

به نام

دانای آشکار و نهان



فصلنامه علمی - پژوهشی علوم و مهندسی خوردگی،

چاپ انجمن خوردگی ایران،

از کلیه اندیشمندان، صاحب نظران، پژوهشگران و دانشجویان گرامی

برای ارسال نتایج مطالعات خود دعوت به عمل می‌آورد.

مجله علمی - پژوهشی علوم و مهندسی خوردگی



شماره ۹ (پیاپی ۱۹ - سال ششم)، بهار ۱۳۹۵، ۶۴۱۷-۲۲۵۱:ISSN

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

صاحب امتیاز: انجمن خوردگی ایران

مدیر مسئول: دکتر جابر نشاطی

سرمدبیر: دکتر میرقاسم حسینی

هیئت تحریریه (به ترتیب حروف الفبا):

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

دکتر کوروش جعفرزاده، دانشیار دانشگاه صنعتی مالک اشتر

دکتر میرقاسم حسینی، استاد دانشکده شیمی دانشگاه تبریز

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

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

دکتر هادی عادل خانی، دانشیار پژوهشگاه علوم و فنون هسته ای

دکتر منصور فرزام، دانشیار دانشگاه صنعت نفت

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

دکتر جابر نشاطی، دانشیار پژوهشگاه صنعت نفت

مشاورین (به ترتیب حروف الفبا):

دکتر شاهرخ آهنگرانی، مهندس احمدرضا بحرانی، مهندس حمید امیدوار، دکتر محمود پیکری،

دکتر فرشته رضایی، مهندس محمدرضا قدیمی، مهندس سیدمحمود کثیریها، مهندس کاظم کوزه کنانی

گرافیک و صفحه آراء: حجت عباسیان

همکاران اجرایی: احسان حسینخانی، نجمه سخنور، مجید شاه میرزالو، نجمه عظیمزاده

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

سیاستهای فصلنامه:

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

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

پست الکترونیک: corrosionengineering@ica.ir

شمارگان: ۵۰۰ نسخه

قیمت: ۵۰/۰۰۰ ریال

مجله علمی- پژوهشی علوم و مهندسی خوردگی



شماره ۹ (پیاپی ۱۹ - سال ششم)، بهار ۱۳۹۵، ۶۴۱۷-۲۲۵۱:ISSN

صفحه	عناوین مقاله‌ها و نویسندگان:
۷	ارزیابی عملکرد میدانی نمونه‌های بتنی مسلح با آزمون طیف‌نگاری امپدانس الکتروشیمیایی هادی بیرامی، مریم احتشام‌زاده
۱۵	بررسی فعالیت الکتروشیمیایی پوشش‌های اکسیدی مرکب از IrO_2 ، TiO_2 ، RuO_2 و Ta_2O_5 به‌عنوان آند در سیستم‌های حفاظت کاتدی به‌روش جریان اعمالی میرقاسم حسینی، میرمجید حسینی
۲۷	تاثیر پوشش تبدیلی کربناتی NaHCO_3 بر ترسیب پوشش الکترولس Ni-P بر آلیاژ منیزیم AZ31 و بررسی خواص آن نقیسه قویدل، سعیدرضا اله‌کرم، رضا نادری محمودی
۳۹	بررسی تأثیر فاصله توقف بر رفتار خوردگی اتصال انفجاری ورق‌های فولاد زنگ‌زن ۳۰۴ - فولاد کربنی CK ۴۵ در محیط دریایی محمدرضا خانزاده قره شیران، حمید ناظمی، سجاد سالاری
۵۱	بررسی اثر دی‌کرومات سدیم در سل تولید پرکلرات سدیم بر رفتار خوردگی آندهای پلاتین به روش امپدانس الکتروشیمیایی میثم قاسمی، کوروش جعفرزاده، ابوالفضل کاشی، غلامحسین شیرافکن
۶۷	اثر تالک حامل بنزوتیازول بر خوردگی فولاد نرم در محلول سدیم کلراید علی بحرانی، رضا نادری محمودی، محمد مهدویان احدی
۷۷	بررسی اثر نانوبلوری سازی بر تغییر خواص پوشش اکسیداسیون پلاسمایی الکترولیتی آلیاژ AZ31B حمیدرضا باقری، محمود علی‌اف خضرائی، هومن فخرنوبی، مرتضی قیطانی، حمیدرضا مسیحا، علیرضا صبور روح‌ا قدم

ارزیابی عملکرد میدانی نمونه‌های بتنی مسلح با آزمون طیف‌نگاری امپدانس الکتروشیمیایی

هادی بیرامی^{۱*}، مریم احتشام‌زاده^۲

^۱ دانشجوی دکتری، بخش مهندسی مواد و متالورژی، دانشکده فنی و مهندسی دانشگاه شهید باهنر کرمان.
^۲ استاد، بخش مهندسی مواد و متالورژی، دانشکده فنی و مهندسی دانشگاه شهید باهنر کرمان.

* نویسنده مسئول: hbeirami@yahoo.com

تاریخ دریافت: ۱۳۹۴/۱۱/۳۰ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۵/۰۶/۰۶

چکیده

تخریب ناشی از خوردگی به عنوان یکی از مهمترین عوامل در اضمحلال گسترده سازه‌های بتنی نصب شده در مناطق جنوبی ایران محسوب می‌شود و این مسئله در سال‌های اخیر توجه محققین بسیاری را به خود جلب نموده است. با توجه به متفاوت بودن نتایج آزمون‌های تسريع شده و یا محیط‌های شبیه‌سازی شده با آزمون‌های میدانی در ارزیابی فرآیند خوردگی لزوم تحقیق جهت دستیابی به داده‌های دقیق میدانی در این خصوص وجود دارد. در این مقاله نتایج مربوط به انجام آزمون‌های طیف‌نگاری امپدانس الکتروشیمیایی بر روی نمونه‌های بتنی شاهد، دارای میکرو سیلیس و دارای ممانعت‌کننده خوردگی پس از «هشت» سال قرارگیری در یک پایگاه تحقیقات خوردگی در حاشیه شمالی خلیج فارس ارائه شده است. آنالیز طیف‌های به دست آمده نشان داد با استفاده از مدار معادل رندلز اصلاح شده می‌توان تحلیل مناسبی از توسعه وضعیت خوردگی در نمونه‌های تحت بررسی به دست آورد. هم‌چنین نمونه‌های دارای میکروسیلیس در مقایسه با نمونه‌های دارای ممانعت‌کننده خوردگی و نمونه‌های شاهد به ترتیب از ۱/۸ و ۱۳/۴ برابر مقاومت انتقال بار بالاتری برخوردار بودند.

کلمات کلیدی: ارزیابی میدانی، خوردگی بتن، امپدانس، ممانعت‌کننده، میکروسیلیس؛

Field evaluation of Reinforced Concrete Samples Using Electrochemical Impedance Spectroscopy Test

H. Beirami^{1*}, M. Ehteshamzadeh²

¹ Ph.D student, Department of Materials Science and Engineering, Shahid Bahonar University of Kerman.

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

* Corresponding Author: hbeirami@yahoo.com

Submission: 2016, 02, 19 Acceptance: 2016, 08, 27

Abstract

Corrosion of reinforced concrete structures is one of the major factors in creating intensive damages in concrete structures installed in south region of Iran. This phenomenon has been in the focus of many studies recently. Since during corrosion assessment stage there is a difference between results of accelerated and field tests, it is necessary to conduct field evaluation survey in this regard. In the current article corrosion behaviour of reinforced concrete cylinders, containing micro silica, corrosion inhibitors and without any additive were studied using Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS). The samples were exposed to corrosive environment in Northern margin of Persian Gulf in a corrosion research center for 8 years. Analysis of observed spectra in terms of modified Randles circuit appeared to be a reasonable approximation. In addition micro silica added samples have 1.8 and 13.4 times better charge transfer resistance comparing to the corrosion inhibitor added and without any additive samples, respectively.

Keywords: Field Evaluation, Concrete Corrosion, Impedance, Corrosion Inhibitor, Micro Silica;

۱- مقدمه

استفاده از آزمون طیف‌نگاری امپدانس الکتروشیمیایی در نمونه‌های بتنی مسلح می‌تواند اطلاعات مفیدی در خصوص مقاومت الکتریکی بتن، خصوصیات دی‌الکتریک پوشش بتنی، سرعت خوردگی و مکانیزم‌های در حال رخداد در فصل مشترک بتن و فولاد را فراهم آورد. در هنگام استفاده از آزمون امپدانس در نمونه‌های بتنی مسلح ممکن است مشاهداتی نظیر ایجاد بیش از یک نیم‌دایره در نمودارهای نایکوئیست، ایجاد دنباله در فرکانس‌های پایین و بروز اغوجاج در نیم دایره‌های به دست آمده رخ دهند. این عوامل بایستی با اضافه کردن اجزای سری مقاومت و خازن، به کارگیری جزء واربرگ و جایگزینی جزء خازن با ثابت زمانی در مدار معادل شبیه‌سازی شود [۷-۹] و با تحلیل مقادیر وضعیت خوردگی در نمونه‌ها ارزیابی گردد که این کار نیز در این مقاله انجام شده است.

۲- مواد و روش تحقیق

نمونه‌ها به صورت شاهد، همراه با ممانعت‌کننده خوردگی و میکروسیلیس دار تهیه شدند. برای تهیه نمونه‌های میکروسیلیس دار که دارای مقدار ۱۰ درصد میکروسیلیس هستند، به میزان ۱۰ درصد از وزن سیمان کم شده و به جای آن میکروسیلیس اضافه شد. در تمام موارد مقدار روان‌کننده مورد استفاده ۰/۴٪ وزن مواد سیمانی بود. در جدول (۱) مقدار آب و سیمان و وزن شن و ماسه مورد استفاده و همچنین مقدار میکروسیلیس استفاده شده برای تهیه نمونه‌های میکروسیلیس دار آورده شده است. بتن تهیه شده به مدت ۳ دقیقه در همزن بتن اختلاط یافته و سپس ۳۰ ثانیه متوقف شده و مجدداً ۲ دقیقه اختلاط ادامه یافته است. آب مورد استفاده برای تهیه بتن مطابق ترکیب ارائه شده در جدول (۲) و سیمان مورد استفاده در تمام موارد سیمان تیپ بلینی تهران (جدول (۳)) بود. روان‌ساز مورد استفاده ساخت شرکت Tricozal و مدل VZO21 بوده است. هم‌چنین پایه بازدارنده مورد استفاده در این تحقیق آمینوآلکل می‌باشد. برای تهیه آرماتور از میل گرد آجدار شماره ۱۰ نوع A2 استفاده شده است.

دوام و پایداری سازه‌های بتنی مسلح، مانند عرشه‌ی پل‌ها، اسکله‌ها و فونداسیون‌های نصب شده در محیط‌های دریایی از نظر اقتصادی از اهمیت بسیار بالایی برخوردار است [۱]. مهم‌ترین مکانیزم تخریب این نوع سازه‌ها خوردگی آرماتور فولادی در بتن می‌باشد [۲]. در محیط قلیایی بتن (pH بین ۱۲/۵ تا ۱۳/۵)، یک لایه روئین بر روی سطح آرماتور تشکیل می‌گردد و آرماتور را حفاظت می‌نماید. با نفوذ یون کلر و دی اکسید کربن لایه روئین از بین می‌رود و افزایش حجم ناشی از تشکیل و انباشت محصولات خوردگی باعث انهدام بتن می‌گردد [۳-۱]. افزایش حجم بیش از ۶ برابری لایه‌های اکسیدی آهن (محصولات خوردگی) باعث ایجاد تنش حدود ۴۵۰ مگاپاسکال به بتن می‌گردد، که این تنش تابعی از ترکیب بتن، ترکیب محصولات خوردگی و درجه هیدراتاسیون و شرایط قرارگیری سازه می‌باشد [۴-۵]. تخریب در سازه‌های بتنی واقع در محیط خلیج فارس بیشتر از دیگر مناطق ساحلی دنیا تخمین زده می‌شود. در این مقایسه، رطوبت زیاد محیط، جزر و مد، پاشش و گستره‌ی وسیع تغییرات دمایی از جمله عوامل تشدیدکننده خوردگی بتن مسلح در این منطقه از جنوب کشور به شمار می‌آید [۶].

به دست آوردن اطلاعات دقیق عملکردی از بتن‌های گوناگون در محیط‌های خورنده به طراحان کمک می‌کند تا بتوانند طراحی خود را از نقطه نظر دوام مورد بازبینی قرار داده و طول عمر مورد انتظار از سازه را لحاظ نمایند. داشتن اطلاعات مبتنی بر داده‌های میدانی می‌تواند کمک شایانی در این زمینه به نماید و لزوم پرداختن به آزمون‌های میدانی طولانی مدت در این زمینه کاملاً وجود دارد. به ویژه اینکه محیط‌هایی نظیر حاشیه‌های شمالی خلیج فارس از خورنده‌ترین مکان‌های موجود در این کره خاکی محسوب شده و تاکنون ارزیابی عملکرد طولانی مدت نمونه‌های بتنی مسلح دارای روش‌های مختلف حفاظتی شامل افزودن ممانعت‌کننده خوردگی و میکروسیلیس با آزمون امپدانس در حاشیه شمالی خلیج فارس انجام نشده است.

جدول ۱- وزن مصالح مختلف در حالات مختلف نمونه

نوع مصالح	وزن ماسه (Kg/m ³)	وزن شن (Kg/m ³)	آب مصرفی (Lit/m ³)	عیار سیمان (Kg/m ³)	مقدار میکروسیلیس (%)
الف	۸۵۵	۸۵۵	۱۸۲	۴۰۰	صفر
	۸۵۵	۸۵۵	۱۸۲	۳۶۰+۴۰	۱۰
ب	۸۳۳	۹۲۶	۱۸۲	۴۰۰	صفر
	۸۳۳	۹۲۶	۱۸۳	۳۶۰+۴۰	۱۰
ج	۸۴۳	۹۵۷	۱۸۲	۴۰۰	صفر
	۸۴۳	۹۵۷	۱۸۰	۳۶۰+۴۰	۱۰

جدول ۲- مشخصات آب مصرفی جهت ساخت نمونه‌ها

کلوورها (mg/l)	سولفات‌ها (mg/l)	سختی کل (mg/l)	باقیمانده در تبخیر	هدایت الکتریکی m.mho s/cm	قلیائیت
۲۶۲	۳۰۴	۲۹۱	۱۱۷	۲/۰۵	۷/۵۷

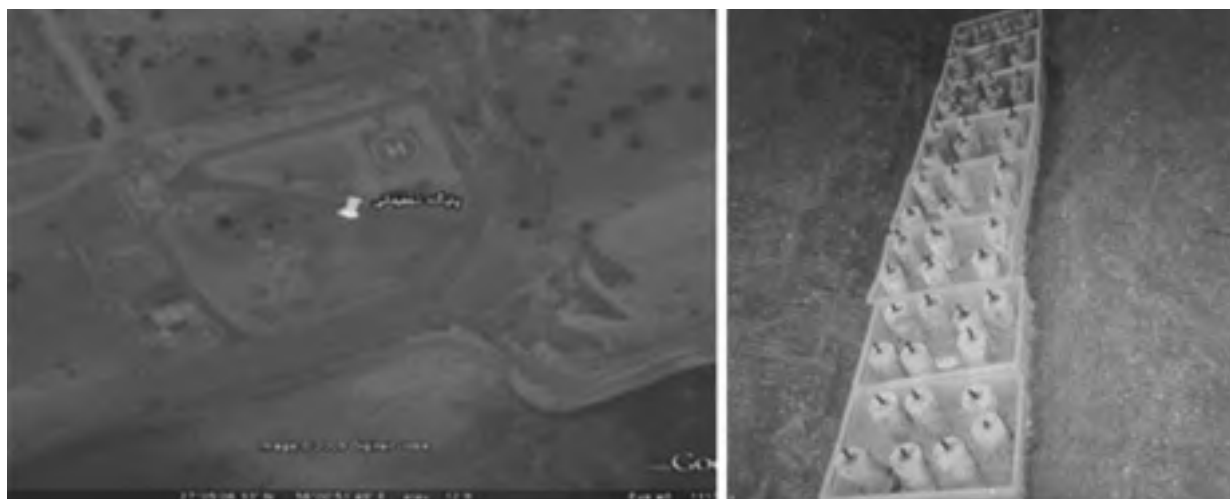
جدول ۳- ترکیب شیمیایی سیمان مورد استفاده (سیمان بلینی تهران)

C ₄ AF	C ₃ A	C ₂ S	C ₁ S	L.O.I	SO ₃ ⁻²	MgO	CaO	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	SiO ₂
۱۰/۳	۶/۹	۲۶/۸	۹/۴۵	۱/۷	۲/۳۲	۳/۴۸	۶۱/۹۳	۳/۳۸	۲/۷۸	۲۱/۴

محل نصب نمونه‌های بتنی در بندرعباس - منطقه پایگاه تحقیقاتی واقع در مجاورت روستای بوستانو می‌باشد که منطقه مذکور در عرض جغرافیایی $27^{\circ} 13' N$ و طول جغرافیایی $56^{\circ} 22' E$ قرار دارد. درجه حرارت محیط مورد بررسی به دلیل نزدیکی به خط استوا بسیار زیاد بوده و به طور متوسط بین 30° الی 40° درجه سانتی‌گراد متغیر می‌باشد. تغییرات درجه حرارت در شبانه‌روز و در طول سال نیز دارای افت و خیزهای بالایی است به گونه‌ای که تغییرات دمایی در طول سال به بیش از 45° درجه سانتی‌گراد می‌رسد. جزر و مد در این منطقه بیش از $2/5$ متر می‌باشد و خصوصیات جغرافیایی منطقه به عنوان ناحیه گرمسیری احتمال وقوع انواع خوردگی را بالا می‌برد. جهت بررسی وضعیت خوردگی در نمونه‌های بتنی مسلح، از آزمون طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی پس از انتقال نمونه‌ها به آزمایشگاه استفاده شد. الکتروود کاری در تمامی نمونه‌ها فولاد ساده کربنی نوع A2 می‌باشد. شایان ذکر است در محیط آزمایشگاه و پیش از آغاز آزمون نمونه‌ها جهت پایداری به مدت ۴ ساعت در محلول $3/5$ درصد وزنی کلرید سدیم قرار گرفتند و سپس آزمون مطابق با شرایط مندرج در جدول (۴) بر روی آنها انجام شد.

نمونه‌های مورد استفاده در این آزمایش‌ها به شکل استوانه‌ای با ارتفاع ۱۵ سانتی‌متر و به قطر ۸ سانتی‌متر بوده است که بر روی محور تقارن آن یک میل‌گرد عاجدار به قطر ۱۰ میلی‌متر به طول ۱۵ سانتی‌متر قرار گرفته است، به طوری که فاصله انتهای میل‌گرد از قاعده استوانه ۴ سانتی‌متر بوده است و ۵ سانتی‌متر فوقانی میل‌گرد دارای یک پوشش عایق پلاستیکی بوده و تنها ۱۰ سانتی‌متر از آرماتور در تماس با بتن بوده است.

نمونه‌های ریخته شده به مدت ۲۴ ساعت نگهداشته شدند تا خودگیری کامل شود و بعد از آن تمام نمونه‌ها در آب غوطه‌ور شده و عمل آوری شده‌اند. مدت زمان عمل آوری ۲۸ روز بود. شرایط نصب نمونه‌ها به این صورت بود که ابتدا تمام نمونه‌ها به محل نصب منتقل شده سپس از محل خارج شدن آرماتور از بتن با چسب سیلیکا آب‌بندی شدند. این عمل به این علت انجام شد که از ایجاد خوردگی شیاری در این مناطق جلوگیری شود. سپس نمونه‌های مربوط به هر حالت خاص در یک جعبه پلاستیکی بصورت عمودی قرار داده شدند (بطوری که آرماتور بیرون آمده از بتن در بالای نمونه قرار گرفته باشد) و در عمق نیم‌متری در فاصله ۳۰ متری از ساحل قرار داده شدند، (شکل (۱)).



شکل ۱- تصاویری از نمونه‌های قرار داده شده در محیط و محل نصب.

۳- نتایج و بحث

در نمونه‌های بتنی مسلح به دلیل پیچیدگی سیستم مدل‌های مختلفی جهت تعیین و ارزیابی پارامترهای واکنش مورد مطالعه قرار گرفته‌اند [۱۰-۱۱]. در میان این مدل‌ها، مدار معادل رندلز اصلاح شده یکی از مناسب‌ترین مدارهای به کار گرفته شده می‌باشد (شکل (۲)). در این مدل R1 جزء مقاومت الکتریکی الکترولیت می‌باشد که با توجه به استفاده از محلول کلرید سدیم ۳/۵ درصد وزنی، این مقاومت عددی کوچک و قابل صرف‌نظر کردن خواهد بود. به دلیل ناهمواری‌های موجود در سطح آرماتور (به سبب زبری سطح و همچنین توسعه محصولات خوردگی) و همین‌طور طبیعت ناهمگن بتن، خازن ایده آل موجود در مدار رندلز (C1) با جزء فاز ثابت (CPE1) جایگزین می‌گردد که عملکرد لایه دوگانه ایجاد شده در سطح آرماتور را نشان می‌دهد. مقاومت این جزء از رابطه (۱) قابل اندازه‌گیری می‌باشد:

$$Z_{CPE} = 1 / Y_0 (j \cdot \omega)^n \quad \text{رابطه (۱)}$$

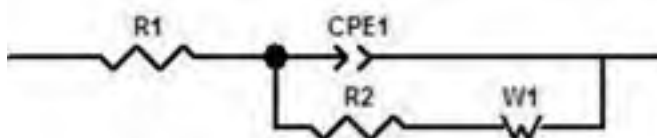
که در این رابطه مقدار n اطلاعاتی در خصوص میزان خروج از حالت ایده آلی در خازن را نشان می‌دهد. Y_0 ادمیتانس پایه، j برابر با جذر منفی یک و ω فرکانس زاویه ای می‌باشد. اجزای

R2 و W به ترتیب مقاومت‌های مربوط به انتقال بار و پدیده نفوذ می‌باشند که نقش تعیین کننده‌ای در سرعت خوردگی آرماتور در بتن دارند.

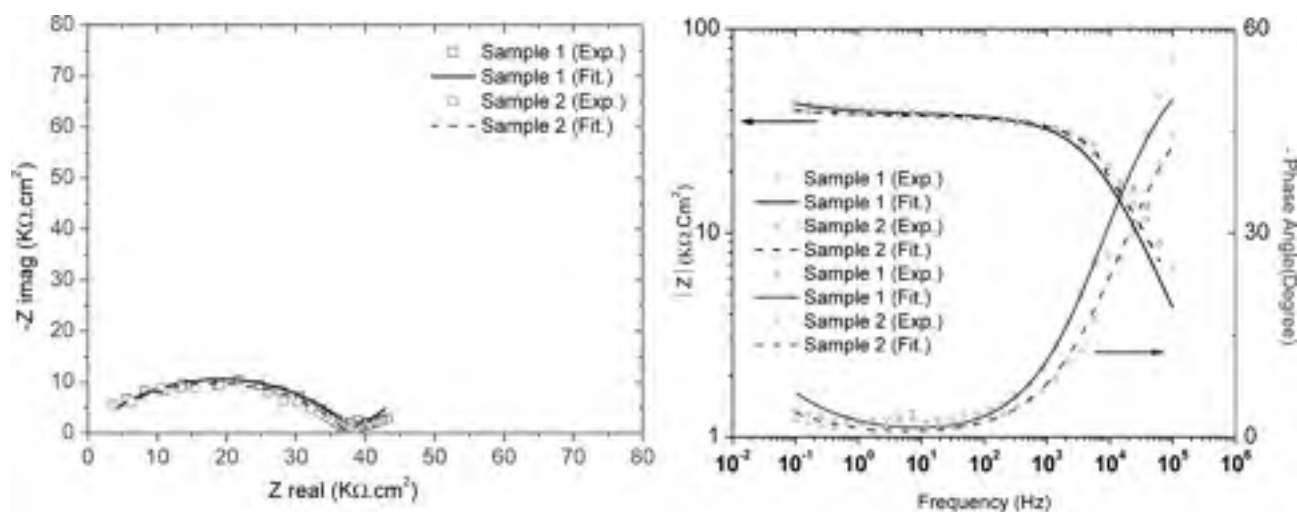
در شکل‌های (۳) الی (۵) نمودارهای مربوط به اندازه‌گیری امپدانس نمونه‌ها به صورت نمودارهای بد و نایکوئیست نمایش داده شده است. همان‌طور که از نمودارها مشخص می‌باشد بین داده‌های آزمایشگاهی و نمودار رسم شده با استفاده از مدار معادل به کار گرفته شده تطابق قابل قبولی وجود دارد. مقدار امپدانس در نمونه‌های دارای ممانعت کننده خوردگی و نمونه‌های حاوی میکروسیلیس به میزان قابل توجهی نسبت به نمونه‌های شاهد افزایش داشته است که همین امر تاثیر مثبت افزودن ممانعت کننده خوردگی و میکروسیلیس در افزایش مقاومت به خوردگی نمونه‌ها پس از هشت سال قرارگیری در حاشیه شمالی خلیج فارس را نشان می‌دهد. با مقایسه نمودارهای نایکوئیست در شکل‌های (۳) و (۴) مشخص می‌شود که برخلاف تصور مقاومت به خوردگی نمونه‌های حاوی میکروسیلیس از نمونه‌های دارای ممانعت کننده نیز بیشتر است. قرائت امپدانس‌های پایین در نمونه شاهد (نمودار نایکوئیست در شکل (۵)) بیانگر شروع پدیده خوردگی در این نمونه‌ها می‌باشد.

جدول ۴- شرایط انجام آزمون طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی

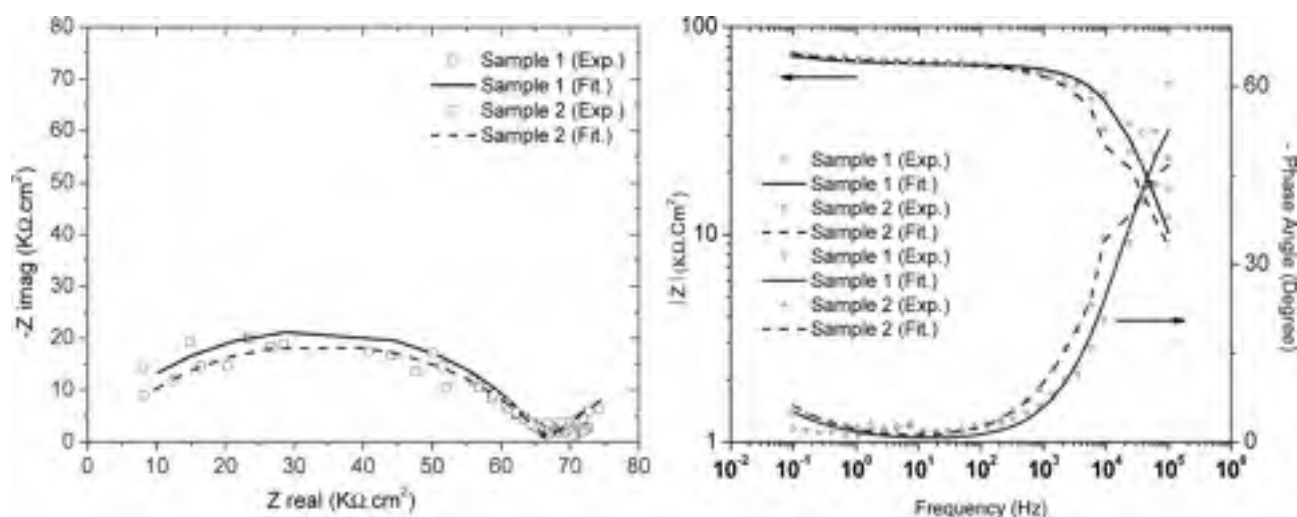
EG&G Potentiostat/Galvanostat Model 273A HF Frequency response analyzer(S11255)	نوع دستگاه
۳۱/۴۱ Cm ^۲	مساحت مورد آزمایش
SCE (Saturated Calomel Electrode KCl)	الکتروود مرجع
کلرید سدیم ۳/۵ درصد وزنی	الکترولیت
EIS Spectrum Analyzer و Power suite	نرم افزار اندازه گیری آزمون
۱۰ mHz - ۱۰۰ kHz	گستره‌ی فرکانس اعمالی
۱۰ mV	دامنه پتانسیل



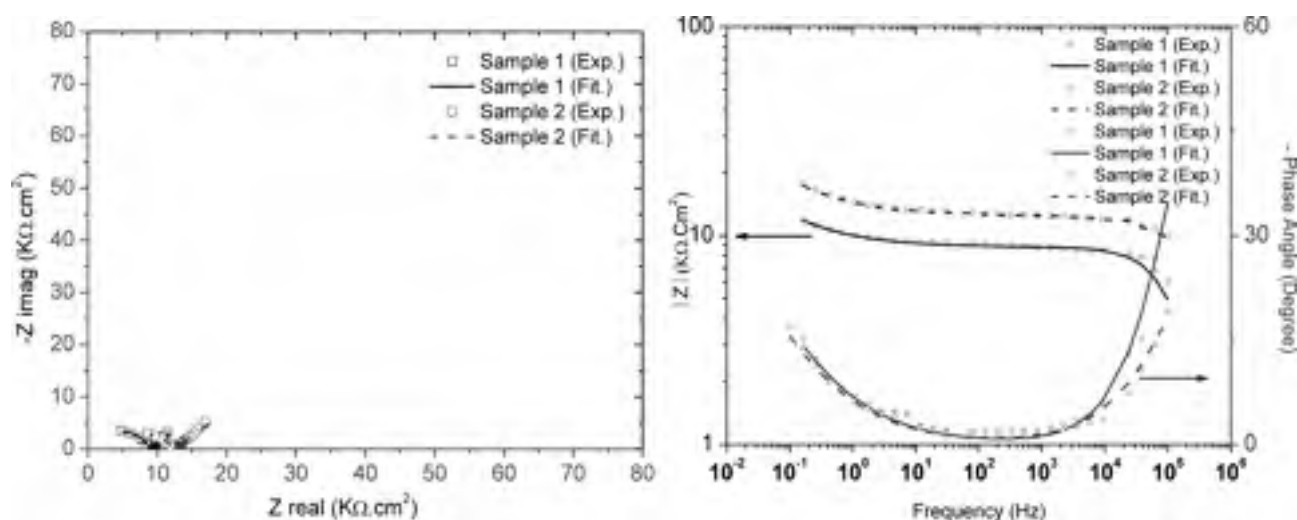
شکل ۲- اجزای مدار معادل رندلز اصلاح شده جهت ارزیابی عملکرد نمونه‌های بتنی مسلح



شکل ۳- نمودارهای بد و نایکوئیست مربوط به نمونه‌های دارای ممانعت کننده خوردگی.



شکل ۴- نمودارهای بد و نایکوئیست مربوط به نمونه‌های دارای میکروسیلیس.



شکل ۵- نمودارهای بد و نایکوئیست مربوط به نمونه‌های شاهد.

ممانعت‌کننده خوردگی و نمونه‌های شاهد به ترتیب از ۱/۸ و ۱۳/۴ برابر مقاومت انتقال بار بالاتری برخوردار بودند. از سوی دیگر نتایج موجود در ستون ظرفیت خازنی و ضریب تصحیح در جدول (۵) نشان می‌دهند انتخاب جزء فاز ثابت در مدار معادل درست می‌باشد و داده‌های مربوط به ظرفیت خازنی و مقاومت در نمونه‌های دارای ممانعت‌کننده خوردگی بیش از سایر نمونه‌ها می‌باشد. این عامل ممکن است به دلیل عملکرد ممانعت‌کننده در افزایش تجمع بار در لایه دوگانه ایجاد شده در فصل مشترک فولاد - بتن باشد. ظرفیت خازنی در نمونه‌های دارای میکروسیلیس و نمونه‌های بدون اضافه شونده تقریباً در یک محدوده می‌باشند.

نتیجه‌گیری

- نتایج حاصل از آزمون امپدانس بر روی نمونه‌های بتنی مسلح نصب شده در حاشیه شمالی خلیج فارس نشان داد که پس از هشت سال قرارگیری در محیط، نمونه‌های دارای میکروسیلیس بیشترین مقاومت به خوردگی (حتی بیش از نمونه‌های دارای ممانعت‌کننده خوردگی) را دارا بودند.
- استفاده از آزمون امپدانس اسپکتروسکوپی، اطلاعات مفیدی را در خصوص عملکرد میدانی نمونه‌ها نشان داد و با استفاده از نمودارهای بد و نایکوئیست حاصل می‌توان در خصوص مکانیزم‌های حاکم بر فرآیند خوردگی در محدوده‌های فرکانسی مختلف اظهار نظر نمود.
- نمونه‌های بتنی مسلح به دلیل پیچیدگی مورفولوژی سطح و ناهمگون بودن الکترولیت، در فرکانس‌های بالا رفتار خازنی ایده‌آل از خود نشان نداده و لازم است از جزء فاز ثابت به جای خازن در مدار معادل استفاده شود.
- در بررسی رفتار فصل مشترک بتن - فولاد در تمامی نمونه‌ها رفتار خازنی، مکانیزم کنترل توسط انتقال بار و مکانیزم کنترل توسط نفوذ دیده شد.

موضوع مهم دیگر در نمودارهای نایکوئیست مربوط به نمونه‌های بتنی مسلح بررسی شده، ظهور پدیده واربرگ در محدوده فرکانس پایین در کلیه نمونه‌ها است. با توجه به اینکه در این نمونه‌ها فرکانس‌های بالا مربوط به عملکرد فصل مشترک الکتروکود - بتن می‌باشد [۱۳-۱۲]، نشان‌دهنده این است که در این محدوده مکانیزم غالب در پدیده خوردگی فرآیند نفوذ بوده و احتمالاً نفوذ اکسیژن و احیای آن کنترل‌کننده واکنش خوردگی می‌باشد [۹، ۱۱، ۱۴ و ۱۵]. براساس اطلاعات موجود در نمودارهای بد، در فرکانس‌های بالا (بیش از ۱۰ کیلوهرتز) نمونه‌ها در نمودار مدول امپدانس بر حسب فرکانس شبیه نزدیک به ۱- (زاویه ۴۵- درجه) از خود نشان داده اند که بیانگر حضور رفتار خازنی در فصل مشترک آرماتور - بتن می‌باشد و زاویه فازهایی متفاوت از ۴۵- درجه بیانگر لزوم استفاده از جزء فاز ثابت به جای خازن ایده آل در مدار معادل انتخاب شده می‌باشد. در فرکانس‌های پایین‌تر که شیب به سمت صفر میل می‌کند، بیانگر این است که مقاومت در برابر فرآیند انتقال بار به‌عنوان مکانیزم غالب و کنترل‌کننده ظاهر گشته است. در فرکانس‌های زیر یک هرتز با تغییر زاویه فاز، کنترل توسط مکانیزم نفوذ قابل مشاهده می‌باشد. مقادیر مربوط به معادل سازی نمودارهای ترسیمی با مدار معادل مورد استفاده در شکل (۲) در اطلاعات مندرج در جدول (۵) قابل ملاحظه می‌باشد.

در اعداد مندرج در جدول (۵) اختلاف زیادی بین مقاومت انتقال بار در نمونه‌های حاوی میکروسیلیس با سایر نمونه‌ها مشهود می‌باشد و با توجه به اینکه این مقاومت با سرعت خوردگی نسبت معکوس دارد، لذا نشان‌دهنده پیشرفت کمتر خوردگی در این نمونه‌ها می‌باشد. اگرچه نمونه‌های دارای ممانعت‌کننده از مقاومت پلاریزاسیون کمتری نسبت به نمونه‌های دارای میکروسیلیس برخوردار هستند ولیکن به مراتب این مقاومت از مقاومت انتقال بار در نمونه‌های بدون اضافه شونده بیشتر است. نتایج نشان می‌دهند نمونه‌های دارای میکروسیلیس در مقایسه با نمونه‌های دارای

جدول ۵- پارامترهای مربوط به مدار معادل منتج از نتایج آزمون

عنوان	شماره نمونه	مقاومت انتقال بار ($K\Omega.Cm^2$)	ظرفیت خازنی ($\mu F.Cm^{-2}$)	ضریب تصحیح (n)	سرعت خوردگی (mm/y)
	نمونه ۱	۳۸/۱	۲۴/۲	۰/۶	۰/۰۰۸
	نمونه ۲	۳۷/۳	۲۲/۵	۰/۶	۰/۰۰۸
	نمونه ۱	۶۶/۷	۱/۳	۰/۷	۰/۰۰۵
	نمونه ۲	۶۶/۱	۲/۸	۰/۷	۰/۰۰۵
	نمونه ۱	۱/۱	۳/۹	۰/۷	۰/۲۷۶
	نمونه ۲	۸/۸	۱/۲	۰/۸	۰/۰۳۶

تشکر و قدردانی

تحقیقاتی و همچنین مشارکت آقایان مهندسان مهرگان عباسی و محمد حافظی و آقای دکتر یداله یعقوبی نژاد جهت همکاری در انجام آزمون‌ها و همین‌طور شرکت پایه بتن بابت تهیه نمونه‌های اولیه تشکر و قدردانی می‌گردد.

بدین‌وسیله از زحمات و همکاری‌های ارزشمند آقای مهندس جلیل صحراگرد و آقای مهندس احمد سایانی از شرکت برق منطقه‌ای هرمزگان، بابت در اختیار قرار دادن امکانات پایگاه

مراجع

- [1] K. Y. Ann, H. W. Song, "Chloride threshold level for corrosion of steel in concrete", Corrosion Science, Vol. 49, No. 11, 2007, Pp 4113-4133.
- [2] P.V. Naygaard, "Non-destructive electrochemical monitoring of reinforcement corrosion", Ph.D. Thesis, Technical University of Denmark, 2009.
- [3] R. Zhang, "Analysis of both initiation and propagation phases of corrosion in Reinforced Concrete structures and their influence on service life", Ph.D. Thesis, Toulouse, FRANCE Toulouse University, 2008.
- [4] A. Bentur, S. Diamond, N. S. Berke, "Steel Corrosion in Concrete", E & FN Spon, 1st. Edition, 1998, Pp. 76-78.
- [5] M. F. Montemor, A. M. P. Simoes, M. G. S. Ferreira, "Chloride-induced corrosion on reinforcing steel: from the fundamentals to the monitoring techniques", Cement & Concrete Composites, Vol. 25, 2003, Pp. 491-502.
- [6] J. A. Gonzalez, S. Feliu, P. Rodriguez, E. Ramirez, C. Alonso, C. Andrade, "Some questions on the corrosion of steel in concrete Part I: when, how and how much steel corrodes", Materials Structure, Vol. 29, 1996, Pp. 6-40.
- [7] V.Feliu, J.A.Gonzalez, C.Anderade, S.Feliu, "Equivalent circuit for modeling the concrete interface, Experimental evidence and rhetorical predictions", Corrosion Science, Vol. 40, No. 6, 1998, Pp. 975-993.
- [8] R.J. Duarte, A.S.Castela, R.Neves, L.Freire, M.F.Montemor, "Corrosion behavior of steel rebars embedded in concrete: an electrochemical impedance spectroscopy study", Electrochimica Acta, Vol. 124, 2014, Pp. 218-224.
- [9] M. Ismail, M. Ohtsu, "Corrosion rate of ordinary and high-performance concrete subjected to chloride attack by AC impedance spectroscopy", Construction and Building Materials, Vol. 20, 2006, Pp. 458-469.
- [10] J.M.Deus, B.Diaz, L.Freire, X.R.Nova "The electrochemical behavior of steel rebars in concrete: an electrochemical impedance spectroscopy study of the effect of temperature", Electrochimica Acta, Vol. 131, 2014, Pp. 106-115.
- [11] M.A. Pech-Canul, P.Castro "Corrosion measurement of steel reinforcement in concrete exposed to tropical marine atmosphere", Cement and Concrete Research, Vol. 32, 2002, Pp. 491-498.
- [12] G. Song, "Equivalent circuit model for AC electrochemical impedance spectroscopy of concrete", Cement and Concrete Research, Vol. 30, 2002, Pp. 1723-1730.
- [13] L. Creazzi, "Study and monitoring of materials for protection of steel in concrete", Ph.D. Thesis, University of Trento, Italy, 2007.
- [14] M.F. Montemor, A.M.P. Simoes, M.M. Salta, "Effect of fly ash on concrete reinforcement corrosion studied by EIS ", Cement and Concrete Composite, Vol. 22, 2000, Pp. 175-185.
- [15] M. Serdar, L.V. Zulj, D. Bjegovic "Long term corrosion behavior of stainless reinforcing steel in mortar exposed to chloride environment", Corrosion Science, Vol. 69, 2013, Pp. 149-157.

بررسی فعالیت الکتروشیمیایی پوشش‌های اکسیدی مرکب از RuO_2 ، TiO_2 ، IrO_2 و Ta_2O_5 به عنوان آند در سیستم‌های حفاظت کاتدی به روش جریان اعمالی

میرقاسم حسینی^۱، *، میرمجید حسینی^۲

^۱ استاد دانشکده‌ی شیمی، دانشگاه تبریز.

^۲ کارشناس ارشد نانوشیمی، دانشگاه تبریز.

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

تاریخ دریافت: ۱۳۹۵/۰۲/۲۳ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۵/۰۶/۰۶

چکیده

پوشش‌های سه تایی شامل RuO_2 - TiO_2 - Ta_2O_5 و RuO_2 - TiO_2 - IrO_2 در روی بستر تیتانیومی طی دو مرحله ابتدا به صورت سل-ژل و سپس تجزیه‌ی حرارتی در دمای 450°C سنتز شدند. فعالیت الکتروکاتالیستی این پوشش‌ها در فرایند آزادسازی گاز اکسیژن با استفاده از روش‌های الکتروشیمیایی شامل ولتامتری چرخه‌ای، طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی در محیط سولفات سدیم 1mol.L^{-1} مورد ارزیابی قرار گرفتند تا قابلیت استفاده از آنها به عنوان آند در سیستم‌های حفاظت کاتدی مشخص شود. تعیین مساحت سطح فعال در روی این پوشش‌ها با روش ولتامتری نشان داد که پوشش حاوی اکسید ایریدیوم سطح فعال برابر $1/97\text{cm}^2$ و پوشش حاوی اکسید تانتالیوم $0/71\text{cm}^2$ دارد. در مورد پوشش حاوی اکسید تانتالیوم، افزودن این اکسید باعث کاهش تعداد سایت‌های فعال اکسید روتنیوم به عنوان اصلی‌ترین ماده‌ی الکتروکاتالیستی در این پوشش‌ها می‌شود. تصاویر میکروسکوپ الکترونی و آنالیز پراش اشعه‌ی ایکس به منظور بررسی مورفولوژی سطح نمونه‌ها تهیه شدند. در پوشش حاوی IrO_2 بیشتر در شکاف‌های بین ساختارهای جزیره‌ای و شیارهای پوشش ترسیب می‌شود که با ایجاد سایت‌های مازاد منجر به افزایش فعالیت می‌شود. هم‌چنین به خاطر افزایش یکنواختی ایجاد شده در اثر اشغال شکاف‌های سطح و نیز افزایش تعداد سایت‌های فعال طول عمر پوشش افزایش می‌یابد.

کلمات کلیدی: حفاظت کاتدی، آند، سل-ژل، پوشش‌های اکسیدی، تست پایداری؛

Investigation of the Electrochemical Activity of mixed metal oxide coatings of IrO_2 , RuO_2 , TiO_2 and Ta_2O_5 as Anode in the Cathodic Protection Systems by Impressed Current

M. G. Hosseini^{1*}, M. M. Hosseini²

¹ Professor, Faculty of Chemistry, University of Tabriz.

² M.Sc, Nano Chemistry, University of Tabriz.

* Corresponding Author: Mg-Hosseini@tabrizu.ac.ir

Submission: 2016, 05, 12 Acceptance: 2016, 08, 27

Abstract

Ternary coatings of RuO_2 - TiO_2 - IrO_2 and RuO_2 - TiO_2 - Ta_2O_5 were synthesized in two steps; first by sol-gel procedure and then thermal decomposition at 450°C on Ti substrate. Electrocatalytic activity of the coatings toward oxygen evolution reaction was investigated by electrochemical methods including cyclic voltammetry, electrochemical impedance spectroscopy in a 1mol.L-1 Na_2SO_4 solution in order to evaluation of their application as anode in cathodic protection systems. Electrochemically determined active surface area values revealed 1.97cm² active surface for the coating containing IrO_2 and 0.71cm² for the coating containing Ta_2O_5 . In the case of the coating containing Ta_2O_5 , addition of Ta_2O_5 has led to decreasing the active sites of RuO_2 as the main electrocatalyst for oxygen evolution. Morphological analysis of the coatings was conducted by providing the scanning electron microscope images and energy dispersive x-ray spectrums of coatings. The images clearly confirmed that IrO_2 aggregates at the cracks and spaces between the island like structures of ternary coating of RuO_2 - TiO_2 - IrO_2 and creates extra active sites. Enhancement of uniformity as a result of occupation of cracks improves the stability of the coating containing IrO_2 .

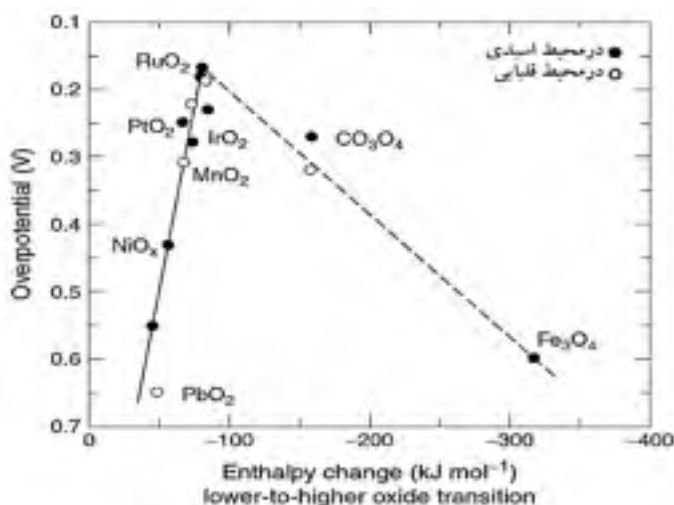
Keywords: Cathodic protection, Anode, Sol-gel, Oxide coatings, Stability test;

۱- مقدمه

حفاظت کاتدی به همراه پوشش‌دهی از موثرترین روش‌ها برای حفاظت از سازه‌های فلزی در محیط‌های خورنده مانند آب دریا، آب نمک، خاک و آب معمولی می‌باشد. دو روش برای انجام حفاظت کاتدی در سیستم‌های مختلف وجود دارد: الف) استفاده از آندهای فدا شونده (Sacrificial anodes) ب) حفاظت کاتدی با اعمال جریان (Impressed current cathodic protection). در روش اول فلزات فعالی هم‌چون روی یا منیزیم که پتانسیل احیای بسیار پایینی (منفی) دارند به صورت قطعه‌ی فیزیکی متصل یا به عنوان یک پوشش در سطح فلز بستر یا سازه (معمولاً فولاد) قرار می‌گیرند. این فلزات در محیط مورد نظر اکسید می‌شوند و الکترون‌های حاصل از اکسیداسیون آنها صرف حفاظت از فلز بستر می‌گردد. در روش دوم الکترون‌های مورد نیاز برای حفاظت سازه از طریق یک منبع مولد الکتریسته از خارج از سیستم به سازه اعمال می‌گردد. در این حالت محیط خورنده در نقش الکترولیت، سازه‌ی مورد نظر در نقش کاتد و نیز یک آند بی‌اثر که در سطح آن واکنش آزادسازی گاز اکسیژن (OER) (Oxygen evolution reaction) اتفاق می‌افتد تشکیل یک سل الکتروشیمیایی را می‌دهند [۱]. سرعت اکسیداسیون آب یا آزادسازی اکسیژن در سطح این آندهای بی‌اثر که در کیفیت و میزان انرژی مصرفی حفاظت سازه نقش اساسی دارد وابسته به نوع مواد موجود در ساختار این آندها است. بنابراین جنس آندهای مورد استفاده یکی از چالش‌های اساسی در زمینه‌ی حفاظت کاتدی است [۲]. آزادسازی گاز اکسیژن در دیگر تکنولوژی‌های مرتبط با الکتروشیمی بخصوص در صنایع مختلف مانند الکترولیز آب، باتری‌ها، پیل‌های سوختی، تصفیه‌ی الکتروشیمیایی، استخراج فلزات مانند مس، گالوانیزه کردن فولاد نیز دیده می‌شود [۳]. این فرایند در بازه‌ی وسیعی از pH قابل انجام است بنابراین مطالعات فراوانی در روی این فرایند در محیط‌های اسیدی، محیط خنثی و نیز محیط‌های قلیایی صورت گرفته است. مکانیسم این فرایند از طریق مراحل حد واسط، همراه با جذب و واجذب گونه‌های مختلف پیش می‌رود [۴، ۵]. تحقیقات نشان داده‌اند که فلزات نجیب مانند پلاتین، ایریدوم و روتنیوم به دلیل سینتیک بالای این فرایند در سطح آنها بسترهای کاتالستی مناسبی برای آزادسازی گاز اکسیژن هستند [۶]. آزادسازی گاز اکسیژن در سطح این فلزات از مسیر تشکیل اکسیدهای این فلزات در سطح آنها انجام می‌گردد. به عبارت دیگر این فلزات برای آزادسازی گاز اکسیژن بایستی اکسید شوند.

به هر حال قیمت بالای این فلزات و نیز اکسیداسیون آنها در فرایند OER باعث این شد که تحقیقات در جهتی سوق پیدا کنند که بسترهای کاتالستی نجیب با اکسید فلزات آنها جایگزین گردد. در مورد کاتالست‌های اکسیدی فلزات واسطه، واکنش از طریق تغییر عدد اکسایش اتم فلز مرکزی موجود در درون ساختار اکسیدی تحت تاثیر پتانسیل اعمال شده و نیز با کمک مولکول‌های آب صورت می‌گیرد به گونه‌ای که ابتدا یک مرحله‌ی جذب آب صورت می‌گیرد و در نتیجه‌ی آن عدد کثوردیناسیونی فلز دچار تغییر می‌شود و در ادامه طی چند مرحله‌ی حد واسط و تغییر عدد اکسایش فلز نهایتاً گاز اکسیژن تولید می‌گردد. در این راستا اکسیدهای فلزات واسطه‌ی مختلف مورد بررسی قرار گرفته‌اند و نهایتاً مشخص شده است که اکسیدهای فلزات نجیب با عدد اکسایش بالا عملکرد بسیار خوبی در این فرایند از خود نشان می‌دهند [۷]. حالت کلی مکانیسم OER در سطح اکسیدها در فرایندهای (۱) تا (۴) به صورت مرحله به مرحله ارائه شده است. لازم به ذکر است که مکانیسم در اصل شامل سه مرحله از این چهار مرحله‌ی ارائه شده می‌باشد و مراحل (۲) و (۳) مشابه هم هستند. سینتیک این فرایند وابسته به ثابت‌های سرعت هر یک از این مراحل بوده و اضافه پتانسیل مصرفی برای این واکنش را تعیین می‌کند. منحنی‌هایی موسوم به ولکانو (Volcano) اضافه پتانسیل مصرفی برای انجام فرایند را براساس آنتالپی پیوند جذبی در سطح اکسیدهای فلزات واسطه‌ی مختلف نشان می‌دهند [۸]. که در شکل ۱ ارائه شده است. همان‌طور که شکل ۱ نشان می‌دهد اکسید روتنیوم به علت اینکه کمترین اضافه پتانسیل را برای انجام فرایند OER نیاز دارد بهترین گزینه برای کاتالیز این فرایند است و اکسیدهای ایریدیوم، کبالت و پلاتین در رده‌های بعدی قرار دارند. ایراد عمده‌ای که اکسید روتنیوم علی‌رغم فعالیت بالای الکتروشیمیایی خود دارد تخریب سریعتر آن نسبت به سایر اکسیدها می‌باشد. هدف اصلی از کار پژوهشی حاضر افزودن برخی اکسیدهای فلزات واسطه به اکسید روتنیوم به منظور افزایش طول عمر آن برای استفاده به عنوان آند در سیستم‌های حفاظت کاتدی می‌باشد.





