

به نام

دانای آشکار و نهان



فصلنامه علمی-پژوهشی علوم و مهندسی خوردگی،

چاپ انجمن خوردگی ایران،

از کلیه اندیشمندان، صاحب نظران، پژوهشگران و دانشجویان گرامی

برای ارسال نتایج مطالعات خود دعوت به عمل می آورد.

مجله علمی - پژوهشی علوم و مهندسی خوردگی

سال سوم، شماره ۱، بهار ۱۳۹۲، شماره پیاپی ۷، ISSN: ۲۲۵۱-۶۴۱۷



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

صاحب امتیاز: انجمن خوردگی ایران

مدیر مسئول: دکتر جابر نشاطی

سر دبیر: دکتر میرقاسم حسینی

هیئت تحریریه (به ترتیب حروف الفبا):

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

دکتر میرقاسم حسینی، استاد دانشکده شیمی دانشگاه تبریز

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

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

دکتر منصور فرزام، دانشیار دانشگاه صنعت نفت

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

دکتر جابر نشاطی، استادیار پژوهشگاه صنعت نفت

مشاورین (به ترتیب حروف الفبا):

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

مهندس محمدرضا قدیمی، مهندس کاظم کوزه کنانی، دکتر ناصر گیوه چی، مهندس داریوش ماسوری،

مهندس محمدرضا نفری

سرپرست اجرایی و ویراستار: عاطفه دانشور

طراح جلد: حجت عباسیان

همکاران اجرایی:

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

سیاستهای فصلنامه:

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

فصلنامه در ویرایش علمی و ادبی مقالات آزاد است. نظرات و دیدگاه‌های مطرح‌شده در مقالات لزوماً به معنای تایید آنها از سوی انجمن خوردگی ایران نخواهد بود. اقتباس و نقل مطالب مندرج در فصلنامه با ذکر مآخذ بلامانع است.

نشانی دفتر فصلنامه: تهران، خیابان

انقلاب، خیابان شهیدعباس

موسوی (فرست)، کوچه بهبهان،

پلاک ۱۱، واحد ۳

تلفن: ۸-۸۸۳۴۴۲۸۷ و ۸۸۳۲۷۳۲۴

نمابر: ۸۸۳۴۷۷۴۹

پایگاه اینترنتی: www.jcse.ica.ir

پست الکترونیک: corrosionengineering@ica.ir

شمارگان: ۵۰۰ نسخه

قیمت: ۲۵۰۰۰ ریال

مجله علمی - پژوهشی

علوم و مهندسی خوردگی

سال سوم، شماره ۱، بهار ۱۳۹۲، شماره پیاپی ۶۴۱۷-۲۲۵۱ ISSN:



صفحه

عناوین مقاله ها و نویسندگان

- ۷ بررسی الکتروشیمیایی میزان تزریق ممانعت کننده WS 86-1 بر خوردگی فولاد کربنی API 5L Gr.B در سامانه لوله کشی مجتمع دریایی نوروز
آرش فتاح الحسینی، صادق مومنی
- ۱۹ بررسی اثر تعداد لایه های اعمالی بر بهبود مقاومت به خوردگی پوشش زیرکونیا با روش سل - ژل
سمانه رضایی، غلامرضا راشد، محمدعلی کلعدار
- ۳۱ ارزیابی رفتار خوردگی پوشش نانوساختار هیبریدی اعمال شده با فرایند سل - ژل بر روی سطح آلومینیوم ۲۰۲۴
علی شانقی، هادی مرادی
- ۴۳ بررسی فاکتورهای دما، تلاطم و نوع محیط خورنده بر جریان خوردگی پوشش الکتریکی 87%Ni-13wt.%P با استفاده از روش طراحی آزمایش فاکتوریل
لاله رضا زاده، مرتضی زنده رحیمی
- ۵۵ تاثیر پودرسنگ آهک و براده آهن بر خواص مکانیکی و خوردگی بتن
افسانه حق بین، محمد ابراهیم بحر العلوم، محمد حسین شریعت، محمود پاکشیر
- ۶۷ بررسی و مقایسه خواص مکانیکی و ریزساختاری روکش های زنگ نزن آستنیتی بر فولاد کربنی ناشی از تردی هیدروژنی
امید غنی، ابراهیم حشمت دهکردی، احمد ساعتچی
- ۷۷ مقایسه خواص اکسایشی آلیاژ سه فاز Mo_5Si_3 - Mo_5SiB_2 - MoSi_2 با کامپوزیت حاوی فاز انعطاف پذیر مولیبدن و ترکیبات بین فلزی
پژمان رضائی طالقانی، سعید رضا بخشی، غلامحسین برهانی، محمد عرفان منش

