H. Chen, G. Lv, S. Yang, Characterization of diamond-like carbon films by SEM, XRD and Raman spectroscopy, *Applied Surface Science*, Vol. 256, 2010, Pp. 6403–6407
- [28] P.L. Wong, F. He, X. Zhou, Interpretation of the hardness of worn DLC particles using micro- Raman spectroscopy, *Tribology International*, Vol. 43, 2010, Pp. 1806–1810
- [29] P. Couvrat, M. Denis, M. Langer, S. Mitura, P. Niedzielski, J. Marciniak, the corrosion tests of amorphous carbon coatings deposited by r.f. dense plasma onto steel with different chromium contents, *Diamond and Related Materials*, Vol. 4, 1995, Pp. 1251-1254
- [30] G. Thorwarth, C. Hammerl, M. Kuhn, W. Assmann, B. Schey, B. Stritzker, Investigation of DLC synthesized by plasma immersion ion implantation and deposition, *Surface & Coating Technology*, Vol. 193, 2005, Pp. 206–212
- [31] J. Kaminski, J. Rudnicki, T. C. Nouveau, A. Savan, P. Beer, Resistance to electrochemical corrosion of CrxNy- and DLC-coated steel tools in the environment of wet wood, *Surface & Coating Technology*, Vol. 200, 2005, Pp. 83–86
- [32] G. Reisel, G. Irmer, B. Wielage, A. Dorner-Reisel, Electrochemical corrosion behavior of carbon-based thin films in chloride ions containing electrolytes, *Thin Solid Films*, Vol. 515, 2006, Pp. 1038–1042
- [33] R.P.O.S. Nery, R.S. Bonelli, S.S. Camargo Jr, Evaluation of corrosion resistance of diamond-like carbon films deposited onto AISI 4340 steel, *Journal of Mater Science*, Vol. 45, 2010, Pp. 5472–5477
- [34] B. Bozzini, G.P. De Gaudenzi, C. Mele, Corrosion Behaviour of CoW0.013C0.001 in aqueous acidic sulphate solutions containing sodium lauryl sulphate and sodium citrate, *Corrosion Engineering Science and Technology*, Vol. 40, 2005, Pp. 290-300

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.
کد اشتراک: تاریخ دریافت فرم: تعداد نسخ ارسالی: تاریخ شماره نخست: تاریخ شماره پایانی:	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

فصلنامه علمی پژوهشی علوم و مهندسی خوردگی

دستورالعمل نگارش و ارسال مقالات

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

۱- مقالات قابل پذیرش

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

۲- قوانین چاپ

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

۳- آماده‌سازی مقاله

- متن مقاله باید در محیط نرم‌افزار Microsoft Word 2003-2010 با فاصله خطوط ۱ سانتیمتر و به شکل تک ستونی تایپ شود. برای عنوان فارسی مقاله از قلم (Zar, Bold, 16)، برای عناوین نویسندگان و مشخصات آنها به فارسی از قلم (Zar, Regular, 12)، برای چکیده فارسی از قلم (Zar, Regular, 13)، برای متن مقاله از قلم (Zar, Regular, 14)، برای تیترها از قلم (Zar, Bold, 14)، برای مراجع انگلیسی، چکیده انگلیسی و هر لغت انگلیسی که در متن مقاله ظاهر می‌شود از قلم (Calibri, Regular, 12)، برای عنوان انگلیسی از قلم (Calibri, Bold, 14) و برای عناوین نویسندگان و مشخصات آنها به انگلیسی از قلم (Calibri, Regular, 10) استفاده شده و فاصله متن از لبه صفحه بر روی ۲٫۵ سانتیمتر تنظیم شود. متن کامل مقاله به‌همراه چکیده‌های انگلیسی و فارسی نباید از ۱۵ صفحه تجاوز نماید.

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

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

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

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

۴- فایلهای مورد نیاز برای ارسال

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

۵- ارسال مقالات

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

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

۶- فرایند ارزیابی

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

۷- اطلاعات تماس

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

تلفن: ۸-۸۳۴۴۲۸۷ و ۸۳۲۷۳۲۴، نامبر: ۸۳۴۷۷۴۹، پست الکترونیک: corrosionengineering@ica.ir



Quarterly Journal of
Corrosion Sciences and Engineering

Vol. 3, No. 4, March 2014, Serial No. 10, 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
Investigation of pitting corrosion of nickel-aluminum bronze alloys using electrochemical noise technique <i>A. Dehghani, M. Ehteshamzadeh, S. Soroushian</i>	7
The Wear Performance and Corrosion behavior Investigation of Cr-TiO₂ nanocomposite coatings <i>M. R. Baghalnejad, M. Farzam, E. Najafi Birgani</i>	19
Simulation of DC stray current interference on a cathodically protected pipeline and application of mitigation methods <i>M. Derakhshani, S. R. Allahkaram, M. Isakhani-Zakaria, M. Samadian, H. Sharifi Rasaey, A. Razmjoo</i>	35
Application of Pulse Current in Electrolysis Process <i>H. Adolkhani</i>	47
Effect of Benzotriazole ,s concentration on corrosion and nano mechanical properties of alumina hybrid nanostructured coating <i>A. Shanaghi, A. Zeynalnejad, H. Moradi</i>	59
An Investigation of quantitative and qualitative analysis of synergistic environmental effects on current requirement for cathodic protection of coal tar polyamide coating in artificial seawater <i>H. Jamshidnia , M. Pakshir , M. Hadianfard</i>	71
Synthesis and study of Mechanical and Corrosion Properties of Diamond Like Carbon (DLC) Films on Carbon Steel by Electrodeposition <i>F. Khademeh Molavi, H. Hasannejad</i>	81



Quarterly Journal of Corrosion Sciences and Engineering

Vol. 3, No. 4, March 2014, Serial No. 10, 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.