شکل ۱- منحنی ولکانو مربوط به اضافه پانسیل OER بر حسب آنتالپی تبدیل عدد اکسایشی پایین تر به بالاتر.

۲- روش تحقیق

۲-۱- تهیه پوشش‌های مخلوط اکسیدی

مش تیتانیومی برش داده شده در ابعاد ۱ سانتی متر مربع ابتدا در استون روغن زدائی و سپس در محلول اگزالیک اسید 180 g.L^{-1} اچ شد. پوشش‌های سه تایی $\text{RuO}_2\text{-TiO}_2\text{-IrO}_2$ و $\text{RuO}_2\text{-TiO}_2$ و Ta_2O_5

روی بسترهای آماده سازی شده تیتانیومی به روش سل-ژل و با قلم مو زدن سنتز گردیده و این پوشش‌ها در دمای 450°C درجه‌ی سلسیوس تحت تجزیه‌ی حرارتی قرار گرفتند. برای پوشش اول نمک‌های روتنیوم کلرید، تانتالیوم کلرید و تیتانیوم تترا بوتوکسید با نسبت مولی $(20:60:20)$ به ترتیب برای Ru:Ti:Ta و برای پوشش دوم نمک‌های روتنیوم کلرید، ایریدیوم کلرید و تیتانیوم تترا بوتوکسید با نسبت مولی $(20:60:20)$ به ترتیب برای Ru:Ti:Ir در سه ظرف مجزا هر کدام حاوی ۱۰ میلی لیتر حلال بوتانول نرمال به حالت محلول در آمد. محلول‌های تهیه شده با روش قلم مو زدن (Brushing) به طور مداوم روی بستر تیتانیومی نشانداده شده و در هر مرحله از لایه نشانی پوشش‌های تهیه شده در دمای 450°C تحت عملیات حرارتی قرار گرفتند. این کار تا زمانی ادامه پیدا کرد که وزن پوشش نشانداده شده روی بستر در مورد هر یک از دو الکترود به مقدار یکسان و برابر 0.5 گرم بر هر سانتی متر مربع باشد.

۲-۲- بررسی مورفولوژی سطح

این بررسی‌ها شامل تهیه ی تصاویر SEM و آنالیز EDX است که توسط دستگاه با استفاده از دستگاه (FE-SEM) مدل MIRA3-FEG-SEM ساخت کشور جمهوری چک تهیه گردید. قدرت تفکیک این دستگاه تا 1 nm ، بزرگ‌نمایی آن تا ۱

میلیون برابر و مجهز به سیستم آنالیز EDX می‌باشد.

۲-۳- بررسی‌های الکتروشیمیایی اولیه

مطالعات الکتروشیمیایی اولیه شامل مطالعه‌ی طیف امپدانس الکتروشیمیایی این پوشش‌ها و نیز تعیین مساحت واقعی در دسترس آنها بود. تمامی مطالعات الکتروشیمیایی با از دستگاه EG&G PARSTAT 2263 مجهز به نرم افزار Power Suite و در یک سل سه الکترودی شامل الکترود کار (الکترود تهیه شده)، الکترود رفرنس کالومل اشباع و الکترود کمکی ورقه‌ی پلاتین انجام شد. برای مطالعه‌ی امپدانس پوشش‌ها در محیط سدیم سولفات 1 mol.L^{-1} و دمای اتاق پتانسیل $1/3 \text{ V}$ نسبت به مرجع کالومل به سیستم اعمال گردیده و دیاگرام نایکوئیست پوشش‌ها در این پتانسیل بدست آمد. برازش نتایج امپدانس الکتروشیمیایی با مدار معادل الکتریکی مناسب و استخراج پارامترهای آن توسط نرم افزار Zview صورت گرفت. مساحت سطح واقعی پوشش‌های تهیه شده نیز یکی از عوامل مهم در سینتیک این پوشش‌ها در فرایند آزاد سازی گاز اکسیژن می‌باشد. برای تعیین مساحت واقعی پوشش‌ها از تکنیک ولتامتری چرخه‌ای برای زوج ردوکس $\text{Fe(CN)}_6^{3-}/\text{Fe(CN)}_6^{4-}$ استفاده شد. ولتاموگرام‌های این زوج برگشت پذیر در محلولی حاوی 10 mmol.L^{-1} فری سیانید پتاسیم به عنوان ماده‌ی الکترود فعال، 1 mol.L^{-1} نمک پتاسیم کلرید، در دمای 25°C و در سرعت رویش‌های 50 ، 100 ، 150 و 200 mV.s^{-1} بر روی تمامی پوشش‌های تهیه شده بدست آمد.

۲-۴- تست پایداری تسریع شده

برپایه‌ی استاندارد NACE و به منظور بررسی طول عمر و پایداری الکترودهای تهیه شده در کار پژوهشی حاضر، این الکترودها

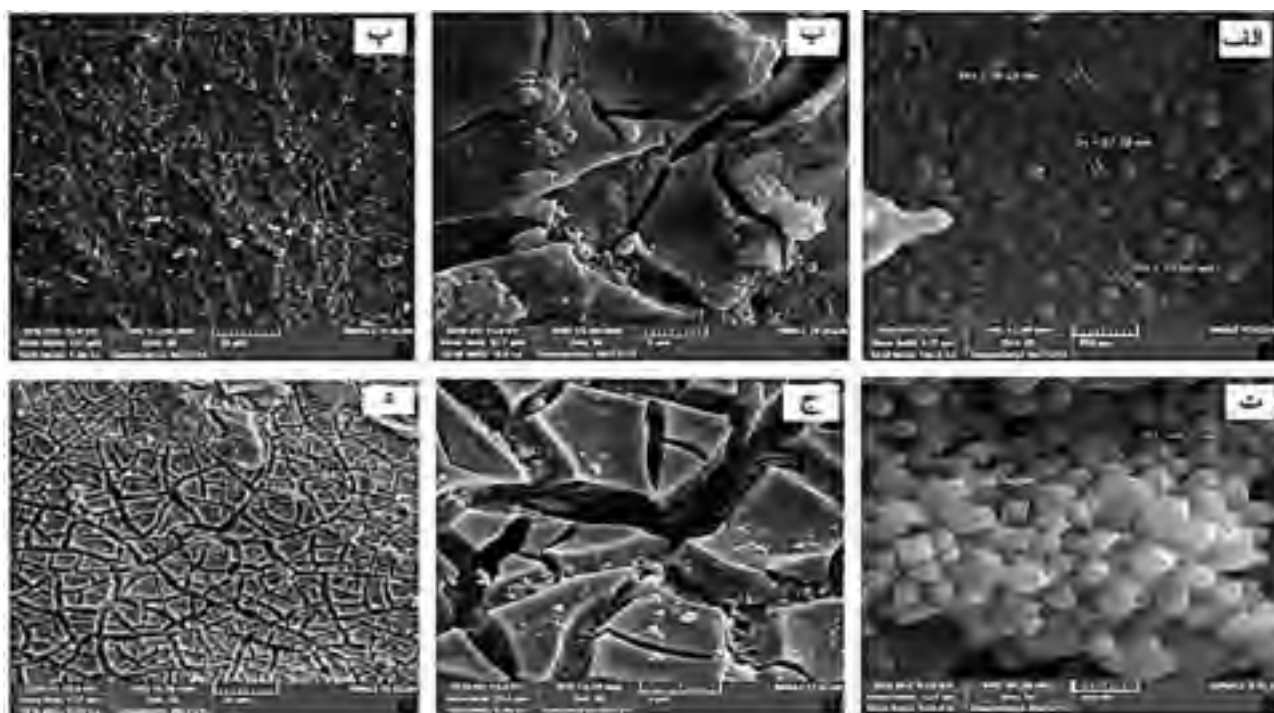
بخشی از این اکسید با اکسید روتنیوم و تیتانیوم تشکیل محلولهای جامد (Solid solution) (اکسیدای مختلط غیر استوکیومتریکی) می‌دهند و مقدار باقیمانده‌ی اکسید ایریدیوم در شکاف‌ها آگلومریزه شده و بخش وسیعی از شکاف‌ها در این پوشش ناپدید می‌شوند که باعث می‌شود پوشش سه‌تایی حاوی IrO_2 نسبت به پوشش سه‌تایی RuO_2 - TiO_2 - Ta_2O_5 یکنواخت‌تر گردد [۱۰]. تصاویر (پ) و (د) که به ترتیب مربوط به پوشش‌های حاوی IrO_2 و Ta_2O_5 هستند این مطلب را به‌خوبی نشان می‌دهند. آگلومریزه شدن IrO_2 در سطح ساختارهای جزیره مانند بین شکاف‌ها نیز اتفاق می‌افتد اما چون اکسید ایریدیوم خود کاتالیست فرایند OER محسوب می‌گردد منجر به کاهش سایت‌های فعال برای انجام فرایند OER نمی‌گردد. در پوشش حاوی Ta_2O_5 نیز فرایند مشابهی اتفاق می‌افتد اما ترسیب این اکسید در شکاف‌ها به اندازه‌ی اکسید ایریدیوم نیست به گونه‌ای که بخش قابل توجهی از آن صرف تشکیل محلول جامد با اکسید روتنیوم و تیتانیوم می‌گردد و مقدار کمتری از آن به‌صورت اکسید واکنش نداده در شکاف‌ها رسوب می‌کند. در این پوشش شکاف‌ها به وضوح دیده می‌شوند و تنها اندکی از بخش‌های درونی تر آنها توسط اکسید تانتالیوم اشغال شده است. چون اکسید تانتالیوم کاتالیست فرایند OER نیست افزوده شدن آن باعث بهبود سینتیک فرایند نمی‌شود هرچند ممکن است در طول عمر پوشش تاثیر داشته باشد. به هر حال تاثیر

به‌عنوان آند در یک سل حاوی الکترولیت سدیم سولفات 1 mol.L^{-1} ، کاتد ورق پلاتینی، با اعمال دانسیته جریان 1 A/cm^2 و دمای 30°C تحت تست پایداری تسریع شده (Accelerated stability test) قرار گرفتند [۹]. در طول این تست و در زمان‌های مختلف پتانسیل الکترود کار نسبت به مرجع کالومل اندازه‌گیری شد تا روند تخریب و زمان آن به‌طور دقیق تعیین گردد. هم‌چنین به‌منظور بررسی مکانیسم تخریب الکترودها تست کروماتوآمپرومتری در ولتاژ $1/5\text{ V}$ نسبت به مرجع کالومل و نیز ولتامتری چرخه‌ای در زمانهای مختلف، در یک محیط حاوی محلول 1 mol.L^{-1} از سدیم سولفات و در دمای اتاق برای هر یک از پوشش‌های تهیه شده بدست آمد.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- نتایج بررسی‌های مورفولوژی سطح

مورفولوژی سطح پوشش‌های تهیه شده با روش سل ژل و تجزیه شده در دمای 450°C توسط تکنیک SEM مورد بررسی قرار گرفت. تصاویر SEM پوشش‌ها در شکل ۲ نشان داده شده‌اند. این پوشش‌ها به دلیل اینک در دمای بالا تحت تجزیه‌ی حرارتی قرار گرفته‌اند ساختاری ترک خورده (Mud crack structure) داشته و اندازه‌ی این ترک‌ها و شکاف‌ها در هر پوشش متفاوت است. کلرید ایریدیوم در دمای 450°C تشکیل اکسید ایریدیوم را می‌دهد،



شکل ۲- تصاویر SEM مربوط به پوشش‌های تهیه شده به روش سل-ژل و تجزیه شده به صورت حرارتی در دمای 450°C . (الف، ب، پ) مربوط به پوشش IrO_2 ، (ج، د، ت) مربوط به پوشش RuO_2 - TiO_2 - Ta_2O_5 و (ه، ف) مربوط به پوشش IrO_2 - TiO_2 - Ta_2O_5 .

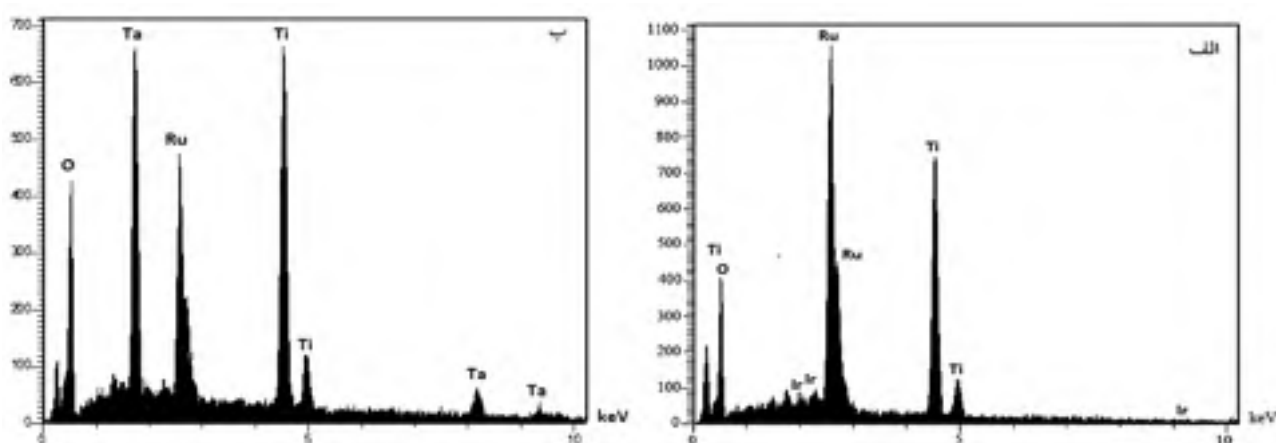
نیز ولتاژتری چرخه‌ای آنها در محیطی حاوی 10 mmol.L^{-1} یون فروسیانید و 1 mol.L^{-1} نمک پتاسیم کلرید به منظور تعیین مساحت سطح این الکترودها است. این مطالعات مقدماتی بدین منظور انجام گرفت که مشخص گردد، کدام یک از پوشش‌های تهیه شده فعالیت بیشتری در آزاد سازی گاز اکسیژن از خود نشان می‌دهند. شکل ۴ دیاگرام نایکونیست را برای پوشش‌های RuO_2 - TiO_2 - Ta_2O_5 و IrO_2 در دو پتانسیل $1/2$ و $1/25 \text{ V}$ نسبت به مرجع کالومل اشباع نشان می‌دهد. مدار معادلی که برای برازش داده‌های هر چهار دیاگرام استفاده شد در شکل ۵ نمایش داده شده است. عنصر R_s در این مدار معادل الکتریکی مربوط به مقاومت محلول و تمامی اتصالات فیزیکی درون مدار، زوج $R_{\text{f}} \text{CPE}_{\text{f}}$ مربوط به مقاومت و عنصر فازی ثابت فیلم اکسیدی (فصل مشترک فیلم اکسیدی/ بستر تیتانیومی) و $R_{\text{ct}} \text{CPE}_{\text{dl}}$ مربوط به مقاومت انتقال بار و عنصر فازی ثابت لایه‌ی دوگانه‌ی الکتریکی (فصل مشترک الکترولیت/ فیلم اکسیدی) است.

Ta_2O_5 در فعالیت الکتروشیمیایی این پوشش بایستی با استفاده از روش‌های الکتروشیمیایی بررسی گردد.

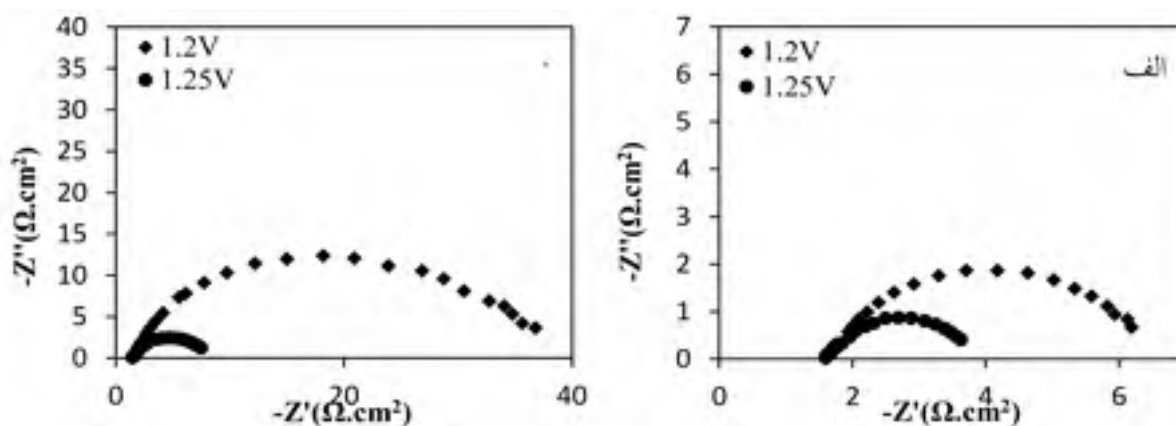
آنالیز EDX برای هر یک از پوشش در شکل ۳ ارائه گردیده است. این طیف‌ها بیانگر حضور عناصر ایریدیوم، تیتانیوم، روتنیوم در پوشش سه‌تایی RuO_2 - TiO_2 - IrO_2 و نیز نشانگر حضور تانتالیوم، تیتانیوم و روتنیوم در پوشش سه‌تایی RuO_2 - TiO_2 - Ta_2O_5 است. علت اختلاف شدید در پهنای و شدت پیک‌های ایریدیوم و تانتالیوم در این طیف‌ها در این است آنالیز EDX بدست آمده برای مناطق صاف جزیره مانند در یک پوشش با آنالیز گرفته شده از شکاف‌های بین این ساختارهای جزیره مانند متفاوت خواهد بود. زیرا یک عنصر در شکاف‌ها تجمع بیشتری دارد در حالیکه عنصر دیگر در مناطق صاف جزیره مانند بیشتر است.

۳-۲- نتایج بررسی‌های الکتروشیمیایی اولیه

بررسی‌های الکتروشیمیایی اولیه شامل مقایسه طیف امپدانس الکتروشیمیایی پوشش‌ها در محیط سدیم سولفات 1 mol.L^{-1} و

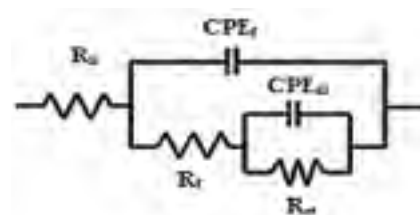


شکل ۳- آنالیز EDX مربوط به پوشش‌های تهیه شده به روش سل-ژل و تجزیه شده به صورت حرارتی در دمای 50°C .
(الف) پوشش RuO_2 - TiO_2 - IrO_2 و (ب) پوشش RuO_2 - TiO_2 - Ta_2O_5



شکل ۴- طیف امپدانس الکتروشیمیایی در محلول 1 mol.L^{-1} از سدیم سولفات در دو پتانسیل $1/25 \text{ V}$ و $1/2 \text{ V}$ برای پوشش‌های (الف) پوشش RuO_2 - TiO_2 - IrO_2 .
(ب) پوشش RuO_2 - TiO_2 - Ta_2O_5

بر طبق نتایج جدول ۱ مقدار مقاومت الکتریکی پوشش‌ها تقریباً مستقل از پتانسیل است و با تغییر پتانسیل تغییر آنچنانی نشان نمی‌دهد. مقادیر مقاومت انتقال بار (R_{ct}) با افزایش پتانسیل برای هر دو پوشش کاهش می‌یابد. افزایش 50 mV در پتانسیل اعمالی به سیستم مقاومت انتقال بار را برای پوشش حاوی اکسید ایریدیوم حدود سه برابر و برای پوشش حاوی Ta_2O_5 حدود پنج برابر کاهش می‌دهد. در پتانسیل $1/2\text{ V}$ مقدار مقاومت انتقال بار پوشش حاوی Ta_2O_5 نزدیک هشت برابر بیشتر از پوشش حاوی IrO_2 می‌باشد. این مطلب نشان می‌دهد که پوشش حاوی اکسید ایریدیوم برای کاتالیز فرایند آزاد سازی گاز اکسیژن مستعد تر از پوشش حاوی Ta_2O_5 است. این مشاهده را با دو دلیل می‌توان توجیه کرد: دلیل اول در ارتباط با توانایی این دو پوشش در جذب مولکول آب و تشکیل حد واسطه‌های ناپایدار می‌باشد که اکسید تانتالیوم در این مورد ضعیف‌تر از اکسید ایریدیوم عمل می‌کند [۱۲]. همچنین اکسید تانتالیوم با ترسیب در سطح بخشی از سایت‌های فعال RuO_2 را نیز بلوکه می‌کند در حالیکه اکسید ایریدیوم با ترسیب در شکاف‌ها به عنوان عامل الکترواکتیو در فرایند آزادسازی گاز اکسیژن تعداد سایت‌های فعال در گیر در فرایند را افزایش می‌دهد. افزایش تعداد سایت‌های فعال را می‌توان از طریق ظرفیت لایه‌ی دوگانه‌ی الکتریکی پوشش‌ها نشان داد، مقادیر ظرفیت لایه‌ی دوگانه‌ی الکتریکی پوشش‌ها با توجه به مقادیر جدول ۱ و با استفاده از رابطه‌ی (۵) تعیین و در جدول ۲ ارائه گردیده است.



شکل ۵ - مدار معادل الکتریکی مورد استفاده برای برازش داده‌های امپدانس الکتروشیمیایی، (الف) پوشش RuO_2 - TiO_2 - IrO_2 و (ب) پوشش RuO_2 - TiO_2 - Ta_2O_5 .

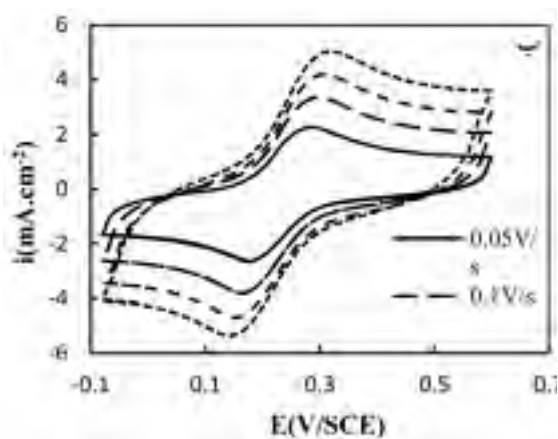
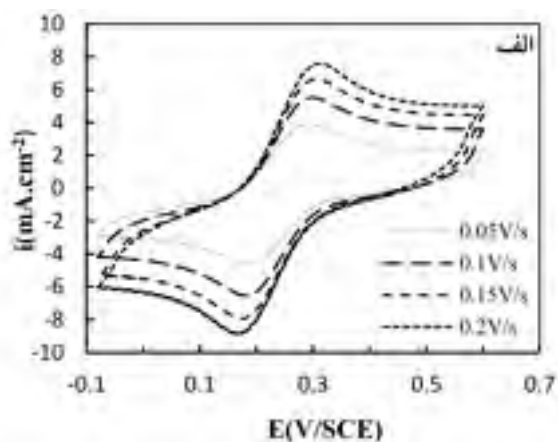
نتایج حاصل از برازش داده‌های امپدانس الکتروشیمیایی برای دو پوشش RuO_2 - TiO_2 - IrO_2 و RuO_2 - TiO_2 - Ta_2O_5 در دو پتانسیل $1/2\text{ V}$ و $1/25\text{ V}$ در جدول ۱ ارائه شده است. با توجه به مقادیر ارائه شده در این جدول مقاومت الکتریکی پوشش‌ها چندان اختلافی نشان نمی‌دهد و حتی برای پوشش RuO_2 - TiO_2 - Ta_2O_5 اندکی کمتر می‌باشد. با وجود اینکه اکسید ایریدیوم رسانایی بیشتری از اکسید تانتالیوم دارد اما علت اینکه رسانایی ذاتی این دو پوشش اختلاف کمی نشان می‌دهند ناشی از بلورینگی (Crystallinity) بیشترگونه‌ی اکسید تانتالیوم در پوشش RuO_2 - TiO_2 - Ta_2O_5 است [۱۱]. بلورینگی بیشتر پوشش حاوی اکسید تانتالیوم در تصاویر SEM به خوبی دیده می‌شود. پوششی که ساختار آن حالت کریستالی بیشتری داشته باشد رسانایی الکتریکی بهتری خواهد داشت زیرا ساختار حالت صلب داشته و انتقال الکترون تسهیل می‌گردد.

جدول ۱- نتایج حاصل از برازش داده‌های امپدانس طیف امپدانس الکتروشیمیایی در محلول 1 mol.L^{-1} از سدیم سولفات در دو پتانسیل $1/2\text{ V}$ و $1/25\text{ V}$ برای پوشش‌های تهیه شده به روش سل-ژل و تجزیه شده به صورت حرارتی در دمای 45°C

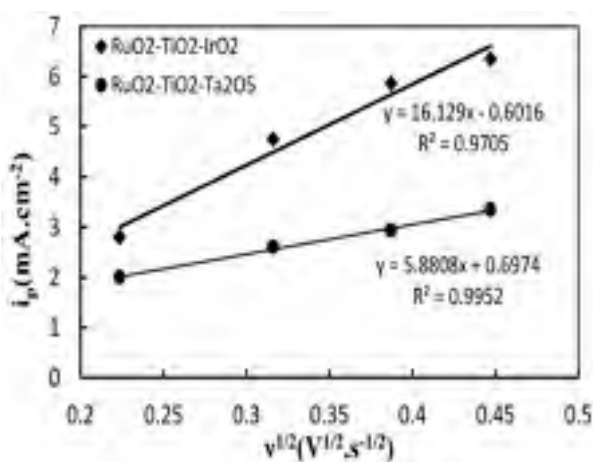
نوع پوشش	E (V/SCE)	R_s ($\Omega\cdot\text{cm}^2$)	R_t ($\Omega\cdot\text{cm}^2$)	Y_{dl} ($\Omega^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^n$)	n	R_{ct} ($\Omega\cdot\text{cm}^2$)
RuO_2 - TiO_2 - IrO_2	$1/2$	$1/612$	$0/51$	$0/017366$	$0/82$	$4/412$
	$1/25$	$1/599$	$0/38$	$0/014935$	$0/86$	$1/814$
RuO_2 - TiO_2 - Ta_2O_5	$1/2$	$1/499$	$0/41$	$0/018341$	$0/76$	$34/38$
	$1/25$	$1/496$	$0/36$	$0/023143$	$0/77$	$6/193$

جدول ۲- ظرفیت خازنی لایه‌ی دوگانه‌ی الکتریکی برای پوشش‌ها در دو پتانسیل $1/2\text{ V}$ و $1/25\text{ V}$ براساس نتایج حاصل از طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی

نوع پوشش	E (V/SCE)	C_{dl} ($\text{mF}\cdot\text{cm}^{-2}$)
RuO_2 - TiO_2 - IrO_2	$1/2$	$7/388$
	$1/25$	$7/336$
RuO_2 - TiO_2 - Ta_2O_5	$1/2$	$5/817$
	$1/25$	$5/035$



شکل ۵- ولتاموگرام‌های چرخه‌ای $\text{Fe(CN)}_6^{3-}/\text{Fe(CN)}_6^{4-}$ در سرعت روبش‌های مختلف شامل ۰.۰۵، ۰.۱، ۰.۱۵، ۰.۲۰ mV.s^{-1} در محلولی حاوی 10 mmol.L^{-1} فری سیانید پتاسیم و 1 mol.L^{-1} نمک پتاسیم کلرید در سطح پوشش‌های تهیه شده الف) $\text{RuO}_2\text{-TiO}_2\text{-IrO}_2$ و ب) $\text{RuO}_2\text{-TiO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$.



شکل ۷- منحنی دانسیته جریان پیک زوج ردوکس $\text{Fe(CN)}_6^{3-}/\text{Fe(CN)}_6^{4-}$ نسبت به سرعت روبش پتانسیل در محلولی حاوی 10 mmol.L^{-1} فری سیانید پتاسیم و 1 mol.L^{-1} نمک پتاسیم کلرید در سطح پوشش‌های تهیه شده $\text{RuO}_2\text{-TiO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$ و $\text{RuO}_2\text{-TiO}_2\text{-IrO}_2$.

براساس نتایج جدول ۲ با افزایش پتانسیل اعمال شده به سیستم ظرفیت خازنی در هر دو پوشش کاش می‌یابد اما این کاهش در مورد پوشش حاوی اکسید تانتالیوم بیشتر است. ظرفیت خازنی مشاهده شده متناسب با تعداد سایت‌های فعال در فرایند آزادسازی گاز اکسیژن در سطح پوشش مورد نظر می‌باشد. ظرفیت خازنی لایه‌ی دوگانه‌ی الکتریکی (C_{dl}) برای پوشش حاوی اکسید ایریدیوم بیشتر از پوشش حاوی اکسید تانتالیوم می‌باشد [۱۳، ۱۴].

$$C_{dl} = \left\{ \frac{Y_{dl}}{\left(\frac{1}{R_{ct}} + \frac{1}{R_s} \right)^{1-n}} \right\}^{1/n} \quad (5)$$

به منظور مطالعه‌ی دقیق‌تر اثر سطح مساحت واقعی هر یک از الکترودها با استفاده از روش ولتامتری چرخه‌ای برای زوج ردوکس برگشت پذیر $\text{Fe(CN)}_6^{3-}/\text{Fe(CN)}_6^{4-}$ استفاده شد. استفاده از این روش بسیار رایج بوده و در کارهای مختلف از آن استفاده شده است. منحنی‌های ولتامتری چرخه‌ای واکنش برگشت پذیر این زوج ردوکس در محلولی حاوی 10 mmol.L^{-1} فری سیانید پتاسیم به عنوان ماده‌ی الکتروفعال، 1 mol.L^{-1} نمک پتاسیم کلرید، در دمای 25°C و در سرعت روبش‌های ۵۰، ۱۰۰، ۱۵۰ و 200 mV.s^{-1} بر روی پوشش‌های $\text{RuO}_2\text{-TiO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$ و $\text{RuO}_2\text{-TiO}_2\text{-IrO}_2$ بدست آمد. شکل ۶ ولتاموگرام‌های چرخه‌ای بدست آمده در سطح پوشش‌ها را نشان می‌دهد. براساس معادله‌ی رندلز-سویک (Randles-sevick) و با استفاده از این منحنی‌ها مقدار مساحت سطح واقعی هر یک از این پوشش‌ها تعیین گردید [۱۵].

معادله‌ی رندلز-سویک در رابطه‌ی (۶) نشان داده شده است. براساس این معادله بین میانگین دانسیته جریان پیک در منحنی ولتامتری چرخه‌ای و مجذور سرعت روبش پتانسیل الکترودها رابطه‌ی خطی برقرار است که در این رابطه شیب منحنی حاوی پارامترهای مختلفی از جمله غلظت محلول، ضریب نفوذ، دما و نیز مساحت سطح الکترودها می‌باشد.

$$i_p = 2.69 \times 10^5 n^{3/2} A C D^{1/2} v^{1/2} \quad (6)$$

اگر رابطه‌ی (۶) به صورت معادله‌ی خط در آید به گونه‌ای که i_p مقدار تابع و $v^{1/2}$ متغیر این معادله‌ی خطی باشند شیب این معادله به صورت رابطه‌ی (۷) خواهد بود.

$$S = 2.69 \times 10^5 n^{3/2} A C D^{1/2} \quad (7)$$

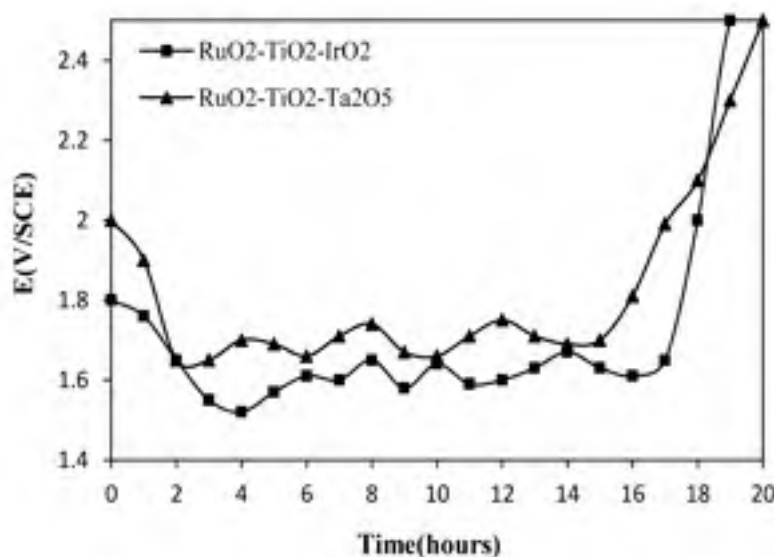
در رابطه (۷) $D = 7.62 \times 10^{-6} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$ ضریب نفوذ گونه‌ی فروسیانید، $n=1$ تعداد الکترون و $C=10\text{ mmol.L}^{-1}$ که با استفاده از مقادیر آنها می‌توان مساحت سطح را بدست آورد.

در طول تست و در زمان‌های مختلف مقدار پتانسیل الکترود کار (آند) نسبت به مرجع کالومل اشباع اندازه گیری شده و منحنی پتانسیل-زمان برای آن ترسیم گردید این منحنی در شکل ۸ نشان داده شده است. با توجه به شکل ۸ فعالیت پوشش حاوی اکسید ایریدیوم بهتر از پوشش دیگر است زیرا پتانسیل پوشش حاوی اکسید ایریدیوم در ابتدا و نیز در اکثر زمان‌های تست پایداری حدود $(0.1-0.2)V$ از پوشش حاوی تانتالیوم اکسید کمتر است. در شکل ۸ سه منطقه قابل مشاهده است. منطقه‌ی اول ۵ ساعت نخست می‌باشد که پتانسیل هر دو الکترود در این بازه‌ی زمانی کاهشی در حدود $(0.4-0.3)V$ نشان می‌دهد. در این بازه‌ی زمانی نفوذ الکترولیت به لایه‌های درونی تر پوشش سایت‌های فعال درون ساختار را نیز در انجام فرایند آزادسازی گاز اکسیژن سهم می‌کند [۱۶، ۱۷]. در منطقه‌ی دوم پتانسیل تقریباً حالت یکنواخت دارد. در این بازه سایت‌های فعال به تدریج زوده (Release) می‌شوند. از طرف دیگر در این بازه‌ی زمانی و در فصل مشترک فیلم اکسیدی با بستر تیتانیومی نیز لایه‌ای اکسیدی غیرفعال در حال رشد است. این لایه که تحت عنوان لایه‌ی عایق (Passive) شناخته می‌شود از ابتدا در این فصل مشترک وجود دارد زیرا پوشش‌ها در دمای بالا تحت تجزیه‌ی حرارتی تولید می‌شوند و انتظار می‌رود که بخشی از بستر فلزی تیتانیومی در فصل مشترک پوشش/بستر تیتانیومی اکسید گردد. ضخامت این فیلم در ابتدا بسیار کم است این موضوع را می‌توان از مقادیر R_p ارائه شده در جدول ۱ برای پوشش‌ها نتیجه‌گیری کرد. در منطقه‌ی سوم (انتهای تست) پتانسیل با شیب تند افزایش می‌یابد.

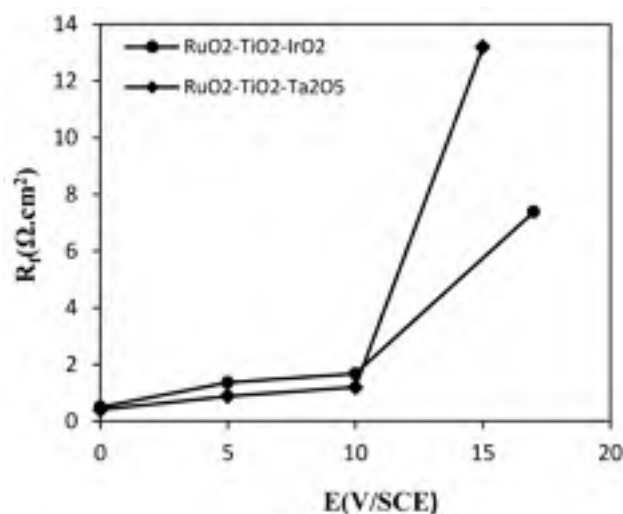
شکل ۷ منحنی‌های وابستگی دانسیته جریان پیک به مجذور سرعت اسکن را نشان می‌دهد. با توجه به این منحنی ارتباط خطی خوبی با انحراف استاندارد نسبتاً پایین برای هر دو الکترود مشاهده می‌شود. شیب این منحنی برای پوشش حاوی اکسید ایریدیوم تقریباً سه برابر بیشتر از پوشش حاوی تانتالیوم است که نشان می‌دهد مساحت سطح پوشش حاوی ایریدیوم سه برابر پوشش حاوی اکسید تانتالیوم خواهد بود. با استفاده از شیب خطوط بدست آمده در شکل ۷ برای هر یک از پوشش‌ها و بر طبق رابطه‌ی (۷) مساحت سطح فعال برای پوشش $\text{RuO}_2\text{-TiO}_2\text{-IrO}_2$ برابر 1.96cm^2 و برای پوشش $\text{RuO}_2\text{-TiO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$ برابر 0.71cm^2 می‌باشد. این مقادیر نشان می‌دهد که مساحت سطح فعال برای پوشش حاوی اکسید ایریدیوم دو برابر مساحت هندسی آن (1cm^2) است در حالیکه برای پوشش حاوی اکسید تانتالیوم، وجود این ماده باعث کاهش تعداد سایت‌های فعال و در نتیجه مساحت درگیر در فرایند به مقادیر حتی پایین‌تر از مساحت هندسی آن شده است.

۳-۳- نتایج تست پایداری

بر پایه‌ی استاندارد NACE و به منظور تعیین طول عمر پوشش‌های $\text{RuO}_2\text{-TiO}_2\text{-IrO}_2$ و $\text{RuO}_2\text{-TiO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$ ، الکترودهای تهیه شده به عنوان آند در یک سل متشکل از الکترولیت سدیم سولفات 1mol.L^{-1} ، کاتد ورق پلاتینی با مساحت تقریبی 10cm^2 قرار گرفتند. این الکترودها با اعمال دانسیته جریان 1A/cm^2 در دمای 30°C و در محیط مورد نظر تحت تست پایداری تسریع شده قرار گرفتند.



شکل ۸ - منحنی پتانسیل-زمان تهیه شده برای پوشش‌های $\text{RuO}_2\text{-TiO}_2\text{-IrO}_2$ و $\text{RuO}_2\text{-TiO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$ در طول تست پایداری تسریع شده.

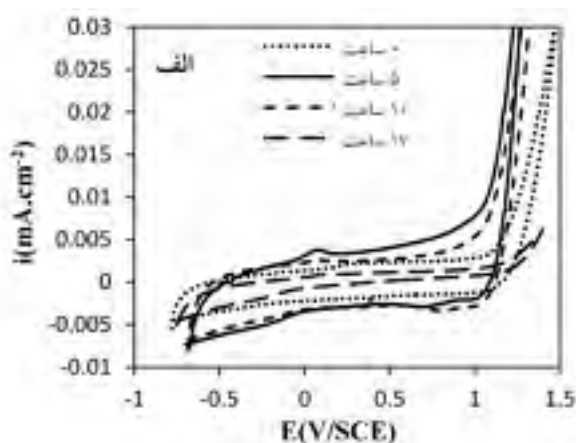
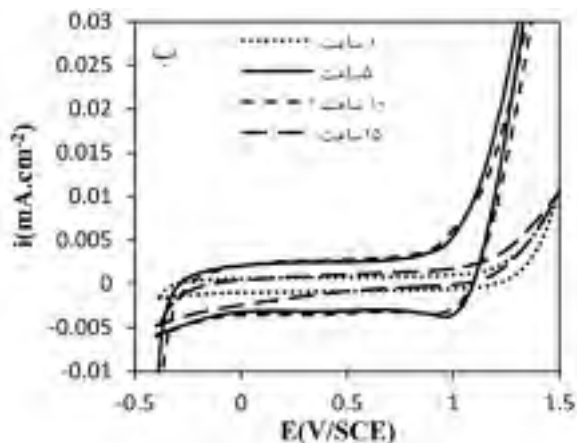


شکل ۹- منحنی مقاومت فیلم برای پوشش‌های RuO_2 - TiO_2 - IrO_2 و RuO_2 - TiO_2 - Ta_2O_5 در طول تست پایداری نسبت به زمان.

RuO_2 - TiO_2 - Ta_2O_5 و اکسیدهای روتنیوم و ایریدیوم در مورد پوشش RuO_2 - TiO_2 - IrO_2 در فصل مشترک پوشش/بستر تیتانیومی یافت می‌شود. حضور اکسید ایریدیوم در مورد حالت دوم باعث بهبود هدایت در پوشش RuO_2 - TiO_2 - IrO_2 می‌شود.

پنجره‌ی پتانسیل - جریان نیز یکی از اصلی‌ترین ویژگی‌های یک الکتروود برای سنجش میزان فعالیت آن است. تغییرات شدت جریان و نیز جابه‌جایی پتانسیل تعادلی مربوط به پیک‌ها می‌تواند معیاری برای بررسی کارایی یک الکتروود بخصوص در یک فرایند باشد. منحنی‌های چرخه‌ای پوشش‌های مورد مطالعه در این کار پژوهشی در زمان‌های مختلف در طول تست پایداری برای بررسی تغییر در میزان فعالیت پوشش‌ها مورد استفاده قرار گرفتند. نتایج این بررسی که در محلول سدیم سولفات 1 mol.L^{-1} ، در دمای اتاق و در سرعت روبش پتانسیل 50 mV.s^{-1} بدست آمده، در شکل ۱۰ ارائه

به منظور درک بهتر از روند تخریب، مقاومت فیلم نسبت به زمان در طول تست پایداری برای هر دو پوشش بدست آمد که در شکل ۹ نشان داده شده است. با توجه به منحنی‌های شکل ۹، قرار گرفتن الکتروودهای تهیه شده در معرض پتانسیل‌های مثبت (آندی) در طول تست پایداری باعث افزایش ضخامت لایه‌ی اکسیدی فصل مشترک پوشش/بستر تیتانیومی می‌شود و به علت اینکه این اکسید هدایت الکتریکی پایینی دارد مقدار مقاومت فیلم در طول تست پایداری افزایش می‌یابد [۱۷]. با توجه به شکل ۹ در ساعات اولیه‌ی تست پایداری شیب افزایش مقاومت فیلم برای پوشش RuO_2 - TiO_2 - IrO_2 شدیدتر است اما در ساعات پایانی تست وضعیت معکوس می‌گردد. علت این امر این است که به هر حال فیلم پسو تشکیل شده در فصل مشترک پوشش/بستر تیتانیومی به‌طور خالص از اکسید تیتانیوم تشکیل نمی‌گردد بلکه مقداری اکسیدهای روتنیوم و تانتالیوم در مورد پوشش



شکل ۱۰- منحنی‌های ولتامتری چرخه‌ای پوشش‌های الف) RuO_2 - TiO_2 - IrO_2 و ب) RuO_2 - TiO_2 - Ta_2O_5 در زمان‌های مختلف تست پایداری.

با سرعت کمتری کاهش می‌یابد و نهایتاً در چند ساعت آخر تست تعداد سایت‌ها مجدداً با شیب تندتری کاهش می‌یابد. در این منحنی‌ها می‌شود. مقدار بار سطحی برای پوشش حاوی اکسید ایریدیوم در تمام بازه‌ی زمانی تست از نمونه‌ی دیگر بیشتر است. ضمن اینکه مقدار بار در انتهای تست با ابتدای تست تفاوت چندانی ندارد اما به هر حال پوشش‌ها پتانسیل آزادسازی گاز اکسیژن بسیار بالایی نشان می‌دهند. این عامل خود دلیل محکمی بر این فرض است که تخریب الکترودها تنها با کاهش تعداد سایت‌های فعال نمی‌باشد بلکه عوامل دیگری هم چون پسیو شدن بستر تیتانیومی و کنده شدن پوشش در بخش‌هایی از سطح عوامل دیگر تخریب می‌باشند.

یکی دیگر از پارامترهای قابل بررسی در منحنی‌های شکل ۱۰ روند تغییر شیب منحنی ولتامتری چرخه‌ای در منطقه پتانسیلی $V(1/5-1)$ می‌باشد. شیب منحنی در این ناحیه معیاری از میزان فعالیت پوشش مورد نظر در آزادسازی گاز اکسیژن در طول تست پایداری است. با توجه به شکل ۱۰ شیب منحنی در منطقه پتانسیلی مذکور در ابتدای تست پایداری پایین می‌باشد که به منزله‌ی فعالیت پایین الکترودها است. در ۵ ساعت اولیه شیب منحنی به شدت افزایش می‌یابد که مربوط به فعال شدن الکترودها در نتیجه‌ی نفوذ الکتروولت است. در ادامه مجدداً شیب منحنی‌ها شروع به کاهش می‌نمایند که نشانگر زدایش تدریجی سایت‌های فعال و کاهش فعالیت الکترودها می‌باشد.

گردیده است. همان‌طور که شکل ۱۰ نشان می‌دهد در مورد هر دو الکترودها کاهش مساحت زیر منحنی ولتامتری چرخه‌ای به وضوح دیده می‌شود. این کاهش مساحت زیر منحنی به دلیل کاهش تعداد سایت‌های فعال می‌باشد. واکنش آزادسازی گاز اکسیژن در سایت‌های فعال سطح الکترودهای تهیه شده انجام می‌شود. این سایت‌ها با گذر زمان و در طول تست پایداری بنا به عوامل مختلف مانند تبدیل شدن به گونه‌های محلول، کنده شدن مکانیکی از سطح به خاطر خوردگی سایشی و تولید حباب اکسیژن و نیز پسیو شدن فصل مشترک پوشش/بستر تیتانیومی غیرفعال شده و قابلیت آنها برای انجام واکنش از بین می‌رود. کاهش تعداد سایت‌های فعال را می‌توان با استفاده از مساحت زیر منحنی ولتامتری چرخه‌ای تعقیب کرد. انتگرال منحنی ولتامتری چرخه‌ای در بازه‌ی پتانسیلی $V(1-0)$ مربوط به تمامی فعل و انفعالات گونه‌های فعال در سطح الکترودها می‌باشد. با انتگرال‌گیری از این ناحیه می‌توان بر اساس مقدار بار مبادله شده، به صورت نسبی تعداد سایت‌های فعال در سطح هر دو الکترودها را در زمان‌های مختلف تست پایداری با هم مقایسه کرد [۱۸]. جدول ۳ مقدار بار سطحی (q^*) را در زمان‌های مختلف تست پایداری نشان می‌دهد. مقدار بار در ابتدا در مورد هر دو پوشش بسیار پایین است. فعال شدن پوشش‌ها در ۵ ساعت اولیه باعث افزایش شدید مقدار بار مبادله شده در سایت‌های فعال می‌شود که دلیل بر افزایش تعداد سایت‌ها می‌باشد. در بازه‌ی زمانی ۵-۱۰ ساعت تعداد سایت‌های فعال

جدول ۳- مقدار بار مبادله شده ی سطحی (q^*) برای الکترودهای RuO_2 - TiO_2 - Ta_2O_5 و RuO_2 - TiO_2 - IrO_2 در طول تست پایداری

نمونه	$q_{\text{تست } 0}^* (\text{C. cm}^{-2})$	$q_{\text{تست } 5}^* (\text{C. cm}^{-2})$	$q_{\text{تست } 10}^* (\text{C. cm}^{-2})$	$q_{\text{تست } 15}^* (\text{C. cm}^{-2})$
RuO_2 - TiO_2 - IrO_2	۰/۰۴۴۵	۰/۰۸۹۴	۰/۰۷۶۳	۰/۰۲۲۵
RuO_2 - TiO_2 - Ta_2O_5	۰/۰۱۵۲	۰/۰۵۵۵	۰/۰۶۰۵	۰/۰۱۶۱

نتیجه گیری

- ۱- پوشش سه تایی RuO_2 - TiO_2 - IrO_2 در مقایسه با RuO_2 - TiO_2 - Ta_2O_5 توانایی بیشتری برای کاتالیز آزادسازی گاز اکسیژن دارد.
- ۲- به ازای نسبت‌های مولی یکسان از دو پوشش مساحت سطح فعال پوشش حاوی اکسید ایریدیوم بیشتر از پوشش حاوی اکسی تانتالیوم است.
- ۳- مقاومت انتقال بار به عنوان اصلی ترین پارامتر سینتیکی فرایند آزادسازی گاز اکسیژن در سطح پوشش حاوی اکسید ایریدیوم کمتر از پوشش حاوی اکسید تانتالیوم است.
- ۴- بر اساس منحنی ولتاژ- زمان طول عمر پوشش حاوی اکسید ایریدیوم نسبت به پوشش حاوی اکسید تانتالیوم بیشتر و اضافه پتانسیل مورد نیاز برای انجام فرایند در سطح آن حدود $mV(100-200)$ کمتر از پوشش دوم است.
- ۵- مقاومت فیلم عایق اکسید تیتانیوم در فصل مشترک پوشش/بستر تیتانیومی در انتهای تست پایداری برای پوشش حاوی اکسید ایریدیوم کمتر از پوشش دوم افزایش می‌یابد که ناشی از حضور اکسید ایریدیوم در ساختار این فیلم عایق است.