بررسی الکتروشیمیایی میزان تزریق ممانعت‌کننده WS 86-1 بر خوردگی فولاد کربنی API 5L Gr.B در سامانه لوله‌کشی مجتمع دریایی نوروز

آرش فتاح الحسینی*^۱، صادق مومنی^۲

^۱ استادیار، گروه مهندسی مواد، دانشکده مهندسی، دانشگاه بوعلی سینا

^۲ دانشجوی کارشناسی ارشد، گروه مهندسی مواد، دانشکده مهندسی، دانشگاه بوعلی سینا

* نویسنده مسئول: A.fattah@basu.ac.ir

تاریخ دریافت: ۱۳۹۱/۱۱/۲۷ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۲/۰۴/۱۸

چکیده

در این تحقیق، رفتار خوردگی فولاد کربنی API 5L Gr.B و میزان تزریق ممانعت‌کننده WS 86-1 در سامانه لوله‌کشی مجتمع دریایی نوروز بررسی شد. برای این منظور پس از غوطه‌وری نمونه‌ها در پتانسیل مدار باز به مدت زمان ۳۰ دقیقه، آزمون‌های پلاریزاسیون تافل و طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی انجام شدند. منحنی‌های پلاریزاسیون تافل نشان داد که کم‌ترین مقدار چگالی جریان خوردگی با افزودن مقدار ۴۰ ppm از ممانعت‌کننده به دست می‌آید. نتایج آزمون‌های طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی آشکار ساخت که بیش‌ترین مقدار مقاومت پلاریزاسیون با افزودن مقدار ۴۰ ppm از ممانعت‌کننده به دست می‌آید که تایید کننده نتایج آزمون‌های پلاریزاسیون تافل است. هم‌چنین نتایج آزمون‌های طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی آشکار ساخت که بهترین مدار معادل دارای دو ثابت زمانی است. ثابت زمانی اول مربوط به فرکانس‌های بالا، به فرایند انتقال بار مرتبط است که در آن مقاومت انتقال بار (R_1) با المان فاز ثابت لایه دوگانه الکتریکی (Q_1) موازی شده است. در حالی که ثابت زمانی دوم مربوط به فرکانس‌های کم، به فرایند جذب سطحی مرتبط است و در آن مقاومت لایه سطحی جذب شده (R_2) با المان فاز ثابت لایه سطحی جذب شده (Q_2) موازی شده است.

کلمات کلیدی: طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی، پلاریزاسیون تافل، فولاد کربنی API 5L Gr.B، ممانعت‌کننده.

Electrochemical Investigation of Injection Rate of WS 86-1 Inhibitor on Corrosion of Carbon Steel API 5L Gr.B in Piping System of Nowrooz Offshore Complexes

Arash Fattah-alhosseini^{1*}, Sadegh Momeni²

¹ Assistance Professor, Faculty of Engineering, Bu-Ali Sina University

² M.Sc. Student, Faculty of Engineering, Bu-Ali Sina University

*Corresponding Author: A.fattah@basu.ac.ir

Submission: February 15, 2013

Acceptance: July 09, 2013

Abstract

In this study, the corrosion behavior of carbon steel API 5L Gr.B and injection rate of WS 86-1 inhibitor was investigated in Piping System of Nowrooz Offshore Complexes. For this purpose, after immersion of samples at open circuit potential for 30 min, Tafel polarization and Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) measurements were done. Tafel polarization curves showed that the minimum values for corrosion current density achieve at 40 ppm concentration of inhibitor. EIS results expressed that maximum values for polarization resistance achieve at 40 ppm concentration of inhibitor and demonstrated an agreement with the Tafel polarization results. Also, EIS results showed that the best electrical equivalent circuit presents two time constants. The first high frequencies time constant can be correlated with the charge transfer process and it is composed by the charge transfer resistance (R_1) in parallel with the double layer constant phase element (Q_1). While, the second low frequencies time constant can be related with the surface adsorption and it is composed by the adsorbed surface film resistance (R_2) in parallel with the adsorbed surface film constant phase element (Q_2).