مراجع

- [1] B. N. Popov, Corrosion Engineering: Principles and Solved Problems, Elsevier, 1st Ed., 2015.
- [2] Y. WANG, B. WANG, H. WU, W. CHEN, W. LIU, and J. LI, Advance in DSA Anode Coating, Chemical Industry and Engineering, Vol. 26, No. 4, 2009, Pp. 176-182.
- [3] G. Martelli, R. Ornelas, and G. Faïta, Deactivation mechanisms of oxygen evolving anodes at high current densities, Electrochimica Acta, Vol. 39, No. 11, 1994, Pp. 1551-1558.
- [4] J. M. Hu, J. Q. Zhang, and C. N. Cao, Oxygen evolution reaction on IrO_2 -based DSA® type electrodes: kinetics analysis of Tafel lines and EIS, International Journal of Hydrogen Energy, Vol. 29, No. 8, 2004, Pp. 791-797.
- [5] M. E. Lyons and S. Floquet, Mechanism of oxygen reactions at porous oxide electrodes. Part 2-Oxygen evolution at RuO_2 , IrO_2 and $\text{Ir}_x\text{Ru}_{1-x}\text{O}_2$ electrodes in aqueous acid and alkaline solution, Physical Chemistry Chemical Physics, Vol. 13, No. 12, 2011, Pp. 5314-5335.
- [6] T. Reier, M. Oezaslan, and P. Strasser, Electrocatalytic oxygen evolution reaction (OER) on Ru, Ir, and Pt catalysts: a comparative study of nanoparticles and bulk materials, Acs Catalysis, Vol. 2, No. 8, 2012, Pp. 1765-1772.
- [7] S. W. Lee, C. Carlton, M. Risch, Y. Surendranath, S. Chen, S. Furutsuki, et al., The nature of lithium battery materials under oxygen evolution reaction conditions, Journal of the American Chemical Society, Vol. 134, No. 41, 2012, Pp. 16959-16962.
- [8] N. B. Halck, V. Petrykin, P. Krtil, and J. Rossmeisl, Beyond the volcano limitations in electrocatalysis—oxygen evolution reaction, Physical Chemistry Chemical Physics, Vol. 16, No. 27, 2014, Pp. 13682-13688.
- [9] C. Mousty, G. Foti, C. Comninellis, and V. Reid, Electrochemical behaviour of DSA type electrodes prepared by induction heating, Electrochimica Acta, Vol. 45, No. 3, 1999, Pp. 451-456.
- [10] Y. Takasu, W. Sugimoto, Y. Nishiki, and S. Nakamatsu, Structural analyses of RuO_2 - TiO_2/Ti and IrO_2 - RuO_2 - TiO_2/Ti anodes used in industrial chlor-alkali membrane processes, Journal of Applied Electrochemistry, Vol. 40, No. 10, 2010, Pp. 1789-1795.
- [11] N. Yoshida, Y. Yamada, S.-i. Nishimura, Y. Oba, M. Ohnuma, and A. Yamada, Unveiling the Origin of Unusual Pseudocapacitance of $\text{RuO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ from Its Hierarchical Nanostructure by Small-Angle X-ray Scattering, The Journal of Physical Chemistry C, Vol. 117, No. 23, 2013, Pp. 12003-12009.
- [12] Y. Lee, J. Suntivich, K. J. May, E. E. Perry, and Y. Shao-Horn, Synthesis and activities of rutile IrO_2 and RuO_2 nanoparticles for oxygen evolution in acid and alkaline solutions, The journal of Physical Chemistry Letters, Vol. 3, No. 3, 2012, Pp. 399-404.
- [13] J. J. Zhang, J. M. Hu, J. Q. Zhang, and C. N. Cao, IrO_2 - SiO_2 binary oxide films: Geometric or kinetic interpretation of the improved electrocatalytic activity for the oxygen evolution reaction, International Journal of Hydrogen Energy, Vol. 36, No. 9, 2011, Pp. 5218-5226.
- [14] L. Bai, R. Yuan, Y. Chai, Y. Yuan, Y. Wang, and S. Xie, Direct electrochemistry and electrocatalysis of a glucose oxidase-functionalized bioconjugate as a trace label for ultrasensitive detection of thrombin, Chemical Communications, Vol. 48, No. 89, 2012, Pp. 10972-10974.
- [15] L. Santos, C. M. Silveira, E. Elangovan, J. P. Neto, D. Nunes, L. Pereira, et al., Synthesis of WO_3 nanoparticles for biosensing applications, Sensors and Actuators B: Chemical, Vol. 223, 2016, Pp. 186-194.
- [16] S. Trasatti, Physical electrochemistry of ceramic oxides, Electrochimica Acta, Vol. 36, No. 2, 1991, Pp. 225-241.
- [17] L. Xu and J. Scantlebury, A study on the deactivation of an IrO_2 - Ta_2O_5 coated titanium anode, Corrosion Science, vol. 45, No. 12, 2003, Pp. 2729-2740.
- [18] L. D. Burke and O. J. Murphy, Surface area—Voltammetric charge correlation for $\text{RuO}_2/\text{TiO}_2$ -based anodes, Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry, Vol. 112, No. 1, 1980, Pp. 39-50.

تاثیر پوشش تبدیلی کربناتی NaHCO_3 بر ترسیب پوشش الکترولس Ni-P بر آلیاژ منیزیم AZ31 و بررسی خواص آن

نفیسه قویدل^۱، سعیدرضا الهکرم^{۲*}، رضا نادری محمودی^۳

^۱ دانشجوی کارشناسی ارشد، دانشکده مهندسی متالورژی و مواد، پردیس دانشکده‌های فنی دانشگاه تهران.

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

^۳ استادیار دانشکده مهندسی متالورژی و مواد، پردیس دانشکده‌های فنی دانشگاه تهران.

* نویسنده مسئول: akaram@ut.ac.ir

تاریخ دریافت: ۱۳۹۵/۰۲/۲۲ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۵/۰۶/۰۶

چکیده

پوشش نیکل - فسفر بصورت الکترولس بر روی آلیاژ منیزیم AZ31 پس از غوطه‌وری در محلول اشباع NaHCO_3 و تشکیل زیرلایه تبدیلی کربناتی ترسیب شد. تاثیر زمان غوطه‌وری در محلول NaHCO_3 بر مورفولوژی، ترکیب شیمیایی و ساختار فازی پوشش تبدیلی و پوشش نیکل - فسفر با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مجهز به طیف‌نگار توزیع انرژی پرتوی ایکس (EDS) و دستگاه پراش سنج پرتو ایکس (XRD) بررسی شد. سختی و مقاومت به خوردگی پوشش‌های آلیاژی نیکل - فسفر مورد مطالعه قرار گرفت. میکروسختی پوشش‌ها به وسیله دستگاه میکروسختی و بک‌رز و مقاومت به خوردگی پوشش‌ها به وسیله آزمایش پلاریزاسیون تافل و امپدانس در محلول کلرید سدیم ۳/۵ درصد وزنی مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان‌دهنده تاثیر زیاد عملیات آماده‌سازی بر مورفولوژی و در نتیجه بر مقاومت به خوردگی پوشش بود. با افزایش زمان آماده‌سازی تا زمان بهینه، پوشش Ni-P بصورت یکنواخت‌تر و متراکم‌تر تشکیل شد. پتانسیل خوردگی نسبت به زیرلایه منیزیمی نجیب‌تر شد و مقاومت به خوردگی آن نیز بهبود یافت. علاوه بر آن پوشش دهی نیکل - فسفر باعث افزایش سختی نمونه آلیاژ منیزیم به میزان قابل توجهی شد. افزایش زمان تشکیل فیلم تبدیلی تا زمان بهینه (یک ساعت) باعث بهبود و تراکم مورفولوژی و تخلخل کم‌تر پوشش الکترولس نیکل - فسفر و در نتیجه بهبود مقاومت به خوردگی شد اما افزایش بیشتر زمان آماده‌سازی و تشکیل پوشش تبدیلی باعث کاهش مقاومت به خوردگی پوشش شد.

کلمات کلیدی: نیکل فسفر، پوشش تبدیلی، الکترولس، پوشش آلیاژی منیزیم، خوردگی؛

Effect of NaHCO_3 conversion coating on Ni-P electroless coating on AZ31 Magnesium alloy and investigating its properties

N. Ghavidel ¹, S. R. Allahkaram ^{2*}, R. Naderi Mahmoodi ³

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

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

³ Assistant Professor, School of Metallurgy and Materials Engineering, College of Engineering, University of Tehran.

* Corresponding Author: akaram@ut.ac.ir

Submission: 2016, 05, 11 Acceptance: 2016, 08, 27

Abstract

Electroless deposition of Ni-P coating on AZ31 magnesium alloy was carried out after forming conversion coating on the samples by immersing in saturated NaHCO_3 solution. Effect of changing immersion time in NaHCO_3 solution on surface morphology, chemical composition and phase structure of coatings were studied by SEM/EDS and XRD analyses. Hardness and corrosion resistance of the coatings were studied by microhardness test and polarization test in 3.5 wt.% NaCl solution. The results indicated significant effect of pre-treatment process on morphology and therefore corrosion resistance of Ni-P coated samples. By increasing conversion film formation time to optimum time, smooth and compact Ni-P morphology was obtained. Corrosion potential was nobler for Ni-P coatings in comparison with Magnesium alloy substrates and electroless Ni-P coating improved corrosion resistance of the substrate. In addition the microhardness of the Ni-P alloy coatings was examined and Ni-P coatings enhanced hardness, significantly. Increasing the conversion film formation time to a certain amount resulted in a better morphology of the Ni-P films with less porosity and thus better corrosion resistance. Any increase in conversion film formation time more than the optimum amount led to a lower corrosion resistance.

Keywords: Ni-P, Conversion Coating, Electroless, Magnesium Alloys coating, Corrosion;

۱- مقدمه

در سال‌های اخیر منیزیم و آلیاژهای آن به دلیل داشتن استحکام ویژه زیاد، خواص شکل‌پذیری خوب و هدایت حرارتی مناسب در صنعت مورد توجه قرار گرفته‌اند [۱]. ولی توسعه آلیاژهای منیزیم در صنعت دارای محدودیت‌هایی است. فعالیت بالای شیمیایی این فلز باعث می‌شود که در برابر اکثر فلزات پیل گالوانیکی تشکیل داده و به صورت آند خورده شود، بنابراین لازم است مقاومت به خوردگی آن‌ها بهبود بخشیده شود. معمولاً از خوردگی آلیاژهای منیزیم به وسیله پوشش‌دهی سطحی جلوگیری می‌شود [۲، ۳]. هر پوشش بر آلیاژهای منیزیم باید دارای خواص عالی مانند یکنواختی، چسبندگی و عاری از تخلخل باشد. پوشش الکترولس نیکل یکی از موثرترین روش‌ها در افزایش مقاومت به خوردگی آلیاژهای منیزیم است [۴]. یکی از فواید ترسیب پوشش به روش الکترولس یکنواختی پوشش حتی در گوشه‌ها است. یک گوشه تیز و یک حفره بسته دارای پوشندگی یکنواخت و همسان می‌باشند [۵].

با این حال منیزیم و آلیاژهای آن بخاطر فعالیت شیمیایی بالا، به سخت پوشش داده شدن معروف هستند [۶]. چالش‌های فراوانی در پوشش‌دهی الکترولس بر روی آلیاژ منیزیم وجود دارد. بنابراین منیزیم و آلیاژهای آن نیازمند ترکیبات و فرمولاسیون خاصی برای حمام آبکاری و همچنین عملیات آماده‌سازی زیرآیند برای پوشش‌دهی هستند تا زیرآیند در حین پوشش‌دهی دچار خوردگی نشود [۷، ۸]. نقش فرایند آماده‌سازی زیرآیند، تشکیل یک لایه میانی بین فلز زیرآیند و محلول حمام است که فعالیت سطح را کاهش داده و از خوردگی زیرآیند در حین پوشش‌دهی جلوگیری می‌کند.

با بررسی محصولات خوردگی تشکیل شده بر سطح منیزیم و آلیاژهای آن، دریافتند که با گذشت زمان و تشکیل محصولات خوردگی، نرخ خوردگی نمونه کاهش می‌یابد [۹]. تشکیل محصولات خوردگی کربناتی در آلیاژ AZ31 نسبت به AZ61 بیشتر است [۱۰]. وانگ (Wang) و همکاران [۱۱] گزارش کرده‌اند که تشکیل محصولات کربناتی بر روی سطح منیزیم و آلیاژهای آن باعث پسیو شدن سطح شده و شدت خوردگی را کاهش می‌دهد. با استفاده از محلول اشباع NaHCO_3 و غوطه‌وری نمونه در آن قبل از پوشش‌دهی الکترولس، یک لایه پوشش تبدیلی کربناتی بر

روی زیرآیند تشکیل می‌شود که قادر است از خوردگی و حل شدن منیزیم در حین آبکاری الکترولس نیکل - فسفر جلوگیری کند. این پوشش تبدیلی عمدتاً از کربنات منیزیم و آلومینیوم و اکسیدها و هیدروکسیدهای آلومینیوم و منیزیم تشکیل شده است [۱۲]. ایجاد این پوشش تبدیلی بسیار ساده است و برخلاف حمام‌های کروماتی و دیگر پوشش‌های تبدیلی غیرسمی و سازگار با محیط‌زیست می‌باشد. در تحقیقی دیگر تاثیر مثبت یون‌های بی‌کربناتی در افزایش مقاومت به خوردگی آلیاژ AZ31 در محلول سالین بررسی شد [۱۳]. فلیو (Feliu) و همکاران [۱۲] دریافتند که تشکیل پوشش تبدیلی کربناتی بر روی آلیاژ منیزیم AZ61 توسط محلول اشباع NaHCO_3 مقاومت به خوردگی این آلیاژ را افزایش می‌دهد. با این حال این گروه نتایج مناسبی برای تشکیل لایه تبدیلی کربناتی بر روی آلیاژ AZ31 گزارش نکردند. در این پژوهش سعی شد با تغییر شرایط اعمال پوشش تبدیلی یک پوشش بهینه بر روی سطح آلیاژ AZ31 تهیه شود و سپس با توجه به اینکه تاکنون پوشش الکترولس Ni-P به کمک این روش آماده‌سازی بر روی آلیاژهای منیزیم ترسیب داده نشده است تاثیر این روش بر خواص نهایی خوردگی و سختی پوشش Ni-P بر روی آلیاژ AZ31 مورد بررسی قرار گیرد.

۲- مواد و روش تحقیق

در این تحقیق، ورق‌هایی از جنس آلیاژ منیزیم AZ31 با ابعاد 3×4 سانتیمتر مربع و مساحت موثر 1×1 سانتیمتر مربع استفاده شد. ترکیب شیمیایی عناصر موجود در این آلیاژ توسط آنالیز کوانتومتری در جدول ۱ آورده شده است. از آنجا که آماده‌سازی نمونه‌ها بر کیفیت پوشش بسیار موثر است، وجود هرگونه چربی، ترکیب اکسیدی و انواع آلودگی‌ها بر روی سطح نمونه باعث ایجاد اختلال در فرایند ترسیب پوشش بر زیرآیند می‌شود و بر خواص پوشش تاثیر خواهد داشت، به‌طوری که حتی امکان عدم پوشش‌دهی در محل آلودگی وجود دارد. لذا این مرحله از اهمیت بالایی برخوردار است.

سنباده‌زنی نمونه‌ها توسط ورقه‌های کاربید سیلیکون از شماره ۶۰ تا ۱۲۰۰ قبل از مراحل آماده‌سازی انجام شد. فلوجارت ترسیب پوشش الکترولس Ni-P بر آلیاژ منیزیم AZ31 با استفاده از پوشش تبدیلی کربناتی در شکل ۱ نشان داده شده است. نمونه‌ها پس از هر مرحله تحت شستشو توسط آب مقطر قرار گرفتند. در این پژوهش

جدول ۱- ترکیب شیمیایی عناصر آلیاژ AZ31 (درصد وزنی)

عنصر	Al	Zn	Mn	Ni	Si	Cu	Fe	Mg
درصد حجمی	۳/۰۵	۰/۸۲	۰/۴۰	۰/۰۰۹	۰/۰۲	۰/۰۰۳	۰/۰۰۲	Bal.

زمان آماده سازی و تشکیل لایه کربناتی متغیر و دامنه‌ی این تغییرات بین ۱۰ تا ۱۲۰ دقیقه است. فرایند آبکاری الکترولس در این کار شامل چهار مرحله است (شکل ۱). به منظور تشکیل ترکیبات اکسید و هیدروکسید آلومینیوم در سطح، یون آلومینیوم به محلول اشباع NaHCO_3 اضافه گردید. بدین صورت که به مدت ۱۰ دقیقه نمونه به عنوان کاتد در سیستم قرار گرفته و از آلومینیوم خالص به عنوان آنود استفاده می‌شود. محلول الکترولیت نیز همان محلول اشباع NaHCO_3 است. میزان جریان ۳۰ میلی آمپر بر سانتیمتر مربع در نظر گرفته شد. این عمل برای حل شدن آنودی آلومینیوم و وارد کردن یون آلومینیوم به محلول آماده سازی است تا کمبود آلومینیوم موجود در آلیاژ منیزیم AZ31 جبران شود. پس از ۱۰ دقیقه جریان را قطع کرده و نمونه به حالت غوطه‌ور در محلول قرار می‌گیرد. برای جلوگیری از تشکیل حباب بر روی سطح نمونه و ایجاد تخلخل در پوشش تبدیلی از یک مگنت به منظور هم زدن محلول استفاده شد. پس از عملیات آماده سازی، نمونه‌ها در محلول الکترولس نیکل-فسفر با دمای ۷۰ درجه سانتیگراد به مدت ۹۰ دقیقه قرار می‌گیرند. حمام الکترولس استفاده شده در این تحقیق، متداول ترین حمام مورد استفاده برای پوشش دهی الکترولس آلیاژهای منیزیم است که ترکیب شیمیایی آن در شکل ۱ ذکر شده است و واکنش‌های کلی صورت گرفته در آن توسط دو معادله ۱ و ۲ بیان می‌شوند.

از میکروسکوپ الکترونی روبشی با حد تفکیک بالا (HR-SEM) مجهز به طیف نگار توزیع انرژی ایکس (EDS) برای بررسی مورفولوژی سطح نمونه‌ها استفاده شد. از دستگاه پراش سنج پرتوی ایکس (XRD) مدل Philips Xpert با استفاده از پرتو $\text{Cu K}\alpha$ آنود مسی با طول موج تابش $1.54\text{\AA}$ برای تعیین ساختار و نوع فازهای موجود در پوشش استفاده شد. به منظور تعیین سختی پوشش‌ها از دستگاه میکروسختی ویکرز استفاده شد، که در آن نیروی وارده به میزان ۱۰۰ گرم به مدت ۱۵ ثانیه اعمال شد. جهت افزایش دقت آزمون، هر آزمون پنج مرتبه تکرار و میانگین داده‌ها گزارش داده شده است. میزان خطا در مقدار گزارش شده $\pm 3\%$ ویکرز می‌باشد. به منظور بررسی رفتار خوردگی پوشش‌ها، آزمایشات پلاریزاسیون با استفاده از دستگاه EG&G Potentiostat/Galvanostat Model 273A، در سل خوردگی استاندارد با سیستم سه الکترودی متشکل از الکتروکاتود به عنوان الکتروکد مرجع، الکتروکاتود پلاتینی به عنوان الکتروکد کمکی و نمونه به عنوان الکتروکد کاری، پس از ۶۰ دقیقه غوطه‌وری در محلول ۳/۵ درصد وزنی کلرید سدیم و اندازه گیری پتانسیل مدار



شکل ۱- فلوچارت مراحل پوشش دهی الکترولس Ni-P بر آلیاژ منیزیم AZ31



۳- نتایج و بحث

۳-۱- تشکیل لایه تبدیلی

پوشش تبدیلی کربناتی طبق روشی که قبلاً ذکر شد، بر روی سطح آلیاژ منیزیم AZ31 در زمان های ۱۰، ۳۰، ۶۰ و ۱۲۰ دقیقه تشکیل شد. واکنش های انجام شده در سطح نمونه برای تشکیل پوشش کربناتی در معادله های ۳، ۴ و ۵ آورده شده است [۱۴].

ترکیبات تشکیل شده در سطح نسبت به منیزیم دارای فعالیت شیمیایی کمتری هستند و در $\text{pH}=6/8$ و دمای ۷۰ درجه سانتیگراد دچار خوردگی شدید نمی شوند و پوشش نیکل-فسفر بصورت الکترولس قادر به ترسیب است. در شکل ۲ مورفولوژی و به دنبال آن ترکیبات پوشش حاصل از آنالیز EDS در زمان های مختلف غوطه وری در محلول اشباع NaHCO_3 آورده شده است. همان طور که دیده می شود لایه کربناتی تشکیل شده بر روی سطح دارای ترک است (شکل ۲). این ترک ها ممکن است به دلیل آزاد شدن گاز هیدروژن در طی واکنش های شیمیایی تشکیل پوشش کربناتی و یا به دلیل دی هیدراته شدن سطح پس از عملیات آماده سازی ایجاد شوند [۱۵]-[۱۷]. پوشش تبدیلی از دو لایه داخلی و خارجی تشکیل شده است. واضح است که فیلمی تیره و داخلی بین لایه ضخیم خارجی و زیرآیند منیزیم در مراحل اولیه تشکیل می شود (شکل ۲). با مقایسه شکل های ۲-الف تا ۲-د می بینیم که با افزایش زمان غوطه وری سهم لایه ضخیم خارجی در پوشش تبدیلی که سطح را پوشانده است، افزایش می یابد. نتایج حاصل از EDS لایه داخلی و خارجی در زمان های مختلف در جدول ۲ آورده شده است. بعد از ۳۰ دقیقه کاهش قابل توجه اکسیژن و آلومینیوم و افزایش کربن نسبت به زمان های دیگر مشاهده می شود (جدول ۲). آنالیز EDS از سطح پوشش تبدیلی پس از ۶۰ دقیقه نشان می دهد که منیزیم و آلومینیوم بر لایه خارجی پایدار مانده اند. با توجه به عکس های SEM نسبت لایه خارجی به لایه داخلی با گذشت زمان کاهش می یابد، اما ترکیب شیمیایی پس از ۱۰ دقیقه که تقریباً بصورت کامل از لایه خارجی تشکیل شده است مشابه ۱۲۰ دقیقه است که از لایه داخلی تشکیل شده است. در زمان ۱۲۰ دقیقه ترک های بزرگ تری در سطح لایه داخلی دیده می شود.

ماهیت فیلم تشکیل شده بر سطح تاثیر بسزایی در مقاومت به خوردگی آلیاژ زیرآیند دارد. افزایش ترکیبات آلومینیوم و

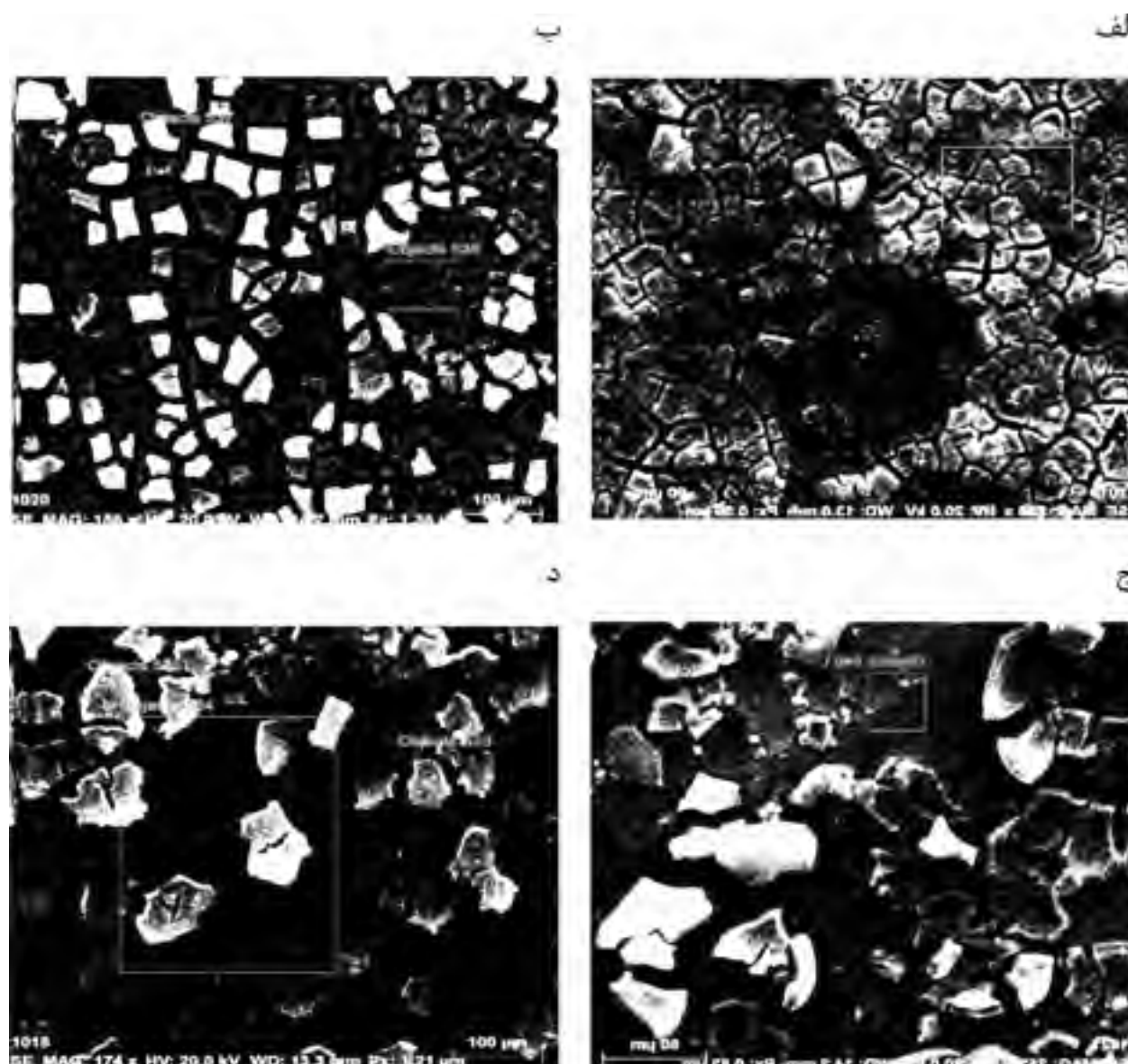
کربنات که توسط XRD و EDS مشاهده شد، ممکن است به دلیل تغییرات pH در نزدیکی سطح نمونه در حین غوطه وری در محلول NaHCO_3 باشد. میزان درصد آلومینیوم در سطح که توسط EDS اندازه گیری شد بسیار بیشتر از آلومینیوم موجود در آلیاژ AZ31 بود. غنی شدن سطح از آلومینیوم می تواند به این دلیل باشد که هیدروکسید آلومینیوم نسبت به هیدروکسید منیزیم در pH نزدیک به خنثی پایدارتر است [۱۸]-[۲۰]. وجود اکسید و هیدروکسید آلومینیوم در سطح در نتایج XRD مربوط به ۶۰ دقیقه غوطه وری در محلول NaHCO_3 مشهود است. اکسید و هیدروکسید آلومینیوم در برابر خوردگی پایداری بیشتری نسبت به اکسید و هیدروکسید منیزیم دارند و از خوردگی زیرآیند جلوگیری می کنند (شکل ۳). پس از ۳۰ دقیقه، افزایش ترکیبات کربناتی و کاهش مقدار آلومینیوم دیده می شود. در محلولی با ۹ $\text{pH}=\text{pH}$ هیدروکسید آلومینیوم پایدار نیست ولی کربنات منیزیم پایدار است. پس از ۶۰ دقیقه غوطه وری میزان حل شدن منیزیم کاهش یافته و یون های OH^- حاصل از واکنش کاتدی نیز کاهش می یابد و pH کم شده و امکان تشکیل فیلم هیدروکسید آلومینیوم بر سطح مهیا می شود [۱۱] که باعث کاهش نسبت Mg/Al در پوشش می شود و در نتیجه می توان حضور ترکیب دیگر $\text{MgAl}_2(\text{OH})_8 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ را در فیلم فهمید. علاوه بر این یون های CO_3^{2-} زیادی در محلول وجود دارند. در نتیجه منیزیم کربنات $\text{Mg}_3(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ موجود در پوشش تشکیل می شود [۱۴].

در ابتدای قرارگیری نمونه در محلول مقداری گاز هیدروژن متصاعد می شود. سپس Al^{3+} می تواند با Mg^{2+} و CO_3^{2-} موجود در محلول تشکیل پیوند داده و بر روی سطح فیلم تشکیل دهد. در $\text{pH}=8/5-9$ یون های آلومینیوم با یون های منیزیم با استوکیومتری دو یون Mg^{2+} برای یک یون Al^{3+} ترسیب می شوند [۱۸]. با توجه به نتایج XRD (شکل ۳) ترکیب $\text{Mg}_2\text{Al}(\text{OH})_7$ تشخیص داده شد [۱۴].

بررسی مورفولوژی پوشش Ni-P بر روی لایه تبدیلی کربناتی

پس از تشکیل پوشش تبدیلی کربناتی بر روی سطح آلیاژ منیزیم AZ31 نمونه وارد حمام الکترولس Ni-P می شود. شکل های ۳-الف الی ۳-ج مورفولوژی پوشش ترسیب شده را برای زمان های ۳۰ دقیقه، ۶۰ دقیقه و ۱۲۰ دقیقه آماده سازی نشان می دهد. پوشش

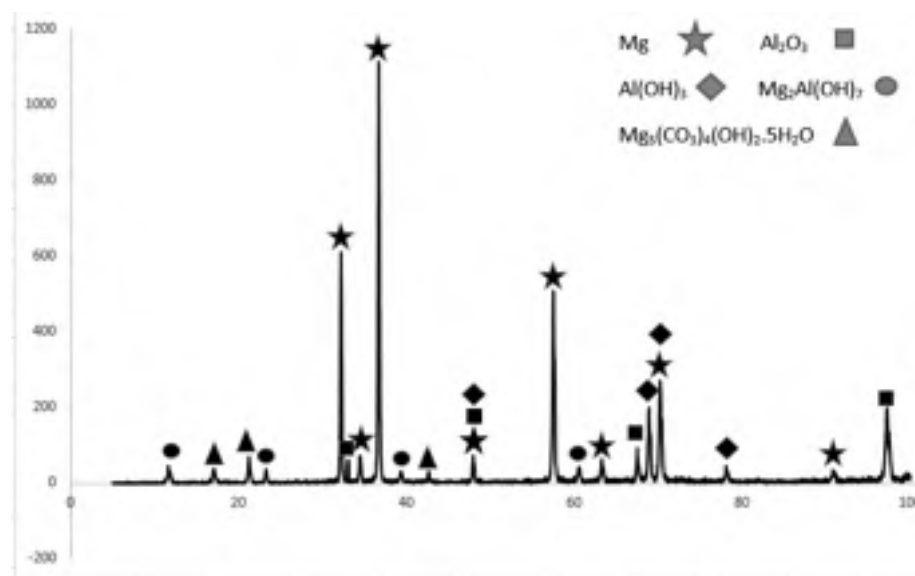




شکل ۲- مورفولوژی پوشش تبدیلی تشکیل شده در الف) ۱۰ دقیقه ب) ۳۰ دقیقه ج) ۶۰ دقیقه و د) ۱۲۰ دقیقه غوطه‌وری در محلول اشباع NaHCO_3 .

جدول ۲- ترکیب شیمیایی عناصر موجود در پوشش تبدیلی

Al	Na	C	Mg	O		نمونه
۱۰	۹	۳۸	۱۸	۲۳	لایه خارجی	۱۰ دقیقه
۷	۲	۳۲	۳۵	۲۴	لایه داخلی	
۲	۳	۵۲	۲۸	۱۵	لایه خارجی	۳۰ دقیقه
۴	۲	۱۵	۴۶	۳۳	لایه داخلی	
۱۵	۴	۳۴	۱۹	۲۸	کلی	۶۰ دقیقه
۸	۲	۳۵	۳۰	۲۵	کلی	۱۲۰ دقیقه



شکل ۳ - الگوی XRD پوشش تبدیلی پس از ۶۰ دقیقه.

و در نتیجه در نتایج حاصل از EDS حضور کربن و دیگر عناصر موجود در لایه میانی کربناتی دیده می‌شود. شکل ۵ الگوی XRD پوشش Ni-P بر روی پوشش تبدیلی را نشان می‌دهد. مشاهده می‌شود که از زاویه $2\theta=48^\circ$ تا $2\theta=62^\circ$ پیک پهنی ایجاد شده است که نشان از ترسیب پوشش Ni-P دارد. این نوع الگوی XRD که عرض آن نیز بیشتر از 10° درجه است نشان‌دهنده حضور ساختار آمورف در پوشش است، که این نتیجه برای پوشش‌های نیکل با درصد بالای فسفر در گزارشات سایر محققین نیز آورده شده است [۲۱]-[۲۳]. تغییر زمان تشکیل لایه کربناتی تاثیری بر ساختار پوشش نداشته است زیرا تغییری در میزان فسفر موجود در پوشش ایجاد نمی‌شود.

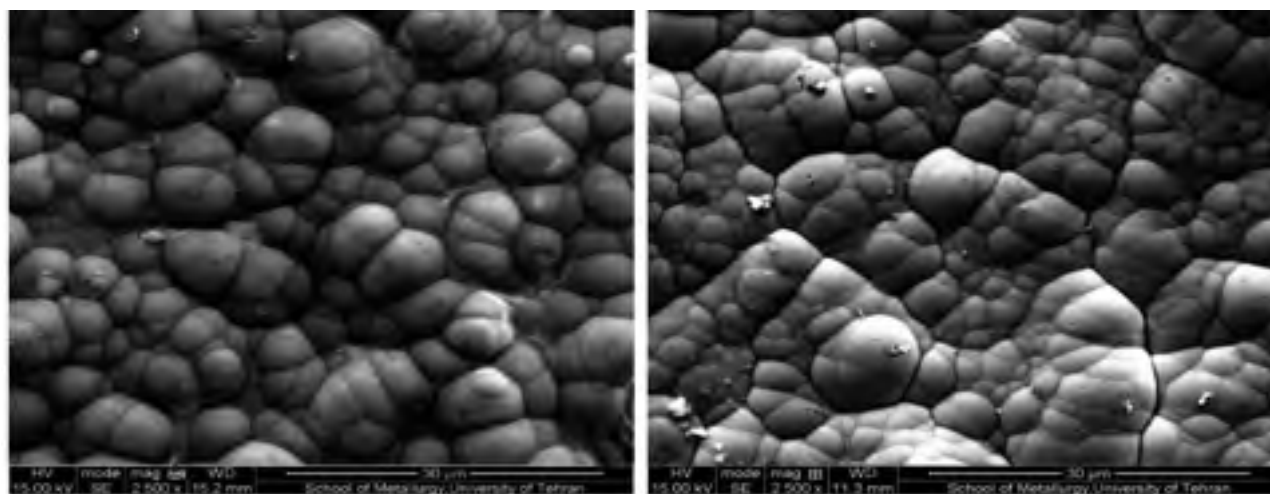
۳-۲- بررسی رفتار سختی

در جدول ۳ اثر زمان آماده‌سازی آلیاژ منیزیم توسط محلول اشباع NaHCO_3 و پوشش‌دهی الکترولس نیکل-فسفر بر سختی نمونه‌های آلیاژی منیزیم AZ31 آورده شده است. مشاهده می‌شود که سختی آلیاژ AZ31 پس از پوشش‌دهی به مقدار قابل ملاحظه‌ای افزایش می‌یابد. آلیاژ پایه دارای سختی ۹۲ ویکرز است در حالی که آلیاژ پوشش داده شده دارای سختی ۵۵۲ ویکرز است. با افزایش میزان فسفر پوشش می‌توان سختی را نیز افزایش داد [۱۴] اما با افزایش زمان غوطه‌وری در محلول اشباع NaHCO_3 تغییری در میزان سختی ایجاد نمی‌شود، زیرا ترکیبات آلیاژی پوشش نیکل-فسفر ترسیب شده طی تغییرات زمان آماده‌سازی بدون تغییر است. به‌طور کلی دستیابی به سختی بالا بدون انجام عملیات حرارتی برای محصولات مانند پلاستیک‌ها، آلومینیوم و مدارهای

تشکیل شده کربناتی پس از ۱۰ دقیقه بسیار پراکنده و دارای ترک‌های بزرگ است. زمانی که این نمونه در حمام الکترولس Ni-P قرار داده شد، دچار خوردگی شدید شد و پوشش Ni-P روی آن ترسیب نشد.

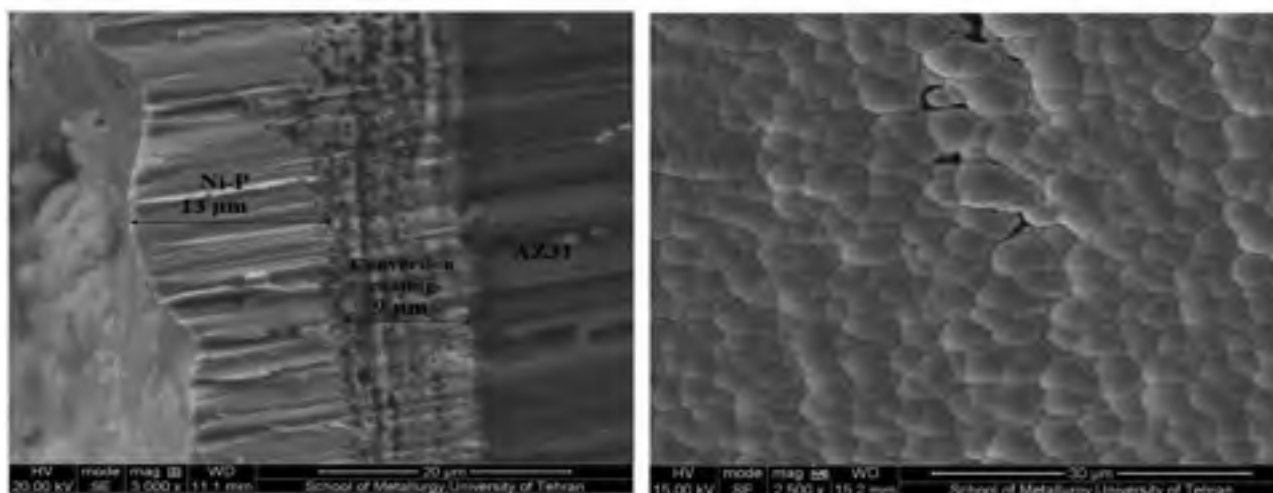
همان‌طور که دیده می‌شود پوشش پس از ۶۰ دقیقه آماده‌سازی ظاهری یکنواخت و بدون ترک و گل کلمی دارد که این می‌تواند به دلیل قابلیت حفاظت خوب پوشش تبدیلی در حمام الکترولس باشد. پس از ۳۰ دقیقه آماده‌سازی، پوشش الکترولس نیکل-فسفر ترسیب شده دارای ترک‌هایی در سطح بود که نفوذ محلول به سطح زیرآیند را تسهیل می‌کند. هرچه پوشش تبدیلی مقاومت به خوردگی بیشتری در محلول الکترولس داشته باشد اولاً از خوردگی زیرآیند در محلول الکترولس جلوگیری می‌کند و ثانیاً پوشش ترسیب شده بر آن نیز یکنواخت ایجاد می‌شود. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از سطح مقطع پوشش نیکل-فسفر بر روی پوشش تبدیلی در شکل ۴-د نشان داده شده است. همان‌طور که در تصویر مذکور مشخص می‌باشد، سطح مقطع به دو ناحیه پوشش تبدیلی و پوشش نیکل-فسفر قابل تفکیک است. ضخامت پوشش الکترولس نیکل-فسفر ۱۳ میکرومتر و ضخامت پوشش تبدیلی در زیر آن در حدود ۹ میکرون اندازه گرفته شد. مشاهده می‌شود که پوشش الکترولس کاملاً سطح پوشش تبدیلی را پوشانده است.

ترکیب پوشش حاصل از فرآیند الکترولس توسط آنالیز EDS تعیین و میزان فسفر این پوشش ۹/۷۱ درصد وزنی مشخص گردید. تغییر زمان آماده‌سازی باعث ناپیوسته تشکیل شدن پوشش می‌شود

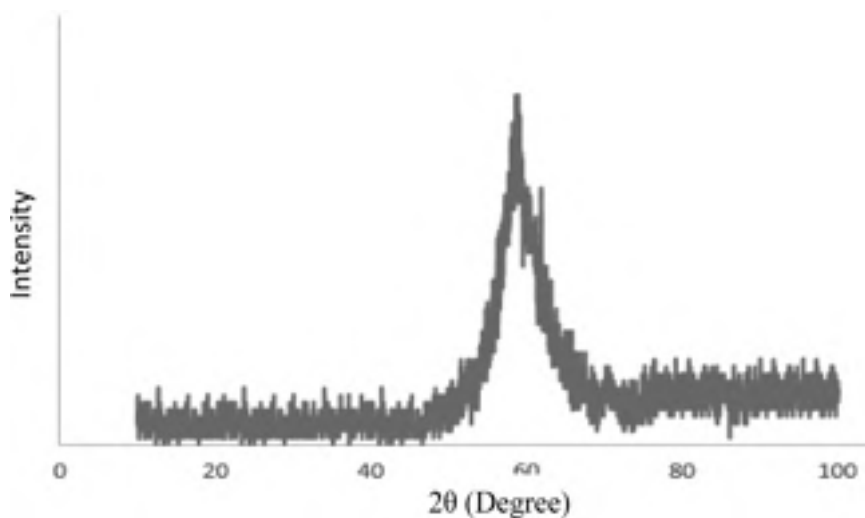


د

ج



شکل ۴ - تصاویر SEM از مورفولوژی پوشش نیکل فسفر بر روی نمونه آماده-سازی شده به مدت الف) ۳۰ دقیقه، ب) ۶۰ دقیقه و ج) ۱۲۰ دقیقه در محلول اشباع NaHCO_3 و د) سطح مقطع از پوشش نیکل - فسفر به همراه پوشش تبدیلی مربوط به ۶۰ دقیقه آماده-سازی.



شکل ۵ - الگوی XRD پوشش الکترولس Ni-P بر روی زیرپایه آماده-سازی شده به مدت ۶۰ دقیقه.

منحنی‌های پلاریزاسیون از روش برون‌یابی تافل خطی، و مقاومت پلاریزاسیون (R_p) نیز از فرمول زیر محاسبه گردید و در جدول ۴ گزارش شده است که در آن I_{corr} دانسیته جریان خوردگی $(\mu\text{A}/\text{cm}^2)$ ، β_a و β_c به ترتیب شیب تافل آنودی و کاتدی و R_p مقاومت پلاریزاسیون $(\Omega.\text{cm}^2)$ است.

$$R_p = \frac{\beta_a \beta_c}{2.3031 I_{\text{corr}}(\beta_a + \beta_c)} \quad (6)$$

شکل ۶ و جدول ۴ نشان می‌دهند که پوشش Ni-P بر روی زیرآیند آماده‌سازی شده به مدت ۶۰ دقیقه در محلول اشباع NaHCO_3 دارای کمترین چگالی جریان خوردگی به مقدار ۹ میکروآمپر در مقایسه با دیگر پوشش‌ها است. به نوعی دیگر ۶۰ دقیقه آماده‌سازی توسط محلول اشباع NaHCO_3 چگالی جریان خوردگی را به مقدار قابل توجهی کاهش می‌دهد. نتایج بدست آمده برای مقاومت پلاریزاسیون نیز این موضوع را تایید می‌کند. همانطور که در عکس ۴-ب مینییم مورفولوژی بدون ترک است و انتظار افزایش مقاومت به خوردگی نیز می‌رود. افزایش بیشتر زمان آماده‌سازی باعث کاهش مقاومت به خوردگی پوشش خواهد شد. این تاثیر منفی افزایش زمان غوطه‌وری در محلول اشباع NaHCO_3 می‌تواند به دلیل پوشش‌دهی کامل سطح زیرآیند توسط پوشش کربناتی باشد که مناطق جوانه‌زنی اولیه پوشش Ni-P را کاهش

پرینت شده که نمی‌توانند تحت عملیات حرارتی قرار گیرند بسیار حایز اهمیت است.

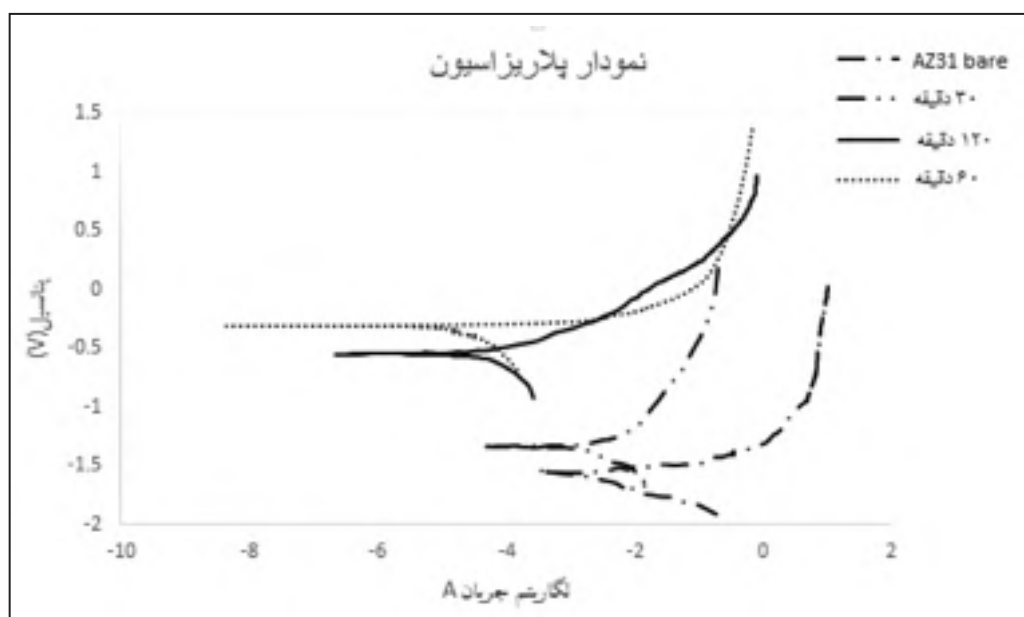
جدول ۳- نتایج حاصل از سختی سنجی زیرآیند و پوشش‌ها

سختی HV	زمان آماده سازی
۹۲	نمونه پایه
۵۴۵	۳۰ دقیقه آماده‌سازی
۵۵۲	۶۰ دقیقه آماده‌سازی
۵۳۰	۱۲۰ دقیقه آماده‌سازی

۴- بررسی رفتار خوردگی پوشش‌ها

۴-۱- آزمون پلاریزاسیون

نمودارهای حاصل از آزمایش پلاریزاسیون پوشش‌های آلیاژی نیکل-فسفر در محلول NaHCO_3 و دمای اتاق در شکل ۶ ارایه شده است. همان‌طور که گفته شد پوشش تبدیلی پس از ۱۰ دقیقه توانایی جلوگیری از خوردگی زیرآیند در حین فرایند الکترولس را نداشت، پوششی بر روی آن ترسیب نشد و نتایج قابل گزارش نبودند. باید ذکر شود که واکنش انجام شده در شاخه کاتدی تصاعد گاز هیدروژن است و شاخه آنودی اطلاعات بیشتری در رابطه با رفتار خوردگی آلیاژ منیزیم در اختیار ما قرار می‌دهد [۲۴]. چگالی جریان خوردگی و پتانسیل‌های خوردگی حاصل از



شکل ۶- منحنی پلاریزاسیون پوشش‌های نیکل فسفر الکترولس بر نمونه‌های زیرآیند، ۳۰، ۶۰، ۱۲۰ دقیقه آماده‌سازی شده در محلول NaHCO_3 ، در محلول ۵٪ NaCl .

بدون پوشش AZ31 و نمونه های پوشش داده شده را پس از ۶۰ دقیقه غوطه وری در محلول ۳/۵ درصد سدیم کلراید نشان می دهد. همانطور که مشاهده می شود، منحنی مربوط به ۶۰ دقیقه آماده سازی دارای یک حلقه و منحنی های مربوط به ۳۰ دقیقه و ۱۲۰ دقیقه دارای دو حلقه هستند که حلقه اول مربوط به وجود حفره در پوشش است. مدار معادل مناسب برای نمودارها به کمک نرم افزار ZSimpWin مطابق شکل ۸ رسم شده است. در این شکل R_s بیانگر مقاومت محلول، R_p مقاومت پلاریزاسیون، R_{ct} مقاومت انتقال بار، R_L مقاومت القایی، L ظرفیت القاگر و CPE عنصر فاز ثابت می باشند. عنصر فاز ثابت نشان دهنده ی لایه ی دوگانه ای می باشد که از خازن ایده آل فاصله دارد. مشاهده می شود که پس از ۶۰ دقیقه غوطه وری در محلول ۳/۵ درصد سدیم کلراید نمونه بدون پوشش، به دلیل حل شدن منیزیم دارای حلقه القایی است. نمونه ۶۰ دقیقه آماده سازی شده به دلیل پوشندگی کامل سطح مقاومت به خوردگی را افزایش داده و

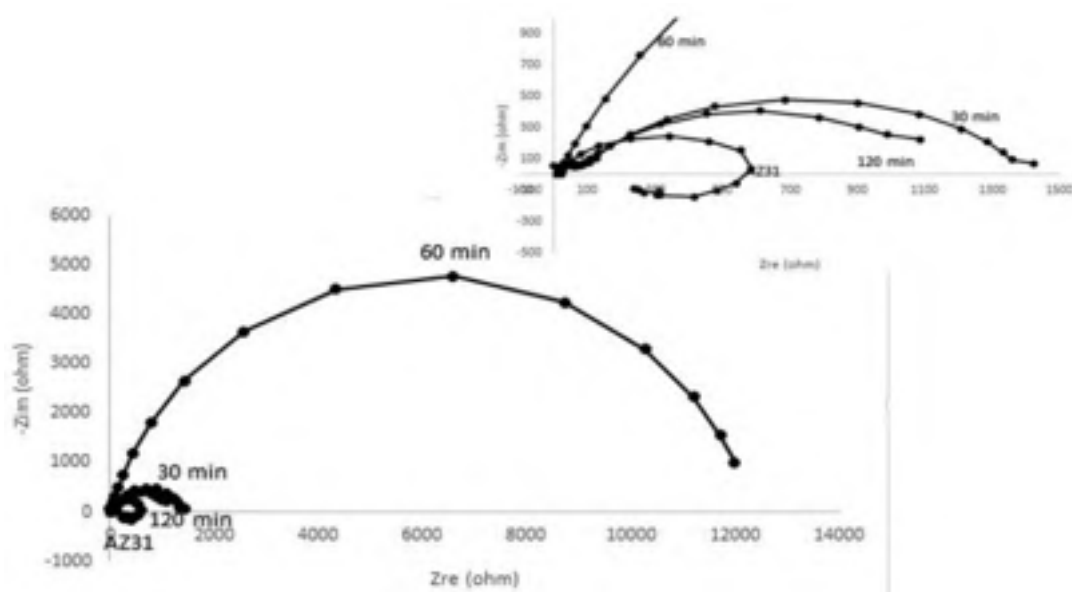
داده و پوشش Ni-P متخلخل و پراکنده تشکیل می شود. که این نتایج در تصاویر مربوط به مورفولوژی پوشش نیز قابل رویت است. اگر پوشش به طور کامل سطح را نپوشاند باعث ایجاد خوردگی موضعی در سطح زیرلایه خواهد شد. همان طور که گفته شد پوشش نیکل - فسفر نمونه ای از پوشش کاندی است و بصورت سدی از خوردگی زیرلایه محافظت می کند. نتایج مربوط به محاسبه مقاومت پلاریزاسیون از فرمول ۶ نشان می دهد، وجود ترک و یا حفره در پوشش ها به غیر از پوشش ۶۰ دقیقه آماده سازی شده، باعث نفوذ الکترولیت به سطح شده و به دلیل اختلاف پتانسیل زیرآیند منیزیمی و پوشش، خوردگی شدید زیرلایه می شود.

۴-۲- آزمون امپدانس

جهت درک بهتر رفتار خوردگی پوشش ها از آزمون امپدانس استفاده شد. شکل ۷ منحنی های نایکویست مربوط به نمونه

جدول ۴- پارامترهای محاسبه شده از نمودارهای پلاریزاسیون نمونه های آلیاژ بدون پوشش و پوشش داده شده در زمان های مختلف آماده سازی

زمان آماده سازی	پتانسیل خوردگی (V vs SCE)	جریان خوردگی (mA/cm ²)	R_p (Ωcm^2)
پایه	-۱/۵	۱/۳۲	۱۴/۹۷
۳۰ دقیقه	-۱/۳۳	۰/۷۶	۳۱/۴
۶۰ دقیقه	۰/۳۲	۰/۰۰۹	۱۹۳۶
۱۲۰ دقیقه	-۱/۵۴	۰/۷۷۶	۲۲/۲

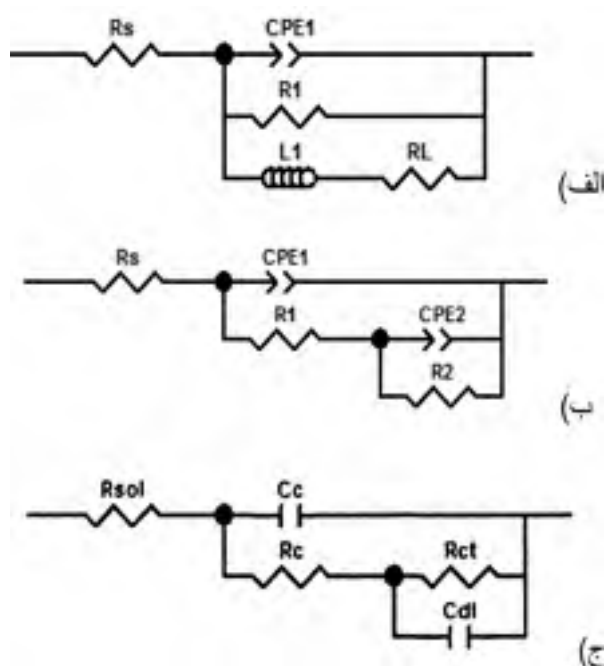


شکل ۷- منحنی نایکویست مربوط به آلیاژ منیزیم AZ31 بدون پوشش و همراه با پوشش نیکل - فسفر.

به طور کامل سطح را پوشش ندهد، زیرلایه منیزیمی دچار خوردگی شدید می شود.

بر سطح نمونه ی بدون پوشش لایه ای از $\text{Mg}(\text{OH})_2$ تشکیل می شود، زیرلایه ی منیزیمی توسط این لایه پسیو نمی شود و محلول می تواند به زیرلایه برسد و انحلال تا از بین رفتن کامل نمونه ادامه پیدا می کند. بنابراین تشکیل فیلم سطحی با درجه محافظت خوب بر روی نمونه می تواند انحلال فلز را تا حد زیادی کاهش دهد.

مقاومت پوشش به مقدار ۱۲۳۴۳ اهم رسید. در دو نمونه دیگر به دلیل وجود حفره در پوشش نمودار نایکوییست دارای دو حلقه است که حلقه اول در فرکانس های بالا نشان دهنده حضور حفره و خوردگی زیرآیند است و مقاومت پوشش کمتر از پوشش ۶۰ دقیقه آماده سازی شده است. بزرگنمایی نمودار برای نشان دادن حلقه اول در گوشه سمت راست بالای نمودار نایکوییست آورده شده است. این نتایج در تایید نتایج حاصل از آزمون پلاریزاسیون نشان می دهند که پوشش اگر



شکل ۸- مدار معادل الف) نمونه منیزیم AZ31 دارای حلقه القایی در فرکانس های پایین و ب) نمونه های پوشش داده شده بدون حلقه القایی در فرکانس های پایین و ج) نمونه همراه با پوشش غیریکنواخت و در حال خوردگی

نتیجه گیری

۱) ایجاد پوشش الکترولس نیکل-فسفر بر روی آلیاژ منیزیم AZ31 به صورت مستقیم امکان پذیر نیست. دلیل این امر فعالیت شیمیایی بالای منیزیم و عدم امکان پوشش دهی در شرایط مذکور بود. با ایجاد پوشش تبدیلی بر روی آلیاژ قبل از پوشش دهی الکترولس، پوشش آلیاژی نیکل-فسفر مطلوبی بر زیرآیند تشکیل شد.

۲) پوشش تبدیلی کربناتی با تغییر شرایط و اضافه کردن یون های آلومینیوم به محلول اشباع NaHCO_3 ، بر روی آلیاژ منیزیم AZ31 تشکیل شد.

۳) همان طور که گفته شد، تغییرات اساسی در پوشش تبدیلی و در نتیجه نقش حفاظتی آن وابسته به ۱) ترک های موجود در لایه داخلی پوشش تبدیلی، ۲) افزایش غلظت هیدروکسید و اکسید آلومینیوم در سطح پوشش تبدیلی و ۳) افزایش غلظت ترکیبات کربناتی سطح است.

۴) با اعمال پوشش های الکترولس نیکل-فسفر بر روی آلیاژ منیزیم AZ31 پایه، جریان خوردگی از مقدار ۱/۳۲ میلی آمپر برای آلیاژ منیزیم زیرآیند به مقدار ۹ میکروآمپر کاهش یافته و پتانسیل خوردگی از مقدار ۱/۵- ولت به ۰/۳۲- ولت افزایش داشته است. این موارد نشان می دهد که این پوشش ها در افزایش مقاومت به خوردگی موفق عمل کرده اند.

۵) ایجاد پوشش آلیاژی نیکل-فسفر سختی زیرآیند منیزیمی (۹۲HV) را به میزان قابل توجه ۵۵۲HV افزایش می دهد.

مراجع

- [1] Z. Yang, J. Li, J. Zhang, G. Lorimer, and J. Robson, "Review on Research and Development of Magnesium Alloys," *Acta Metall. Sin. (English Lett.)*, Vol. 21, No. 5, Pp. 313–328, 2008.
- [2] J. E. Gray and B. Luan, "Protective coatings on magnesium and its alloys — a critical review," *J. Alloys Compd.*, Vol. 336, Pp. 88–113, 2002.
- [3] L. Jianzhong, S. Zhongcai, Z. Xin, and Y. Tian, "The electroless nickel-plating on magnesium alloy using $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ as the main salt," *Surf. Coat. Technol.*, Vol. 200, No. 9, 2006.
- [4] N. El Mahallawy, A. Bakkar, M. Shoeib, H. Palkowski, and V. Neubert, "Electroless Ni-P coating of different magnesium alloys," *Surf. Coatings Technol.*, Vol. 202, No. 21, Pp. 5151–5157, 2008.
- [5] Y. Wu, H. Liu, B. Shen, L. Liu, and W. Hu, "The friction and wear of electroless Ni-P matrix with PTFE and/or SiC particles composite," *Tribol. Int.*, Vol. 39, No. 6, Pp. 553–559, 2006.
- [6] K. Azumi, H. H. Elsentriecy, and J. Tang, "12 - Plating techniques to protect magnesium (Mg) alloys from corrosion," in *Corrosion Prevention of Magnesium Alloys*, 2013, Pp. 347–369.
- [7] Y. W. Song, D. Y. Shan, and E. H. Han, "A Study on the Pretreatment of Direct Electroless Nickel Plating on Magnesium Alloys AZ91D," *Mater. Sci. Forum*, Vol. 488–489, Pp. 835–838, 2005.
- [8] D. Yan, G. Yu, B. Hu, J. Zhang, Z. Song, and X. Zhang, "An innovative procedure of electroless nickel plating in fluoride-free bath used for AZ91D magnesium alloy," *J. Alloys Compd.*, Vol. 653, Pp. 271–278, 2015.
- [9] L. Wang, T. Shinohara, and B. P. Zhang, "Corrosion behavior of Mg, AZ31, and AZ91 alloys in dilute NaCl solutions," in *Journal of Solid State Electrochemistry*, 2010, Vol. 14, No. 10, Pp. 1897–1907.
- [10] S. Feliu and I. Llorente, "Corrosion product layers on magnesium alloys AZ31 and AZ61: Surface chemistry and protective ability," *Appl. Surf. Sci.*, Vol. 347, Pp. 736–746, 2015.
- [11] L. Wang, T. Shinohara, and B. P. Zhang, "XPS study of the surface chemistry on AZ31 and AZ91 magnesium alloys in dilute NaCl solution," *Appl. Surf. Sci.*, Vol. 256, No. 20, Pp. 5807–5812, 2010.
- [12] S. Feliu, A. Samaniego, A. A. El-Hadad, and I. Llorente, "The effect of NaHCO_3 treatment time on the corrosion resistance of commercial magnesium alloys AZ31 and AZ61 in 0.6M NaCl solution," *Corros. Sci.*, Vol. 67, Pp. 204–216, 2013.
- [13] R. C. Zeng, Y. Hu, S. K. Guan, H. Z. Cui, and E. H. Han, "Corrosion of magnesium alloy AZ31: The influence of bicarbonate, sulphate, hydrogen phosphate and dihydrogen phosphate ions in saline solution," *Corros. Sci.*, Vol. 86, Pp. 171–182, 2014.
- [14] J. Chen, Y. Song, D. Shan, and E. H. Han, "In situ growth process of Mg-Al hydrotalcite conversion film on AZ31 Mg alloy," *J. Mater. Sci. Technol.*, Vol. 31, No. 4, Pp. 384–390, 2015.
- [15] L. Yang, J. Li, C. Lin, M. Zhang, and J. Wu, "Study of molybdenum/lanthanum-based composite conversion coatings on AZ31 magnesium alloy," *Appl. Surf. Sci.*, Vol. 257, No. 7, Pp. 2838–2842, 2011.
- [16] K. Z. Chong and T. S. Shih, "Conversion-coating treatment for magnesium alloys by a permanganate-phosphate solution," *Mater. Chem. Phys.*, Vol. 80, No. 1, Pp. 191–200, 2003.
- [17] W. Zhou, D. Shan, E.-H. Han, and W. Ke, "Structure and formation mechanism of phosphate conversion coating on die-cast AZ91D magnesium alloy," *Corros. Sci.*, Vol. 50, No. 2, Pp. 329–337, 2008.
- [18] U. Costantino, F. Marmottini, M. Nocchetti, and R. Vivani, "New Synthetic Routes to Hydrotalcite-Like Compounds – Characterisation and Properties of the Obtained Materials," *Eur. J. Inorg. Chem.*, Vol. 1998, Pp. 1439–1446, 1998.
- [19] G. Defontaine, L. J. Michot, I. Bihannic, J. Ghanbaja, and V. Briois, "Synthesis of NiGa layered double hydroxides. A combined EXAFS, SAXS, and TEM study. 2. Hydrolysis of a $\text{Ni}^{2+}/\text{Ga}^{3+}$ solution," *Langmuir*, Vol. 20, No. 22, Pp. 9834–9843, 2004.
- [20] U. Unal, "Short-time hydrothermal synthesis and delamination of ion exchangeable Mg/Ga layered double hydroxides," *J. Solid State Chem.*, Vol. 180, No. 9, Pp. 2525–2533, 2007.
- [21] L. Zeng, S. Yang, W. Zhang, Y. Guo, and C. Yan, "Preparation and characterization of a double-layer coating on magnesium alloy AZ91D," *Electrochim. Acta*, Vol. 55, No. 9, Pp. 3376–3383, 2010.
- [22] H. Liu, N. Li, S. Bi, D. Li, and Z. Zou, "Effect of organic additives on the corrosion resistance properties of electroless nickel deposits," *Thin Solid Films*, Vol. 516, Pp. 1883–1889, 2008.
- [23] B. Zhang, *Amorphous and Nano Alloys Electroless Depositions*. 2016.
- [24] H. Huo, Y. Li, and F. Wang, "Corrosion of AZ91D magnesium alloy with a chemical conversion coating and electroless nickel layer," *Corros. Sci.*, Vol. 46, No. 6, Pp. 1467–1477, 2004.

بررسی تأثیر فاصله توقف بر رفتار خوردگی اتصال انفجاری ورق‌های فولاد زنگ‌نزن ۳۰۴ - فولاد کربنی CK ۴۵ در محیط دریایی

محمدرضا خانزاده قره شیران^{۱*}، حمید ناظمی^۱، سجاد سالاری^۲

^۱ استادیار، مرکز تحقیقات مهندسی پیشرفته، واحد شهرمجلسی، دانشگاه آزاد اسلامی، اصفهان، ایران.

^۲ کارشناس ارشد مهندسی مواد-خوردگی، واحد شهرضا، دانشگاه آزاد اسلامی، شهرضا، ایران.

* نویسنده مسئول: m.khanzadeh@iaumajlesi.ac.ir

تاریخ دریافت: ۱۳۹۵/۰۲/۲۹ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۵/۰۶/۰۶

چکیده

در این تحقیق، بررسی رفتار خوردگی اتصال انفجاری ورق‌های فولاد زنگ‌نزن ۳۰۴ - فولاد کربنی CK ۴۵ صورت گرفته است. جوشکاری انفجاری با بار انفجاری ثابت و در دو فاصله توقف ۴ و ۵ میلی متر انجام شده است. نتایج نمایانگر موجی - گردابه‌ای شدن فصل مشترک و تشکیل ترکیبات ذوب موضعی در اثر افزایش میزان فاصله توقف بوده است. نتایج نشان داده با نزدیک شدن به فصل مشترک اتصال در اثر سخت شدن شوکی ناشی از امواج انفجار سختی در هر دو نمونه افزایش یافته که این میزان در نمونه با فاصله توقف ۵ میلی متر بیشتر بوده است. نتایج آزمون‌های پلاریزاسیون و امپدانس نشان داده، بیشترین سرعت خوردگی مربوط به نمونه با فاصله توقف بیشتر بوده است. تشکیل مناطق ذوب موضعی منجمد شده و افزایش انرژی جنبشی بر خورد در نمونه با فاصله توقف بیشتر باعث افزایش سرعت خوردگی شده است.

کلمات کلیدی: جوشکاری انفجاری، فاصله توقف، مناطق ذوب موضعی، انرژی جنبشی ناشی از برخورد؛

Investigation on effect of standoff distance on corrosion behavior of explosively bonded 304 stainless steel- CK45 Carbon steel plates in sea environment

M.R. Khanzadeh GharahShiran^{1*}, H. Nazemi¹, S. Salary²

¹ Center for Advanced Engineering Research, Majlesi Branch, Islamic Azad University, Isfahan, Iran.

² Department of Material Engineering, Shahreza Branch, Islamic Azad University, Shahreza, Iran.

* Corresponding Author: m.khanzadeh@iaumajlesi.ac.ir

Submission: 2016, 05, 18 Acceptance: 2016, 08, 27

Abstract:

In this research, corrosion behavior of explosively bonded 304 stainless steel-Ck45 carbon steel plates was investigated. Explosive welding carried out in constant explosive ratio with 4 and 5 mm standoff distances. The results showed that by standoff distance increasing, the shape of interface transited to the wavy vortex type, and locally melted zones formed. Due to shock hardening, the hardness increased in near of the interfaces, and maximum hardness was related to the sample with 5 mm standoff distance. Polarization and impedance tests results showed that maximum corrosion rate was related to the sample with maximum standoff distance. Due to the formation of locally melted zones and increasing in impact kinetic energy in the sample with maximum standoff distance, corrosion rate was increased.

Keywords: Explosive welding, standoff distance, locally melted zone, Impact Kinetic Energy;

۱- مقدمه

جوشکاری انفجاری روشی است که در آن از انرژی کنترل شده یک ماده منفجره استفاده می‌شود تا سطوح جوش شونده که نسبت به هم در فاصله توقف معینی قرار گرفته‌اند با سرعت بالایی به یکدیگر نزدیک شده و به هم برخورد کنند. در اثر برخورد دو سطح به یکدیگر، یک میدان خمیری موضعی در فصل مشترک اتصال ایجاد می‌شود که با اشتراک گذاری الکترون‌ها یک باند با پیوند متالورژیکی بین اجزا جوش شونده ایجاد می‌شود. در اثر فشار برخوردی بالا یک جت با سرعت بالا از دو سطح اتصال تشکیل می‌شود، که موجب ایجاد سطوح اتصالی تمیز در فصل مشترک جوشکاری و حذف آلودگی‌های سطحی می‌شود. تشکیل این جت از شرایط اساسی ایجاد پیوند مناسب در جوشکاری انفجاری است [۱ و ۲]. این فرآیند جوشکاری با اهمیت غیرذوبی بوده و از کاربردهای صنعتی آن می‌توان به اتصال‌دهی و روکش‌دهی فلزات هم‌جنس و غیرجنس متنوع به صورت دو یا چند لایه اشاره نمود. به دلیل عدم حرارت‌دهی در طول این فرآیند، جوش‌های انجام شده با این روش بسیاری از خصوصیات منفی قطعات اتصال یافته با فرایندهای جوشکاری ذوبی، نورد گرم یا آهنگری گرم شده را دارا نمی‌باشند.

تحقیقات بسیار محدودی در زمینه خوردگی اتصالات انفجاری انجام شده که به برخی از آنها اشاره می‌شود:

کتگکالا و تارلپ [۳] تأثیر ترکیبات بین فلزی بر رفتار خوردگی اتصالات سه لایه انفجاری آلومینیوم/فولاد در صنایع نظامی را مورد بررسی قرار داده‌اند. نتایج نشان داده تشکیل ترکیبات بین فلزی Al_3Fe ، Al_5Fe_2 ، در فصل مشترک اتصال باعث ایجاد حالت کاتدی نسبت به آلومینیوم و حالت آنودی نسبت به فولاد شده است. در نتیجه حمله خوردگی ترجیحی در نزدیک مرز آلومینیوم و ترکیبات بین فلزی رخ داده است. مودالی و همکاران [۴]، خوردگی اتصال انفجاری تیتانیم، فولاد زنگ‌زن ۳۰۴ را بررسی نمود ه‌اند. نتایج آنها نشان داده که استجکام خمشی اتصال در محیط اسید نیتریک در حد استاندارد بوده و حمله خوردگی بیشتر در فصل مشترک اتصال متمرکز بوده است. اکاریر [۵] خوردگی اتصال انفجاری آلومینیوم به مس را بررسی نموده است. نتایج نشان داده که خوردگی گالوانیک در اتصال رخ داده و سمت آلومینیومی اتصال حالت آنودی بیشتری براساس الکترونگاتیو بالا داشته و نسبت به سمت مسی بیشتر خورده شده است.

کهرمان و همکاران [۶]، خوردگی اتصال انفجاری تیتانیم به فولاد زنگ‌زن را بررسی نموده‌اند نتایج نشان داده در محیط خورنده با افزایش مقدار بار انفجاری، جرم صفحات اتصال یافته بدلیل تغییر شکل پلاستیکی شدیدتر و تشکیل لایه اکسیدی بر روی سطح افزایش یافته است. آنها همچنین [۷]، خوردگی اتصال انفجاری

صفحات Ti-6Al-4V و آلومینیوم را مورد بررسی قرار داده‌اند. نتایج آزمون خوردگی نشان داده نرخ کاهش وزن مواد در ابتدای آزمون‌های خوردگی بالا بوده و سپس کاهش یافته است. همچنین افزایش میزان تغییر شکل پلاستیک در اثر افزایش میزان بار انفجاری، باعث افزایش کاهش وزن نمونه‌ها در آزمون خوردگی شده است. کرازلی و همکاران رفتار خوردگی اتصال انفجاری سه لایه ورق‌های 5083-Al-1050 فولاد زنگ‌زن ۳۰۴ را در محیط اسید نیتریک غلیظ در حضور ممانعت کننده و بدون حضور ممانعت کننده بررسی نمودند. نتایج نشان داده تخریب شدید آلومینیوم و ترکیبات بین فلزی فصل مشترک بدون حضور ممانعت کننده صورت گرفته و با افزودن ممانعت کننده از شدت تخریب کاسته شده است [۸]. زارعی و همکاران [۹] مقایسه رفتار خوردگی اتصال ذوبی و انفجاری اینکونل ۶۲۵ و فولاد ساده کربنی را بررسی نمودند. نتایج آنها نشان داده در جوشکاری ذوبی مقاومت به خوردگی اتصال غیر یکنواخت‌تر بوده که علت آن ناهمگونی‌های شیمیایی ناشی از ریز جدایش و ایجاد فازهای مخرب ثانویه و تجمع آنها در اتصال ذوبی بوده که باعث جلوگیری از شکل‌گیری یک لایه پسیو پایدار شده است. اتصالات غیر همجنس بین فولادهای زنگ‌زن آستینیتی و فولادهای کربنی به شکل گسترده‌ای در سیستم‌های انتقال انرژی بامای بالا مورد استفاده قرار می‌گیرد. علاوه بر این، اتصالات غیر همجنس در خطوط لوله بخار، راکتورهای هسته‌ای و صنایع پتروشیمی به شکل وسیعی کاربرد دارند. در این مطالعه اتصال غیر همجنس بین فولاد کربنی CK۴۵ و فولاد زنگ‌زن آستینیتی ۳۰۴ به روش جوشکاری انفجاری با تغییر میزان فاصله توقف انجام گرفته و ریز ساختار، تغییرات سختی در فصل مشترک مورد بررسی قرار گرفته است. خواص خوردگی، در ناحیه اتصال در محلول ۳/۵٪ NaCl مورد بررسی قرار گرفته و ارتباط مابین ریز ساختار و سختی فصل مشترک با خواص خوردگی مورد تحلیل واقع شده است.

۲- روش آزمون

در این تحقیق از ورق‌های فولاد زنگ‌زن ۳۰۴ با ابعاد ۲۶۰×۲۶۰ میلیمتر، ضخامت ۵ میلیمتر و فولاد CK۴۵ با ابعاد ۲۳۰×۲۳۰ میلیمتر و ضخامت ۷ میلیمتر استفاده شده است، ترکیب شیمیایی آلیاژها به روش اسپکترومتری نشری توسط دستگاه WAS آنالیز شده است. در جدول ۱ و ۲ ترکیب شیمیایی آنها نشان داده شده است.

در این مطالعه اتصال غیر همجنس بین فولاد کربنی CK۴۵ و فولاد زنگ‌زن آستینیتی ۳۰۴ به روش جوشکاری انفجاری انجام گرفته است. شکل ۱ نحوه تنظیم اولیه صفحات جهت انجام جوشکاری انفجاری را نشان داده است. صفحات پرنده و پایه به ترتیب در ابعاد ۲۶۰×۲۶۰ میلیمتر و ۲۳۰×۲۳۰ میلیمتر طراحی شده و ماده منفجره از

فاصله دهنده‌های مسی با ابعاد مناسب ایجاد شده است. سرعت مواد انفجاری توسط سرعت سنج با سیستم فیبر نوری اندازه گیری شده است. کلیه آزمون‌ها در محیطی باز و خارج از منطقه مسکونی و در داخل میدان انهدام مخصوص و با حضور کارشناسان مجرب در زمینه مواد منفجره و آشنا با نحوه چاشنی گذاری و کارشناسان ایمنی انجام شده است. کل مجموعه جهت انجام آزمون انفجاری بر روی بستری از شن نرم به عنوان سندان قرار گرفت. تحریک انفجاری توسط چاشنی مناسب صورت پذیرفت.

ابعاد ورق پرنده در مقایسه با ورق پایه در حدود ۳۰ mm بزرگ‌تر در نظر گرفته شده تا حین جوشکاری انفجار به حالت پایدار خود رسیده تا لبه‌های پایین و بالایی ورق‌ها به یکدیگر کاملاً اتصال یابند.

نوع آماتور ۱۰-۹۰ با ترکیب تری نیترو تولوئن ۱۰ درصد و نیترات آمونیم ۹۰ درصد با سرعت ۲۵۰۴ متر بر ثانیه بوده است. چگالی مواد مورد استفاده ۰/۸۵ گرم بر سانتی متر مکعب با دانه بندی ۲۰۰ میکرون بوده که در داخل یک جعبه چوبی با ابعاد مناسب در بالای ورق پرنده مستقر گردیدند. قبل از انجام جوشکاری نیز سطوح کلیه ورق‌ها با محلول استون مورد تمیز کاری قرار گرفتند.

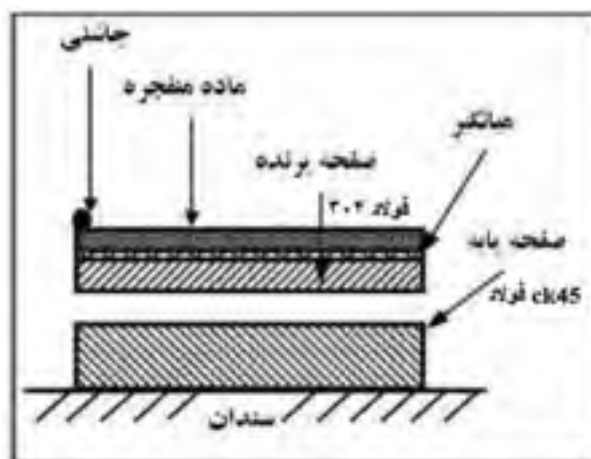
در فرایند جوشکاری دو فاصله توقف مختلف در نظر گرفته شده که این فواصل به ترتیب ۴ و ۵ میلی متر بوده است. دو ورق به صورت کاملاً موازی و هم محور نسبت به یکدیگر تحت فواصل توقف قرار داده شده‌اند، ورق فولاد ۳۰۴ بالا به عنوان صفحه پرنده و ورق فولاد CK۴۵ به عنوان صفحه پایه و فاصله توقف مابین ورق‌ها نیز به کمک

جدول ۱- ترکیب شیمیایی فولاد کربنی CK ۴۵ (بر حسب درصد وزنی)

% Ni	% Mo	% Cr	% S	% P	% Mn	% Si	% C
۰/۲۱	۰/۰۵	۰/۲۳	۰/۰۲۸	۰/۰۳۱	۰/۷۲	۰/۴۲	۰/۴۶

جدول ۲- ترکیب شیمیایی فولاد زنگ نزن AISI SS ۳۰۴L (بر حسب درصد وزنی)

% Ni	% Mo	% Cr	% S	% P	% Mn	% Si	% C
۷/۸۷	۰/۳۲	۱۸/۷۸	۰/۰۰۹	۰/۰۰۱	۱/۰۱	۰/۵۶	۰/۰۲



شکل ۱- نحوی تنظیم اولیه صفحات جهت انجام جوشکاری انفجاری.

کد نمونه آزمون	فاصله توقف (mm)	ماده منفجره	سرعت انفجار (m/s)	بار انفجاری	ضخامت ماده انفجاری (mm)
AS1	۴	آماتور	۲۵۰۴	۲	۹۱
AS2	۵	آماتور	۲۵۰۴	۲	۹۱

جدول ۴ - مساحت سطوح نمونه‌ها.

مساحت (cm ²)	نمونه	منطقه
۰/۷	Ck45	فلز پایه
۰/۵	فولاد ۳۰۴	فلز پایه
۱	AS1	فصل مشترک اتصال
۱	AS2	فصل مشترک اتصال

پلاریزاسیون پتانسیو دینامیک به منظور ارزیابی رفتار الکتروشیمیایی بر روی نمونه‌های انجام شده است. نمونه‌ها بعد از ۱۰۰۰ ساعت غوطه وری در غلظت ۳۵ گرم NaCl با الکتروود مرجع کالومل اشباع در محلول ۱۰۰۰ میلی لیتر آب مقطر با ۳۵ گرم NaCl pH برابر ۶/۸ انجام گرفته است. آزمون در محدوده ولتاژ -۱ تا ۱ نسبت به ocp با سرعت اسکن ۱ mV/s و در دمای اتاق روی تمام نمونه‌ها انجام گرفته است. نمونه‌ها به مدت ۳۰ دقیقه در محلول غوطه ور شدند. تا مقادیر پایداری حاصل شود. در این تحقیق از میکروسکوپ الکترونی روبشی و مجهز به سیستم آنالیز EDS مدل VEGA\TESCAN-LMU جهت بررسی ترکیبات فصل مشترک اتصال با بزرگنمایی‌های مختلف، مورد بررسی قرار گرفت.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- بررسی ریز ساختار نمونه‌ها

۳-۱-۱- بررسی نمونه‌های AS1 و AS2

تصاویر موجهای ایجاد شده در راستای طولی اتصال در شکل ۲ نشان داده شده است. همانطور که مشاهده می‌شود فصل مشترک اتصال در نمونه AS1 به صورت موجی کوتاه است. فصل مشترک اتصال در نمونه AS2 به صورت موجی گردابه ای است.

با افزایش فاصله توقف سرعت صفحه پرند بیشتر شده و تغییر شکل پلاستیک بیشتری در فصل مشترک اتصال اتفاق افتاده است همچنین انرژی جنبشی نیز افزایش یافته و شکل فصل مشترک نمونه AS2 نسبت به نمونه AS1 با فاصله توقف چهار میلیمتر، موجی تر شده است. قسمتی از انرژی جنبشی مصرفی در فصل مشترک به انرژی پتانسیل تبدیل شده و باعث شده که ورقها در طول سطح برخورد تغییر شکل داده، با افزایش انرژی جنبشی مصرفی، تغییر شکل

جدول ۳ نمایانگر خصوصیات آزمون‌ها است. در این تحقیق نسبت بار انفجاری ثابت و فاصله توقف به عنوان متغیر اصلی در نظر گرفته شده است. در طراحی آزمونها فاصله توقف متناسب با نیم تا یک برابر ضخامت صفحه پرند انتخاب شده است. هم چنین سرعت ماده منفجره کمتر از سرعت انتشار صوت در فلزات مورد اتصال انتخاب شده است. میزان بار انفجاری و ضخامت ماده منفجره در حدی که انرژی لازم برای تغییر شکل پلاستیک حین برخورد تأمین شود طراحی شده است.

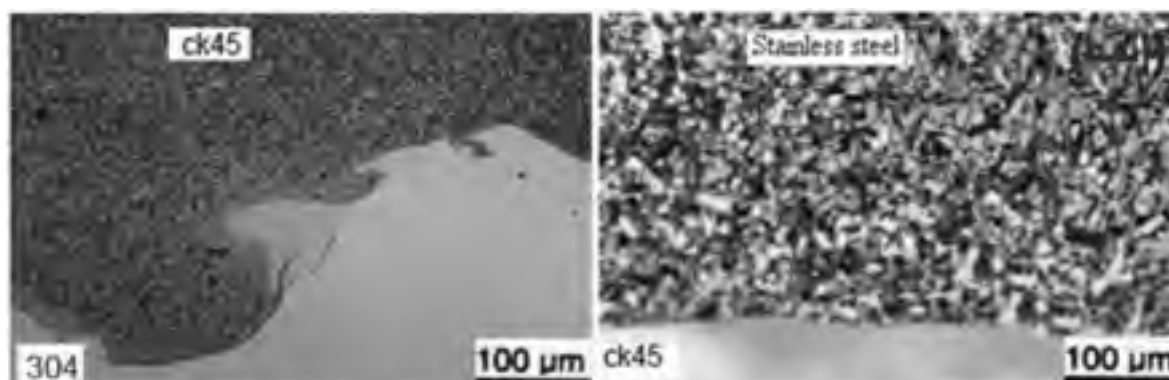
پس از جوشکاری نمونه‌هایی با ابعاد ۱۰ × ۱۰ میلیمتر تهیه شدند. در ابتدا نمونه‌ها کوچک جهت مانت با دستگاه وایر کات بریده شدند. نمونه‌ها در جهت عمود بر محور اتصال و سطح جوشکاری شده بریده و سپس مانت سرد شدند. به منظور آماده سازی نمونه‌ها برای متالوگرافی ابتدا سطح نمونه‌ها توسط کاغذ سنباده شماره ۶۰ تا ۲۵۰۰ سنباده زنی شده است. پس از رفع خطوط و ناهمواریهای سطحی، بوسیله دستگاه و توسط نمد و با استفاده از محلول اکسید آلومینیوم پولیش زده شدند. پس از پولیش سطح نمونه‌ها با الکل شسته و خشک شدند و بعد توسط محلول و بعد توسط محلول گلیسرژیا (گلیسرین + اسید نیتریک + اسید کلریدریک) حکاکی شیمیایی شدند. ریز ساختار فصل مشترک و ترکیبات بین فلزی توسط میکروسکوپ نوری مدل Olympus در بزرگنمایی‌های مختلف مورد بررسی و تحلیل قرار گرفته است. در این تحقیق آزمون ریز سختی بر حسب ویکرز توسط دستگاه مدل kooopa انجام گرفته است نیروی اعمالی ۲۰۰ gr در مدت ۲۰ ثانیه اعمال شده است، برای هر نمونه ۹ اثر ریزسختی از مناطق مختلف جوش و فلز پایه انتخاب شده است. این آزمون برای نمونه‌های با فاصله توقف مختلف با استاندارد مرجع ASTM E384-11 در دمای آزمایشگاهی صورت پذیرفت.

آزمون‌های الکتروشیمیایی در این مطالعه با رسم منحنی‌های نایکوئیست حاصل از آزمون EIS صورت پذیرفته است. کلیه آزمون‌ها با دستگاه پتانسیواستات مدل AUTOLAB-AUT8 انجام شده است. آزمون‌ها پس از رسیدن نمونه‌ها به حالت پایا (تغییرات کمتر از ۵ mV در هر ۵ دقیقه) در محلول ۳/۵٪ NaCl انجام شده است. برای انجام آزمایش از سل سه الکترودی استفاده شده که از الکتروود اشباع کالومل SCE به عنوان الکتروود مرجع و از الکتروود پلاتین هم به عنوان الکتروود کمکی استفاده شده است. جهت انجام آزمون طیف نگاری امپدانس الکتروشیمیایی محدوده فرکانس از ۱۰۰ KHz تا ۱۰ mHz انتخاب شده است. جدول ۴ مساحت سطوح را نشان داده شده است.

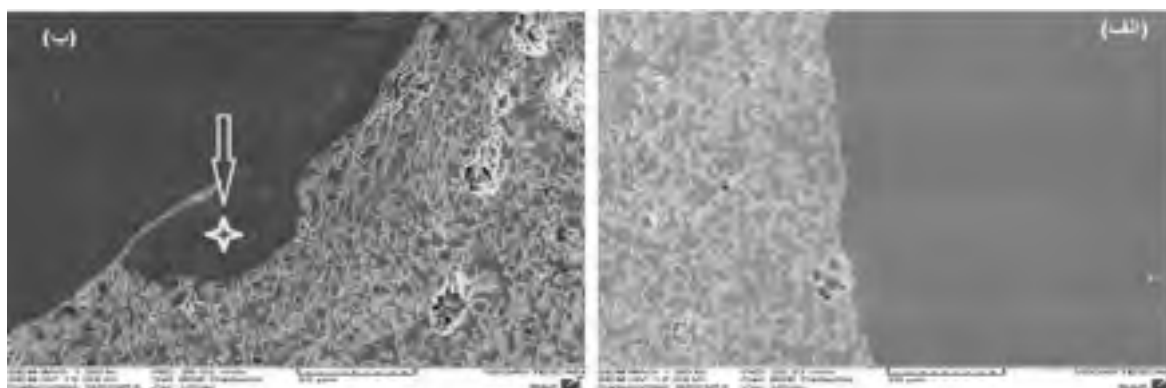
هم چنین رفتار خوردگی به وسیله آزمون پلاریزاسیون پتانسیو دینامیک مورد مطالعه قرار گرفته است. این آزمون توسط دستگاه پتانسیواستات AUTOLAB-AUT8 انجام شده است. آزمون

به وجود آمده است. این لایه مذاب موضعی تحت سرعت سرد شدن بسیار بالا درحد ۱۰۵-۱۰۷ درجه کلوین بر ثانیه قرار گرفته است. در شکل ۴ نیز آنالیز عنصری با پرتو ایکس ترکیبات موجود در منطقه ذوب موضعی ایجاد شده، نشان داده شده است. ترکیب شیمیایی لایه مذاب شامل ۹۱/۴۴ درصد اتمی آهن، ۴/۴۵ درصد اتمی کروم و ۲/۴۹ درصد اتمی نیکل بوده که علت به وجود آمدن منطقه ذوب موضعی و تشکیل ترکیبات بین فلزی، ترکیب شدن صفحات پایه و پرنده در اثر چرخش جت جهنده محبوس شده در فصل مشترک است [۱۰].

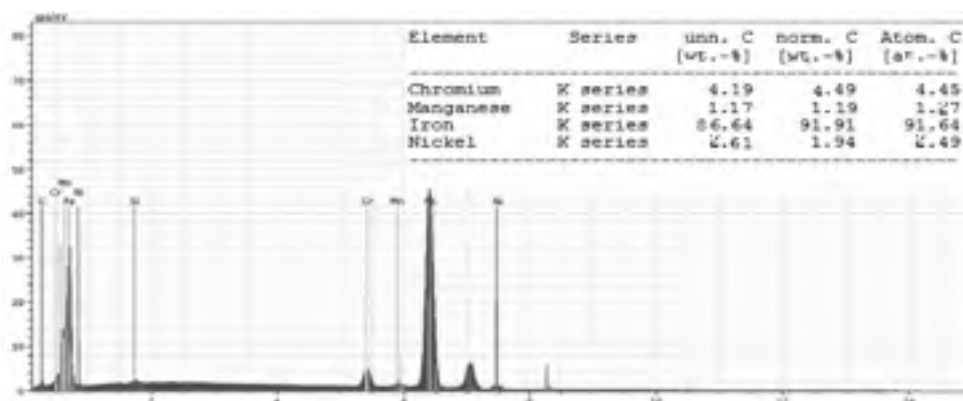
پلاستیکی بیشتری در فصل مشترک ایجاد شده و با این افزایش، رفتار ماده به سیالیت بیشتری میل نموده که در نهایت منجر به ایجاد موج‌هایی با طول موج و دامنه بیشتر در فصل مشترک شده است. شکل ۳ تصاویر میکروسکوپ الکترونی رویشی نمونه‌ها تشکیل لایه ذوب موضعی در فصل مشترک را نشان داده است. همانطور که در شکل ۴-۶-الف برای نمونه با فاصله توقف ۴ میلی متر نشان داده شده، هیچ گونه حفره و منطقه ذوبی در فصل مشترک بوجود نیامده است. همچنین در نمونه با فاصله توقف ۵ میلی متر شکل ۳-ب به دلیل افزایش فاصله توقف، یک لایه مذاب در فصل مشترک



شکل ۲- فصل مشترک اتصال نمونه‌های جوشکاری با فاصله توقف الف) ۴ میلی متر و ب) ۵ میلی متر.



شکل ۳- تصاویر میکروسکوپ الکترونی رویشی از فصل مشترک نمونه‌های جوشکاری الف) نمونه با فاصله توقف ۴ میلی متر ب) نمونه با فاصله توقف ۵ میلی متر.



شکل ۴- آنالیز از لایه ذوب موضعی به وجود آمده در نمونه با فاصله توقف ۵ میلی متر نشان داده شده در شکل ۳.

۳-۱- نتایج آزمون ریز سختی سنجی

در جوشکاری انفجاری، صفحه پرنده و صفحه پایه در معرض موج تنشی شدید حاصل از انفجار ماده منفجره است. این امواج تنشی شدید موجب تغییرات متالورژیکی می‌شوند و در نهایت منجر به افزایش در ریز سختی می‌شوند. ریز سختی تابعی از بار انفجار و فاصله توقف است [۱۱-۱۵].

ریز سختی سنجی از محل و دو طرف ناحیه جوش در فلزات پایه انجام پذیرفته است. سختی اولیه فولاد ۱۷۷ ۳۰۴ و یکرز، فولاد کربنی CK ۲۲۰ و یکرز بوده است. شکل ۵ نمایانگر تغییرات سختی در اتصالات است. نتایج نشان داده به دلیل سخت شدن شوکی ناشی از انفجار با نزدیک شدن به فصل مشترک سختی افزایش یافته است. این افزایش سختی در نمونه با فاصله توقف بزرگتر به دلیل افزایش سرعت حرکت صفحه پرنده و انرژی جنبشی بر خوردی بالاتر، بیشتر بوده است. بیشینه سختی در نمونه با فاصله توقف ۴ میلیمتر ۲۷۰ /۹ و یکرز و در نمونه با فاصله ۵ میلیمتر ۲۷۹ و یکرز بوده است. افزایش فاصله توقف باعث می‌شود سرعت حرکت صفحه پرنده و زاویه دینامیکی برخورد افزایش یافته و در نتیجه انرژی جنبشی برخوردی نیز افزایش یافته و تغییر شکل پلاستیکی شدیدی در فصل مشترک اتصال ایجاد و سخت شدن ناشی از امواج انفجار ایجاد شود. افزایش ریز سختی فصل مشترک اتصال با افزایش فاصله توقف توسط محققان دیگر نیز گزارش شده است [۱۱-۱۵].

۴- آزمون خوردگی الکتروشیمیایی

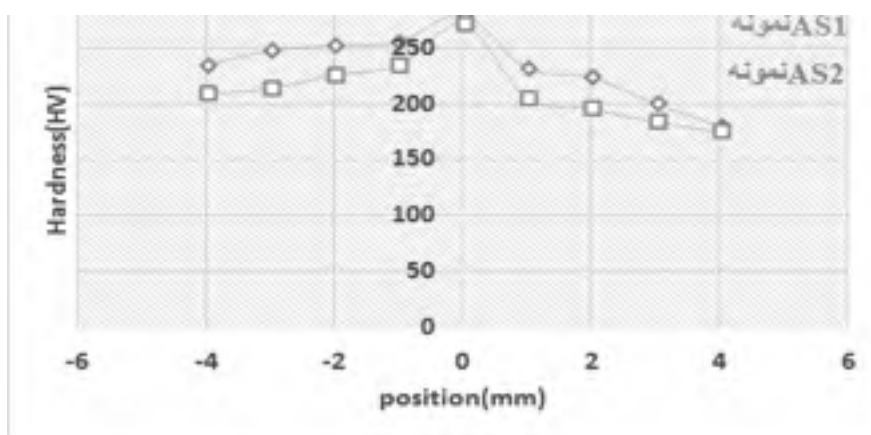
۴-۱- پلاریزاسیون تافل

رفتار پلاریزاسیون الکتروشیمیایی اتصال فولاد CK ۴۵ - فولاد زنگ نزن ۳۰۴ و فلزات پایه در محلول آب دریا در شکل ۶ نشان داده شده است. مقادیر پتانسیل خوردگی (E_{corr}) که از روی نمودار و چگالی جریان خوردگی (i_{corr}) که با استفاده از روش برون یابی

تافل محاسبه شده است. نتایج جدول ۵ نشان داده، که با افزایش فاصله توقف پتانسیل خوردگی از ۰/۴۱۵- به ۰/۷۲۵- کاهش یافته و چگالی جریان خوردگی از ۱۱۴ به ۱۹۳ میکروآمپر بر سانتی متر مربع افزایش یافته است. در بررسی‌های انجام گرفته توسط منحنی‌های پلاریزاسیون تافل در نمونه‌های جوش شده، کمترین سرعت خوردگی مربوط به نمونه AS1 با ۱/۶۷ mpy و بیشترین سرعت خوردگی مربوط به نمونه AS2 با ۱/۹۸ mpy است. سرعت حرکت صفحه پرنده و زاویه دینامیکی برخورد با افزایش فاصله توقف افزایش یافته و در نتیجه انرژی جنبشی برخوردی نیز افزایش یافته است. افزایش سختی نمونه با فاصله توقف بیشتر نمایانگر افزایش میزان انرژی جنبشی برخوردی انتقال یافته به فصل مشترک است. افزایش انرژی این نمونه باعث افزایش سرعت خوردگی شده است. هم چنین در محلول بک کوپل گالوانیکی ایجاد می‌شود، در نمونه AS2 فولاد زنگ نزن علی رغم آنکه در محیط‌های حاوی یون کلراید به خوردگی حفره‌ای حساس است، به عنوان کاتد عمل نموده و مناطق ذوب موضعی منجمد شده به صورت ترکیبات بین فلزی در مجاورت امواج مطابق شکل ۳-ب به عنوان آند عمل می‌نمایند. فولاد زنگ نزن باعث افزایش نسبت سطح کاتد به آند شده و باعث افزایش تمرکز خوردگی در فصل مشترک اتصال این نمونه شده است.

۴-۲- نتایج آزمون طیف نگاری امپدانس

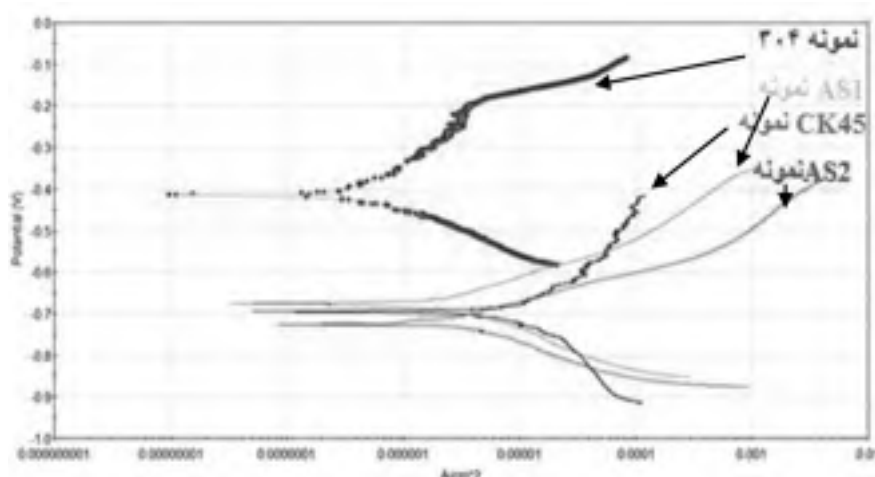
شکل‌های ۷ تا ۹ نتایج حاصل از آزمون امپدانس الکتروشیمیایی نمونه‌های اتصال یافته پس از غوطه وری در محلول NaCl نشان داده است، جدول ۶ داده‌های حاصل از انطباق مدار معادل $R(Q(R(QR)))$ با نتایج EIS نشان داده است. در این مدار معادل، R_s مقاومت محلول، Q_f عنصر فاز ثابت (CPE) در فیلم سطحی، R_f مقاومت فیلم سطحی، Q_{dl} عنصر فاز ثابت در لایه دو گانه (d_1) و R_{ct} مقاومت انتقال بار را نشان داده است. شکل ۱۰ نیز مدار معادل نمونه‌های اتصال یافته را نشان می‌دهد.



شکل ۵- مقایسه پروفیل ریز سختی فصل مشترک‌های اتصال نمونه‌ها، نمودار پایین نمونه AS1، نمودار بالا نمونه AS2.

یکنواختی فصل مشترک بوده، ایجاد نشده است. در نتیجه برای نمونه AS1 عدد n_{dl} بزرگ‌تر از نمونه AS2 است. در نتیجه جریان خوردگی آن کمتر است. هم چنین مقاومت انتقال بار نمونه AS2 کمتر از نمونه AS1 بوده که نشانگر خوردگی بیشتری آن می‌باشد. افزایش انرژی جنبشی برخوردی انتقال یافته در نمونه با فاصله توقف بیشتر نیز بر افزایش میزان خوردگی این نمونه موثر بوده است.

هر چه عدد n_{dl} بزرگ‌تر باشد، به معنی پیوستگی و یکنواختی بیشتر در فصل مشترک جوش است. در این صورت جریان خوردگی کمتر است. زیرا جریان خوردگی متناسب با سطح تماس محلول با فلز است. هر چه عیوب و ناپیوستگی‌ها بیشتر باشد، سطح تماس مؤثر محلول و فلز بیشتر شده و در نتیجه جریان خوردگی افزایش می‌یابد. در نمونه AS1 با توجه به شکل‌های ۲ و ۳ هیچ ترکیب بین فلزی ناشی از تشکیل مناطق ذوب موضعی که نمایانگر غیر



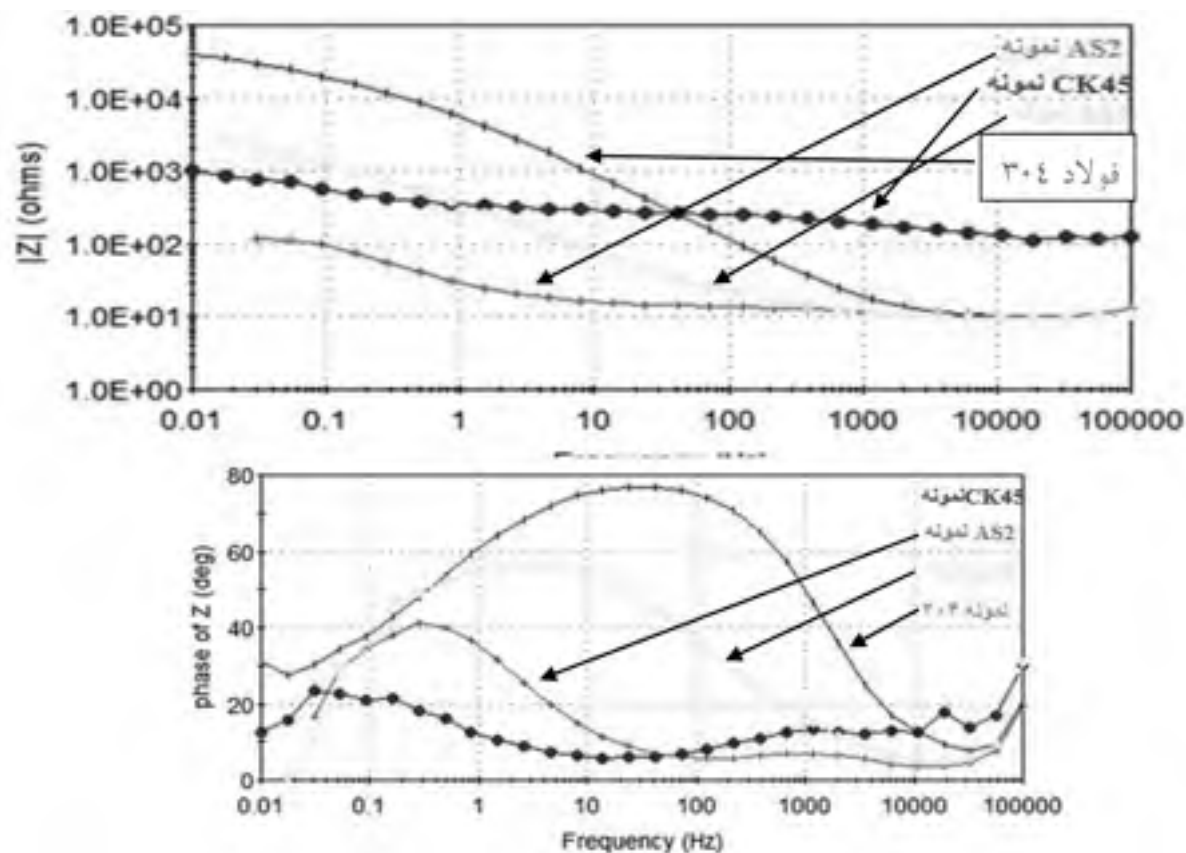
شکل ۶- مقایسه نمودار پلاریزاسیون تافل نمونه‌های اتصال و فلزات پایه.