Keywords: EIS, Tafel polarization, Carbon Steel API 5L Gr.B, Inhibitor.

۱- مقدمه

استفاده از ممانعت‌کننده‌ها یکی از موثرترین روش‌ها برای حفاظت فلزات و آلیاژها در مقابل خوردگی در محیط‌های خورنده است [۱-۳]. ممانعت‌کننده‌ها تحت مکانیزم‌های مختلف موجب کاهش چشمگیر سرعت خوردگی می‌شوند. با توجه به نیم‌واکنش‌های اکسایش و احیا در واکنش‌های خوردگی، ممانعت‌کننده‌ها را می‌توان بر مبنای میزان تاثیر و اختلال در هر یک از واکنش‌های ذکر شده به ممانعت‌کننده‌های آندی، کاتدی و یا مختلط تقسیم کرد. طبقه‌بندی دیگر ممانعت‌کننده‌ها بر اساس ماهیت ترکیب شیمیایی است که ممانعت‌کننده‌ها به آلی و غیرآلی تقسیم می‌شوند. نوع دیگر طبقه‌بندی ممانعت‌کننده‌ها بر اساس کاربرد آن‌ها است مانند ممانعت‌کننده‌های اسیدشویی، سیستم‌های خنک‌کننده، صنایع انتقال آب و صنایع نفت و گاز. همچنین با توجه به نوع محیط، ممانعت‌کننده‌ها به ممانعت‌کننده‌های اسیدی، خنثی و یا قلیایی تقسیم می‌شوند. در نهایت براساس سازوکار ممانعت‌کنندگی مانند جذب فیزیکی، جذب شیمیایی، تشکیل سد حفاظتی، مسدود ساختن سایت‌های فعال، اخلاص در واکنش‌های الکتروکاتدی و تغییر در خواص لایه دوگانه الکتریکی می‌توان انواع ممانعت‌کننده‌ها را از یکدیگر جدا نمود [۴-۶].

به‌طور کلی استخراج، بهره‌برداری، انتقال، پالایش و نگهداری نفت و گاز شامل مراحل مختلف و پیچیده‌ای است و یکی از معضلات موجود در این مراحل مشکلات ناشی از خوردگی می‌باشد. از جمله انواع خوردگی رایج در صنایع نفت و گاز می‌توان به خوردگی ناشی از یون کلر، گازهای کربن دی‌اکسید و هیدروژن سولفید، خوردگی گالوانیکی، خوردگی میکروبی و یا خوردگی ناشی از نشت اکسیژن به محیط اشاره نمود [۷-۹]. در این صنایع استفاده از ممانعت‌کننده‌های آلی که در ترکیب آن‌ها عناصر گروه پنجم و ششم جدول تناوبی شرکت دارند، به‌خصوص ترکیبات آلی نیتروژن‌دار با رشته‌های طولی هیدروکربنی مانند آمین‌ها^۱، پلی‌آمین‌ها^۲، دی‌آمین‌ها^۳، آمیدها^۴،

ایمیدازولین^۵، بنزی‌میدازول^۶ و همچنین مشتقات اسید چرب آلیفاتیک^۷ و مشتقات رزین متداول می‌باشد [۱۰-۱۲]. خوردگی داخلی خطوط لوله ناشی از آب دورریز و برگشتی یکی از معضلات جدی تاسیسات نفتی است که می‌تواند منجر به وقوع خوردگی‌های شدید و در نتیجه تعویض بخشی از سامانه لوله‌کشی، تعویض لوله‌ها، شیرها و پمپ‌های مسیر آب برگشتی شود. فولادهای کربنی یکی از فولادهای پرکاربرد در صنایع نفت می‌باشد که خوردگی آن‌ها به‌علت حضور یون کلر سبب تحمیل هزینه‌های مستقیم و غیرمستقیمی مانند هزینه‌های تعمیرات خطوط لوله، تعویض لوله‌ها و پمپ‌های خورده شده و نیروی انسانی می‌شود. یکی از موثرترین راه‌های مقابله با خوردگی مورد بحث، استفاده از ممانعت‌کننده‌ها است. لذا تعیین موثرترین انواع ممانعت‌کننده‌ها و میزان موثر غلظت تزریق جهت حصول حداکثر بازده حفاظتی امری ضروری و اجتناب ناپذیر است [۱۳-۱۵].

در این تحقیق، هدف بررسی رفتار خوردگی فولاد کربنی API 5L Gr.B (لوله‌های استفاده شده در مجتمع دریایی نوروز) در محیط شبیه‌سازی شده آب دورریز و برگشتی (محلول ۱۶/۹۷ گرم کلرید سدیم بر لیتر) با استفاده از آزمون‌های پلاریزاسیون تافل و طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی بوده است. همچنین در این محیط تاثیر افزودن ۴ غلظت ۳۰، ۴۰، ۵۰ و ۶۰ ppm از ممانعت‌کننده تجاری WS 86-1 (بر پایه ایمیدازولین) ساخت شرکت شیمیایی انرژی سمنان، بر رفتار خوردگی فولاد و بازده حفاظتی حاصله بررسی شده است.

۲- مواد و روش تحقیق

جدول ۱ ترکیب شیمیایی فولاد API 5L Gr.B، که به‌عنوان الکتروکاتود کار با مساحت ۱ سانتی‌متر مربع مورد استفاده قرار

² Polyamines

³ Diamines

⁴ Amides

⁵ Imidazoline

⁶ Benzimidazole

⁷ Aliphatic Fatty Acid Derivatives

¹ Amines

جدول ۱- ترکیب شیمیایی الکتروود کار از جنس فولاد کربنی API 5L Gr.B

عنصر آلیاژی	کربن	منگنز	فسفر	گوگرد	تیتانیوم	آهن
درصد وزنی	۰/۲۸	۱/۲	۰/۳	۰/۳	۰/۰۴	باقی‌مانده

گرفت، نشان داده شده است. برای انجام آزمون‌های الکتروشیمیایی، پس از اتصال سیم مسی روکش‌دار به نمونه‌ها و انجام مانت سرد، عملیات سنباده‌زنی تر با سنباده ۱۲۰۰ انجام شد و نمونه‌ها با آب دوبار تقطیر شسته و پس از خشک کردن با دمش هوا، به سرعت تحت آزمون‌ها قرار گرفتند. تمامی آزمون‌ها با استفاده از سل استاندارد سه الکترودی انجام شدند. در این سل از الکتروود پلاتین به عنوان الکتروود کمکی و از الکتروود نقره/کلرید نقره با محلول کلرید پتاسیم اشباع به عنوان الکتروود مرجع استفاده و تمامی پتانسیل‌ها نسبت به این الکتروود مرجع گزارش شده است. برای انجام آزمون‌های الکتروشیمیایی و شبیه‌سازی آب دورریز و برگشتی سکوی نوروز، از محلول ۱۶/۹۷ گرم کلرید سدیم بر لیتر استفاده شد.

به منظور ارزیابی رفتار خوردگی فولاد API 5L Gr.B در محلول ۱۶/۹۷ گرم کلرید سدیم بر لیتر و بررسی تاثیر افزودن ممانعت‌کننده، ابتدا هر نمونه در پتانسیل مدار باز به مدت ۳۰ دقیقه نگهداری شد. سپس آزمون‌های پلاریزاسیون تافل (با نرخ روبش ۱ میلی‌ولت بر ثانیه [۱۶، ۱۷]) و همچنین طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی در پتانسیل مدار باز و در محدوده فرکانسی ۱۰۰ کیلوهرتز تا ۱۰ میلی‌هرتز با دامنه ۱۰ میلی‌ولت انجام شد [۲۰-۱۸]. برای انجام آزمون‌های الکتروشیمیایی، از نرم‌افزار NOVA و دستگاه پتانسیواستات/گالوانواستات μ autolab استفاده شد.