جدول ۵- نتایج حاصل از پلاریزاسیون تافل نمونه‌ها و فلزات پایه

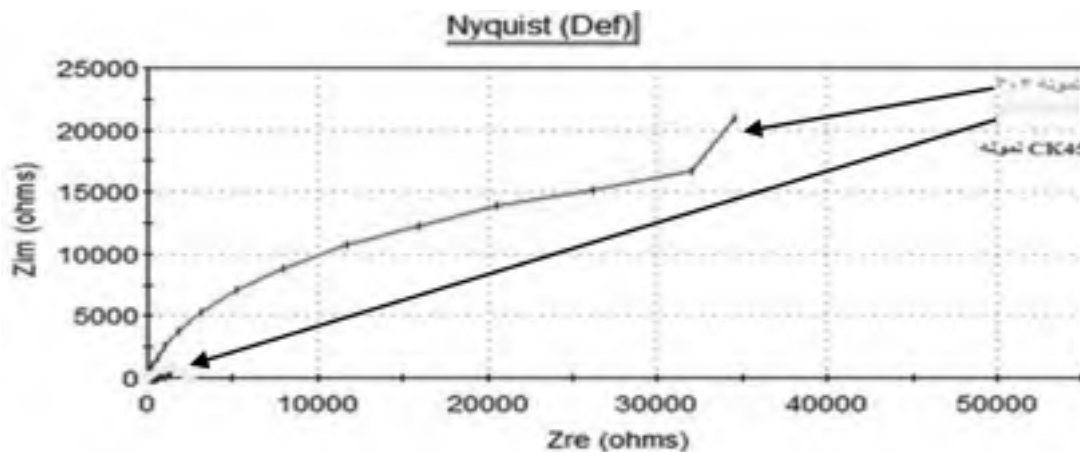
نمونه	C.R(mpy)	E corr(v)	Icorr(A/cm2)
فولاد ck45	۱/۸	۰/۶۷۴	۱۸۴
فولاد ۳۰۴	۱/۴۲	۰/۴۱۵	۱۱۴
AS1	۱/۶۷	-۰/۶۴۱	۱۷۸
AS2	۱/۹۸	-۰/۷۲۵	۱۹۳

جدول ۸- نتایج حاصل از مدار معادل منطبق بر داده‌های آزمون EIS در محلول NaCl/ ۵/۳

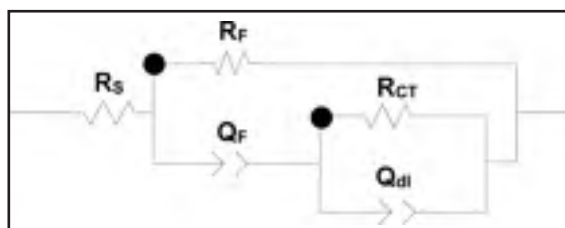
پارامتر	$R_s(\Omega)$	$Qf(S.sec^n)$	$n_f(0<n<1)$	$Rf(\Omega)$	$Qdl(S.sec^n)$	$n_{dl}(0<n<1)$	$Rct(\Omega)$
نمونه AS2	5/52	1/22E-5	0/73	6	3/42E-4	0/77	1/81E4
نمونه AS1	4/41	4/32E-4	0/23	6/63	9/57E-5	0/98	1/ 0E5



شکل ۷- مقایسه نمودار فازی اتصالات و فلزات پایه.



شکل ۸- نمودار نایکوئیست نمونه AS1 و فلزات پایه.



شکل ۹- مدار معادل نمونه‌های اتصال یافته.

نتیجه‌گیری

در این پژوهش بررسی رفتار خوردگی و تغییرات ریز ساختاری دو لایه ورق‌های فولاد ۳۰۴- فولاد کربنی CK۴۵ با فرآیند جوشکاری انفجاری با فاصله توقف مختلف انجام و نتایج زیر حاصل شد:

(۱) نتایج نشان داده در فاصله توقف ۴ میلی متر فصل مشترک به صورت موجی کوتاه بوده که با افزایش فاصله توقف به ۵ میلی متر فصل مشترک موجی گردابه ای با تشکیل مناطق ذوب موضعی منجمد شده، شده است.

(۲) نتایج سختی سنجی نشان داده با نزدیک شدن به فصل مشترک اتصال به دلیل سخت شدن شوکی ناشی از برخورد سختی نسبت به سختی پایه فلزات افزایش یافته است. این سختی در نمونه با فاصله توقف بزرگتر بیشتر بوده است. این حد برای نمونه با فاصله توقف ۴ میلی متر ۲۷۰ و یکرز و در نمونه با فاصله توقف ۵ میلی متر ۲۷۷ و یکرز بوده است.

(۳) در بررسی‌های انجام گرفته توسط منحنی‌های پلاریزاسیون تافل در نمونه‌های جوش شده، کمترین سرعت خوردگی مربوط به نمونه با فاصله توقف ۴ میلی متر در حد ۱/۶۷ mpy و بیشترین سرعت خوردگی مربوط به نمونه با فاصله توقف ۵ میلی متر در حد ۱/۹۸ mpy است، دلیل این امر آنست که در نمونه با فاصله توقف ۵ میلیمتر، با افزایش فاصله توقف در نتیجه انرژی جنبشی برخوردی نیز افزایش یافته و تغییر شکل پلاستیکی شدیدی در فصل مشترک اتصال ایجاد شده است. این موضوع باعث شده که مقاومت خوردگی نمونه با فاصله توقف بیشتر، کمتر باشد.

(۴) تشکیل ترکیبات بین فلزی و مناطق ذوب موضعی منجمد شده در فصل مشترک اتصال نمونه با فاصله توقف ۵ میلی متر باعث ایجاد منطقه آندی در فصل مشترک شده و فولاد زنگ نزن با افزایش نسبت سطح کاتد به آند، باعث افزایش تمرکز خوردگی در فصل مشترک اتصال این نمونه شده است.

(۵) نتایج آزمون امپدانس نشان داده که بدلیل عدم تشکیل مناطق ذوب موضعی در نمونه با فاصله توقف کمتر، عدد ndl آن بزرگتر از نمونه اتصال یافته با فاصله توقف بیشتر بوده است. هم چنین مقاومت انتقال بار نمونه با فاصله توقف بیشتر کمتر بوده است.

مراجع

- [1] B. Crossland, Explosive Welding of Metals and Its Applications, 1982.
- [2] T.Z. Blazynski, Explosive Welding, Forming and Compaction, 1983.
- [3] N. Kengkla, N. Tareelap, Proc Conf 1st Mae Fah Luang University, 2012.
- [4] U. Kamachi Mudali, B.M. Ananda Rao, K. Shanmugam, R. Natarajan, B. Raj, Corrosion and microstructural aspects of dissimilar joints of titanium and type 304L stainless steel, Journal of Nuclear Materials, Vol. 321, 2003, Pp. 40-48.
- [5] M. Acarer, Electrical, Corrosion, and Mechanical Properties of Aluminum-Copper Joints Produced by Explosive Welding, Journal of Materials Engineering and Performance, Vol. 21, 2012, Pp 2375-2379.
- [6] N. Kahramana, B. Gulenc, Joining of titanium/stainless steel by explosive welding and effect on interface Journal of Materials Processing Technology, Vol. 169, 2005, Pp. 127-133.
- [7] N. Kahramana, B. Gulenc, Corrosion and mechanical-microstructural aspects of dissimilar joints of Ti-6Al-4V and Al plates " International Journal of Impact Engineering, Vol. 34, 2007, Pp. 1423-1432.
- [8] م. کزازی، م. محمدی غزنوی، م. دادفر، مجموعه مقالات سیزدهمین کنگره ملی خوردگی ایران، ۱۳۹۱.
- [9] H.R. Zareie Rajani, S.A.A. Akbari Mousavi, F. Madani Sani, Comparison of corrosion behavior between fusion clad and explosive clad Inconel 625/plain carbon steel bimetal plates, Materials and Design, Vol. 43, 2013, Pp 467-474.
- [10] م. خازنده قره شیران، س.ع.ا. اکبری موسوی، ا.آ. آماده، غ. لیاقت، رساله دکتری مهندسی مواد دانشگاه آزاد اسلامی واحد علوم و تحقیقات تهران، ۱۳۹۱.

-
- [11] N. Kahraman, B. Gulenc, Microstructural and mechanical properties of Cu-Ti plates bonded through explosive welding process", Journal of Materials Processing Technology, Vol. 169, 2005, Pp.67-71.
- [12] A. Durgutlu, B. Gulenc, F. Findik, Examination of copper/stainless steel joints formed by explosive welding, Materials and Design, Vol. 26, 2005, Pp. 497-507.
- [13] A. Durgutlu, H. Okuyucu, B. Gulenc, Investigation of effect of the stand-off distance on interface Characteristics of explosively welded copper and stainless steel", Materials and Design, Vol. 29, 2008, Pp. 1480-1484.
- [14] B. Gulenc, Investigation of interface properties and weldability of aluminum and copper plates by explosive welding method", Materials and Design, Vol. 29, 2008, Pp. 275-278.
- [15] N. Kahraman, B. Gulenc, F. Findik, Joining of titanium/stainless steel by explosive welding and effect on interface, Journal of Materials Processing Technology, Vol. 169, 2005, Pp.127-133.

بررسی اثر دی‌کرومات سدیم در سل تولید پرکلرات سدیم بر رفتار خوردگی آندهای پلاتین به روش امپدانس الکتروشیمیایی

میثم قاسمی^{۱*}، کوروش جعفرزاده^۲، ابوالفضل کاشی^۳، غلامحسین شیرافکن^۳

^۱ دانشجوی کارشناسی ارشد، مجتمع دانشگاهی مواد و فناوری های ساخت، دانشگاه صنعتی مالک اشتر.

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

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

* نویسنده مسئول: meysam.ghasemi99@gmail.com

تاریخ دریافت: ۱۳۹۵/۰۳/۳۰ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۵/۰۶/۰۶

چکیده

پرکلرات سدیم به روش الکتروشیمیایی از کلرات سدیم تهیه می‌شود. در این فرآیند از فلز نیوبیوم با پوشش پلاتین به دلیل طول عمر و پتانسیل بالای تصاعد اکسیژن به عنوان آند استفاده می‌شود. در این سل ترکیباتی همچون کلرات سدیم، کلرید سدیم و دی‌کرومات سدیم حضور دارند. در این تحقیق، اثر تغییر غلظت دی‌کرومات سدیم بر روی رفتار خوردگی آند پلاتین مورد ارزیابی قرار گرفته است. بدین منظور برای تهیه آند، ابتدا پوشش پلاتین از طریق فرآیند ترسیب الکتروشیمیایی روی زیرلایه نیوبیوم رسوب داده شد. سپس غلظت ترکیب دی‌کرومات سدیم در سل تولید پرکلرات سدیم برای انجام آزمون تعیین عمر تشدید شده با دانسیته جریان ۱/۲ آمپر بر سانتیمتر مربع با مقادیر صفر، ۱ و ۳ گرم در لیتر تغییر داده شده و این آزمون در فواصل زمانی ۳، ۱۰، ۴۰ و ۷۰ ساعت انجام شد. پس از هر مرحله از آزمون پایداری به منظور بررسی رفتار الکتروشیمیایی پوشش پلاتین، بر روی آن آزمون ولتامتری چرخه‌ای و آزمون امپدانس الکتروشیمیایی صورت گرفت. سطح نمونه‌ها در نهایت با میکروسکوپ الکترون روبشی مورد مطالعه قرار گرفت. نتایج به دست آمده نشان داد که مکانیزم اصلی در غیر فعال شدن آند پلاتین، تشکیل و رشد لایه پسیو و عایق Nb_2O_5 در فصل مشترک زیرلایه و پوشش است. همچنین علی‌رغم اینکه دی‌کرومات سدیم یک مانع کننده کاندی است، بر روی آند نیز به شدت تأثیر گذار است. سرانجام مشخص شد که با حضور ۳ گرم در لیتر دی‌کرومات سدیم در سل آزمون پایداری، پوشش پلاتین رفتار خوردگی بهتری از خود نشان داده است.

کلمات کلیدی: پلاتین، پرکلرات سدیم، دی‌کرومات سدیم، خوردگی، ولتامتری چرخه‌ای، امپدانس الکتروشیمیایی؛

EIS analysis on the Effect of Sodium Dichromate on Corrosion Behavior of Platinum Anodes in Sodium Perchlorate production Cell

M. Ghasemi^{1*}, K. Jafarzadeh², A. Kashi³, G.h. Shirafkan³

¹ MSc Student, Faculty of Materials & Manufacturing Process, Malek-e-Ashtar University.

² Associate Professor, Faculty of Materials & Manufacturing Process, Malek-e-Ashtar University.

³ Researcher, Faculty of Materials & Manufacturing Process, Malek-e-Ashtar University.

* Corresponding Author: meysam.ghasemi99@gmail.com

Submission: 2016, 06, 19 Acceptance: 2016, 08, 27

Abstract:

Sodium perchlorate is produced electrochemically using Pt/Nb anode due to their high service life and high oxygen evolution overpotential. Sodium chlorate, sodium chloride and sodium dichromate are the main components of the electrochemical cell for perchlorate production. In this research the effect of sodium dichromate concentration has been investigated on corrosion behavior of Pt/Nb anode. Platinum was electroplated on niobium substrate. The obtained samples were then exposed to accelerated life test in perchlorate production cell with 0, 1 and 3 gr/lit sodium dichromate for 3, 10, 40 and 70 hour at constant current density of 5.9 A/cm². Cyclic voltammetry and electrochemical impedance spectroscopy tests was done on the samples at each time extension. The samples finally were characterized using SEM. The result showed that passivation of niobium substrate which tends Nb₂O₅ to form on it, is the main mechanism by which the sample is deactivated. In addition presence of sodium dichromate has a significant effect on corrosion of the anode, although it is known as a cathodic inhibitor. Finally it was observed that 3 gr/lit is the optimum concentration for sodium dichromate in which the anode has the highest corrosion resistance in sodium perchlorate production cell.

Keywords: Platinum, Sodium Perchlorate, Sodium Dichromate, Corrosion, Cyclic Voltammetry, Electrochemical Impedance Spectroscopy;

۱- مقدمه

تولید کلر، کلرات سدیم و پرکلرات سدیم با استفاده از فرآیندهای الکتروشیمیایی صورت می‌گیرد که به‌طور کلی آن را صنعت کلر-قلیا می‌نامند. پرکلرات سدیم نیز یکی از مواد شیمیایی است که به وسیله فرآیند الکترولیز تولید می‌شود و استفاده فراوانی در صنایع شیمیایی دارد [۱]. رایج‌ترین روش صنعتی تولید پرکلرات، اکسیداسیون الکتروشیمیایی محلول‌های آبی حاوی کلرات می‌باشد. مواد مورد استفاده برای آند جهت دستیابی به بازده جریان بالا برای تشکیل پرکلرات بسیار مهم و حیاتی هستند. تنها دو ماده، پلاتین و دی‌اکسید سرب به‌طور صنعتی استفاده می‌شوند. در این بین بازده جریان برای تشکیل پرکلرات در آند پلاتین به وضوح بالاتر از دی‌اکسید سرب است [۲]. برای تولید پرکلرات سدیم الکترولیت عموماً حاوی کلرات سدیم، پرکلرات سدیم، کرومات سدیم، کلرید سدیم و گاهی سولفات سدیم، کلرید کلسیم و کلرید منیزیم است. ترکیب دقیق الکترولیت به شرایط عملیات در سل بستگی دارد. در سل‌های صنعتی تولید پرکلرات سدیم، غلظت کلرات سدیم به مقدار ۵۰۰ گرم در لیتر، دی‌کرومات سدیم ۲ تا ۵ گرم در لیتر و کلرید سدیم ۲ گرم در لیتر حضور دارد [۳]. آندهای به کار رفته در سل‌های الکتروشیمیایی از مواد فلزی، غیر فلزی و یا نیمه‌هادی ساخته شده‌اند [۴]. پتانسیل تصاعد اکسیژن بالا برای این آندها ضروری است و اگر به اندازه کافی بالا نباشد به جای اکسید شدن کلرات به پرکلرات، اکسیژن متصاعد خواهد شد و آند به سرعت مورد هجوم قرار خواهد گرفت [۵-۷]. امروزه موادی مانند فولادهای زنگ‌نزن و فولادهای کربنی بیشترین استفاده را به عنوان کاتد در سل تولید کلرات و پرکلرات سدیم دارند [۸]. کلرات طبق واکنش کلی زیر به پرکلرات تبدیل می‌شود:



واکنش⁻هایی که در طرف آند انجام می‌شود شامل آزاد شدن گاز کلر و اکسیژن طبق واکنش‌های زیر است [۹]:



واکنش کاتدی اولیه، تولید گاز هیدروژن طبق واکنش زیر است:



ولی در عین حال واکنش‌های داخل الکترولیت از لحاظ ترمودینامیکی به سمت احیای یون‌های کلرات (ClO_3^-) و

هیپوکلریت (ClO^-) طبق واکنش‌های زیر نیز می‌رود:



به منظور متوقف کردن این دو واکنش، به الکترولیت دی‌کرومات سدیم اضافه می‌شود [۱]. دی‌کرومات سدیم بازدهی اکسیداسیون کلرات را از طریق تشکیل فیلم‌های محافظ روی کاتد و جلوگیری از احیای کلرات و هیپوکلریت به کلرید در کاتد افزایش می‌دهد [۳]. با افزودن دی‌کرومات سدیم به الکترولیت، فیلم بسیار نازکی از $Cr(OH)_3 \cdot xH_2O$ با ضخامت یک یا دو لایه مولکولی بر روی کاتد تشکیل می‌شود. پس از تشکیل این لایه، از واکنش احیای هیپوکلریت و کلرات به‌طور کامل جلوگیری می‌شود. زیرا این فیلم از انتقال الکترون در احیای آنها ممانعت به عمل می‌آورد [۸]. بررسی‌ها نشان داده است در آندهای پلاتینی که از یک زیرلایه تیتانیوم یا نیوبیوم تشکیل شده‌اند، علت اصلی تجزیه پوشش پلاتین، خوردگی پلاتین و تشکیل لایه پسیو TiO_2 در زیرلایه تیتانیومی و Nb_2O_5 در زیرلایه نیوبیومی است [۹]. در آندهای پلاتین، ضخامت لایه پسیو روی زیرلایه افزایش می‌یابد تا زمانی که افزایش ضخامت منجر به بالا رفتن پتانسیل شده و در نهایت در مقدار مشخصی از پتانسیل، شکست لایه پسیو و خوردگی حفره‌ای رخ می‌دهد و منجر به از بین رفتن پوشش می‌شود [۹]. در این بین، نقش ترکیبات موجود در الکترولیت از اهمیت ویژه‌ای در تأخیر یا تسریع پسیواسیون زیرلایه و با انحلال پوشش پلاتین برخوردار است که تاکنون هیچ گزارشی در خصوص تأثیر این عوامل منتشر نشده است.

در تحقیقی که توسط یانگ (Yang) انجام شده، رفتار خوردگی آندهای Pt/Ti با روش امپدانس الکتروشیمیایی در پتانسیل ۱۰ میلی‌ولت و محدوده فرکانس ۱۰۰ kHz تا ۱۰ mHz در محیط NaCl با غلظت ۳/۵٪ بررسی شده و مشخص شده است که مکانیزم خوردگی این آندها تحت کنترل نفوذ است و اغلب به عنوان امپدانس وارپورگ شناخته می‌شود. در این حالت پوشش ایجاد شده بیشترین مقاومت الکتریکی را خواهد داشت [۱۰]. در تحقیق دیگری که توسط آقای نوری در دانشگاه صنعتی مالک اشتر انجام شده است اثر پارامترهای پوشش‌دهی بر رفتار خوردگی آندهای Pt/Nb با روش امپدانس الکتروشیمیایی بررسی شده است و بیان شده که غیرفعال شدن و از بین رفتن این آند به دلیل کم شدن و از بین رفتن پوشش پلاتین و پسیو شدن زیرلایه و رشد لایه پسیو است اما نقش اصلی در این امر، رشد لایه پسیو Nb_2O_5 در فصل مشترک زیرلایه و پوشش است [۱۱].

بررسی‌ها نشان داده است که تاکنون تحقیقی در مورد اثر غلظت

از یکدیگر استفاده شد. این آزمون در فواصل زمانی ۳، ۱۰، ۴۰ و ۷۰ ساعت انجام شد و پس از هر مرحله از آن، از نمونه پوشش پلاتین در محلول ۰/۵ مولار اسید سولفوریک آزمون‌های ولتاژمتری چرخه‌ای با نرخ روبش ۵۰ میلی‌ولت بر ثانیه در پتانسیل صفر تا ۱/۴ ولت و آزمون امپدانس الکتروشیمیایی در پتانسیل تحریک ± 10 mV، محدوده فرکانس ۱۰۰ kHz تا ۱۰ mHz با استفاده از دستگاه پتانسیواستات BioLogic مدل VSP 300 در پتانسیل مدار باز انجام شد. بار ولتاژمتری به وسیله اندازه‌گیری مساحت زیر منحنی دانسته جریان بر حسب اختلاف پتانسیل توسط نرم‌افزار EC-Lab محاسبه گردید. از الکتروکاتولامل اشباع به عنوان الکتروکد مرجع، سیم پلاتین به عنوان الکتروکد شمارنده و نمونه پوشش پلاتین به عنوان الکتروکد کار استفاده شد. برای مدل‌سازی رفتار خوردگی نیز از نرم‌افزار Zview2 استفاده شد. پس از پایان ۷۰ ساعت نیز از میکروسکوپ الکترونی روبشی مدل TESCAN VEGA3 برای ارزیابی تغییرات مورفولوژی سطح نمونه‌ها استفاده گردید.

۳- نتایج و بحث

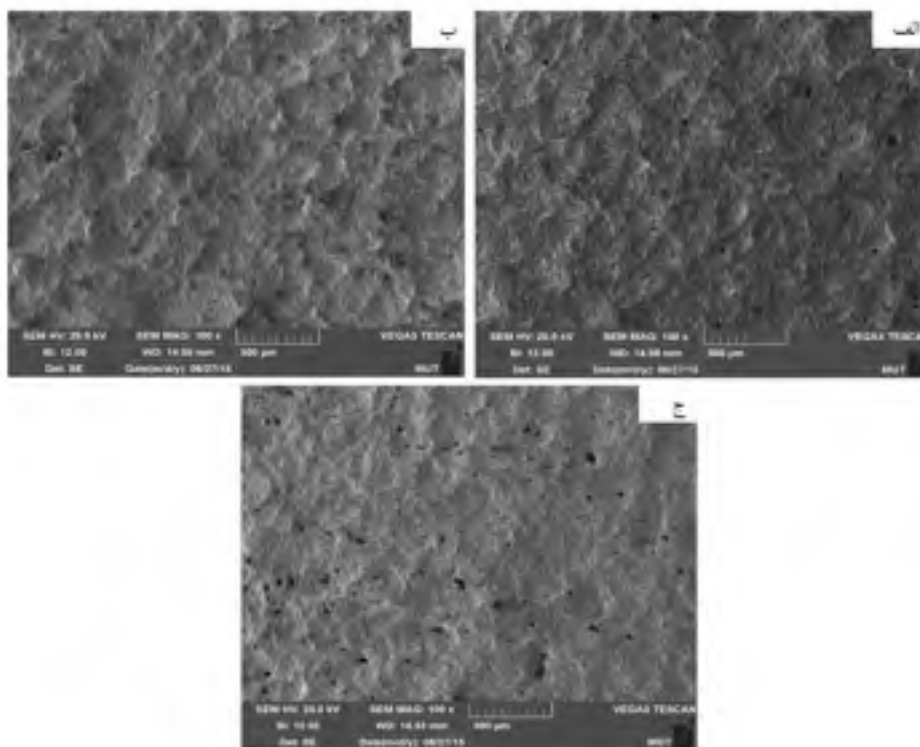
۳-۱- بررسی‌های میکروسکوپی

تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی برای نمونه‌های با غلظت دی‌کرومات سدیم صفر، ۱ و ۳ گرم در لیتر پس از پایان ۷۰ ساعت از آزمون تعیین عمر تشدید شده در شکل ۱ نشان داده شده است.

عوامل موجود در سل تولید پرکلرات سدیم بر رفتار خوردگی آندهای Pt/Nb انجام نشده است. در این پژوهش، اثر تغییر غلظت دی‌کرومات سدیم بر رفتار خوردگی آند Pt/Nb مورد بررسی قرار گرفته است.

۲- روش تحقیق

در ابتدا ورق‌های نیوبوم تحت عملیات زبرسازی مکانیکی با روش شات‌بلاست قرار گرفته و در ادامه چربی‌گیری نمونه‌ها به روش آلتراسونیک با فرکانس ۲۰ kHz به مدت ۳۰ دقیقه در محلول مایع ظرف‌شویی انجام شد. در ادامه از عملیات حک الکتروشیمیایی به منظور ایجاد زبری بیشتر در نمونه‌ها استفاده شد. سپس برای دستیابی به ضخامت ۱۰ میکرون از پوشش پلاتین، از محلول Pt-5Q با فرمول شیمیایی $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{HPO}_4)$ ، مدت زمان ۵۰ دقیقه، دمای ۹۳ درجه سانتیگراد و pH بین ۱۰/۶-۱۰/۲ استفاده شد. سپس نمونه‌ها برای انجام آزمون تعیین عمر تشدید شده در سل حاوی کلرات سدیم به مقدار ۵۰۰ گرم در لیتر، کلرید سدیم ۰/۶۷ گرم در لیتر و دی‌کرومات سدیم با سه غلظت مختلف صفر، ۱ و ۳ گرم در لیتر قرار داده شدند. pH محلول برابر با ۶/۸، دانسته جریان اعمالی ۱/۲ آمپر بر سانتی‌متر مربع و دمای سل بر روی ۳۵ درجه سانتیگراد تنظیم گردید. در سل ارزیابی عمر آند از فولاد زنگ‌نزن به عنوان کاتد و از نمونه‌های پلاتین آبکاری شده به عنوان آند با فاصله ۱ سانتی‌متر



شکل ۱- تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی برای نمونه‌های با غلظت دی‌کرومات سدیم: الف) ۳ gr/lit، ب) ۱ gr/lit و ج) صفر با گذشت ۷۰ ساعت از آزمون پایداری.

در محلول‌های حاوی یون کلر، آند پلاتین به صورت ترکیب $PtClO_6^{2-}$ حل می‌شود [۱۲] که این خوردگی در دانسیته جریان‌های پایین اندک است. مشخص شده است که افزایش دما، افزایش غلظت یون‌های کلر و کلرات، اسیدیته بالا و جریان متناوب اضافی (a.c. superimposed) باعث افزایش این نوع حمله خوردگی در آند پلاتین می‌شود. یک فیلم زرد رنگی نیز بر روی سطح آند تشکیل می‌شود که باعث افزایش در ظرفیت خازنی پلاتین می‌شود [۱۳]. خوردگی حفره‌ای روی سطح پوشش مربوط به از بین رفتن بخش متخلخل پوشش تحت تصاعد شدید گاز کلر و یا نفوذ یون‌های مهاجم کلر و کلرات است [۱۴]. این موضوع در کنار تصاعد اکسیژن (واکنش (۳)) بر روی پوشش باعث از بین رفتن سطح پوشش می‌شود [۱۵].

۳-۲- آزمون ولتامتری چرخه‌ای

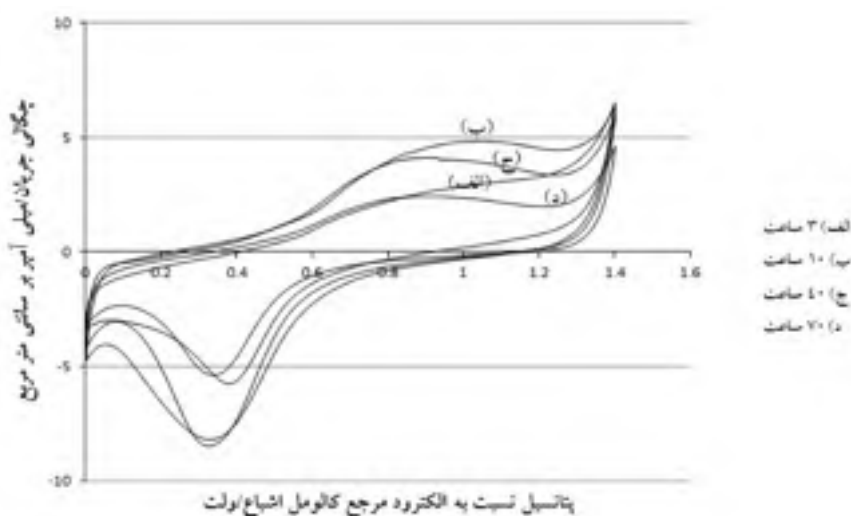
۳-۲-۱- آزمون ولتامتری چرخه‌ای برای نمونه با غلظت دی‌کرومات سدیم ۳ گرم در لیتر

در شکل ۲ منحنی‌های ولتامتری چرخه‌ای نمونه با غلظت دی‌کرومات سدیم ۳ گرم در لیتر در زمان‌های ۳، ۱۰، ۴۰ و ۷۰ ساعت نشان داده است.

در شاخه آندی در محدوده پتانسیل ۰/۵۵ تا ۱/۲ ولت پیک مربوط به اکسایش پلاتین به وقوع می‌پیوندد [۱۶]. مشخص است که با افزایش زمان آزمون پایداری، این پیک در پتانسیل‌های پایین تر اتفاق می‌افتد که دلیل آن می‌تواند انحلال پوشش پلاتین و کاهش آن در سطح باشد. جدول ۱ مقادیر مربوط به بار ولتامتری (q^*) حاصل از این نمونه نشان می‌دهد.

همانطور که از جدول ۱ مشخص است با افزایش زمان آزمون

با توجه به تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی مشخص است که با کاهش غلظت دی‌کرومات سدیم، حفره‌ها بیشتر می‌شود و در صورت عدم حضور دی‌کرومات سدیم در محلول الکترولیز سطح به شدت دچار خوردگی موضعی می‌شود. محققین به این نکته اشاره کرده‌اند که دی‌کرومات سدیم به عنوان یک ممانعت کننده کاتدی می‌باشد و با تشکیل فیلم نازکی از $Cr(OH)_3$ بر روی کاتد از احیای یون‌های هیپوکلریت و کلرات در سطح کاتد ممانعت به عمل می‌آورد [۸، ۲]. اما در اینجا به وضوح مشخص است که حضور و یا عدم حضور این ترکیب بر روی سطح آند نیز اثر گذار است. در صورت عدم حضور دی‌کرومات سدیم در محلول دو واکنش (۵) و (۶) به وقوع می‌پیوندد که محصولات آن شامل یون‌های کلر (Cl^-) و یون‌های هیدروکسیل (OH^-) است. افزایش یون‌های هیدروکسیل با توجه به روابط (۷) تا (۱۰) سبب افزایش تولید اکسیژن می‌شود [۲] که خود عامل افزایش نفوذ اکسیژن به سمت زیرلایه و پسیو شدن و از کار افتادگی آند است. افزایش غلظت یون‌های کلر نیز با توجه به واکنش (۲) سبب افزایش تصاعد کلر و ایجاد و تشدید خوردگی حفره‌ای در پوشش می‌شود. بنابراین با توجه به این موارد تأثیر حضور ترکیب دی‌کرومات سدیم بر روی آند نیز به وضوح مشخص می‌شود.



شکل ۲- منحنی‌های ولتامتری چرخه‌ای نمونه با غلظت دی‌کرومات سدیم ۳ گرم در لیتر در محلول ۰/۵ مولار اسید سولفوریک با نرخ روبش ۵۰ میلی‌ولت.

نمونه با غلظت دی‌کرومات سدیم صفر در محلول ۰/۵ مولار اسید سولفوریک با نرخ روبش ۵۰ میلی‌ولت نشان داده شده است. مقادیر به دست آمده از محاسبه بار ولتامتری برای این نمونه نیز در جدول ۳ آورده شده است.

توجه به مقادیر بار ولتامتری در جدول ۳ نشان می‌دهد که طی گذشت زمان آزمون پایداری، بار ولتامتری نیز به طور مداوم افزایش یافته است. در این نمونه که هرچند مقادیر بار ولتامتری برای آن در طی گذشت زمان بیشتر شده اما با توجه به تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی در شکل ۱، خوردگی حفره‌ای به طور گسترده در آن به وقوع پیوسته و این یک ضعف است.

۴-۳-۳- مقایسه آزمون ولتامتری چرخه‌ای حاصل از سه نمونه با غلظت دی‌کرومات سدیم ۳، ۱ و صفر گرم در لیتر

به منظور مقایسه تأثیر تغییر غلظت دی‌کرومات سدیم بر رفتار سطح پوشش پلاتین، منحنی‌های به دست آمده از آزمون ولتامتری چرخه‌ای برای این سه نمونه پس از گذشت ۷۰ ساعت از آزمون تعیین عمر تشدید شده در محلول ۰/۵ مولار اسید سولفوریک با نرخ روبش ۵۰ میلی‌ولت بر ثانیه در شکل ۵ نشان داده شده است. از شکل ۵ دیده می‌شود نمونه‌ای که غلظت دی‌کرومات سدیم

پایداری، بار ولتامتری کاهش داشته و در نتیجه سطح فعال الکتروکاتالیستی کم شده است.

۲-۲-۳- آزمون ولتامتری چرخه‌ای برای نمونه با غلظت دی‌کرومات سدیم ۱ گرم در لیتر

شکل ۳ منحنی‌های آزمون ولتامتری چرخه‌ای برای نمونه با غلظت دی‌کرومات سدیم ۱ گرم در لیتر را در محلول ۰/۵ مولار اسید سولفوریک با نرخ روبش ۵۰ میلی‌ولت بر ثانیه نشان می‌دهد. با توجه به شکل ۳ مشاهده می‌شود که با افزایش زمان آزمون تعیین عمر تشدید شده اتفاق خاصی در منحنی‌ها به وقوع نپیوسته است. جدول ۲ مقادیر بار ولتامتری حاصل از منحنی‌های ولتامتری چرخه‌ای در شکل ۲ را برای نمونه با غلظت دی‌کرومات سدیم ۱ گرم در لیتر نشان می‌دهد.

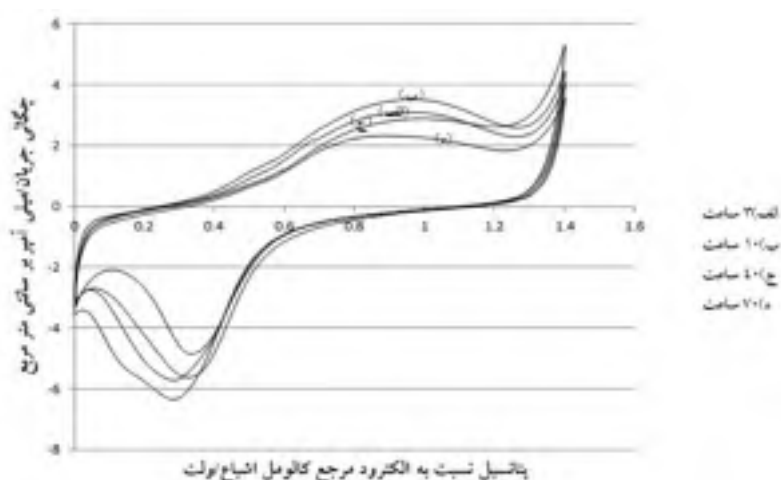
در اینجا نیز مشاهده می‌شود با افزایش زمان آزمون پایداری، بار ولتامتری کاهش داشته است که نشان از این دارد پوشش پلاتین دچار خوردگی شده و از مقدار آن کاسته شده است.

۳-۲-۳- آزمون ولتامتری چرخه‌ای برای نمونه با غلظت دی‌کرومات سدیم صفر

در شکل ۴ نتایج به دست آمده از آزمون ولتامتری چرخه‌ای برای

جدول ۱- مقادیر بار ولتامتری نمونه با غلظت دی‌کرومات سدیم ۳ گرم در لیتر

زمان آزمون پایداری (ساعت)	۰	۳	۱۰	۴۰	۷۰
بار ولتامتری (میلی کولن بر سانتی متر مربع)	۱۰۸/۹	۱۱۰	۱۵۹/۵	۱۳۸/۹	۸۸/۸



شکل ۳- منحنی‌های آزمون ولتامتری چرخه‌ای برای نمونه با غلظت دی‌کرومات سدیم ۱ گرم در لیتر در زمان‌های مختلف آزمون تعیین عمر تشدید شده.

جدول ۲- مقادیر بار ولتامتری نمونه با غلظت دی‌کرومات سدیم ۱ گرم در لیتر

زمان آزمون پایداری (ساعت)	۰	۳	۱۰	۴۰	۷۰
بار ولتامتری (میلی کولن بر سانتی متر مربع)	۱۰۸/۹	۱۰۰/۲	۱۱۳/۲	۱۰۱/۶	۸۰/۹

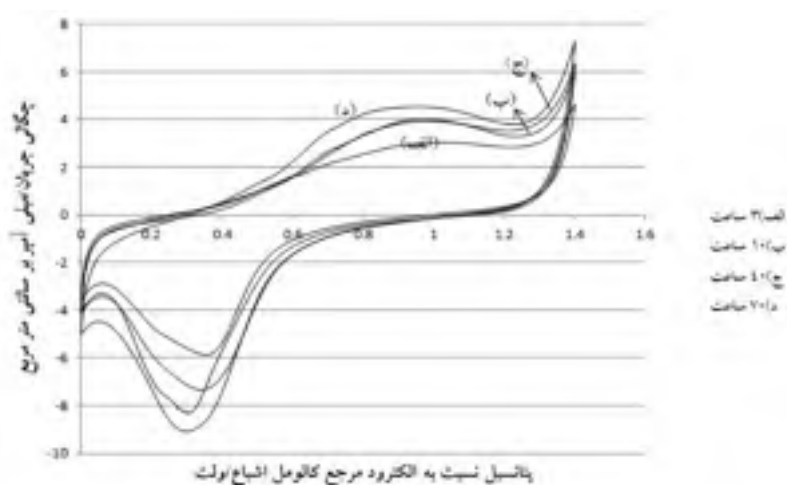
است. این شواهد حاکی از آن است که فقدان دی کرومات سدیم در محلول الکترولیت باعث شده سطح فعال الکترودشیمیایی بالاتری در پوشش وجود داشته باشد که دلیل آن در بخش ۳-۱ بیان شد.

۳-۳- آزمون امیدانس الکتروشیمیایی

۱-۳-۳- نتایج آزمون امیدانس الکتروشیمیایی نمونه با غلظت دی کرومات سدیم ۳ گرم در لیتر

نتایج به دست آمده از آزمون امیدانس الکتروشیمیایی نمونه با غلظت دی کرومات سدیم ۳ گرم در لیتر در زمان‌های مختلف آزمون تعیین عمر تشدید شده به صورت منحنی‌های نایکویست و

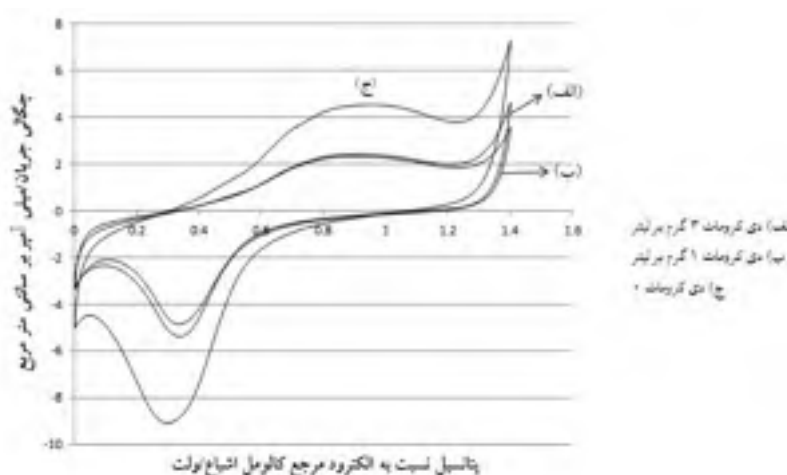
در آن صفر است بیشترین مساحت را دارا است. در بخش ۲-۳- بیان شد که در این نمونه خوردگی حفره‌ای به طور گسترده رخ داده است؛ از این رو در مقایسه با دو غلظت دیگر، منحنی ولتامتری چرخه‌ای آن بیشترین مساحت را دارد. با توجه به مقادیر بار ولتامتری برای دو نمونه با غلظت دی کرومات سدیم ۳ و ۱ گرم در لیتر در جدول‌های ۱ و ۲ پس از گذشت ۷۰ ساعت از آزمون پایداری، مشخص می‌شود که سطح نمونه با غلظت دی کرومات سدیم ۳ گرم در لیتر زبری بیشتری نسبت به نمونه با غلظت دی کرومات سدیم ۱ گرم در لیتر دارد چون بار ولتامتری آن بیشتر



شکل ۴- منحنی‌های آزمون ولتامتری چرخه‌ای برای نمونه با غلظت دی‌کرومات سدیم صفر در زمان‌های مختلف آزمون تعیین عمر تشدید شده.

جدول ۳ - مقادیر بار ولتامتری نمونه با غلظت دی کرومات سدیم صفر

زمان آزمون پایداری (ساعت)	۱۰۰	۳	۱۰	۴۰	۷۰
بار ولتاژتری (میلی کولن بر سانتی متر مربع)	۱۰۸/۹	۱۰۷/۳	۱۳۳	۱۳۷/۱	۱۴۲/۶

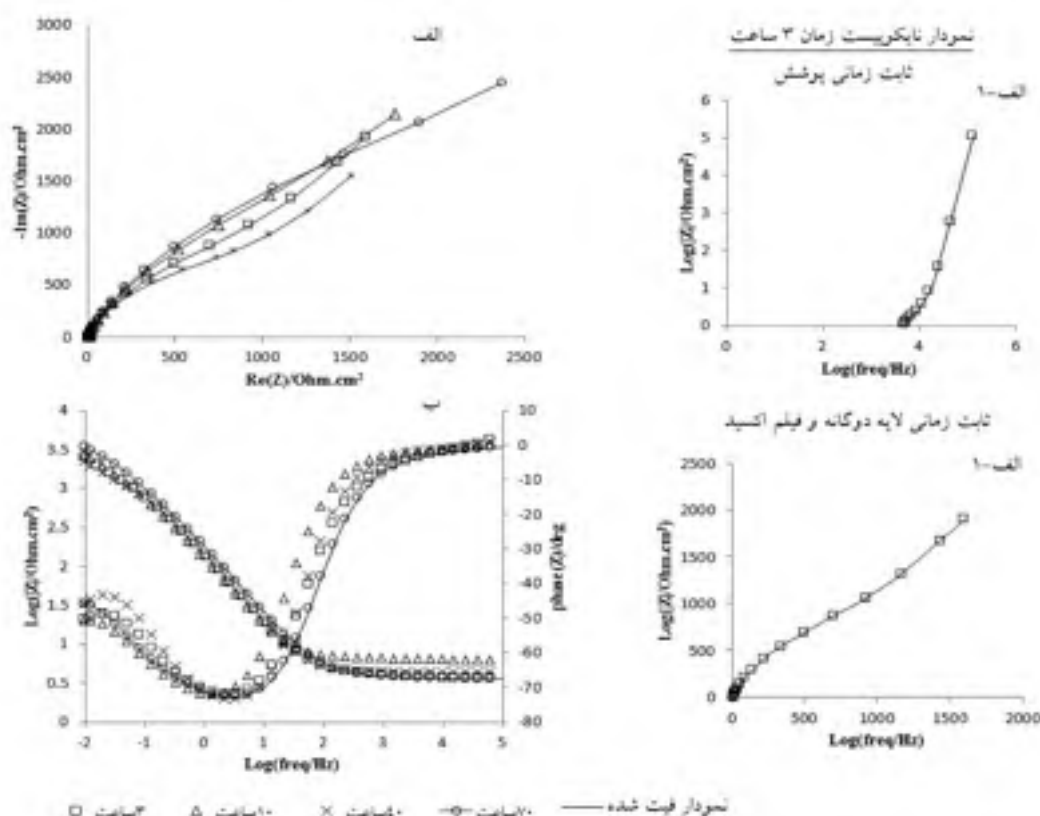


شکل ۵ - منحنی‌های آزمون ولتامتری چرخه‌ای برای نمونه‌های با غلظت دی‌کرومات سدیم ۱، ۳ و ۵ صفر گرم در لیتر در محلول ۵/۰ مولار اسید سولفوریک با نرخ روبش ۵۰ میلی‌ولت بر ثانیه پس از ۷۰ ساعت از آزمون پایداری.

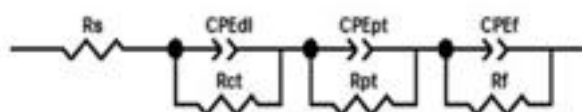
بد در شکل ۶ نشان داده شده است.

با توجه به شکل ۶، نمودارهای نایکویست برای این نمونه در زمان‌های مختلف آزمون پایداری به شکل نیم‌دایره دچار لهیدگی هستند؛ این اتفاق به دو دلیل در منحنی رخ می‌دهد: اول احتمال وجود دو یا چند ثابت زمانی در محدوده فرکانس اعمال شده که با یکدیگر تداخل دارند؛ دوم، وجود رفتار شبه‌خازنی (CPE) در سیستم که این مورد در صورت وجود ناهواری‌ها در سطح پوشش رخ می‌دهد. از این رو، برای بررسی دقیق‌تر رفتار خوردگی باید منحنی‌های بد و زاویه فاز نسبت به فرکانس نیز مورد دقت نظر قرار گیرند [۱۷]. با توجه به شبیه‌سازی صورت گرفته مشخص می‌شود که در فصل مشترک پوشش الکترولیت رفتار شبه‌خازنی وجود دارد؛ با توجه به منحنی بد در شکل ۶-ب مشخص است که پس از ۷۰ ساعت از آزمون تعیین عمر تشدید شده، مقدار امپدانس سیستم $|Z|$ که نشان‌دهنده مقاومت الکتریکی نمونه در محلول الکترولیت

است افزایش یافته است. با توجه به اینکه در تصاویر میکروسکوپ الکترونی در شکل ۱ هنوز پوشش پلاتین در سطح نمونه وجود دارد، لذا عامل افزایش امپدانس می‌تواند تشکیل لایه پسیو Nb_2O_5 روی زیرلایه باشد. در اینجا با توجه به واکنش‌هایی که روی سطح پوشش پلاتین روی می‌دهد و باعث خوردگی سطح پوشش می‌شود و از طرفی نفوذ یون‌های اکسیژن به درون پوشش و تشکیل و رشد لایه پسیو و عایق Nb_2O_5 و توجه به منحنی‌های نایکویست و بد به دست آمده از آزمون امپدانس الکتروشیمیایی، برای به دست آوردن منحنی‌های شبیه‌سازی شده باید از مدار معادلی استفاده کرد که شامل سه ثابت زمانی باشد. این موضوع در شکل ۶ برای یکی از زمان‌های آزمون پایداری به عنوان نمونه آورده شده است. با بررسی مدارهای مختلف، تنها مداری که با استفاده از آن انطباق حداکثری بین منحنی‌های تجربی و شبیه‌سازی شده آزمون امپدانس الکتروشیمیایی برقرار گشت مداری است که در شکل ۷ نشان داده شده است.



شکل ۶- منحنی‌های به دست آمده از آزمون امپدانس الکتروشیمیایی برای نمونه با غلظت دی‌کرومات سدیم ۳ گرم در لیتر در محلول ۵/۰ مولار اسید سولفوریک در زمان‌های مختلف آزمون پایداری (الف) نایکویست، (ب) بد.



شکل ۷- مدار معادل فیت شده بر منحنی‌های حاصل از آزمون امپدانس الکتروشیمیایی برای نمونه با غلظت دی‌کرومات سدیم ۳ گرم در لیتر در زمان‌های مختلف آزمون پایداری.

ظرفیت خازنی لایه دوگانه طبق رابطه زیر با سطح ویژه پوشش نسبت مستقیم و با ضخامت پوشش نسبت عکس دارد.

$$C = \epsilon \epsilon_0 A/d \quad (11)$$

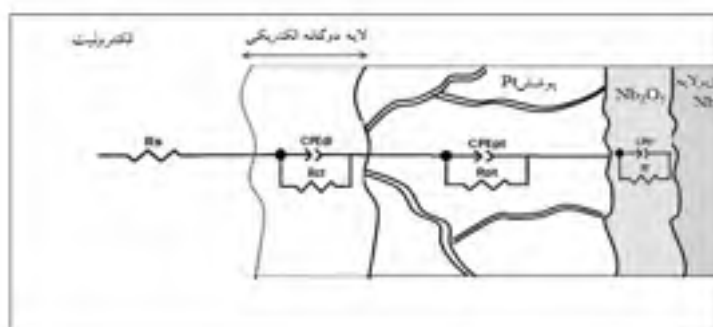
در این رابطه ϵ_0 ضریب گذردهی خلاء (8.85×10^{-12} F/m)، ϵ ضریب دی‌الکتریک بین دو صفحه خازن، A مساحت صفحات خازن که نمایانگر سطح ویژه پوشش است و d فاصله بین صفحات خازن است. سطح ویژه پوشش رابطه مستقیم با سطح فعال کاتالستی پوشش دارد. با توجه به ظرفیت شبه خازنی لایه دوگانه و مقادیر n مشخص است که در زمان‌های ابتدایی قرار گرفتن نمونه در سل ارزیابی عمر آند، خوردگی موضعی در سطح رخ داده که باعث افزایش سطح ویژه پوشش و به تبع آن افزایش ظرفیت شبه خازنی لایه دوگانه شده است. پارامتر R_{ct} بیانگر مقاومت انتقال بار لایه دوگانه در فصل مشترک پوشش-الکترولیت است. مقاومت

تصویر شماتیک قرارگیری اجزای مدار معادل الکتریکی پوشش پلاتین پس از قرارگیری در سل ارزیابی عمر آند و انجام آزمون تعیین عمر تشدید شده در شکل ۸ نشان داده شده است.

در این مدار R_s نشان‌دهنده مقاومت جبران نشده بین الکتروود کار و الکتروود مرجع، CPE_{dl} ظرفیت شبه خازنی لایه دوگانه در فصل مشترک پوشش-الکترولیت، R_{ct} مقاومت انتقال بار لایه دوگانه در فصل مشترک پوشش-الکترولیت، CPE_{pt} ظرفیت شبه خازنی پوشش پلاتین، R_{pt} مقاومت پوشش پلاتین، CPE_f ظرفیت شبه خازنی لایه اکسید نیویوم روی بستر و R_f مقاومت این لایه است. برای مقایسه پارامترهای به دست آمده از آزمون امپدانس الکتروشیمیایی، مقادیر حاصل از انطباق نمودارهای تئوری امپدانس الکتروشیمیایی مدار معادل روی نمودارهای تجربی برای نمونه پوشش پلاتین خام و نمونه با غلظت دی‌کرومات سدیم ۳ گرم در لیتر در جدول ۴ نشان داده شده است.

جدول ۴ - مقادیر حاصل از انطباق نمودارهای تئوری امپدانس الکتروشیمیایی مدار معادل روی نمودارهای تجربی برای نمونه پوشش پلاتین قبل از آزمون پایداری و نمونه با غلظت دی‌کرومات سدیم ۳ گرم در لیتر در زمان‌های مختلف آزمون پایداری

زمان (ساعت)	۰	۳	۱۰	۴۰	۷۰
R_s ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	۳/۲	۳/۶	۳/۴	۴/۲	۳/۵
CPE_{dl} ($F \cdot s^{(n-1)} \cdot \text{cm}^{-2}$)	۰/۰۰۲۹	۰/۰۰۲۰	۰/۰۰۲۵	۰/۰۰۱۷	۰/۰۰۱۷
n	۰/۶۴	۰/۸۵	۰/۸۶	۰/۸۸	۰/۸۵
R_{ct} ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	۵۳۲	۹۲۲	۸۷۷	۸۴۶	۱۳۴۱
CPE_{pt} ($F \cdot s^{(n-1)} \cdot \text{cm}^{-2}$)	—	C_{pt} ($F \cdot \text{cm}^{-2}$) ۰/۰۰۰۲۴	C_{pt} ($F \cdot \text{cm}^{-2}$) ۰/۰۰۰۲۲	C_{pt} ($F \cdot \text{cm}^{-2}$) ۰/۰۰۰۳۶	۰/۰۰۰۳۷
n	—	—	—	—	۰/۹۱
R_{pt} ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	—	۰/۳	۰/۲	۰/۰۴	۰/۱۸
CPE_f ($F \cdot s^{(n-1)} \cdot \text{cm}^{-2}$)	۰/۰۳۱۴	۰/۰۰۵۲	۰/۰۰۴۵	۰/۰۰۶۱	۰/۰۰۳۶
n	۰/۸۴	۰/۸۷	۰/۸۹	۰/۸۹	۰/۸۷
R_f ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	۷۵۶	۹۴۵۷	۷۷۲۱	۵۴۱۰	۹۲۸۴



شکل ۸ - تصویر شماتیک قرارگیری اجزای مدار معادل الکتریکی پوشش پلاتین پس از قرارگیری در سل آزمون پایداری.

زیر لایه در معرض جریان اعمالی قرار می‌گیرد بنابراین فرآیند رشد لایه پسیو بر انحلال آند غلبه می‌کند و از این رو، مقدار مقاومت آن بیشتر می‌شود.

۳-۳-۲- نتایج آزمون امپدانس الکتروشیمیایی نمونه با غلظت دی‌کرومات سدیم ۱ گرم در لیتر

نتایج به دست آمده از آزمون امپدانس الکتروشیمیایی نمونه با غلظت دی‌کرومات سدیم ۱ گرم در لیتر در زمان‌های مختلف آزمون تعیین عمر تشدید شده به صورت منحنی‌های نایکویست و بد در شکل ۹ نشان داده شده است. مشابه بخش ۳-۳-۱ ساده‌ترین مدار پیشنهادی برای انطباق حداکثری بین منحنی‌های تجربی و فیت‌شده، همان مداری است که در شکل ۷ و شمانیک آن در شکل ۸ نشان داده شده است. مقادیر حاصل از انطباق نمودارهای تئوری امپدانس الکتروشیمیایی مدار معادل بر روی نمودارهای تجربی برای این نمونه در زمان‌های مختلف آزمون تعیین عمر تشدید شده در جدول ۵ نشان داده شده است. رابطه زیر برای مقاومت یک المان در مدارهای الکتریکی وجود دارد:

$$R = \rho l / A \quad (12)$$

در این رابطه ρ چگالی پوشش، l طول آن و A مساحت است. روند تغییرات مقاومت لایه دوگانه الکتریکی به صورت کاهشی است؛ در انتهای آزمون تعیین عمر نیز CPE_{dl} کاهش و مقاومت انتقال بار افزایش می‌یابد؛ دلیل این امر نیز به علت کاهش فعالیت الکتروکاتالیستی پوشش و نیز انحلال بخش قابل توجهی از آن (به دلیل افزایش مقاومت) (با توجه به تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی در شکل ۱) و گسترش لایه پسیو روشن است.

مقادیر ظرفیت خازن پوشش در جدول ۵، یک روند افزایشی را برای این پارامتر نشان می‌دهد. این بدین معنی است که سطح زبرتر شده و طبق رابطه (۱۱) ظرفیت خازن زیاد می‌شود. مقادیر Π پوشش پلاتین نیز این امر را نشان می‌دهد. پس از ۷۰ ساعت از آزمون تعیین عمر تشدید شده، به دلیل کاهش قابل توجه در سطح پوشش پلاتین (به دلیل افزایش R_{ct})، مقدار ظرفیت شبه خازنی کاهش یافته و نیز مقاومت پوشش افزایش یافته است. افزایش مقدار مقاومت پوشش پلاتین در زمان‌های مختلف آزمون پایداری نشان می‌دهد که در هر مرحله از آزمون، سطح پوشش کم و کمتر می‌شود و از این رو طبق رابطه ۱۲ مقدار آن افزایش می‌یابد.

مقادیر ظرفیت شبه خازنی و مقاومت لایه پسیو در جدول ۵ نیز تأیید کننده موارد مطرح شده در بالا مبنی بر وقوع خوردگی حفره‌ای و از بین رفتن پوشش و رشد لایه پسیو به دلیل نفوذ یون‌های کلر و کلرات و نیز اکسیژن از طریق این حفرات است.

انتقال بار لایه دوگانه نمایان گر فعالیت الکتروکاتالیستی پوشش است بدین معنی که هرچه مقدار این پارامتر بیشتر باشد فعالیت کاتالیستی پوشش کمتر است. ملاحظه می‌شود که با گذشت زمان آزمون تعیین عمر تشدید شده، مقدار آن افزایش می‌یابد؛ دلیل این امر این است که با گذشت زمان، بخشی از پوشش پلاتین به صورت ترکیب $PtCl_6$ انحلال یافته [۱۲، ۱۳] و بنابراین لایه‌ای که روی سطح شکل گرفته قابلیت هدایت الکترون بسیار کمتری دارد؛ در نتیجه فعالیت الکتروکاتالیستی پوشش کم می‌شود. تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی این نمونه (شکل ۱-الف) پس از گذشت ۷۰ ساعت از آزمون تعیین عمر تشدید شده این موضوع را تأیید می‌کند.

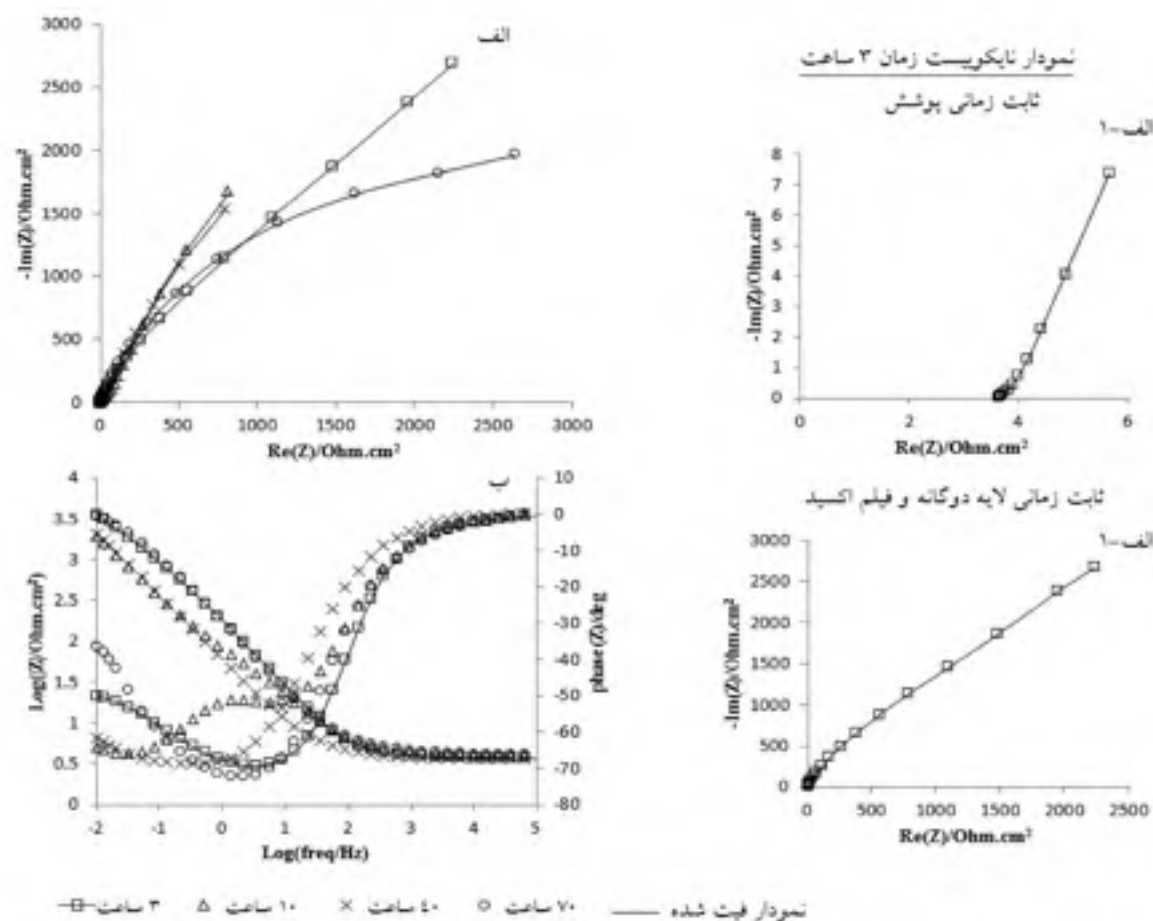
با توجه به مقادیر ظرفیت خازنی برای پوشش پلاتین در جدول ۴ مشخص است که با گذشت زمان آزمون تعیین عمر تشدید شده، به دلیل رخداد خوردگی ضخامت پوشش کاهش می‌یابد؛ به علاوه، سطح ویژه آن افزایش می‌یابد. بنابراین طبق رابطه (۱۱) ظرفیت خازنی پوشش افزایش می‌یابد؛ در ادامه به دلیل افزایش حفره در سطح آند و زبرتر شدن آن، ظرفیت خازن تبدیل به المان فاز ثابت می‌شود. پلاتین دارای هدایت الکتریکی بالا و مقاومت الکتریکی بسیار پایین (حدود $10^{-9} \Omega.m$) است. بنابراین مقادیر پایین مقاومت پوشش در جدول ۴ کاملاً طبیعی است. اما هرچه از زمان آزمون پایداری می‌گذرد به دلیل انحلال پوشش پلاتین، ضخامت کمتری از آن در سطح باقی می‌ماند که همین عامل باعث کاهش میزان مقاومت آن در مدار می‌شود.

وجود ظرفیت شبه خازنی مربوط به لایه اکسیدی در نمونه پوشش پلاتین نشان‌دهنده این واقعیت است که نمونه پوشش پلاتین قبل از عملیات آبکاری با لایه اکسید نیوبوم پوشیده شده است. این اکسید عایق بوده و مقاومت بالایی دارد. از اینجا می‌توان به اهمیت آماده‌سازی سطح بستر نیوبوم قبل از عملیات آبکاری پی برد. روند مقادیر ظرفیت شبه خازنی لایه پسیو نشان می‌دهد در همان زمان‌های ابتدایی، اکسیژن از طریق ترک‌ها خود را به زیر لایه رسانده و موجبات رشد این لایه را فراهم نموده است. رشد این لایه اکسیدی باعث افزایش ضخامت لایه شده و طبق رابطه ۱۱ ظرفیت خازنی آن (C_p) کاهش می‌یابد. کاهش ظرفیت خازنی پس از ۷۰ ساعت از آزمون تعیین عمر تشدید ادامه می‌یابد.

در اینجا دو اتفاق به طور همزمان برای لایه پسیو می‌تواند رخ دهد. رشد لایه و انحلال آن. با توجه به مکانیزم‌های تشکیل پرکلرات [۲، ۱۸، ۱۹]، به دلیل افزایش غلظت یون H^+ در سطح آند، اسیدی شدن حفرات ایجاد شده بر روی سطح اتفاق می‌افتد؛ اما از آنجا که پس از گذشت ۷۰ ساعت از آزمون پایداری، سطح بیشتری از

جدول ۵- مقادیر حاصل از انطباق نمودارهای تئوری امپدانس الکتروشیمیایی مدار معادل روی نمودارهای تجربی برای نمونه پوشش پلاتین خام و نمونه با غلظت دی‌کرومات سدیم ۱ گرم در لیتر در زمان‌های مختلف آزمون پایداری

زمان (ساعت)	۰	۳	۱۰	۴۰	۷۰
R_s ($\Omega.cm^2$)	۳/۲	۳/۶	۴	۳/۶	۴
CPE_{dl} ($F.s^{(n-1)}.cm^2$)	۰/۰۰۲۹	۰/۰۰۲۱	۰/۰۰۳۹	۰/۰۰۳۶	۰/۰۰۱۶
n	۰/۶۴	۰/۸۱	۰/۷۴	۰/۸۴	۰/۸۴
R_{ct} ($\Omega.cm^2$)	۵۳۲	۷۰۴	۴۳	۳۲	۲۰۳۶
CPE_{PE} ($F.s^{(n-1)}.cm^2$)	-	C_{PE} ($F.cm^2$) ۰/۰۰۰۱۸	C_{PE} ($F.cm^2$) ۰/۰۰۰۳۴	۰/۰۱۵۵۴	۰/۰۰۱۵۴
n	-	-	-	۰/۷۰	۰/۷۷
R_{PE} ($\Omega.cm^2$)	-	۰/۱۱	۰/۱۷	۰/۷	۱۹۷
CPE_f ($F.s^{(n-1)}.cm^2$)	۰/۰۳۱۴	۰/۰۰۲۷	۰/۰۰۴۵	۰/۰۰۴۳	۰/۰۰۵۲
n	۰/۸۴	۰/۸۳	۰/۷۸	۰/۸۱	۰/۸۷
R_t ($\Omega.cm^2$)	۷۵۶	۹۴۷۶	۲۲۵۸۴	۹۸۰۸	۴۹۱۳



شکل ۹- منحنی‌های به دست آمده از آزمون امپدانس الکتروشیمیایی برای نمونه با غلظت دی‌کرومات سدیم ۱ گرم در لیتر در محلول ۵/۰ مولار اسید سولفوریک در زمان‌های مختلف آزمون پایداری، الف) نایکویست، ب) بد.

۳-۳-۳- نتایج آزمون امپدانس الکتروشیمیایی نمونه با غلظت دی‌کرومات سدیم صفر

در شکل ۱۰ نتایج به دست آمده از آزمون امپدانس الکتروشیمیایی نمونه با غلظت دی‌کرومات سدیم صفر در زمان‌های مختلف آزمون تعیین عمر تشدید شده به صورت منحنی‌های نایکویست و بد نشان داده شده است. در اینجا نیز با توجه به بخش ۳-۳-۱ مدار معادل الکتریکی شامل سه ثابت زمانی است که در شکل ۷ و شماتیک آن در شکل ۸ نشان داده شده است. مقادیر حاصل از انطباق منحنی‌های تئوری امپدانس الکتروشیمیایی مدار معادل بر روی منحنی‌های تجربی برای این نمونه در زمان‌های مختلف آزمون تعیین عمر تشدید شده در جدول ۶ نشان داده شده است.

با توجه به تغییرات مقادیر ظرفیت شبه خازنی در جدول ۶ دیده می‌شود که این مقادیر تا ۴۰ ساعت از آزمون پایداری رو به افزایش است. این موضوع نشان می‌دهد که سطح پوشش تا مدت ۴۰ ساعت به شدت زبر و خشن شده است که مقدار n این امر را تأیید می‌نماید. بنابراین سطح ویژه افزایش یافته و متعاقباً میزان ظرفیت شبه خازنی نیز زیاد خواهد شد. دقت در مقادیر بار ولتامتری در جدول ۳ نیز بیانگر این اتفاق است. اما دلیلی که باعث این زبری می‌شود می‌توان به این امر نسبت داد که حضور دی‌کرومات سدیم در سل تولید پرکلرات باعث ممانعت از احیای کلرات و هیپو کلرات در کاتد مطابق واکنش‌های ۵ و ۶ می‌شود. حال در این الکترولیت به دلیل عدم وجود دی‌کرومات سدیم، این واکنش‌ها رخ داده و احیای کلرات و هیپو کلرات رخ خواهد داد. محصول تولید شده بر اثر این واکنش‌ها، یون‌های کلر (Cl^-) و هیدروکسید (OH^-) است؛ یون‌های کلر با پلاتین واکنش داده و محصول خوردگی $PtCl_6$ را تشکیل می‌دهند و این ترکیب نیز به داخل محلول حل می‌شود و نرخ خوردگی پلاتین را به صورت خورگی موضعی و حفره‌ای افزایش می‌دهد. همچنین یون‌های هیدروکسید نیز با هم ترکیب شده و اکسیژن تولید می‌کنند. سرانجام سطح ویژه پوشش افزایش یافته و در نتیجه سطح به مقدار بیشتری تخریب می‌گردد. پس از ۷۰ ساعت به دلیل کاهش در میزان پوشش، سطح ویژه کم شده و از این رو ظرفیت شبه خازنی کاهش می‌یابد. مقدار مقاومت لایه دوگانه نیز تا پایان ۷۰ ساعت، به دلیل افزایش میزان تخریب پوشش و از بین رفتن بخش‌هایی از آن، مقدار مقاومت نیز افزایش یافته است که علت آن، کاهش در مساحت پوشش و ارتباط بین مساحت و مقاومت با توجه به رابطه ۱۲ است.

افزایش سطح ویژه پوشش و در کنار آن کاهش ضخامت پلاتین در اثر انحلال و از بین رفتن بخش‌های متخلخل آن، سبب افزایش در مقدار ظرفیت شبه خازنی پوشش پلاتین تا زمان ۴۰ ساعت از آزمون پایداری می‌شود. مقادیر n مربوط به پوشش در جدول ۶ نیز این مسأله را نشان می‌دهد. پس از ۷۰ ساعت نیز مقدار این پارامتر کاهش

داشته است؛ خوردگی موضعی پوشش پلاتین تحت تأثیر یون‌های کلر باعث از بین رفتن پوشش، قرار گرفتن زیر لایه نیویوم در معرض محلول و کاهش مساحت فعال پوشش و متعاقباً کاهش در ظرفیت شبه خازنی آن می‌شود.

روند تغییرات مقاومت پوشش پلاتین نیز برعکس پارامتر ظرفیت شبه خازنی پوشش پلاتین است. مقایسه مقادیر مقاومت پوشش پلاتین در این نمونه و نمونه با غلظت دی‌کرومات سدیم ۱ گرم در لیتر (جدول ۵) نیز جالب توجه است. مقادیر این پارامتر برای نمونه فاقد دی‌کرومات سدیم بالاتر از نمونه با دی‌کرومات سدیم ۱ گرم در لیتر است. این واقعیت حاکی از آن است که در این نمونه بخش بیشتری از پوشش پلاتین انحلال یافته است.

ظرفیت شبه خازنی لایه پسیو تا ۴۰ ساعت از آزمون پایداری در حال افزایش است. علت این پدیده می‌تواند به افزایش سطح اکسید تشکیل شده بر زیر لایه و وقوع خوردگی حفره‌ای توسط یون‌های کلر و دسترسی آسانتر اکسیژن و کلر به زیر لایه ارتباط داده شود. بدین ترتیب سطح اکسید نیویوم به دلیل حفره‌های زیاد روی پوشش و دسترسی اکسیژن از این طریق به زیر لایه زبرتر خواهد شد. پس از آن مقدار این پارامتر کاهش می‌یابد که علت آن افزایش ضخامت لایه پسیو تشکیل شده است. مقادیر n مربوط به لایه پسیو نیز زبر و ناهموار بودن آن را نشان می‌دهد. مقادیر مقاومت لایه پسیو نیز همین روند را نشان می‌دهد.

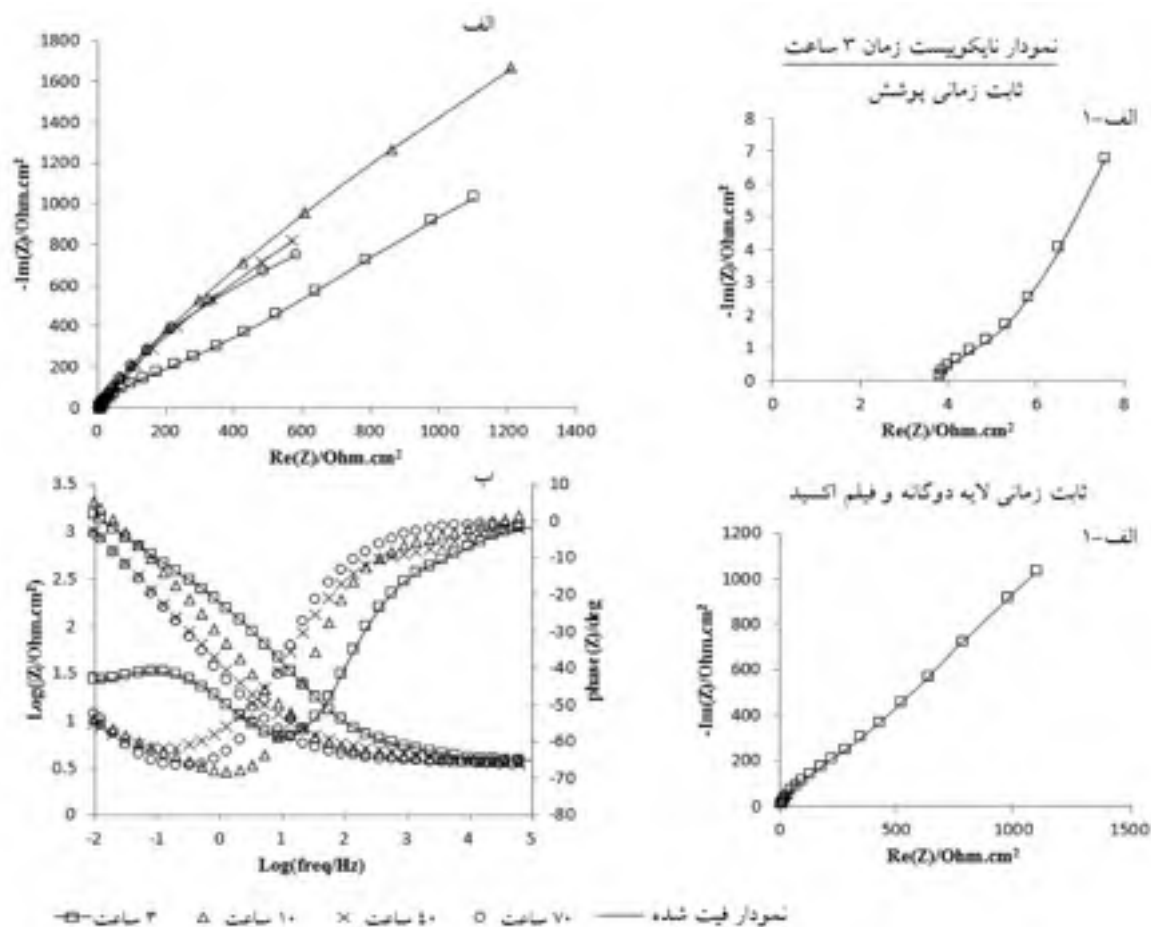
مشاهده می‌شود که پس از ۷۰ ساعت مقدار مقاومت لایه پسیو شدیداً افزایش می‌یابد که علت آن افزایش ضخامت این لایه است. مقایسه مقادیر R_p برای این نمونه و نمونه با غلظت دی‌کرومات سدیم ۱ گرم در لیتر نشان می‌دهد که برای این نمونه مقاومت لایه پسیو کمتر است که علت آن را می‌توان فقدان ممانعت کننده و خورده شدن لایه پسیو در حضور یون‌های کلر دانست.

۴-۳-۳- مقایسه نتایج به دست آمده از آزمون امپدانس الکتروشیمیایی برای نمونه‌های با غلظت دی‌کرومات سدیم ۱، ۳ و صفر گرم در لیتر در محلول ۰/۵ مولار اسید سولفوریک پس از ۷۰ ساعت از آزمون تعیین عمر تشدید شده

در جدول ۷ مقادیر مربوط به هر المان مدار معادل الکتریکی برای هر سه نمونه به منظور مقایسه در کنار یکدیگر پس از ۷۰ ساعت از آزمون پایداری نشان داده شده است.

۴- بررسی ثابت زمانی مربوط به لایه دوگانه الکتریکی

با توجه به جدول ۷ مقادیر ظرفیت شبه خازنی لایه دوگانه برای دو نمونه با غلظت دی‌کرومات سدیم ۱ و ۳ گرم در لیتر نزدیک به هم است ولی برای نمونه بدون دی‌کرومات سدیم بالاتر است. همانطور که در توضیحات این پارامتر در بخش ۳-۳-۳ بیان شد دلیل این امر تصاعد بیشتر گازهای اکسیژن و کلر بر روی آند و



شکل ۱۰- منحنی‌های به دست آمده از آزمون امپدانس الکتروشیمیایی برای نمونه با غلظت دی‌کرومات سدیم صفر در محلول ۵/۰ مولار اسید سولفوریک در زمان‌های مختلف آزمون پایداری، الف) نایکویست، ب) بد.

جدول ۶- مقادیر حاصل از انطباق نمودارهای تئوری امپدانس الکتروشیمیایی مدار معادل روی نمودارهای تجربی برای نمونه پوشش پلاتین خام و نمونه با غلظت دی‌کرومات سدیم صفر در زمان‌های مختلف آزمون پایداری

زمان (ساعت)	۰	۳	۱۰	۴۰	۷۰
R_s ($\Omega.cm^2$)	۳/۲	۳/۷	۳/۷	۳/۴	۳/۸
CPE_{dl} ($F.s^{(n-1)}.cm^{-2}$)	۰/۰۰۲۹	۰/۰۰۱۵	۰/۰۰۶۴	۰/۰۰۲۵۱	۰/۰۰۲۴
n	۰/۶۴	۰/۷۸	۰/۸۳	۰/۶۰	۰/۷۶
R_{ct} ($\Omega.cm^2$)	۵۳۲	۲۳۶	۲۰۸	۱۳	۵۳۹
CPE_{ct} ($F.s^{(n-1)}.cm^{-2}$)	—	۰/۰۰۰۱۴	۰/۰۰۱۶۶	۰/۰۰۰۶۹	۰/۰۰۰۷۳
n	—	۰/۸۹	۰/۷۶	۰/۷۸	۰/۷۴
R_{pf} ($\Omega.cm^2$)	—	۰/۹۴	۰/۷۵	۰/۹۲	۲
CPE_f ($F.s^{(n-1)}.cm^{-2}$)	۰/۰۰۳۱۴	۰/۰۰۴۱	۰/۰۰۴۴	۰/۰۰۷۲	۰/۰۰۳۴
n	۰/۸۴	۰/۶۹	۰/۸۳	۰/۷۱	۰/۷۷
R_f ($\Omega.cm^2$)	۷۵۶	۴۴۹۳	۵۸۹۸	۳۹۸۳	۱۲۹۸۰

جدول ۷- مقادیر المان‌های مدار معادل الکتریکی برای نمونه‌های با غلظت دی کرومات سدیم ۳، ۱ و صفر گرم در لیتر در پایان زمان ۷۰ ساعت از آزمون پایداری

غلظت دی کرومات سدیم (گرم در لیتر)	R_s ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	CPE_{dl} ($F.s^{(n-1)} \cdot \text{cm}^2$)	n	R_{ct} ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	CPE_{Rt} ($F.s^{(n-1)} \cdot \text{cm}^2$)	n	R_{Rt} ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	CPE_{Rt} ($F.s^{(n-1)} \cdot \text{cm}^2$)	n	R_t ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)
۳	۳/۵	± 0.017	-۰/۸۵	۱۳۴۱	± 0.0037	-۰/۹۱	-۰/۱۸	± 0.0039	-۰/۸۷	۹۲۸۴
۱	۴	± 0.016	-۰/۸۴	۲۰۳۶	± 0.0159	-۰/۷۷	۱۹۷	± 0.052	-۰/۸۷	۴۹۱۳
۰	۳/۸	± 0.024	-۰/۷۶	۵۳۹	± 0.0073	-۰/۷۴	۴	± 0.034	-۰/۷۷	۱۲۹۸۰

خازنی را دارا است. این بدین معنی است که در این نمونه خوردگی به طور یکنواخت تری رخ داده و سطح به طور یکنواخت از ظرفیت الکتروکاتالیستی خود بهره برده است. اما دو نمونه دیگر پوشش پس از ۷۰ ساعت رفتار خشن تری از خود نشان داده است. مقادیر n نیز این امر را اثبات می‌کند. بنابراین وقوع خوردگی حفره‌ای در دو نمونه دیگر دلیل بر افزایش ظرفیت شبه خازنی پوشش این دو شده است. تصاویر میکروسکوپ الکترونی برای این سه نمونه در شکل ۱ نیز گویای این مطلب است.

مقاومت پوشش پلاتین برای نمونه با غلظت دی کرومات سدیم ۳ گرم در لیتر کمترین است که این خود نیز دلیل بر این مدعا است که هنوز این نمونه پس از پایان ۷۰ ساعت دارای فعالیت الکتروکاتالیستی مطلوبی است. افزایش شدید مقاومت پوشش پلاتین برای نمونه با غلظت دی کرومات سدیم ۱ گرم در لیتر نگران کننده است. این امر می‌تواند به علت تشکیل محصولاتی بر روی سطح پوشش همانند $PtCl_6$ ، اکسید پلاتین یا $(Pt(OH)_4)$ باشد که مقاومت آن را به شدت افزایش داده است [۱۲، ۲]. برای نمونه بدون دی کرومات سدیم نیز تخریب پوشش و کاهش مساحت آن سبب افزایش مقاومت آن شده است.

عدم ممانعت کنندگی ناشی از عدم حضور دی کرومات سدیم و در نتیجه وقوع خوردگی حفره‌ای به طور شدیدتر در این نمونه است. این امر در تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی در شکل ۱ کاملاً مشهود است. وقوع خوردگی حفره‌ای سبب زبر شدن سطح و افزایش سطح ویژه می‌شود و این امر ظرفیت شبه خازنی را بالا می‌برد. مقایسه مقادیر n نیز تأیید کننده این مورد است و با کاهش غلظت دی کرومات سدیم، سطح زبرتر می‌شود.

بین دو نمونه با غلظت دی کرومات سدیم ۳ و ۱ گرم در لیتر، نمونه اولی دارای مقدار کمتری مقاومت انتقال بار لایه دو گانه است. این امر نشان می‌دهد که پس از گذشت ۷۰ ساعت از آزمون تعیین عمر تشدید شده، هنوز این نمونه قابلیت فعالیت الکتروکاتالیستی خود را از دست نداده است و واکنش‌ها می‌تواند بر روی آن انجام گردد. اما برای نمونه بدون دی کرومات سدیم مقدار این پارامتر از همه کمتر است. دلیل این امر نیز روشن است. زبرتر شدن پوشش با توجه به مقادیر n ، سبب افزایش سطح ویژه پوشش شده و افزایش مساحت با توجه به رابطه ۱۲، کاهش در مقاومت را در پی دارد.

بررسی ثابت زمانی مربوط به پوشش پلاتین نمونه با غلظت دی کرومات سدیم ۳ گرم در لیتر کمترین ظرفیت شبه

نتیجه گیری

با توجه به بررسی‌های انجام شده در خصوص اثر تغییر غلظت دی کرومات سدیم در الکترولیت بر روی آند مشخص شد که علاوه بر اینکه دی کرومات سدیم یک ممانعت کننده کاتدی است و از احیای یون‌های کلرات و هیپوکلریت در کاتد جلوگیری به عمل می‌آورد، حضور یا عدم حضور آن بر روی آند نیز بسیار تأثیر گذار است و ویژگی‌های سطحی پوشش پلاتین را به شدت تحت تأثیر قرار می‌دهد. همچنین در مقایسه نتایج آزمون ولتامتری چرخه‌ای از هر سه نمونه، افزایش شدید در بار ولتامتری در نمونه فاقد دی کرومات سدیم نسبت به دو نمونه دیگر، بیانگر وقوع گسترده‌تر خوردگی حفره‌ای در سطح آند است. نتایج آزمون امپدانس الکتروشیمیایی از هر سه نمونه نیز تأیید دیگری بر این موضوع است. همانطور که اشاره شد اثر آن نیز به صورت افزایش غلظت یون‌های کلر و هیدروکسید در اثر احیای یون‌های کلرات و هیپوکلریت است. افزایش یون کلر از یک طرف سبب انحلال پوشش پلاتین شده و از طرف دیگر با ترکیب شدن یون‌های کلر و تصاعد گاز کلر، خوردگی حفره‌ای تشدید می‌شود. افزایش یون‌های OH^- نیز تصاعد اکسیژن را زیاد می‌کند که این امر میزان رشد لایه پسیو را افزایش خواهد داد. سرانجام در بین این سه غلظت، نمونه با غلظت دی کرومات سدیم ۳ گرم در لیتر به دلیل خوردگی یکنواخت تر نسبت به دو نمونه دیگر، رفتار خوردگی بهتری از خود نشان داد.

مراجع

- [1] A. C. d. B. V. Dias, "Chlor-alkali membrane cell process: study and characterization," 2013.
- [2] L. Janssen and P. Van Der Heyden, "Mechanism of anodic oxidation of chlorate to perchlorate on platinum electrodes," *Journal of applied electrochemistry*, Vol. 25, 1995, Pp. 126-136.
- [3] L. MORGAN and W. H. PHILIPP, "Mechanism of Oxidation of Chlorate to Perchlorate at the Platinum Anode," DTIC Document 1955.
- [4] S. Vasudevan, "Anodes for Electrochemical Processes (Part-I)," *Research Journal of Chemical Sciences*, Vol. 3 No. 5, 2013, Pp. 1-2.
- [5] J. C. Schumacher, *Perchlorates: Their properties, manufacture and uses*. Reinhold, New York, USA, 1960.
- [6] Preparing Perchlorates. Available: www.otahpyro.org, 2015.
- [7] S. H. Menon, M. Sadhik, J. Mathew, and G. Madhu, "Impact of Modified Lead Dioxide Anodes in Perchlorate Cells," presented at the Int. Conf. on Advances in Chemical Engineering and Technology, 2014.
- [8] G. Lindbergh and D. Simonsson, "The effect of chromate addition on cathodic reduction of hypochlorite in hydroxide and chlorate solutions," *Journal of The Electrochemical Society*, Vol. 137, 1990, Pp. 3094-3099.
- [9] م. نوری، ک. جعفرزاده، ا. کاشی، و غ. شیرافکن، "بررسی اثر دما و زمان آبکاری الکتریکی بر رفتار خوردگی آندهای نیوبیوم-پلاتین در محیط های کلر-قلیا با استفاده از روش امیدانسی الکتروشیمیایی،" دومین همایش بین المللی و هفتمین همایش مشترک انجمن مهندسی متالورژی ایران و انجمن علمی ریخته گری ایران، دانشگاه سمنان، ۱۳۹۲.
- [10] W. Wu, C. Lin, and C. Yang, "Fabrication and corrosion behaviour of platinum-coated titanium electrodes from low temperature molten salt electrolytes," *Journal of applied electrochemistry*, Vol. 34, 2004, Pp. 525-531.
- [11] م. نوری، "بررسی اثر پارامترهای پوشش دهی بر رفتار خوردگی آند پلاتین در محیط پرکلرات سدیم با استفاده از روش امیدانسی الکتروشیمیایی،" پایان نامه کارشناسی ارشد، دانشگاه صنعتی مالک اشتر، ۱۳۹۲.
- [12] B. R. Shrestha, E. Tada, and A. Nishikata, "Effect of Chloride on Platinum Dissolution," *Electrochimica Acta*, Vol. 143, 2014, Pp. 161-167.
- [13] R. Juchniewicz, "The Influence of Alternating Current on the Anodic Behaviour of Platinum," *Platinum Metals Review*, Vol. 6, 1962, Pp. 100-105.
- [14] S. M. Hoseinie, F. Ashrafzadeh, and M. H. Maddahi, "Increasing the Service Lifetime of Coated Titanium Anodes," in *SPE International Conference on Oilfield Corrosion*, 2010.
- [15] S. S. A. El Rehim, H. H. Hassan, M. A. Ibrahim, and M. A. Amin, "Perchlorate pitting corrosion of a passivated silver electrode," *Monatshefte für Chemie/Chemical Monthly*, Vol. 130, 1999, Pp. 1207-1216.
- [16] A. Sun, "Growth and properties of anodic oxide films on platinum," *The Pennsylvania State University*, 2006.
- [17] م. حسینی و ا. احدزاده، طیف سنجی امیدانسی الکتروشیمیایی، مبانی و کاربردها. تهران: انتشارات انجمن خوردگی ایران، ۱۳۸۹.
- [18] S. Vasudevan and S. Mohan, "Studies on the Electrolytic Preparation of Ba (ClO₄)₂," *Industrial & Engineering Chemistry Research*, Vol. 46, 2007, Pp. 6211-6216.
- [19] S. Vasudevan, "Optimization of the process parameters for an electrochemical preparation of strontium perchlorate," *Korean journal of chemical engineering*, Vol. 26, 2009, Pp. 1246-1251.

اثر تالک حامل بنزوتیازول بر خوردگی فولاد نرم در محلول سدیم کلراید

علی بحرانی^۱، رضا نادری محمودی^{۲*}، محمد مهدویان احدی^۳

^۱ دانشجوی کارشناسی ارشد خوردگی و حفاظت از مواد، دانشکده مهندسی متالورژی و مواد، پردیس دانشکده‌های فنی دانشگاه تهران.

^۲ استادیار، دانشکده مهندسی متالورژی و مواد، پردیس دانشکده‌های فنی دانشگاه تهران.

^۳ استادیار، پژوهشکده پوشش‌های سطح و فناوری‌های نوین، موسسه پژوهشی علوم و فناوری رنگ و پوشش.

* نویسنده مسئول: rezanaderi@ut.ac.ir

تاریخ دریافت: ۱۳۹۴/۰۹/۲۸ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۵/۰۶/۰۶

چکیده

در این مقاله ایفای نقش تالک بعنوان یک حامل بازدارنده خوردگی و توانایی آن در جذب و انتشار این مواد مورد بررسی قرار گرفته است. در این راستا، کارایی مواد بازدارنده منتشر شده بوسیله آنالیزهای الکتروشیمیایی نظیر طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی و پلاریزاسیون و هم چنین آنالیزهای سطحی نظیر میکروسکوپ روبشی و پراش انرژی پرتو ایکس بررسی شدند. نتایج این بررسی‌ها نشان داد که تالک علاوه بر جذب بازدارنده آلی بنزوتیازول (BTH) (Benzothiazole)، توانایی انتشار آن در محلول خورنده کلرید سدیم را داراست. بر این اساس با توجه به اندازه و روند تغییرات پارامترهای امپدانس در فرکانس‌های پایین، مقاومت پلاریزاسیون و دانسیته جریان خوردگی مشاهده گردید که افزودن تالک حاوی بازدارنده نقش موثری در کنترل خوردگی فولاد نرم در محلول کلرید سدیم دارد. هم چنین تصاویر بدست آمده از میکروسکوپ روبشی مشخص نمود که تشکیل فیلم متراکم از محصولات خوردگی در حضور BTH منتشر شده از تالک، موجب افزایش مقاومت به خوردگی شده است.

کلمات کلیدی: فولاد نرم، تالک، بازدارنده خوردگی، طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی، آنالیز سطح؛

Effect of talc as reservoir of benzothiazole on the mild steel corrosion in a sodium chloride solution

A. Bahrani¹, R. Naderi^{*2}, M. Mahdavin³

¹ MSc of Corrosion & Protection of Material, Faculty of Material and Metallurgical Engineering, College of Engineering, University of Tehran.

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

³ Assistant Professor, Department of Surface Coatings & Corrosion, Institute for Color Science and Technology, Tehran.

* Corresponding Author: rezanaderi@ut.ac.ir

Submission: 2015, 12, 19 Acceptance: 2016, 08, 27

Abstract:

This paper evaluates the function of talc as a reservoir and its ability to absorb and release corrosion inhibitors. In this sense, the performance of released corrosion inhibitors is studied by using electrochemical analysis such as electrochemical impedance spectroscopy as well as surface analysis such as scanning electron microscopy and Energy-dispersive X-ray spectroscopy. Results indicated that talc can adsorb benzothiazole (BTH) as an organic inhibitor and release it in a sodium chloride solution. The trend and magnitude of some parameters including low frequency impedance modulus, polarization resistance and current density revealed the effective role of inhibitor-doped talc in controlling the corrosion of mild steel in sodium chloride solution. The scanning electron microscopy results showed that in the presence of benzothiazole, formation of a compact film on the substrate surface, increasing the corrosion resistance.

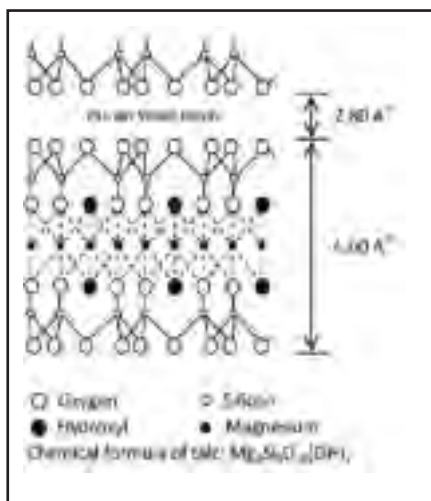
Keywords: Mild steel; Talc; Corrosion inhibitor; electrochemical impedance spectroscopy; Surface analysis.;

۱- مقدمه

روش‌های متعددی جهت کنترل خوردگی سازه‌های فلزی تاکنون مورد استفاده قرار گرفته است که از آن میان پوشش‌ها سهم عمده‌ای را به خود اختصاص داده‌اند. از لحاظ فنی و اقتصادی پوشش‌های پلیمری یکی از پرمصرف‌ترین پوشش‌ها می‌باشد بطوری‌که محافظت سازه‌های فولادی از خوردگی توسط پوشش‌های آلی به امری کاربردی و معمول بدل شده است [۴-۱]. عملکرد پوشش‌ها توسط راهکارهای مختلفی قابلیت بهبود دارد؛ از جمله این راهکارها می‌توان به اصلاح فرمولاسیون، بهبود شرایط پخت، انتخاب اجزای مناسب و سایر موارد اشاره نمود [۵]. نقش عمده حفاظتی پوشش‌ها در برابر محیط خورنده، سدکنندگی فیزیکی می‌باشد. حال آنکه یکی از روش‌های پیشنهادی جهت ارتقای عملکرد پوشش در برابر محیط خورنده، ایجاد حفاظت فعال در آن می‌باشد [۹-۶]. پوششی با حفاظت فعال علاوه بر نقش سدکنندگی فیزیکی، خواص خود ترمیمی پیدا کرده که موجب طولانی‌تر شدن نقش حفاظتی آن حتی پس از آسیب‌های جزئی می‌شود [۱۰]. فرآیند تخریب پوشش پس از اولین گسیختگی‌ها و به سرعت صورت می‌گیرد. بنابراین ایجاد حفاظت فعال جهت دستیابی به اثری بلند مدت، امری ضروری می‌باشد که به صورت اضافه نمودن پیگمنت‌های ضد خوردگی و بازدارنده خوردگی بصورت مستقیم و غیرمستقیم میسر است [۱۱]. با توجه به مشکلات بوجود آمده در شرایط پخت و همچنین عدم کنترل بر انتشار مواد بازدارنده خوردگی ناشی از افزودن مستقیم این مواد، این روش در برخی موارد مطلوب نیست [۵]. راه حل این مشکلات بوجود آمده قرارداد بازدارنده خوردگی روی یک حامل می‌باشد [۱۲ و ۱۳]. با بکارگیری این روش می‌توان علاوه بر رفع مشکلات ایجاد شده در حین پخت، بر انتشار عوامل بازدارنده خوردگی نیز کنترل مناسبی داشت. از جمله این حامل‌ها می‌توان به مولیدات سریم، اکسید تیتانیوم، ذرات رس و زئولیت اشاره نمود. حامل‌ها بایستی علاوه بر توانایی در جذب مواد بازدارنده خوردگی، قابلیت قرارگیری در پوشش را نیز داشته باشند [۱۳-۱۱].

استفاده از برخی ترکیبات معدنی جهت بهبود خواص سدکنندگی پوشش‌ها مورد توجه بسیاری از محققان در زمینه پوشش قرار گرفته است. تالک نیز با توجه به ساختار و آرایش اتمی خود، بعنوان پرکننده استفاده می‌شود [۱۶-۱۴]. این ماده معدنی در نقش یک پرکننده، باعث تقویت خواص سدکنندگی پوشش پلیمری می‌گردد [۱۷-۱۹]. همانطور که در شکل ۱ دیده می‌شود، تالک طبیعی، یک سیلیکات منیزیم با ترکیب $\text{Si}_4\text{Mg}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$

می‌باشد. تالک دارای ساختاری لایه‌لایه بوده که از انباشته شدن صفحاتی بر روی یکدیگر تشکیل می‌شود. هرکدام از لایه‌ها از یک لایه منیزیم-اکسیژن/هیدروکسیل اکتاهدرال ساندویچ شده بین دو لایه از سیلیکون-اکسیژن تراهدرال تشکیل شده است. این ساختار لایه‌لایه، به تالک خواص سدکنندگی فوق العاده‌ای بخشیده است [۲۲-۲۰]. با اینحال با انجام برخی عملیات سطحی می‌توان از تالک استفاده‌های دیگری نیز نمود. در پژوهشی Zhaoui Li و همکارانش اقدام به جذب metoprolol روی سطح تالک نمودند. طبق گزارش ارائه شده از این پژوهش، به دلیل ساختار لایه‌ای شکل تالک، جذب چند لایه‌ای رخ می‌دهد که بیشتر مشخصه پیوند هیدروژنی و واکنش‌های هیدروفوبیک می‌باشد [۲۳].



شکل ۱- ساختار مولکولی تالک [۲۰].

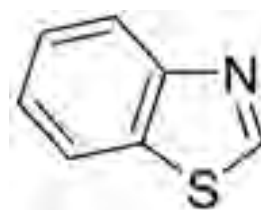
ترکیبات آلی هتروسیکلیک حاوی اتم‌های نیتروژن، گوگرد یا اکسیژن اغلب جهت حفاظت فلزات از خوردگی مورد استفاده قرار می‌گیرند [۲۵ و ۲۶]. اعتقاد بر این است که این ترکیبات با تشکیل فیلم محافظ بر سطح فلز، مناطق فعال سطحی را مسدود می‌کنند [۲۸-۲۶].

طی پژوهش حاضر سعی شده‌است برای اولین بار با انجام عملیات سطحی و قرارداد بازدارنده آلی خوردگی بنزو تیازول بر روی تالک، نقش آن بعنوان یک حامل بازدارنده خوردگی در فاز محلول با استفاده از پلاریزاسیون و تکنیک طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی (EIS) و روش‌های آنالیز سطح نظیر میکروسکوپ الکترونی روبشی (FESEM) Field Emission و آنالیز پراش انرژی پرتو ایکس (EDX) مورد بررسی و مطالعه قرار گیرد.

۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد

شکل ۲ نشان دهنده ساختار مولکولی بنزو تیازول (BTH) محصول شرکت Merck می باشد. کلرید سدیم نیز از شرکت Merck تهیه شده و بدون هرگونه خالص سازی اضافی مورد استفاده قرار گرفته است. پودر تالک همچنین از شرکت پودرسازان تامین شده است. به عنوان زیرآیند فلزی، ورق-هایی از جنس فولاد نرم تهیه شده است.



شکل ۲ - ساختار BTH.

جهت آماده سازی ورق های فولادی، عملیات سمباده زنی از سمباده با درجه ۸۰ تا ۱۲۰۰ صورت گرفته و پس از آن توسط استن چربی زدایی انجام شد. همچنین جهت پوشاندن لبه ها و پشت ورق فولادی از ترکیب بیژواکس و رزین کولوفونی استفاده شد درحالی که ناحیه ای به مساحت یک سانتیمتر مربع بدون پوشش گذاشته شد. در ابتدا محلول هایی از بازدارنده مذکور با غلظت یک میلی مولار آماده گردید. سپس به میزان ۱ گرم بر لیتر تالک به محلول ها اضافه شده و به مدت ۲۴ ساعت، در دمای ۲۵ درجه سانتیگراد و با سرعت ۸۰۰ rpm روی همزن مغناطیسی قرار گرفت. پس از مدت مذکور تالک بوسیله کاغذ صافی از محلول جدا و بخوبی توسط آب مقطر شستشو داده شد و پس از آن در دمای محیط خشک گردید. سپس تالک خشک شده به محلول ۳/۵٪ کلرید سدیم افزوده شد و به مدت ۲۴ ساعت با سرعت ۸۰۰ rpm روی همزن قرار گرفت. سپس تالک مجدداً توسط کاغذ صافی از محلول جدا شده و محلول حاصل جهت انجام آزمون ها مورد استفاده قرار گرفت.

۲-۲- آزمون ها

جهت ارزیابی رفتار خوردگی نمونه های فولادی در محلول های مختلف از آزمون طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی و پلاریزاسیون استفاده شد. برای این منظور از دستگاه Ivium Compactstat در پتانسیل مدار باز (OCP) و در محدوده فرکانسی

۱۰kHz-۱۰mHz با دامنه نوسانات ۱۰mV استفاده گردید. پس از آن آزمون پلاریزاسیون با نرخ ۱ mV/s و از ۲۵۰mV- تا ۲۵۰mV+ نسبت به OCP انجام شد. آزمون توسط سه الکترود شامل الکترود شمارنده (گرافیت)، الکترود مرجع (نقره-کلرید نقره) و الکترود کاری صورت گرفت. هم چنین جهت اطمینان از نتایج بدست آمده، آزمون سه بار تکرار شده است.

آزمون پتانسیل مدار باز نیز توسط الکترود کالومل بعنوان الکترود مرجع و مولتی متر با مشخصات دستگاهی SANWA مدل Cd 800 a انجام شده است.