۳- نتایج و بحث

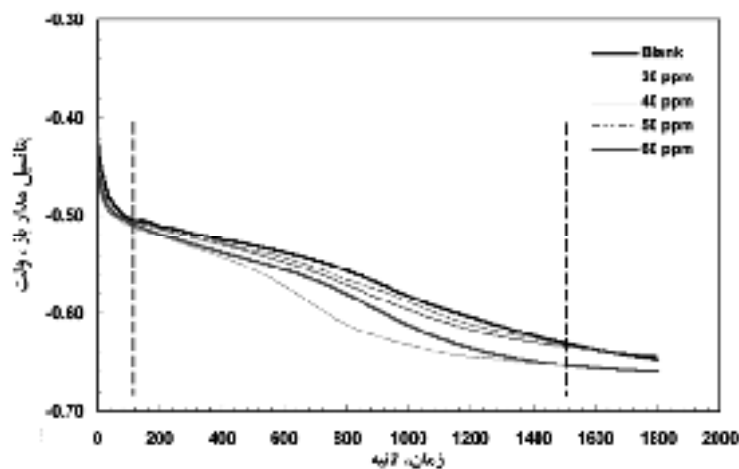
تغییرات اندازه‌گیری شده پتانسیل مدار باز نسبت به زمان پس از قرارگیری فولاد کربنی API 5L Gr.B در محلول ۱۶/۹۷ گرم کلرید سدیم بر لیتر بدون افزودن ممانعت‌کننده و با افزودن ۴ غلظت ۳۰، ۴۰، ۵۰ و ۶۰ ppm از ممانعت‌کننده WS 86-1 در شکل ۱ نشان داده شده است. همان‌طور که در شکل ۱ مشاهده می‌شود در بازه زمانی اول (تا ۱۲۰ ثانیه)،

مقادیر پتانسیل مدار باز با شیب بسیار زیادی به سمت مقادیر منفی انتقال می‌یابند. این در حالی است که در بازه دوم زمانی (۱۲۰ تا ۱۵۰۰ ثانیه)، شیب تغییرات پتانسیل مدار باز با زمان کم‌تر می‌شود و در نهایت در منطقه سوم، شیب تغییرات اندک است که نشان‌دهنده شرایط پایا در فصل مشترک فولاد/محلول و ایجاد شرایط مناسب برای انجام آزمون‌های الکتروشیمیایی است.

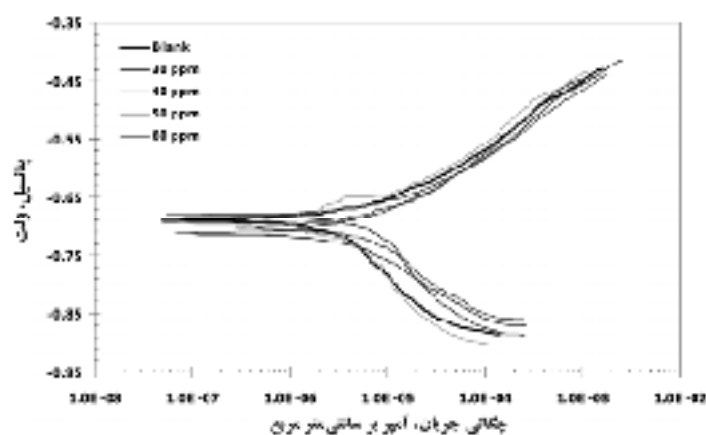
منحنی پلاریزاسیون تافل یکی از روش‌های مناسب جهت ارزیابی پتانسیل و سرعت خوردگی، بررسی مکانیزم عملکرد ممانعت‌کننده و تعیین پلاریزاسیون اکتیواسیون، مقاومتی و یا غلظتی می‌باشد. تاثیر افزودن ممانعت‌کننده را می‌توان با پلاریزه کردن نمونه و محاسبه شیب شاخه‌های آندی و کاتدی تعیین نمود. تغییر شیب شاخه‌های آندی و کاتدی منحنی نحوه عملکرد ممانعت‌کننده و میزان اختلال در واکنش‌های آندی و کاتدی را نشان می‌دهد. همچنین برون‌یابی مناطق خطی شاخه‌های آندی و کاتدی میزان چگالی جریان خوردگی را نشان می‌دهد [۴].