شرایط سطحی نمونه فولادی پس از قرار گرفتن در معرض محلول های مختلف توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی Field Emission مورد مطالعه قرار گرفته شده است. همچنین آنالیز فیلم سطحی تشکیل شده روی نمونه ها توسط آنالیز پراش انرژی پرتو ایکس (EDX) صورت گرفته است. این دو آنالیز توسط دستگاه MIRA/TESCAN انجام شده است.

جهت بررسی میزان بازدارنده موجود در محلول نیز از روش تعیین مقدار کل کربن آلی (TOC) با مشخصات دستگاهی TOC-L استفاده شده است.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- نتایج حاصل از آنالیز ترکیب شیمیایی زیرآیند فولادی

جدول ۱ ترکیب شیمیایی زیرآیند فولادی استفاده شده در این مطالعه را نشان می دهد.

۳-۲- نتایج بدست آمده از آنالیز TOC

همانطور که در قسمت قبل گفته شد، پودر تالک در معرض محلول ۰/۰۰۱ مولار BTH قرار گرفته و پس از آن جهت بررسی برداشت و انتشار یازدارنده، تالک در معرض محلول ۳/۵٪ NaCl قرار داده شد. جدول ۲ نتایج حاصل از این بررسی توسط روش TOC را نشان می دهد.

جدول ۲ - نتایج آنالیز TOC

غلظت (mg/l)	محلول
۶۳/۴۹	۰/۰۰۱ مولار BTH
۲/۳۹	۳/۵٪ NaCl پس از ۲۴ ساعت همزدن با تالک حاوی BTH

جدول ۱- ترکیب شیمیایی ورق های فولادی

عنصر	Fe	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Co	Cu	Nb
% وزنی	بالانس	۰/۱۹	۰/۴۱۵	۱/۳۹	<۰/۰۰۵۰	<۰/۰۰۵۰	۰/۰۲۶	۰/۰۱۸	۰/۰۵۵۹	۰/۰۴۲۹	۰/۰۶۸۱

۳-۴- نتایج حاصل از EIS

شکل ۳ نشان دهنده نمودار نایکویست بدست آمده پس از ۱ و ۴ ساعت غوطه‌وری نمونه فلزی در محلول‌های مختلف می‌باشد. همان‌طور که دیده می‌شود، افزایش زمان غوطه‌وری موجب افزایش قطر نیم‌دایره یا به عبارت دیگر، موجب افزایش مقاومت به خوردگی در تمامی نمونه‌ها شده است که احتمالاً به دلیل تشکیل فیلمی از محصولات خوردگی روی سطح می‌باشد. اما در مورد محلول حاوی BTH منتشر شده از تالک، این افزایش مقاومت بطور چشمگیری بیشتر می‌باشد که می‌توان آن را به عملکرد BTH روی سطح و کمک به تشکیل فیلم متراکم روی آن مربوط ساخت. همچنین می‌توان به دپرس شدن نیم‌دایره‌های نایکویست اشاره نمود که برخی محققان دلیل آن را در ناهمگن بودن سطح نمونه جستجو می‌کنند. با این دیدگاه، می‌توان قسمت‌های مختلف از سطح را با ثابت‌های زمانی مختلف مشخص نمود. همان‌طور که در نمودارهای حاصل از EIS مشاهده می‌شود، برای هر کدام از اندازه‌گیری‌ها، تنها یک حلقه ظرفیتی ظاهر شده است.

شکل ۴ نشان دهنده نمودار بدست آمده پس از ۴ ساعت

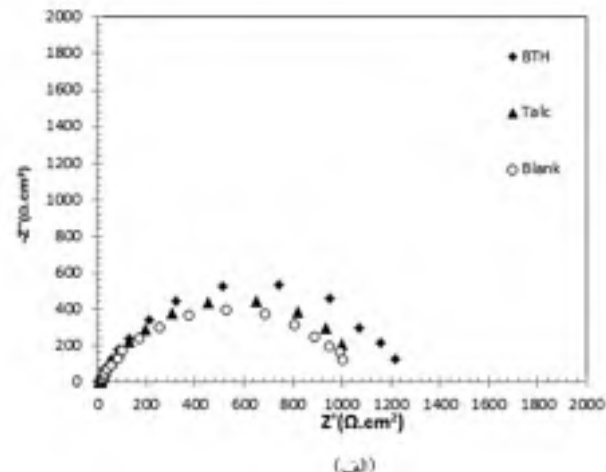
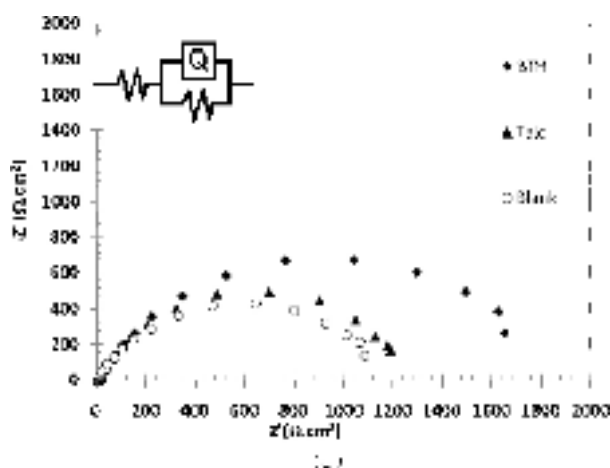
همان‌طور که از نتایج بدست آمده مشخص است، تالک علاوه بر برداشت بازدارنده از محلول اولیه، به دلیل وجود گرادیان غلظتی BTH بین خود و محلول ۳/۵٪ NaCl، اقدام به انتشار BTH در محلول می‌کند. این امر احتمالاً موجب تشکیل فیلم و یا تقویت فیلم تشکیل شده روی سطح نمونه می‌گردد که در نهایت باعث افزایش مقاومت به خوردگی می‌گردد.

۳-۳- نتایج حاصل از EDX

نتایج حاصل از آنالیز EDX (جدول ۳) در نمونه‌های فولادی که در معرض محلول‌های مختلف قرار گرفته اند نشان دهنده حضور S و N در فیلم سطحی نمونه در معرض محلول حاوی BTH منتشر شده از تالک می‌باشد که حاکی از سهم بازدارنده خوردگی BTH در تشکیل فیلم سطحی می‌باشد. حال آنکه در نمونه دیگر که در معرض محلول ۳/۵٪ NaCl قرار داده شد، هیچگونه N و S بر روی سطح شناسایی نگردید. همچنین میزان اکسیژن موجود در نمونه در معرض محلول حاوی BTH، به صورت قابل توجهی نسبت به نمونه دیگر کمتر است که احتمالاً به تشکیل کمتر محصولات خوردگی ارتباط دارد.

جدول ۳- ترکیب شیمیایی سطح نمونه فولادی، بدست آمده از آنالیز EDX

عنصر نمونه	Fe	C	O	N	S
در معرض محلول حاوی BTH منتشر شده از تالک	Bal.	۱۰/۰۲	۷/۳۵	۳/۰۱	۴/۱۷
در معرض محلول Blank	Bal.	۷/۱۳	۲۸/۹	-	-



شکل ۳- نمودار نایکویست فلز غوطه‌ور در محلول‌های مختلف برای مدت زمان (الف) ۱ ساعت و (ب) ۴ ساعت غوطه‌وری.

از تالک و عملکرد این بازدارنده خوردگی روی سطح نسبت داد که موجب تشکیل فیلمی با مقاومت بالاتر و احتمالاً تراکم بیشتر روی سطح نمونه فولادی گردیده است.

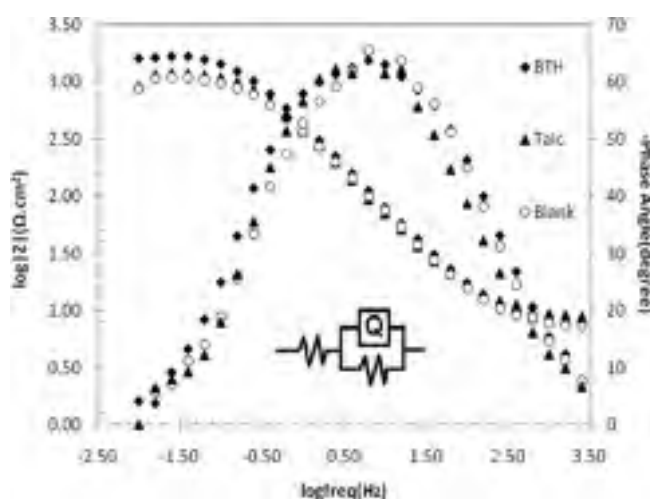
۳-۵- نتایج حاصل از پلاریزاسیون

شکل ۶ منحنی‌های پلاریزاسیون مربوط به فلز غوطه ور در محلول‌های مختلف را پس از ۴ ساعت نشان می‌دهد. جدول ۴ مقادیر جریان، سرعت خوردگی و سایر پارامترهای مستخرج از این نمودار را نشان می‌دهد. همانطور که از شکل و جدول مذکور دیده می‌شود در حضور BTH به عنوان بازدارنده رها شده از تالک در محلول، میزان جریان خوردگی در حدود ۵ برابر نسبت به نمونه Blank کاهش یافته است که این مسئله را می‌توان به تشکیل فیلم روی سطح در حضور BTH نسبت داد. نکته قابل توجه اینکه این نتایج در توافق کامل با داده‌های حاصل از آزمون طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی می‌باشد.

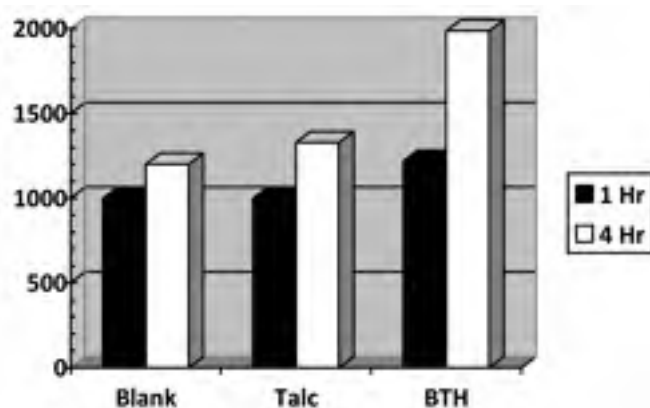
غوطه‌وری نمونه فلزی در محلول‌های مختلف می‌باشد. مقدار امپدانس در فرکانس‌های پایین نشان‌دهنده مقاومت پلاریزاسیون جریان مستقیم می‌باشد همانطور که مشخص است میزان امپدانس مطلق و همچنین قطر نیم‌دایره نمودار نایکویست در فرکانس‌های پایین برای نمونه در معرض محلول حاوی BTH منتشر شده از تالک، مقادیر بیشتری را نشان می‌دهد که حاکی از مقاومت به خوردگی بالاتر در این نمونه بوده و احتمالاً ناشی از تشکیل فیلم تراکم روی سطح، در حضور BTH می‌باشد.

شکل ۵ مقاومت‌های انتقال بار بدست آمده در اثر غوطه‌وری نمونه‌ها در محلول‌های متفاوت و زمان‌های مختلف را با یکدیگر مقایسه می‌نماید. همانطور که دیده می‌شود مقاومت انتقال بار برای محلول حاوی BTH منتشر شده از تالک بیشتر از دو نمونه دیگر می‌باشد و از آنجا که مقاومت انتقال بار با دانسیته جریان خوردگی رابطه عکس دارد نتایج حاصله حاکی از مقاومت به خوردگی بالاتر در این مورد است.

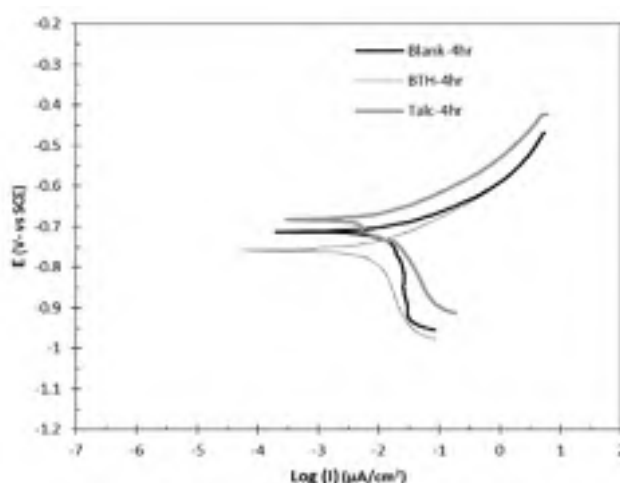
این افزایش مقاومت در برابر انتقال بار را می‌توان به انتشار BTH



شکل ۶- نمودار بد نمونه‌های فلزی غوطه ور در محلول‌های مختلف برای مدت زمان ۴ ساعت.



شکل ۷- مقایسه مقاومت‌های انتقال بار بدست آمده در محلول‌های متفاوت پس از ۱ و ۴ ساعت غوطه‌وری.

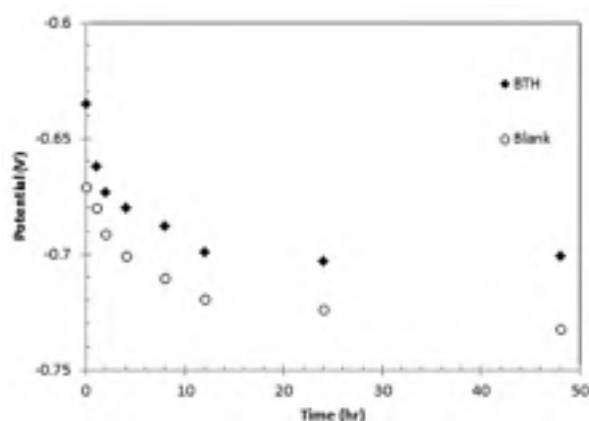


شکل ۶- منحنی‌های پلاریزاسیون برای محلول‌های مختلف پس از زمان ۴ ساعت.

جدول ۴- نتایج آنالیز منحنی‌های پلاریزاسیون برای محلول‌های مختلف پس از ۴ ساعت

محلول	$i_{\text{corr}} (\mu\text{A}/\text{cm}^2)$	$E_{\text{corr}} (\text{V vs SCE})$	Corrosion rate (mm/year)
BTH	۱/۹۳	-۰/۷۵۳۲	۰/۰۰۶۳
Blank	۱۰/۹۱	-۰/۷۱۱۲	۰/۰۳۵۷
Talc	۷/۴۰	-۰/۷۱۴۲	۰/۰۲۴۲

از تالک، محصولات متراکم و چسبنده روی سطح تشکیل داده و خوردگی تقریباً بصورت یکنواخت رو سطح صورت گرفته است؛ در حالیکه محصولات خوردگی تشکیل شده روی سطح در نمونه دیگر، چسبندگی چندانی نداشته و رنگ محلول طی زمان تغییر می‌نماید.

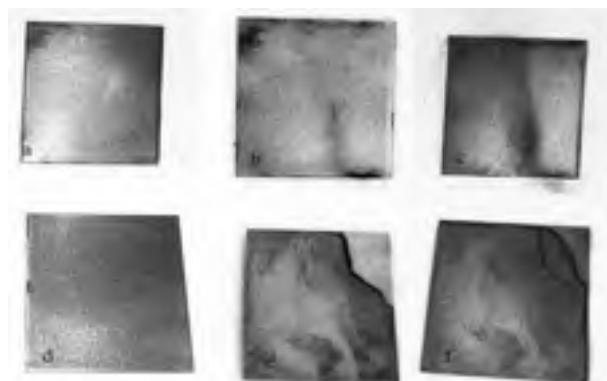


شکل ۷- نمودار پتانسیل مدار باز مربوط به ورق فولادی غوطه ور در محلول‌های کلرید سدیم فاقد و حاوی بازدارنده در زمان‌های مختلف.

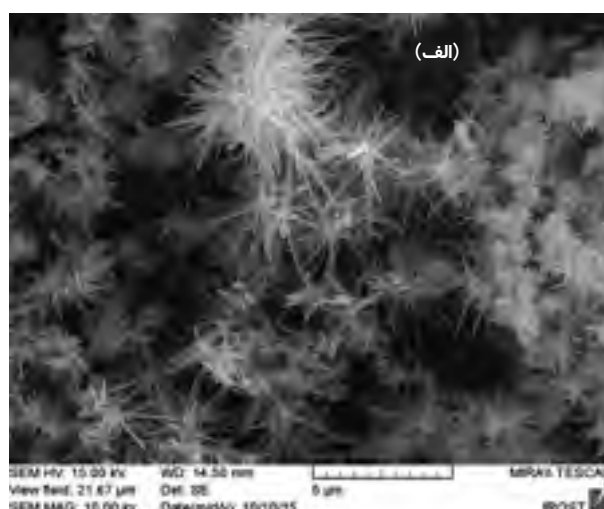
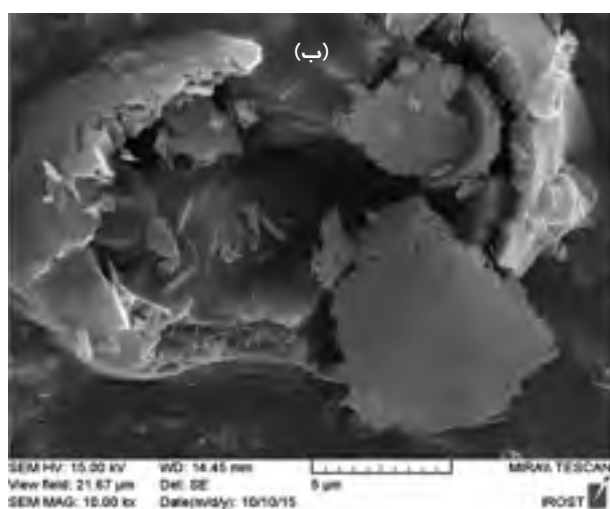
۳-۶- نتایج حاصل از پتانسیل مدار باز

پتانسیل‌های گرفته شده از ورق‌های فولادی آماده‌سازی شده که تنها مساحت 1cm^2 از آنها پوشانده نشده و در معرض محلول حاوی BTH منتشر شده از تالک و محلول Blank قرار گرفته بود، در شکل ۷ نشان داده شده است. در ساعتهای ابتدایی غوطه‌وری (۱۰ ساعت) افت شدیدی در پتانسیل قابل مشاهده است و پس از آن شیب این تغییرات بسیار کاهش می‌یابد که احتمالاً بدلیل پوشانده شدن سطح با محصولات خوردگی می‌باشد. همانطور که دیده می‌شود BTH باعث انتقال پتانسیل مدار باز به مقادیر مثبت‌تر شده و این امر احتمالاً نشان‌دهنده تشکیل فیلم محافظ بر روی سطح می‌باشد که در توافق با نتایج حاصل از آزمون طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی می‌باشد.

شکل ۸ تصاویر گرفته شده از سطح نمونه‌ها در معرض محلول حاوی بازدارنده خوردگی و محلول Blank برای زمان‌های مختلف غوطه‌وری را به نمایش می‌گذارد. همانطور که دیده می‌شود، نمونه فولادی در معرض محلول حاوی BTH منتشر شده



شکل ۸ - تصاویر ورق‌های فولادی با ابعاد برابر در معرض محلول Blank به مدت (a) ۲ ساعت، (b) ۱۲ ساعت، (c) ۲۴ ساعت و در معرض محلول حاوی BTH منتشر شده از تالک به مدت (d) ۲ ساعت، (e) ۱۲ ساعت و (f) ۲۴ ساعت.



شکل ۹- تصاویر FESEM بدست آمده از نمونه های در معرض محلول (الف) Blank و (ب) حاوی BTH منتشر شده از تالک، به مدت ۲۴ ساعت.

نتیجه گیری

- نتایج حاصل از TOC و EDX نشان دهنده توانایی تالک در جذب و در پی آن، انتشار مواد بازدارنده در محیط خورنده می باشد. به عبارت دیگر می توان تالک را بعنوان یک حامل بازدارنده در پوشش معرفی نمود.
- نتایج EIS مخصوصا بعد از ۴ ساعت نشان دهنده افزایش مقاومت انتقال بار در حضور BTH منتشر شده از تالک بوده که مؤید نقش بازدارندگی از خوردگی این ترکیب آزولی می باشد.
- نتایج حاصل از پلاریزاسیون نیز در تایید نتایج EIS نشان می دهد در حضور BTH منتشر شده از تالک، جریان خوردگی و به تبع آن نرخ خوردگی کاهش محسوسی یافته اند. دانسته جریانی خوردگی در حضور بازدارنده کاهش ۵ برابری نسبت به محلول Blank نشان می دهد
- تصاویر بدست آمده از FESEM نشان دهنده تشکیل فیلم متراکم از محصولات خوردگی در حضور BTH منتشر شده از تالک می باشد که موجب افزایش مقاومت به خوردگی در این نمونه شده است. در صورتی که در غیاب این بازدارنده خوردگی، محصولات خوردگی بصورت غیر متراکم در سطح نمونه توزیع شده اند.
- نتایج بدست آمده از EDX همچنین نشان دهنده مقادیر قابل توجهی S و N و همچنین مقادیر بیشتری از C در سطح نمونه در معرض محلول حاوی BTH منتشر شده از تالک می باشد که با توجه به ترکیب شیمیایی BTH، می توان این نتایج را به نقش این بازدارنده خوردگی در تشکیل فیلم محافظ نسبت داد. حال آنکه مقدار O به مراتب کمتر نمونه در معرض BTH منتشر شده از تالک، مؤید دیگری بر ایفای نقش بازدارندگی از خوردگی این ترکیب می باشد.

مراجع

- [1] D. Thirumoolan, T. Siva, K. Vetrivel, S. Sathiyarayanan, K. Anver Basha, Corrosion resistant performance of hydrophobic poly(N-vinyl imidazole-co-ethyl methacrylate) coating on mild steel, *Progress in Organic Coatings*, Vol. 89, Dec. 2015, Pp. 181–191.
- [2] M. G. Hosseini, M. Sabouri, T. shahrabi 2006, ' Comparison between polyaniline – Phosphate and polypyrrole composite coatings for mild steel corrosion protection', *Eurocorr* , Lisbon, Portugal.
- [3] R.S. Patil, S. Radhakrishnan, Conducting polymer based hybrid nano-composites for enhanced corrosion protective coatings, *Progress in Organic Coatings*, Vol. 57, No. 4, 2006, Pp. 332-336.
- [4] S. Syed Azim, S. Sathiyarayanan, G. Venkatachari, Anticorrosive properties of PANI–ATMP polymer containing organic coating, *Progress in Organic Coatings*, Vol. 56, No. 2–3, 2006, Pp. 154-158.
- [5] A. Ghazi, E. Ghasemi, M. Mahdavian, B. Ramezanzadeh, M. Rostami, The application of benzimidazole and zinc cations intercalated sodium montmorillonite as smart ion exchange inhibiting pigments in the epoxy ester coating, *Corrosion Science* Vol. 94, May 2015, Pp. 207–217.
- [6] M. Garcia-Heras, A. Jimenez-Morales, B. Casal, J.C. Galvan, S. Radzki, M.A. Villegas, Preparation and electrochemical study of cerium–silica sol–gel thinfilms, *J. Alloys Compd.* Vol. 380, 2004, Pp. 219–224.
- [7] J. Sinko, Challenges of chromate inhibitor pigments replacement in organic coatings, *Prog. Org. Coat.* Vol. 42, 2001. Pp 267–282.
- [8] R. Naderi, M. Fedel, F. Deflorian, M. Poelman, M. Olivier, Synergistic effect of clay nanoparticles and cerium component on the corrosion behavior of eco-friendly silane sol–gel layer applied on pure aluminum, *Surf. Coat. Technol.* Vol. 224, 2013, Pp. 93–100.
- [9] Z. Tian, H. Shi, F. Liu, S. Xu, E.H. Han, Inhibiting effect of 8-hydroxyquinoline on the corrosion of silane-based sol–gel coatings on AA 2024-T3, *Prog. Org. Coat.* Vol. 82, 2015, Pp. 81–90.
- [10] B.A. Bhanvase, M.A. Patel, S.H. Sonawane, Kinetic properties of layer-by-layer assembled cerium zinc molybdate nanocontainers during corrosion inhibition, *Corros. Sci.* Vol. 88, 2014, Pp. 170–177.
- [11] M.L. Zheludkevich, J. Tedim, M.G.S. Ferreira, “Smart” coatings for active corrosion protection based on multi-functional micro and nanocontainers, *Electrochimica Acta* Vol. 82, 2012, Pp. 314–323.
- [12] I.A. Kartsonakis, A.C. Balaskas, G.C. Kordas, Influence of cerium molybdate containers on the corrosion performance of epoxy coated aluminium alloys 2024-T3, *Corros. Sci.* 53 Vol. 11, 2011, Pp. 3771–3779.
- [13] S.V. Lamaka, M.L. Zheludkevich, K.A. Yasakau, M.F. Montemor, P. Cecilio, M.G.S. Ferreira, TiO₂ self-assembled networks prepared by templating approach as nanostructured reservoirs for self-healing anticorrosion pre-treatments, *Electrochemistry communications* Vol. 8 (3), Pp. 421-428.
- [14] Karine Joncoux-Chabrol, Jean-Pierre Bonino, Marie Gressier, Marie-Joëlle, Improvement of barrier properties of a hybrid sol–gel coating by incorporation of synthetic talc-like phyllosilicates for corrosion protection of a carbon steel, *Surface and Coatings Technology*, Vol. 206, Issues 11–12, 2012, Pp. 2884-2891.
- [15] Zhaohui Li, Nicole M. Fitzgerald, Zachary Albert, Andrew Schnabl, Wei-Teh Jiang, Contrasting mechanisms of metoprolol uptake on kaolinite and talc, *Chemical Engineering Journal* Vol. 272, 2015, Pp. 48–57.

- [16] HesaniElfaki, AlaaHawari, Catherine Mulligan, Enhancement of multi-media filter performance using talc as a new filter aid material: Mechanistic study, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* Vol. 24, 2015, Pp. 71–78.
- [17] D.J. Sekelik, E.V. Stepanov, S. Nazarenko, D. Schiraldi, A. Hiltner, E. Baer, Oxygen Barrier Properties of Crystallized and Talc-Filled Poly(ethylene terephthalate), *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* 27, 1998, Pp. 84.
- [18] P. Mederic, M. Moan, M.-H. Klopffer, Y. Saint-Gerard, Talc Filled Thermoplastic Composites: Melt Rheological Properties, *Appl. Rheol.* Vol.13, 2003, Pp. 297.
- [19] L. Clerc, L. Ferry, E. Leroy, J.M. Lopez-Cuesta, Influence of talc physical properties on the fire retarding behaviour of (ethylene–vinyl acetate copolymer/magnesium hydroxide/talc) composites, *Polymer Degradation and Stability*, Vol. 88, 2005, Pp. 504–511.
- [20] I.A. Kartsonakis, E. Athanasopoulou, D. Snihirova, B. Martins, M.A. Koklioti, M.F. Montemor, G. Kordas, C.A. Charitidis, Multifunctional epoxy coatings combining a mixture of traps and inhibitor loaded nanocontainers for corrosion protection of AA2024-T3, *Corros. Sci.* 85, 2014, Pp.147–159.
- [21] J.H. Rayner, G. Brown, The crystal structure of talc, *Clays Clay Miner.* Vol. 21, 1973, Pp.103.
- [22] R.F. Giese, Interlayer bonding in kaolinite, dickite and nacrite, *Clays Clay Miner.* Vol. 27, 1979, Pp. 213.
- [23] M. Fleischmann, I.R. Hill, G. Mengoli, M.M. Musiani, J. Akhavan, A comparative study of the efficiency of some organic inhibitors for the corrosion of copper in aqueous chloride media using electrochemical and surface enhanced Raman scattering techniques, *Electrochimica Acta*, Vol. 30, 1985, Pp. 879-888.
- [24] A. Dafali, B. Hammouti, A. Aouniti, R. Mokhlisse, S. Kertit, K. Elkacemi, 2-Mercapto-1-methylimidazole as corrosion inhibitor of copper in aerated 3% NaCl solution, *Annales de Chimie Science des Matériaux*, Vol. 25, 2000, Pp. 437-446.
- [25] V.S. Sastri, *Green Corrosion Inhibitors: Theory and Practice*, John Wiley & Sons, Inc., 2011. 103.
- [26] Y. Abboud, A. Abourriche, T. Saffaj, M. Berrada, M. Charrouf, A. Bennamara, A. Cherqaoui, D. Takky, *Appl. Surf. Sci.* Vol. 252, 2006, Pp. 8178–8184.
- [27] I.B. Obot, N.O. Obi-Egbedi, Theoretical study of benzimidazole and its derivatives and their potential activity as corrosion inhibitors, *Corrosion Science*, Vol. 52, 2010, Pp. 657-660.
- [28] M. Mahdavian, S. Ashhari, Mercapto functional azole compounds as organic corrosion inhibitors in a polyester-melamine coating, *Progress in Organic Coatings* Vol. 68, 2010, Pp. 259–264.

بررسی اثر نانوبلوری سازی بر تغییر خواص پوشش اکسیداسیون پلاسمایی الکترولیتی آلیاژ AZ31B

حمیدرضا باقری^۱، محمود علی اف خضرائی^{۲*}، هومن فخرنبوی^۳، مرتضی قیطانی^۱، حمیدرضا مسیحا^۱، علیرضا صبور روح اقدم^۴

^۱ کارشناس ارشد مهندسی مواد - خوردگی و حفاظت مواد، بخش مهندسی مواد، دانشکده مهندسی، دانشگاه تربیت مدرس

^۲ استادیار، بخش مهندسی مواد، دانشکده مهندسی، دانشگاه تربیت مدرس

^۳ دانشجوی دکترا مهندسی مواد - خوردگی و حفاظت مواد، بخش مهندسی مواد، دانشکده مهندسی، دانشگاه تربیت مدرس

^۴ دانشیار، بخش مهندسی مواد، دانشکده مهندسی، دانشگاه تربیت مدرس

* نویسنده مسئول: khazraei@modares.ac.ir, maliofkh@gmail.com

تاریخ دریافت: ۱۳۹۴/۱۱/۱۹ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۵/۰۶/۰۶

چکیده

در تحقیق حاضر اثر پیش عملیات ساچمه زنی شدید بر روی تغییر خواص پوشش حاصل از فرآیند پوشش دهی اکسیداسیون ریز جرقه آلیاژ MgAZ31B بررسی شده است. همچنین بمیزان ۵ گرم بر لیتر نانوذرات تیتانیا در الکترولیت استفاده شد تا اثر پیش فرایند ساچمه زنی بر روی بر روی جذب این نانوذرات و نیجتا خواص پوشش ارزیابی شود. استفاده از سایش ساچمه زنی شدید با افزایش انرژی سطح و واکنش پذیری زیرلایه، انرژی جرقه زنی را کاهش و تعداد جرقه ها را افزایش می دهد. ساچمه زنی جذب نانوذرات را در زمان ها کم تا حدود ۲۰٪ افزایش می دهد اما در زمان های زیاد نصف کاهش می یابد. استفاده از پیش عملیات ساچمه زنی بطور کلی می تواند سطح حفرات را در زمان های زیاد تا ۱۵٪ نسبت به زمان کوتاه کاهش دهد. همچنین زاویه تر شوندگی از ۴۸ به ۲۹ درجه کاهش یافت. مقاومت خوردگی لایه اکسیدی اصولاً تحت تاثیر سایش و دانسته حفرات و همچنین ضخامت لایه اکسیدی می باشد. با توجه به اینکه پیش فرایند ساچمه زنی می تواند باعث کاهش سطح حفرات شود و مقاومت خوردگی را بهبود دهد استفاده از نانوذرات اگرچه قطر حفرات را کاهش می دهد اما بدلیل کاهش ضخامت و نرخ رشد مقاومت به خوردگی را کاهش می دهد. پسیو ترین پتانسیل خوردگی، بمیزان ۱/۴۵ V - مربوط به نمونه ساچمه زنی شده در الکترولیت عاری از نانوذرات می باشد.

کلمات کلیدی: اکسیداسیون ریز جرقه، ساچمه زنی شدید، نانوبلوری سازی سطح، نانو کامپوزیت، AZ31B؛

Study of surface nano-crystallization on properties of AZ31B alloy coated by plasma electrolytic oxidation”

H.R. Bagheri ¹, M. Aliofkhazraei ^{2*}, H. Fakhr Nabavi ³, M. Gheytni ¹, H.R. Masiha¹, A.R. Sabour Rouhaghdam ⁴

¹ M.Sc., Department of Materials Engineering, Faculty of Engineering, Tarbiat Modares University.

² Assistant Professor, Department of Materials Engineering, Faculty of Engineering, Tarbiat Modares University

³ PhD candidate, Department of Materials Engineering, Faculty of Engineering, Tarbiat Modares University

⁴ Associate Professor, Department of Materials Engineering, Faculty of Engineering, Tarbiat Modares University

* Corresponding Author: khazraei@modares.ac.ir, maliofkh@gmail.com

Submission: 2016, 02, 08 Acceptance: 2016, 08, 27

Abstract:

In current study effect of severe shot peening pretreatment on plasma electrolytic oxidation coating of MgAZ31B is investigated. It was revealed that shot peening increases surface energy and discharge sites enhances finally energy of discharges reduces. In short term, absorption of nanoparticles is improved by more than 20% while it reduces to 50% of non-pretreated sample. Changes in surface roughness and porosity volume lead to reduction of wetting angle from 48 to 29 degrees for non-pre-treated and pre-treated sample, respectively. Although shot peening reduces porosity level, application of titania nanoparticles reduces thickness of coating and therefore their simultaneous application reduces corrosion resistance. Most passive corrosion potential, -1.45V, is ascribed to pretreated sample that were coated in nanoparticle-free electrolyte.

Keywords: Plasma electrolytic oxidation; severe shot peening, surface nano-crystallization, nano-composite, AZ31B;

۱- مقدمه

منیزیم فلزی بسیار سبک می باشد که نسبت به فلزات دیگر همچون آلومینیم و فولاد دارای نسبت استحکام به وزن نسبی بالاست و به دلیل همین ویژگی مناسب از منیزیم و آلایژهایش، در صنایع هوافضا، اتومبیل سازی و ... استفاده میشود [۱]. ضعف اساسی منیزیم و آلایژهایش مقاومت به سایش و مقاومت به خوردگی ضعیف می باشد که باعث محدودیت کاربرد این فلز در بسیاری از صنایع شده است [۲، ۳]. از روش های پوشش دهی متنوعی همچون آبکاری الکتروشیمیایی، فرآیند رسوب فاز گازی، آندایزینگ پوشش های تبدیلی و پوشش های آلی برای بهبود خواص خوردگی منیزیم و آلایژهایش استفاده می کنند [۴-۶]. فرآیند اکسیداسیون ریز جرقه، یکی از روش های پوشش دهی فلزات سبک می باشد که در سال های اخیر گسترش یافته است [۷، ۸]. این تکنیک براساس پلازمااسیون آندی فلز یا آلایژ در الکترولیت آبی می باشد. که بسته به نوع الکترولیت خواص مناسبی از جمله سختی، استحکام و مقاومت به خوردگی را به آلایژ می دهد. استفاده از نانو ذرات، از جمله نانو ذرات تیتانیا، در پوشش دهی اکسیداسیون پلاسمایی الکترولیتی می تواند باعث بهبود خواص پوشش شود. نانو ذرات تیتانیا علاوه بر اینکه دارای خواص مختلفی از قبیل فتوکاتالستی می باشند می توانند در فرایند اکسیداسیون ریز جرقه برای بهبود مقاومت خوردگی استفاده کرد [۹-۱۱]. همچنین می توان از آنها برای بهبود خواص آبدوستی و ریز سختی نیز استفاده نمود [۱۰].

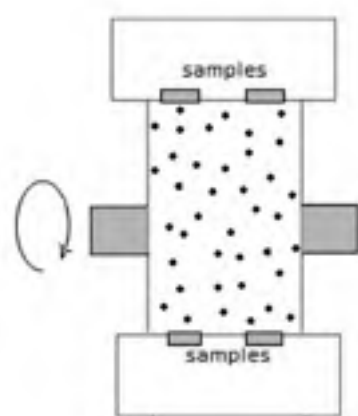
از طرفی دیگر آماده سازی سطحی آلایژ یا فلز تاثیر به سزایی را در فرآیند اکسیداسیون ریز جرقه ایفا می کند. فرآیند سایش شدید، از جمله روش های تغییر شکل پلاستیک شدید سطحی است که در اثر اعمال کرنش پلاستیک شدید به سطح فلز یا آلایژ باعث

نانوبلوری شدن سطح آن می شود. پارامترهای فرآیند مانند ابعاد و جنس ساچمه و زمان ساچمه زنی می تواند اثر زیادی بر سطح نهایی داشته باشد. به طور کلی نانوبلوری شدن سطح آلایژ باعث بهبود خواص مکانیکی مانند استحکام، سختی، خستگی و مقاومت به سایش می شود [۱۲].

از آنجائیکه فرآیند اکسیداسیون ریز جرقه به ریز ساختار زیرلایه بستگی زیادی دارد، ادغام آن با پیش فرایند ساچمه زنی شدید باعث تسهیل فرآیند جرقه زنی و در مجموع کاهش انرژی لازم برای فرآیند پوشش دهی و همچنین افزایش مقاومت به خوردگی بیشتر پوشش می شود. هدف از انجام این پژوهش مقایسه پوشش های بدست آمده بروی آلایژ دانه درشت و دانه ریز می باشد یا عبارتی دیگر تاثیر نانوبلوری بودن ریز ساختار آلایژ منیزیم بر روی فرآیند اکسیداسیون ریز جرقه بررسی می شود.

۲- شرح آزمایش

آلایژ MgAZ31B در این تحقیق مورد بررسی قرار گرفته است که ترکیب آن توسط روش کوانتومتری برررسی و تصدیق گردید نتایج در جدول ۱ آورده شده است. قبل از نانوبلوری کردن سطح نمونه ها توسط استون چربی گیری شده و سپس با آب دیونیزه شستشو شدند. فرآیند نانوبلوری کردن سطح توسط عملیات ساچمه زنی شدید انجام شد. ساخت دستگاه توسط محققان این پروژه و براساس شماتیک رسم شده در شکل ۱ انجام شده است. این دستگاه شامل یک استوانه چرخان از جنس فولاد زنگ نزن ۳۱۶ و یک موتور با قابلیت چرخش در سرعت ثابت و مشخص می باشد. در دو طرف استوانه درپوش هایی تعبیه شده که نمونه ها در آن جای می گیرند. با چرخش استوانه گلوله های بحرکت در آمده و بصورت



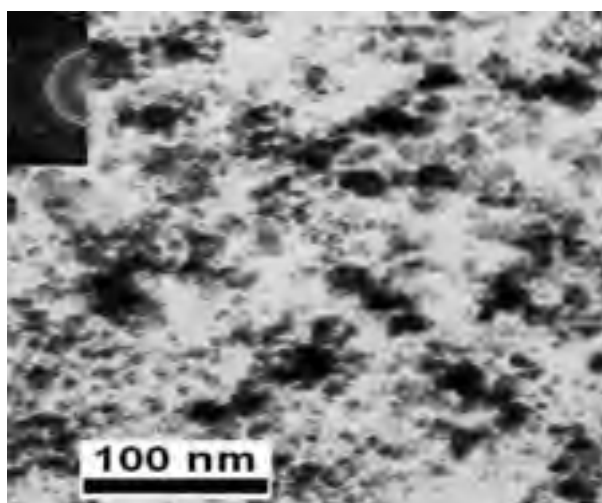
شکل ۱- تصویر شماتیک دستگاه نانوبلوری سازی.

اندازه تقریبی دانه لایه سطحی نانوبلوری با استفاده از پراش پرتو ایکس اندازه گیری شده است. به منظور اجتناب از نفوذ بیش از حد پرتو ایکس، تابش با زاویه کم (۵/۰ درجه) در نظر گرفته شد. نمودارهای طیف پراش پرتو ایکس در شکل ۳ نشان داده شده است. موقعیت پیک ها با کارت شماره ۱۱۴۱-۱ مربوط به α -Mg و ۱۱۴۸-۱۳-۱ مربوط به β -Mg₁₇Al₁₂ مطابقت دارد. پهن شدگی پراش پرتو ایکس نمونه نمونه نانوبلوری شده نشانگر کاهش اندازه دانه در لایه سطحی می باشد. همچنین کمی جابجایی در پیک های نمونه نانوبلوری در مقایسه با نمونه ردشت دانه دیده می شود که مربوط به وجود تنش پسماند در ماده می باشد. این تنش های پسماند ناشی از فرایند سایش مکانیکی تدریجی سطحی است که موقعیت پیک های پراش اشعه ایکس را در جهت زاویه براج بیشتر جابجا می کند. اندازه نمونه با استفاده از روش ویلسون هال بدست آمد که میانگین اندازه دانه بدست آمده توسط این روش ۷ نانومتر می باشد.

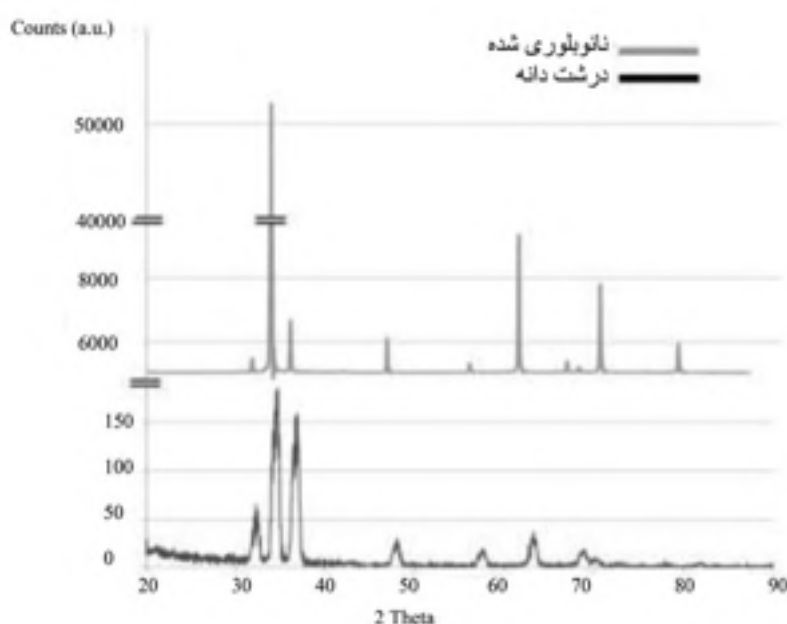
بعد از انجام فرآیند نانوبلوری کردن، نمونه ها از دستگاه خارج و توسط اسید استیک ۵ درصد حجمی چربی گیری شدند. سپس نمونه ها توسط ترازوی AND-GR ۲۰۲ با دقت ۵۰ μg به طور دقیق اندازه گیری شد.

فرآیند پوشش دهی در مدت زمان های ۱، ۲ و ۳ دقیقه تحت دانسیته جریان ثابت ۵۵ mA/cm² و در حمام فسفاتی با ترکیب ۴ گرم بر لیتر Na₃PO₄·H₂O و نیم گرم بر لیتر NaOH و آب

مداوم با سطح نمونه برخورد می کنند در اثر برخورد و کرنش پلاستیک حاصله، نابجایی هایی تولید می شود [۱۳] و نهایتاً منجر به نانوبلوری شدن سطح می گردد. در این تحقیق سرعت ۳۰ دور بر دقیقه انتخاب شده و سه ساچمه هایی از جنس فولاد زنگ نزن با قطر ۴/۶ mm مورد استفاده قرار گرفته است. عملیات نانوبلوری کردن به مدت ۳ ساعت انجام شد. شکل ۲ تصویر دانه های آلایژ که توسط میکروسکوپ الکترونی عبوری گرفته شده است را نشان می دهد همانطور که در شکل مشاهده می شود اندازه دانه حدود ۳۰ نانومتر می باشد.

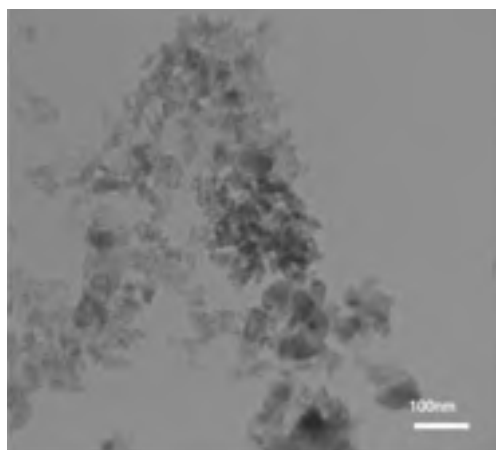


شکل ۲- تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری از لایه نانوبلوری شده سطح آلایژ منیزیم.



شکل ۳- پراش پرتو ایکس نمونه های نانوبلوری شده و درشت دانه.

در داخل یک سل قرار داده شدند و سطح دایره‌ای شکل به شعاع 0.5 cm (معادل 0.785 cm^2) از نمونه در تماس با الکترولیت قرار گرفت. اندازه‌گیری‌های پلاریزاسیون پتانسیودینامیک در دامنه پتانسیل‌های -200 mV نسبت به پتانسیل مدار باز در جهت کاتدی و $+500 \text{ mV}$ در جهت آنودی نسبت به پتانسیل مدار باز با نرخ اسکن 1 mV/s انجام شد. پتانسیل خوردگی و دانسیته جریان خوردگی توسط روش تافل تعیین شدند.



شکل ۴ - تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری نانوذرات تیتانیا.

دیونیزه انجام گردید. مطابق جدول ۲ و در بعضی از الکترولیت‌ها از نانوذرات TiO_2 (5 g/l) با اندازه متوسط 22 nm استفاده شد. تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری نانوذرات در شکل ۲ مشاهده می‌شود. بعد از اتمام فرآیند پوشش‌دهی نمونه‌ها توسط آب دیونیزه شسته و خشک شدند و مجدداً توسط ترازو اندازه‌گیری شدند.

مورفولوژی پوشش توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی مدل Phillips - XL30 بررسی شد و میانگین قطر حفرات روی سطح توسط نرم‌افزار ImageJ اندازه‌گیری شد و همچنین به منظور بررسی توزیع عناصر داخل پوشش سطح مقطع نمونه‌ها توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی بررسی شد. رفتار خوردگی نمونه‌های مختلف توسط تست پلاریزاسیون پتانسیودینامیک (دستگاه A273-EG&G) و تست غوطه‌وری در محلول رینگر شبیه‌سازی شده بدن با ترکیب 0.33 g/l گرم بر لیتر دی کلرید کلسیم، 0.3 g/l گرم بر لیتر کلرید سدیم و 0.3 g/l گرم بر لیتر کلرید پتاسیم در آب دیونیزه و دمای 37 ± 1 درجه سانتی‌گراد انجام شد. در تست پلاریزاسیون پتانسیودینامیک کالومل به عنوان الکتروود مرجع، پلاتین به عنوان الکتروود کاتر و نمونه‌های پوشش داده شده به عنوان الکتروود کار در نظر گرفته شدند. این سه الکتروود

جدول ۱ - ترکیب آلیاژ AZ31B

Al	Zn	Cu	Fe	Mn	Si
۳/۵	۰/۹۰	۰/۰۴۶	۰/۰۰۳	۰/۲	۰/۰۲۲

جدول ۲ - شرایط اعمال پوشش و نام گذاری نمونه‌ها

نمونه	زمان ساچمه زنی ساعت	زمان پوشش دهی ساعت	نانوذرات (g/l)
PT-۱	۳	۱	-
PT-۲	۳	۲	-
PT-۳	۳	۳	-
nPT-۱	-	۱	-
nPT-۲	-	۲	-
nPT-۳	-	۳	-
PT-NP-۱	۳	۱	۵
PT-NP-۲	۳	۲	۵
PT-NP-۳	۳	۳	۵
nPT-NP-۱	-	۱	۵
nPT-NP-۲	-	۲	۵
nPT-NP-۳	-	۳	۵

اثر آن بشدت کاسته شده و تداد جرقه ها کاهش می یابد در نهایت مساحت حفرات نیز کاهش می یابد. ساچمه زنی شدید علاوه بر اینکه بر روی سطح حفرات موثر است بر روی اندازه آنها نیز موثر بوده و باعث کاهش اندازه متوسط آنها می شود. لی این اثر را به کاهش اندازه دانه سطح نسبت داده است [۱۴]. با توجه به اینکه عیوب بیشتری روی سطح ایجاد می شود، جرقه زنی تسهیل شده و تعداد کانال های جرقه زنی افزایش می یابد و بطور کلی سطح حفرات ناشی از کانال های جرقه زنی کاهش می یابد [۱۵].

استفاده از نانوذرات بطور کلی در ابتدای جرقه زنی باعث افزایش اندازه و سطح حفرات می شود. نانوذرات در اثر نیروی میدان الکتریکی و یا تلاطم جریان درون الکترولیت بدرون کانال های تخلیه کشیده می شوند و در اثر ذوب شدن با زمینه یک پوشش کامپوزیتی را تشکیل می دهند و با گذشت زمان باعث کاهش تعداد حفرات می شوند، همچنین مابقی نانوذرات در اطراف دهانه کانال تخلیه می نشینند که باعث می شوند یک سطح هموار در اطراف این محل بدست آید. استفاده از نانوذرات در الکترولیت در زمان یک دقیقه منجر به افزایش سطح و میانگین قطر حفرات می شود در حالی که این روند با افزایش زمان پوشش دهی نانوذرات بیشتری جذب شده و به همین علت اثر نانوذرات بر روی مساحت و میانگین قطر حفرات بیشتر دیده می شود. نانوذرات منجر به پر شدن حفرات، کاهش اندازه متوسط آنها و کاهش درصد مساحت آنها می شوند. برای بررسی توزیع عناصر در داخل پوشش سطح مقطع نمونه ها توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی مورد مطالعه قرار گرفت جدول ۴ درصد وزنی عناصر تمام پوشش ها را نشان می دهد. نتایج جدول ۴ نشان می دهد که در زمان یک دقیقه پوشش دهی میزان جذب نانوذره در نمونه ای که پیش فرآیند ساچمه زنی شدید بر روی آن انجام شده است از ۱/۴٪ به ۱/۶٪ نیست به نمونه درشت دانه افزایش یافته است و در زمان بالای پوشش دهی درصد جذب

تست غوطه وری نیز به مدت ۵۵ ساعت و برای بررسی تغییرات پتانسیل مدار باز نمونه های مختلف و مقایسه آنها با یکدیگر در دمای 1 ± 37 درجه سانتی گراد در حمام دما ثابت بن ماری انجام شد. انتخاب زمان ۵۵ ساعت بر مبنای رسیدن به یک پتانسیل ثابت و با تغییرات حداقلی بوده است. پتانسیل نمونه ها نسبت به الکتروود اشباع کالومل و توسط ولت متر مدل APPA 503 در زمان های مختلف اندازه گیری شد. زاویه تماس توسط تست ترشوندگی محاسبه شد برای انجام این تست از آب دیونیزه، میکروسکوپ Dinolite مدل AMA13T5، از یک منبع نوری معمولی برای backlighting و همچنین از سرنگ همیلتون به حجم ۱۰ میکرولیتر برای انداختن قطره بر روی پوشش استفاده شد. به منظور بالا بردن دقت نتایج این تست برای هر نمونه ۶ بار تکرار شد و میانگین نتایج گزارش شد. تست زبری نیز قبل و بعد از فرآیند پوشش دهی توسط زبری سنج مدل ۲۵ Taylor Hobson Sartronic انجام شد.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- بررسی مورفولوژی و توزیع عناصر در داخل پوشش

شکل ۵ مورفولوژی تعدادی از نمونه ها در شرایط مختلف را نشان می دهد همچنین جدول ۳ میانگین قطر حفرات سطح رانشان می دهد. نتایج مربوط به تغییرات درصد تخلخل و قطر حفرات در شکل ۶ بصورت گراف نیز نمایش داده شده اند. مشخص است استفاده از ساچمه زنی و نانوذرات هر یک بتنهایی می توانند در طول زمان، باعث کاهش سطح حفرات شوند. فرآیند ساچمه زنی در زمان های کوتاه (یک دقیقه) پوشش دهی منجر به افزایش شدید تعداد جرقه زنی می شود و در نتیجه علی رغم ثابت بودن سائز جرقه ها مساحت حفرات افزایش می یابد اما با گذشت زمان بدلیل تشکیل لایه اکسیدی و پوشانیده شدن لایه نانوبلوری شده،

جدول ۳ - درصد مساحت حفرات سطح پوشش و میانگین قطر (میکرومتر) نمونه های مختلف

شماره نمونه	PT-1	PT-NP-1	nPT-1	nPT-NP-1
درصد مساحت حفرات	۲۵،۲۲	۲۳،۴۲	۱۶،۹۲	۲۹،۶۳
میانگین قطر حفرات	۰،۶۹	۰،۸۸	۰،۶۸	۱،۱۷
شماره نمونه	PT-2	PT-NP-2	nPT-2	nPT-NP-2
درصد مساحت حفرات	۱۰،۴۹	۲۰،۵۸	۲۷،۴۱	۲۶،۰۰
میانگین قطر حفرات	۰،۶۸	۰،۸۷	۱،۲۷	۱،۰۲
شماره نمونه	PT-3	PT-NP-3	nPT-3	nPT-NP-3
درصد مساحت حفرات	۱۲،۲۹	۱۹،۰۲	۲۴،۱۰	۲۳،۵۷
میانگین قطر حفرات	۱،۰۶	۰،۸۷	۱،۱۶	۱،۰۳

واکنش با الکترولیت بیشتر شده و مقدار فسفر لایه اکسیدی در این نمونه ها نسبت به نمونه ساچمه زنی نشده افزایش می یابد. میزان تیتانیم مشاهده شده در طیف انرژی سنجی پرتو ایکس نشان دهنده میزان جذب نانوذرات تیتانیا می باشد. در هر دو نمونه ساچمه زنی شده و نشده با گذشت زمان، بدلیل افزایش شدت جرقه زنی، میزان جذب نانوذرات افزایش می یابد. علت این امر جذب نانوذرات بدلیل حرکت ذرات تحت نیروی میدان الکتریکی می باشد که در اثر قوس الکتریکی در محل ذوب شده و زینتر می شوند. با گذشت زمان که انرژی قوس ها افزایش می یابد مقدار ذرات رسوب کرده افزایش می یابد [۱۷]. جذب در نمونه های ساچمه زنی شده حدود ۲۰٪ بیشتر از نمونه های درشت دانه می باشد اما با گذشت زمان علی غم اینکه جذب افزایش می یابد مقدار آن ۵۰٪ از نمونه های درشت دانه کمتر است.

۲-۳- مطالعات الکتروشیمیایی

شکل ۷ نمودار پلاریزاسیون پتانسیودینامیک و جدول ۵ داده های بدست آمده از این تست را نشان می دهد. عواملی که مقاومت خوردگی پوشش های روش اکسیداسیون ریز جرقه را تعیین می کنند شامل ساختار و ترکیب اکسید می باشد [۱۸، ۱۹]. بطور کلی نمودارهای پلاریزاسیون کاتدی نشان دهنده تولید هیدروژن از طریق احیاء آب بوده و شاخه آندی نمودار پلاریزاسیون نیز نشان دهنده حل شدن منیزیم می باشند [۲۰، ۲۱].

اصولا با گذشت زمان اگرچه ضخامت زیاد می شود بدلیل رشد سائز حفرات و سطح آنها، مقاومت خوردگی افت می کند. این روند در نمونه های پیش فرایند شده برعکس بوده و با گذشت زمان ابتدا مقاومت بمقدار جزئی افت می کند و سپس افزایش می یابد. جذب نانوذرات نیز بر روی مقاومت خوردگی تاثیر گذار است بدین صورت که بطور کلی جذب نانوذرات مقاومت خوردگی را افزایش می دهد. با گذشت زمان جذب نانوذرات افزایش می یابد ولی از سوی دیگر سطح حفرات افزایش می یابد. در نمونه ساچمه زنی نشده در یک نقطه بهینه که برآیند دو پارامتر تاثیر گذار می باشد، مقاومت خوردگی حداکثر می شود.

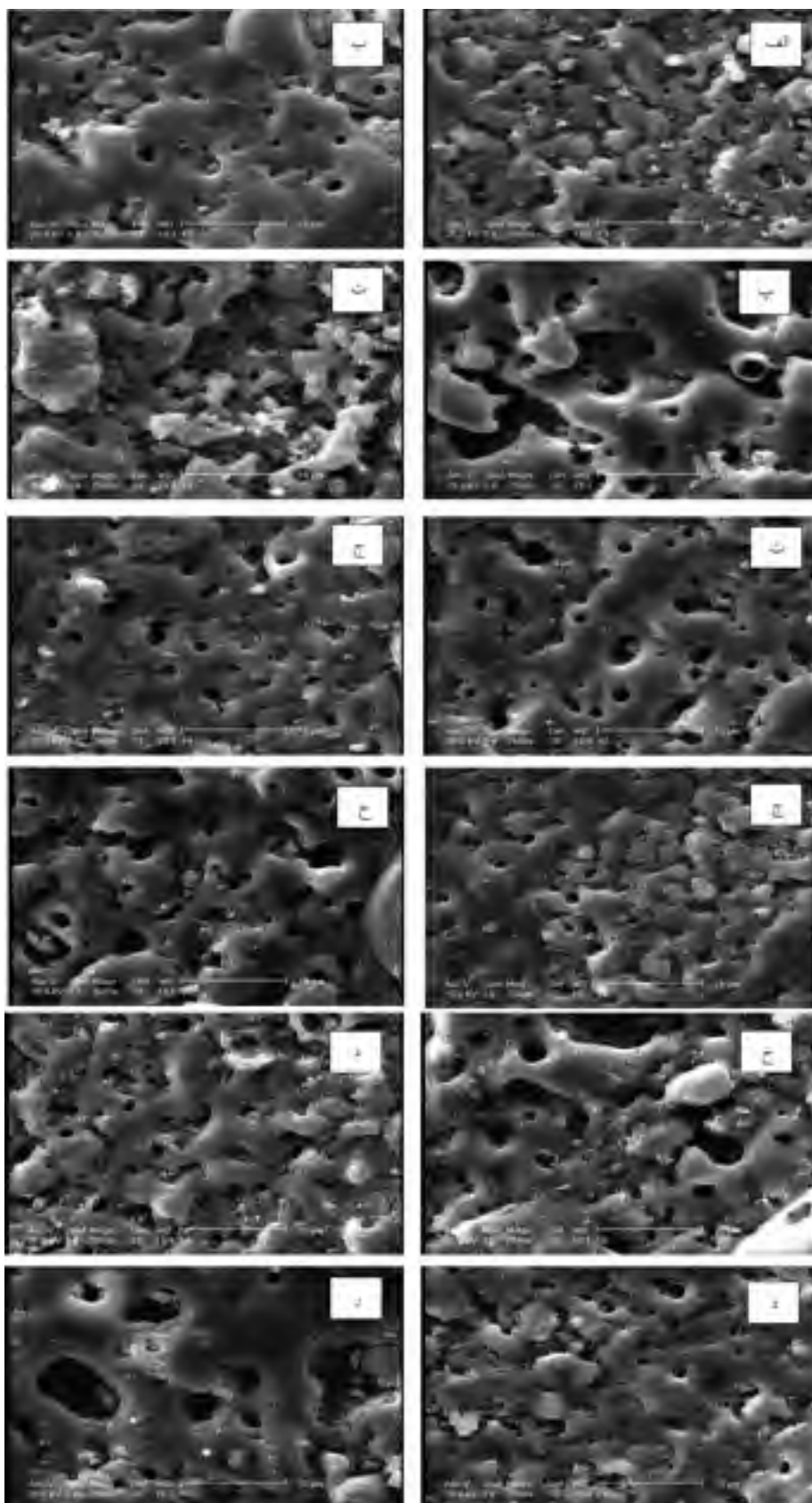
همانگونه که از مقادیر مقاومت خوردگی انتظار می رفت، کمترین جریان خوردگی، محاسبه شده از قسمت تافلی نمودار، مربوط به نمونه پیش فرایند نشده در الکترولیت های حاوی نانوذرات می باشد. بطور کلی اعمال پیش فرایند باعث کاهش جریان خوردگی می شود که علت آن به کاهش سائز و مساحت حفرات مربوط می باشد البته در نمونه های پیش فرایند نشده زمانی که از الکترولیت حاوی نانوذرات استفاده شده باشد بدلیل جذب بیشتر آنها، جریان خوردگی با گذشت زمان کمتر می باشد.

در خصوص نمودارهای پلاریزاسیون، در زمان ۱ دقیقه، پسیوترین پتانسیل خوردگی، E_{corr} ، مربوط به نمونه های ساچمه زنی شده در

به میزان ۵۰٪ نسبت به نمونه درشت دانه کاهش می یابد. به عبارت دیگر پیش فرآیند نانوبلوری سازی سطح در زمان بالای پوشش دهی باعث کمتر شدن میزان جذب نانوذره شده است همزمانی استفاده از ساچمه زنی شدید، بدلیل کاهش میزان سطح حفرات در زمان های بالا، و نانوذرات، بدلیل پر کردن سطح حفرات و جذب زمینه شدن، باعث شده تا درصد حفرات نسبت به دقیقه اول تا حدود ۱۳٪ افت کند که این میزان در مقایسه با تغییرات ۶٪ نمونه های ساچمه زنی نشده چشم گیر می باشد.

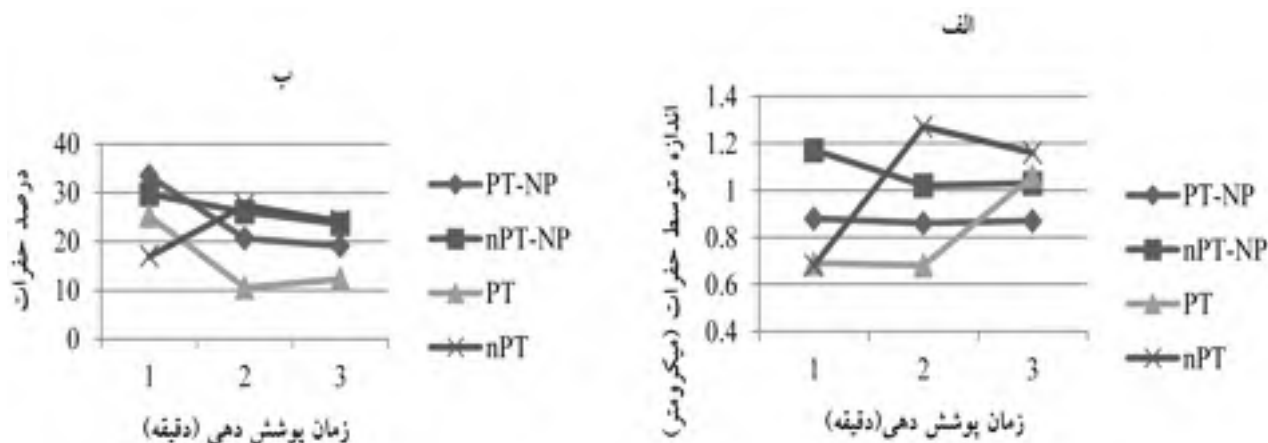
در نتایج EDAX نمونه های نانوبلوری شده حدود ۵ تا ۱۰٪ منیزیم بیشتری نسبت به نمونه های درشت دانه ظاهر می شود که بنظر می رسد دلیل این امر افزایش عیوب و افزایش مکان های جرقه زنی، در نمونه های نانوبلوری شده باشد. با افزایش تعداد جرقه ها مقدار بیشتری از زیرلایه ذوب شده و پس از انجماد لایه اکسیدی را تشکیل می دهد. با گذشت زمان از آنجائیکه سطح حفرات در حالت ساچمه زنی شده کاهش سریع تری دارد، لذا میزان منیزیم خارج شده از زیرلایه و تشکیل دهنده لایه اکسیدی سریعاً کاهش پیدا می کند. در کل می توان گفت جدا از تاثیر گذاری عواملی از قبیل ساچمه زنی یا جذب نانوذرات بر خروج منیزیم از زیرلایه، با ضخیم تر شدن لایه اکسیدی میزان فوران منیزیم از کانال های تخلیه کاهش پیدا کرده و درصد این عنصر در پوشش کاهش می یابد. پوشش تشکیل شده بر روی زیرلایه منیزیمی معمولاً شامل $Mg_3(PO_4)_2$ و MgO می باشد لذا عنصر فسفر از الکترولیت به پوشش وارد می شود و بنابراین میزان آن به عنوان معیاری از واکنش الکترولیت در حین فرآیند اکسیداسیون ریز جرقه با اکسید مذاب فوران کرده در درون هر جرقه است [۱۶]. میزان جذب فسفر به داخل پوشش در نمونه هایی که ساچمه زنی شدید بر روی آن انجام نشده حدود ۵٪ بیشتر از نمونه های ساچمه زنی شده است. دلیل این امر بنظر می رسد به شدت جرقه زنی ارتباط داشته باشد. در نمونه های ساچمه زنی نشده، ولتاژ جرقه زنی بالاتر است و از سوی دیگر دانسیته جرقه ها کمتر می باشد بنابراین جرقه های دارای انرژی بیشتری میباشند و لذا در واکنش با الکترولیت جذب بیشتری از عناصر موجود در آن انجام می شود. با گذشت زمان و افزایش ضخامت لایه اکسیدی، با توجه به اینکه منیزیم کمتری از زیرلایه خارج می شود، مقدار فسفر وارد شده از الکترولیت افزایش می یابد.

میزان فسفر پوشش درحالی که در نمونه های نانو کامپوزیتی نانوبلوری شده، ابتدا پائین تر است سپس مقدار آن بیشتر می شود. علت آن اثر همزمان پیش فرایند نانوبلوری کردن سطح و جذب نانوذرات است که با گذشت زمان و افزایش جذب نانوذرات، باعث می شود کاهش شدیدی در سائز جرقه ها ایجاد شود و در نتیجه انرژی لازم برای واکنش الکترولیت کمتر تامین شده نتیجتاً میزان فسفر لایه اکسیدی کمتر می شود با افزایش زمان جرقه زنی، بدلیل جذب کمتر نانوذرات،



شکل ۵ - مورفولوژی نمونه‌های پوشش داده شده با شماره های:

(الف) ۱- NP (پ) ۲- NP (پ) ۳- NP (ت) ۴- NP (ث) ۵- NP (ج) ۶- NP (چ) ۷- NP (ح) ۸- NP (خ) ۹- NP (د) ۱۰- NP (ذ) ۱۱- NP (ر) ۱۲- NP



شکل ۶- روند تغییرات (الف) اندازه متوسط حفرات (ب) درصد حفرات، در طول زمان.

جدول ۴- درصد وزنی عناصر در ضخامت پوشش

نمونه	Mg	Al	Zn	P	Ti	O
PT-۱	۷۰.۶	۴.۸	۱.۷	۱۳.۹	-	۸.۹
PT-NP-۱	۷۳.۵	۳.۸	۲.۰	۱۵	۱.۶	۴.۲
nPT-۱	۶۵.۱	۴.۱	۲.۰	۲۰.۸	-	۷.۸
nPT-NP-۱	۶۲.۸	۴.۲	۱.۷	۱۸.۱	۱.۲	۱۲.۱
PT-۲	۵۱.۶	۱.۸	۰.۸	۲۳.۸	-	۲۱.۹
nPT-۲	۵۲.۰	۲.۳	۱.۳	۲۲.۳	-	۲۲.۰
nPT-NP-۲	۵۶.۳	۳.۶	۱.۷	۲۳.۱	۴.۵	۱۰.۸
PT-۳	۶۷.۵	۵.۷	۰.۸	۱۲.۲	-	۱۳.۶
PT-NP-۳	۵۵.۴	۲.۸	-	۲۲.۹	۳.۹	۱۵.۰
nPT-۳	۶۱.۹	۳.۷	۱.۱	۲۱.۳	-	۱۱.۷
nPT-NP-۳	۵۴.۴	۴.۶	۱.۶	۲۰.۲	۷.۷	۱۱.۶

افزایش سریع جریان بسمت مقادیر حدی نزدیک می شود. جریان نهایی خوردگی این نمونه از سایر نمونه ها کمتر می باشد. در نمونه ساچمه زنی نشده با الکترولیت عاری از نانوذرات، منطقه پسیو بسیار کوچک می باشد و با افزایش مقدار جزئی ولتاژ، جریان خوردگی شدیداً افزایش پیدا می کند. در سایر نمونه ها ولتاژ خوردگی قدری فعال تر است اما روند تغییر جریان با زمان مشابه نمونه ساچمه زنی شده است.

بطور کلی بهترین رفتار خوردگی را نمونه ساچمه زنی شده در الکترولیت عاری از نانوذرات دارد و ضعیف ترین رفتار را نمونه ساچمه زنی نشده با الکترولیت حاوی نانوذرات دارا می باشد. بنظر می رسد پیش فرایند ساچمه زنی شدید باعث می شود پوششی چگال ایجاد شود که دارای تخلخل کمتر است این پوشش بدلیل تخلخل کمتر دارای مقاومت خوردگی بهتری می باشد. زمانیکه از نانوذرات استفاده میشود بدلیل کاهش نرخ رشد، ضخامت لایه

الکترولیت عاری از نانوذرات می باشد. البته در این نمونه با افزایش پتانسیل جریان سریعاً رو به افزایش می باشد و مانند سایر نمونه ها در پتانسیل های بیشتر از ۱.۲- به سمت مقادیر حدی می رود. در نمونه های پیش ساچمه زنی نشده و ساچمه زنی شده با الکترولیت دارای نانوذرات، در حین روبش از پتانسیل خوردگی تا پتانسیل حدود ۱.۴- جریان در حال افزایش می باشد. در پتانسیل ۱.۴-، جریان شدیداً افزایش یافته و در پتانسیل ۱.۲- بسمت مقادیر حدی جریان خوردگی نزدیک می شود. جریان نهایی خوردگی در نمونه پیش فرایند شده از بقیه نمونه ها کمتر می باشد.

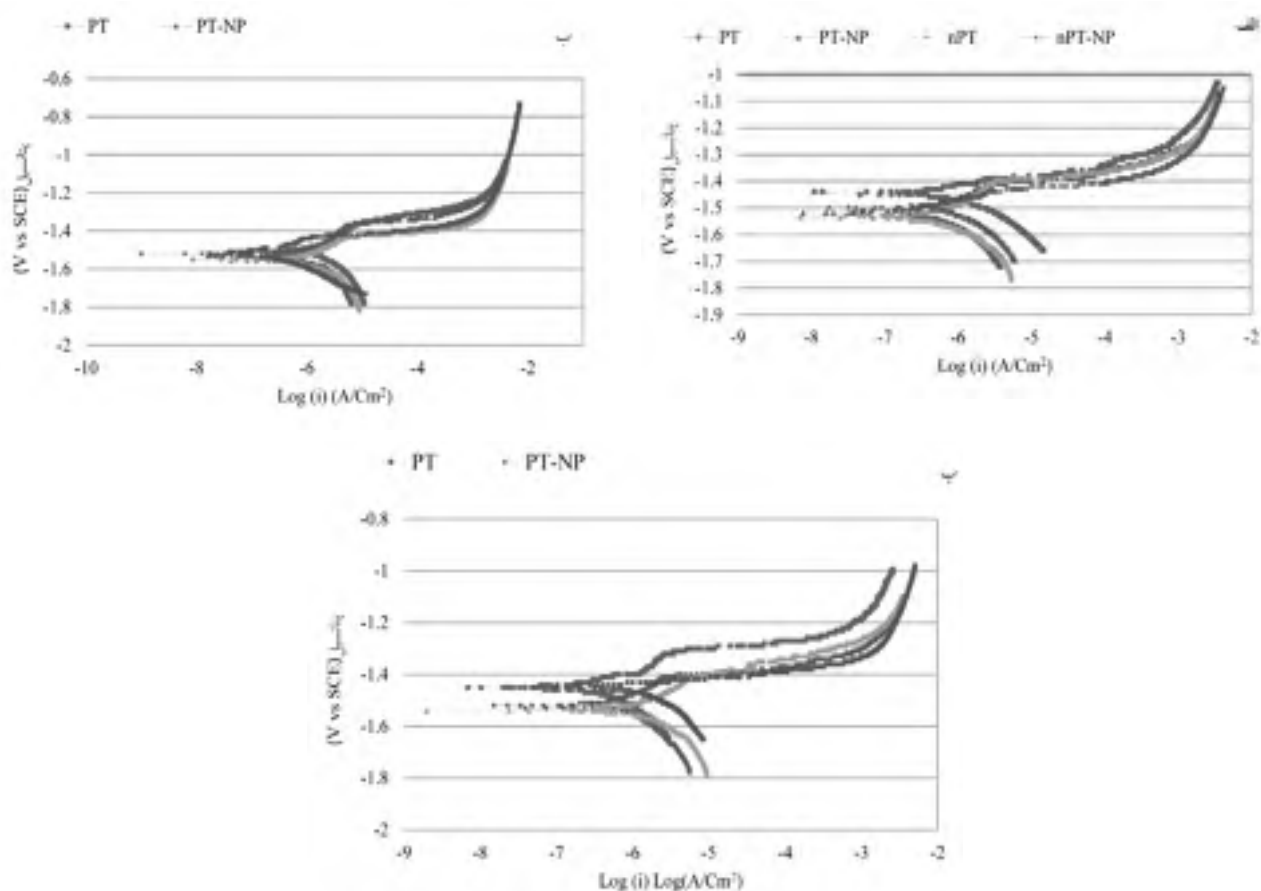
در زمان نهایی ۳ دقیقه، مشابه زمان اولیه، پسیو ترین پتانسیل خوردگی مربوط به نمونه ساچمه زنی شده در الکترولیت عاری از نانوذرات می باشد. از ولتاژ ۱/۴۵- تا ۱/۴- جریان بصورت خطی افزایش می یابد در این ولتاژ یک افزایش جریان ناگهانی وجود دارد و سپس تا ولتاژ ۱/۳-، افزایش جریان کند می شود. در این مرحله با

می‌باشد [۲۴]. با گذشت زمان، محلول از طریق عیوب پوشش به سطح پوشش / زیرلایه نفوذ می‌کند و خوردگی زیرلایه آغاز می‌شود با گذشت زمان، محل های خوردگی با محصولات خوردگی پوشانیده می‌شوند و باعث می‌شوند فرایند خوردگی متوقف شود بنابراین نوسانات نمودار را می‌توان با تشکیل حفره و پر شدن آن با محصولات خوردگی مرتبط دانست.

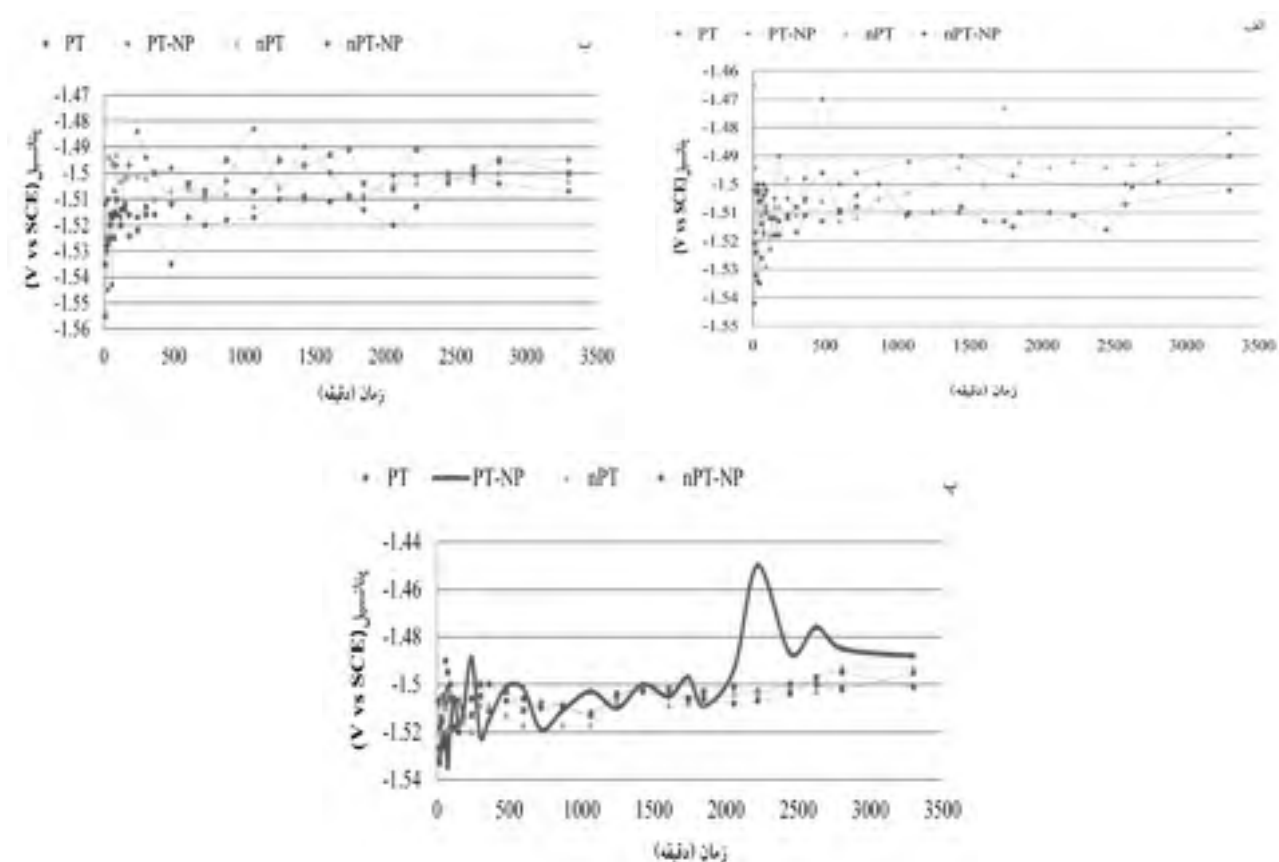
در نمونه‌های پوشش داده شده در زمان یک دقیقه نمونه ساچمه زنی شده حاوی نانوذرات و نمونه‌ی ساچمه زنی نشده بدون نانوذرات رفتار بهتری را نسبت به دو نمونه‌ی دیگر نشان می‌دهد که این اثر حاکی از تاثیر دوگانه پیش‌فرآیند ساچمه زنی شدید و نانوذرات در داخل الکترولیت است. در زمان ۳ دقیقه پوشش‌دهی تقریباً رفتار تمام نمونه‌ها در زمان‌های ابتدایی غوطه‌وری مشابه است هرچند نمونه شماره PT-NP پس از گذشت ۲۰۰۰ دقیقه ناگهان افزایش شدیدی در پتانسیل از خود نشان می‌دهد که این اثر احتمالاً به دلیل کوچک بودن میانگین قطر حفرات آن و بسته شدن سریعتر آن‌ها در اثر حضور محصولات خوردگی در داخل حفرات خوردگی می‌باشد. نوسان مشاهده شده در نمونه شماره

اکسیدی شدت کاهش می‌یابد و اگرچه پوشش چگال می‌شود اما ضخامت کم آن نرخ خوردگی را بالا می‌رود [۲۲، ۲۳]. در نتیجه نمونه‌های ساچمه زنی نشده که در الکترولیت های حاوی نانوذرات پوشش دهی شده باشند جریان خوردگی بیشتر و منطقه پسو کوچکی دارند.

پتانسیل مدار باز یک پارامتر مناسب برای ارزیابی تمایل به خوردگی ماده در یک محیط خاص می‌باشد و هر قدر منفی تر باشد تمایل به خوردگی بیشتر است. بنابراین از ارزیابی پتانسیل مدار باز برای پیش بینی تمایل به خوردگی پوشش استفاده می‌شود. شکل ۸ در واقع نشان دهنده تمایل نمونه‌ها به خوردگی هستند و مشاهده می‌شود که با گذشت زمان نوساناتی در پتانسیل مدار باز مشاهده می‌شود. نمونه‌هایی که پتانسیل مدار باز آن‌ها مقادیر نجیب‌تری دارد تمایل به خوردگی کمتری دارند اکثر نمونه‌ها با گذشت زمان تغییرات پیوسته‌ای در پتانسیل مدار باز از خود نشان نمی‌دهند هرچند در بعضی از آن‌ها نوسانات شدیدی در برخی مناطق دیده می‌شود که این نوسانات با توجه به مکانیزم خوردگی لایه اکسیدی در محلول خورنده احتمالاً مربوط به پیتینگ یا شکست و ترمیم لایه پسو



شکل ۷ - نمودار پلاریزاسیون پتانسیودینامیک انجام شده در محلول رینگر در پوشش دهی بمدت الف) ۱ دقیقه، ب) ۲ دقیقه و پ) ۳ دقیقه.



شکل ۸ - نمودار ولتاژ برحسب زمان نمونه های غوطه-ور شده در محلول رینگر به مدت ۵۵ ساعت (الف) ۱ دقیقه پوشش دهی و (ب) ۲ دقیقه پوشش دهی (پ) ۳ دقیقه پوشش دهی.

تماس می بایست کاهش پیدا کند اما مشاهده می شود زاویه تماس تقریباً ثابت است و نهایتاً به ۴۶ درجه می رسد که می توان آنرا به کاهش زبری سطحی نمونه نسبت داد [۲۶]. زاویه تر شوندگی سایر نمونه ها با افزایش زمان پوشش دهی تا ۲۰٪ افزایش می یابد. این افزایش زاویه تر شوندگی نمونه ها، علی رغم افزایش زبری آنها، ناشی از کاهش سطح کلی حفرات است [۲۵]. عبارتی دیگر کاهش سطح کلی حفرات می تواند باعث کاهش سطح تر شوندگی شود. میزان تغییرات زبری جزئی بوده و عبارتی عامل کنترل کننده تغییرات تر شوندگی سطح پوشش نمی باشد. پارامتر قطر متوسط کانال های تخلیه نیز می تواند بر روی زاویه تر شوندگی تاثیر گذار باشد. با افزایش قطر حفرات، قطره آب قدرت پخش شدن خود را تا حدودی از دست می دهد و در نتیجه زاویه تر شوندگی افزایش می یابد بنظر می رسد تغییرات اندازه حفرات در اثر جذب نانوذرات جزئی بوده لذا در این بررسی اثر خاصی برای آن نمی توان قائل بود. البته لازم بذکر زاویه تر شوندگی صرفاً به میزان جذب نانوذرات وابسته نیست و به توزیع آنها و زبری ناشی از توزیع آنها نیز

۳-nPT نیز احتمالاً در اثر همین علت است. این نمونه ها علاوه بر اینکه میانگین قطر حفرات کمتری دارند دارای درصد مساحت حفرات کمتری نیز هستند.

۳-۳- تست ترشوندگی

آزمون ترشوندگی بر روی سطح پوشش نمونه های با زمینه نانوبلوری شده و درشت دانه انجام شد. بر روی هر نمونه آزمون ترشوندگی ۶ مرتبه تکرار شد و میانگین زاویه تماس در جدول ۶ گزارش شد. کلیه نمونه ها دارای زاویه تر شوندگی بین ۳۵ تا ۵۰ درجه می باشند و بطور کلی حالت آبدوستی دارند. بغیر از نمونه ساچمه زنی نشده بدون نانوپودر، مابقی نمونه ها با گذشت زمان افزایش زاویه تر شوندگی دارند. میزان زاویه تر شوندگی در زمان ۱ دقیقه برای نمونه ساچمه زنی نشده، حدود ۴۷ درجه است که از بقیه نمونه ها در این زمان بیشتر می باشد. علت این امر، بنظر می رسد مربوط به مقدار سطح کم حفرات و سایز پایین این نمونه در قیاس با بقیه نمونه ها باشد [۲۵]. در این نمونه با گذشت زمان قطر حفرات و سطح آنها در نمونه مذکور افزایش پیدا می کند که بالطبع زاویه

حفرات در این نوع پوشش باشد و ارتباطی با جذب نانوذرات ندارد زیرا در نمونه درشت دانه حاوی نانوذرات همچنان افزایش زاویه ترشوندگی وجود دارد.

می تواند تاثیر گذار باشد [۲۷، ۲۸]. زاویه ترشوندگی در زمان ۳ دقیقه در کلیه نمونه ها حدود ۴۶ تا ۴۸ درجه می باشد بجز نمونه ساچمه زنی شده حاوی نانوذرات که این زاویه حدود ۳۵ درجه می باشد. بنظر می رسد این تغییر مربوط به سایز کوچک متوسط

جدول ۵ - نتایج تست ترشوندگی بر روی نمونه های پوشش داده شده در زمان های یک و سه دقیقه

شماره نمونه	PT-۱	PT-NP-۱	nPT-۱	nPT-NP-۱
زاویه تماس (درجه)	۲۹٫۹۳	۲۹٫۰۹	۳۷٫۲۹	۲۸٫۱۵
شماره نمونه	PT-۲	PT-NP-۲	nPT-۲	nPT-NP-۲
زاویه تماس (درجه)	۳۵٫۲۱	۳۲٫۸۹	۳۲٫۲۲	۵۸٫۸۴
شماره نمونه	PT-۳	PT-NP-۳	nPT-۳	nPT-NP-۳
زاویه تماس (درجه)	۴۶٫۷۳	۳۵٫۴۶	۴۶٫۳۱	۴۸٫۵۵

نتیجه گیری

- فرآیند ساچمه زنی باعث نانوبلوری شدن سطح آلیاژ منیزیم گردید. اندازه دانه اندازه گیری شده ۷ نانومتر می باشد.
- بررسی مورفولوژی سطح نشان داد که فرآیند ساچمه زنی شدید با تاثیر گذاری بر روی انرژی تخلیه و تعداد جرقه ها، ابتدا بساکن منجر به افزایش مساحت حفرات در قیاس با نمونه های nPT می شود (بمیزان ۱۰٪) اما با افزایش زمان پوشش دهی، اثر پیش فرآیند ساچمه زنی به صورت کاهش مساحت حفرات دیده می شود.
- نتایج آنالیز عنصری نشان داد که در زمان یک دقیقه پوشش دهی میزان جذب نانوذره در نمونه ای که پیش فرآیند بر روی آن انجام شده است حدود ۱/۶٪ در قیاس با ۱/۲٪ نمونه های درشت دانه می باشد و در زمان بالای پوشش دهی (۳ دقیقه) روند برعکس را مشاهده می کنیم و میزان جذب برای نمونه های ساچمه زنی شده و نشده به ترتیب ۴/۵٪ و ۷/۷٪ می باشد.
- واکنش مذاب ناشی از جرقه زنی و واکنش با الکترولیت و ورود عناصر الکترولیت به لایه اکسیدی با میزان جذب نانوذرات بستگی دارد. هر قدر جذب نانوذرات بیشتر شود ورود عناصر الکترولیت بدرون پوشش کمتر می شود.
- نتایج تست پلاریزاسیون پتانسیودینامیک نشان داد که استفاده از نانوبلوری سازی بدلیل کاهش قطر متوسط و سطحی کلی حفرات باعث کاهش نفوذ الکترولیت به سطح زیر لایه شده و نرخ خوردگی را کاهش می دهد.
- استفاده از نانوذرات اگرچه تاثیر مثبتی بر روی کاهش اندازه متوسط حفرات دارد اما بدلیل کاهش نرخ رشد، مقاومت کمتری در برابر خوردگی ایجاد می کند پتانسیل خوردگی این نمونه ۱،۴۵- می باشد.
- با افزایش زمان پوشش دهی قطر تخلخل های سطحی بزرگتر شده که منجر به افزایش بیشتری زبری نیز می شود. در نمونه هایی که از الکترولیت حاوی نانوذرات استفاده شده، جذب نانوذرات باعث افزایش زبری می شود. این افزایش ناشی از افزایش انرژی تخلیه و زینتر شدن نانوذرات روی سطح اکسید می باشد.
- تمامی نمونه ها از لحاظ ترشوندگی دارای حالت آبدوست می باشند. اعمال ساچمه زنی باعث می شود در ۱ دقیقه پوشش دهی زاویه ترشوندگی از ۴۶ به ۲۹ درجه کاهش یابد. در زمان زیاد تغییری در زاویه ترشوندگی نمونه درشت دانه ایجاد نمی شود اما در نمونه نانوکریستالین زاویه از ۲۹ به ۴۶ می رسد. در نمونه های حاوی نانوپودر با افزایش زمان پوشش دهی زاویه ترشوندگی افزایش می یابد.

مراجع

- [1] J. Gray, B. Luan, Protective coatings on magnesium and its alloys—a critical review, *Journal of alloys and compounds*, Vol. 336, 2002, Pp. 88-113.
- [2] G. Song, A. Atrens, Understanding Magnesium Corrosion—A Framework for Improved Alloy Performance, *Advanced Engineering Materials*, Vol. 5, 2003, Pp. 837-858.
- [3] Y. Xin, K. Huo, H. Tao, G. Tang, P.K. Chu, Influence of aggressive ions on the degradation behavior of biomedical magnesium alloy in physiological environment, *Acta Biomaterialia*, Vol. 4, 2008, Pp. 2008-2015.
- [4] L.-p. Wu, J.-j. Zhao, Y.-p. Xie, Z.-D. Yang, Progress of electroplating and electroless plating on magnesium alloy, *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, Vol. 20, 2010, Pp.630-637.
- [5] X. Li, X. Nie, L. Wang, D.O. Northwood, Corrosion protection properties of anodic oxide coatings on an Al-Si alloy, *Surface and Coatings Technology*, Vol. 200, 2005, Pp. 1994-2000.
- [6] R.-G. Hu, S. Zhang, J.-F. Bu, C.-J. Lin, G.-L. Song, Recent progress in corrosion protection of magnesium alloys by organic coatings, *Progress in Organic Coatings*, Vol. 73, 2012, Pp. 129-141.
- [7] H. Guo, M. An, S. Xu, H. Huo, Microarc oxidation of corrosion resistant ceramic coating on a magnesium alloy, *Materials Letters*, Vol. 60, 2006, Pp.1538-1541.
- [8] R. Arrabal, E. Matykina, T. Hashimoto, P. Skeldon, G. Thompson, Characterization of AC PEO coatings on magnesium alloys, *Surface and Coatings Technology*, Vol. 203, 2009, Pp. 2207-2220.
- [9] A. Bahramian, K. Raeissi, A. Hakimizad, An investigation of the characteristics of Al_2O_3/TiO_2 PEO nanocomposite coating, *Applied Surface Science*, Vol. 351, 2015, Pp.13-26.
- [10] M. Daroonparvar, M.A.M. Yajid, N.M. Yusof, H.R. Bakhsheshi-Rad, E. Hamzah, T. Mardanikivi, Deposition of duplex MAO layer/nanostructured titanium dioxide composite coatings on Mg-1%Ca alloy using a combined technique of air plasma spraying and micro arc oxidation, *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 649, 2015, Pp. 591-605.
- [11] M. Kinoshita, T. Sugamura, Y. Shimoyama, Effect of solvent species inside wet gel on fabrication of titania nanoparticle by supercritical carbon dioxide drying, *The Journal of Supercritical Fluids*, Vol. 110, 2016, Pp. 90-96.
- [12] N. Tao, J. Lu, K. Lu, Surface nanocrystallization by surface mechanical attrition treatment, in: *Materials Science Forum*, Trans Tech Publ, 2008, Pp. 91-108.
- [13] H. Sun, Y.-N. Shi, M.-X. Zhang, K. Lu, Plastic strain-induced grain refinement in the nanometer scale in a Mg alloy, *Acta Materialia*, Vol. 55, 2007, Pp. 975-982.
- [14] L. Wen, Y. Wang, Y. Jin, D. Sun, Design and Characterization of SMAT-MAO Composite Coating and Its Influence on the Fatigue Property of 2024 Al Alloy, *Rare Metal Materials and Engineering*, Vol. 43, 2014, Pp. 1582-1587.
- [15] H. Masiha, H. Bagheri, M. Gheyhani, M. Aliofkhazraei, A.S. Rouhaghdam, T. Shahrabi, Effect of surface nanostructuring of aluminum alloy on post plasma electrolytic oxidation, *Applied Surface Science*, Vol. 317, 2014, Pp. 962-969.
- [16] S. Durdu, M. Usta, Characterization and mechanical properties of coatings on magnesium by micro arc oxidation, *Applied Surface Science*, Vol. 261, 2012, Pp. 774-782.

- [17] S. Sarbishei, M.A.F. Sani, M.R. Mohammadi, Study plasma electrolytic oxidation process and characterization of coatings formed in an alumina nanoparticle suspension, Vol. 108, 2014, Pp.12-19.
- [18] Y. Wang, J. Wang, J. Zhang, Z. Zhang, Characteristics of anodic coatings oxidized to different voltage on AZ91D Mg alloy by micro-arc oxidization technique, Materials and Corrosion, Vol. 56, 2005, Pp. 88-92.
- [19] P.B. Srinivasan, J. Liang, C. Blawert, M. Störmer, W. Dietzel, Effect of current density on the microstructure and corrosion behaviour of plasma electrolytic oxidation treated AM50 magnesium alloy, Applied Surface Science, Vol. 255, 2009, Pp. 4212-4218.
- [20] Z. Li, X. Gu, S. Lou, Y. Zheng, The development of binary Mg–Ca alloys for use as biodegradable materials within bone, Biomaterials, Vol. 29, 2008, Pp.1329-1344.
- [21] J.-W. Chang, X.-W. Guo, P.-H. Fu, L.-M. Peng, W.-J. Ding, Effect of heat treatment on corrosion and electrochemical behaviour of Mg–3Nd–0.2 Zn–0.4 Zr (wt.%) alloy, Electrochimica Acta, Vol. 52, 2007, Pp. 3160-3167.
- [22] L. Zhao, C. Cui, Q. Wang, S. Bu, Growth characteristics and corrosion resistance of micro-arc oxidation coating on pure magnesium for biomedical applications, Corrosion Science, Vol, 52, 2010, Pp. 2228-2234.
- [23] R. Hussein, D. Northwood, X. Nie, The effect of processing parameters and substrate composition on the corrosion resistance of plasma electrolytic oxidation (PEO) coated magnesium alloys, Surface and Coatings Technology, Vol. 237, 2013, Pp. 357-368.
- [24] Y. Gao, A. Yerokhin, A. Matthews, Effect of current mode on PEO treatment of magnesium in Ca-and P-containing electrolyte and resulting coatings, Applied Surface Science, Vol. 316, 2014, Pp. 558-567.
- [25] H. Hu, Y. Qiao, F. Meng, X. Liu, C. Ding, Enhanced apatite-forming ability and cytocompatibility of porous and nanostructured $\text{TiO}_2/\text{CaSiO}_3$ coating on titanium, Colloids and surfaces B: Biointerfaces, Vol. 101, 2013, Pp. 83-90.
- [26] S. Xingling, W. Qingliang, W. Fushun, Effects of electrolytic concentration of micro-arc film on $\text{Ti}_6\text{Al}_4\text{V}$ alloy, Mining Science and Technology, Vol. 19, 2009, Pp. 0220-0224.
- [27] N. Gupta, S. Sasikala, D.B. Mahadik, A.V. Rao, H.C. Barshilia, Dual-scale rough multifunctional superhydrophobic ITO coatings prepared by air annealing of sputtered indium-tin alloy thin films, Applied Surface Science, Vol. 258, Pp. 9723-9731.
- [28] Z. Li, Y. Zheng, J. Zhao, L. Cui, Wettability of atmospheric plasma sprayed Fe, Ni, Cr and their mixture coatings, Journal of Thermal Spray Technology, Vol. 21, Pp. 255-262.

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 می‌شود. علاقمندان به اشتراک فصلنامه می‌توانند مبلغ ۴۰۰/۰۰۰ ریال را برای اشتراک ۴ شماره (با پست سفارشی) به حساب جام بانک ملت به شماره ۶۶۶۸۸۷۳۴/۵۴ به نام انجمن خوردگی ایران واریز نموده و اصل فیش بانکی را به همراه فرم تکمیل شده زیر به دفتر فصلنامه ارسال نمایند. خواهشمند است هرگونه تغییر در نشانی پستی خود را به دفتر فصلنامه اطلاع دهید.

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

نمابر: ۸۸۳۴۷۷۴۹

تلفن: ۸-۸۸۳۴۴۲۸۷ و ۸۸۳۲۷۳۲۴

پست الکترونیک: corrosionengineering@ica.ir

پایگاه اینترنتی: www.jcse.ica.ir

فصلنامه علمی - پژوهشی علوم و مهندسی خوردگی فرم اشتراک فصلنامه	
این قسمت توسط دفتر فصلنامه تکمیل شود.	این قسمت توسط متقاضی تکمیل شود.
کد اشتراک:	نام و نام خانوادگی:
تاریخ دریافت فرم:	تحصیلات:
تعداد نسخ ارسالی:	شغل:
تاریخ شماره نخست:	محل کار:
تاریخ شماره پایانی:	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. به همین منظور، از نویسندگان محترم تقاضا دارد در تهیه و ارسال مقالات خود نکات زیر را مدنظر قرار دهند:

۱- مقالات قابل پذیرش

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

۲- قوانین چاپ

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

۳- آماده‌سازی مقاله

- متن مقاله باید در محیط نرم‌افزار Microsoft Word 2003-2010 با فاصله خطوط ۱ سانتیمتر و به شکل تک ستونی تایپ شود. برای عنوان فارسی مقاله از قلم (B Yagut, Bold, 25)، برای عناوین نویسندگان و مشخصات آنها به فارسی از قلم (B Yagut, Bold, 12)، برای چکیده فارسی از قلم (B Zar, Bold, 12)، برای متن مقاله از قلم (B Zar, Regular, 12)، برای تیتراها از قلم (B Zar, Bold, 12)، برای مراجع انگلیسی، چکیده انگلیسی و هر لغت انگلیسی که در متن مقاله ظاهر می‌شود از قلم (Times New Roman, Regular, 10)، برای عنوان انگلیسی از قلم (Times New Roman, Bold, 26) و برای عناوین نویسندگان و مشخصات آنها به انگلیسی از قلم (Times New Roman, Bold, 12) استفاده شده و فاصله متن از لبه صفحه بر روی ۲٫۵ سانتیمتر تنظیم شود. متن کامل مقاله به همراه چکیده‌های انگلیسی و فارسی نباید از ۱۵ صفحه تجاوز نماید.

- مقالات ارسالی باید دارای عنوان مقاله به فارسی و انگلیسی، چکیده مقاله به فارسی و انگلیسی، مقدمه، روش تحقیق، نتایج و بحث، نتیجه گیری و مراجع باشد. قراردادن بخشهای تقدیر و ضمایم به اختیار نویسنده است.
- عنوان مقاله باید گویا، دقیق و رسا بوده و دربرگیرنده محتوی اصلی تحقیق باشد. نام و نام خانوادگی نویسنده/نویسندگان، رتبه علمی و عنوان دانشگاهی، محل تحقیق، تاریخ ارسال و نشانی دقیق به همراه شماره تلفن، نامبر و پست الکترونیک باید در زیر عنوان مقاله ذکر شود. لازم است یکی از نویسندگان به عنوان نویسنده مسئول با علامت (*) مشخص شود تا مابقی مکاتبات مورد نیاز با وی انجام شود. خلاصه مقاله باید حاوی ۱۵۰-۲۵۰ کلمه بوده و شامل بخشهای مقدمه و هدف، روش کار، نتایج و نتیجه گیری باشد. در پایان چکیده مقاله باید 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 و بصورتی که عکسهای مقاله دارای وضوح مناسب باشد ب) فایل PDF مقاله بدون نام و مشخصات نویسندگان

۵- ارسال مقالات

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

۶- فرایند ارزیابی

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

۷- اطلاعات تماس

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

Quarterly Journal of Corrosion Sciences and Engineering

Vol. 6, No. 9 (Serial No. 19), June. 2016, 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.

<i>Titles & Authors</i>	Page
Field evaluation of Reinforced Concrete Samples Using Electrochemical Impedance Spectroscopy Test <i>H. Beirami, M. Ehteshamzadeh</i>	7
Investigation of the Electrochemical Activity of mixed metal oxide coatings of IrO₂, RuO₂, TiO₂ and Ta₂O₅ as Anode in the Cathodic Protection Systems by Impressed Current <i>M. G. Hosseini, M. M. Hosseini</i>	15
Effect of NaHCO₃ conversion coating on Ni-P electroless coating on AZ31 Magnesium alloy and investigating its properties <i>N. Ghavidel, S. R. Allahkaram, R. Naderi Mahmoodi</i>	27
Investigation on effect of standoff distance on corrosion behavior of explosively bonded 304 stainless steel- CK45 Carbon steel plates in sea environment <i>M.R. Khanzadeh GharahShiran, H. Nazemi, S. Salary</i>	29
EIS analysis on the Effect of Sodium Dichromate on Corrosion Behavior of Platinum Anodes in Sodium Perchlorate production Cell <i>M. Ghasemi, K. Jafarzadeh, A. Kashi, G.h. Shirafkan</i>	51
Effect of talc as reservoir of benzothiazole on the mild steel corrosion in a sodium chloride solution <i>A. Bahrani, R. Naderi, M. Mahdavaian</i>	67
Study of surface nano-crystallization on properties of AZ31B alloy coated by plasma electrolytic oxidation” <i>H.R. Bagheri, M. Aliofkhazraei, H. Fakhr Nabavi, M. Gheytani, H.R. Masiha, A.R. Sabour Rouhaghdam</i>	77

Quarterly Journal of Corrosion Sciences and Engineering

Vol. 6, No. 9 (Serial No. 19), June. 2016, 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

Kourosh Jafarzadeh, PhD.,

Associate Prof, Malek-Ashtar University of Technology

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

H. Adolkhani, PhD

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

Mansour Farzam, PhD,

Associate Prof., Petroleum university of Technology

Rouha Kasra Kermanshahi, Prof.,

Faculty of Microbiology, Al-zahra University

Jaber Neshati, PhD,

Associate Prof., Research Institute of Petroleum Industry

Consultants:

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

Graphic & Design: Hojjat Abbasian

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

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

Policies:

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