در شکل ۲ منحنی پلاریزاسیون تافل فولاد API 5L Gr.B در محلول ۱۶/۹۷ گرم کلرید سدیم بر لیتر و تاثیرات افزودن ۴ غلظت ۳۰، ۴۰، ۵۰ و ۶۰ ppm از ممانعت‌کننده WS 86-1 نشان داده شده است.

همان‌طور که در شکل ۲ مشاهده می‌شود به جز غلظت ۳۰ ppm، پتانسیل خوردگی با افزودن ممانعت‌کننده به سمت مقادیر منفی‌تر انتقال یافته است. به طور کلی، تغییر پتانسیل خوردگی نمونه در حضور ممانعت‌کننده، مکانیزم عملکرد ممانعت‌کننده را نشان می‌دهد. تغییر پتانسیل خوردگی به سمت مقادیر منفی‌تر نشان‌دهنده اختلال در واکنش‌های کاتدی است در حالی که غیرفعال شدن سطح و به عبارتی مثبت‌تر شدن پتانسیل خوردگی در حضور ممانعت‌کننده، دلالت بر مکانیزم آندی عملکرد ممانعت‌کننده دارد [۴، ۲۱].



شکل ۱- تاثیر افزودن ۴ غلظت متفاوت از ممانعت کننده WS 86-1 بر تغییرات پتانسیل مدار باز فولاد API 5L Gr.B.



شکل ۲- تاثیر افزودن ۴ غلظت متفاوت از ممانعت کننده WS 86-1 بر منحنی پلاریزاسیون تافل فولاد API 5L Gr.B.

جدول ۲- مقادیر المانهای به دست آمده از نمودارهای پلاریزاسیون تافل در شکل ۲.

درصد بازده حفاظت	چگالی جریان خوردگی (آمپر بر سانتی متر مربع)	پتانسیل خوردگی (ولت)	غلظت ممانعت کننده (ppm)
-	$7/2 \times 10^{-6}$	-۰/۶۹۲	-
۲۳/۶۱	$5/5 \times 10^{-6}$	-۰/۶۸۱	۳۰
۶۹/۴۴	$2/2 \times 10^{-6}$	-۰/۶۹۴	۴۰
۲۷/۷۷	$5/2 \times 10^{-6}$	-۰/۶۹۹	۵۰
۴۴/۴۴	4×10^{-6}	-۰/۷۱۲	۶۰

در جدول ۲ مقادیر پتانسیل و چگالی جریان خوردگی حاصل از منحنی های پلاریزاسیون تافل در محلول ۱۶/۹۷ گرم کلرید سدیم بر لیتر نشان داده شده است. همان طور که در این جدول مشاهده می شود چگالی جریان خوردگی فولاد کربنی در این محیط برابر با ۷/۲ میکرو آمپر بر سانتی متر مربع است که با افزودن ۴۰ ppm از ممانعت کننده به ۲/۲ میکرو آمپر بر سانتی متر مربع کاهش خواهد یافت.

در جدول ۲ مقادیر پتانسیل و چگالی جریان خوردگی حاصل از منحنی های پلاریزاسیون تافل در محلول ۱۶/۹۷ گرم کلرید سدیم بر لیتر نشان داده شده است. همان طور که در این جدول مشاهده می شود چگالی جریان خوردگی فولاد کربنی در این محیط برابر با ۷/۲ میکرو آمپر بر سانتی متر مربع است که با افزودن ۴۰ ppm از ممانعت کننده به ۲/۲ میکرو آمپر بر سانتی متر مربع کاهش خواهد یافت.

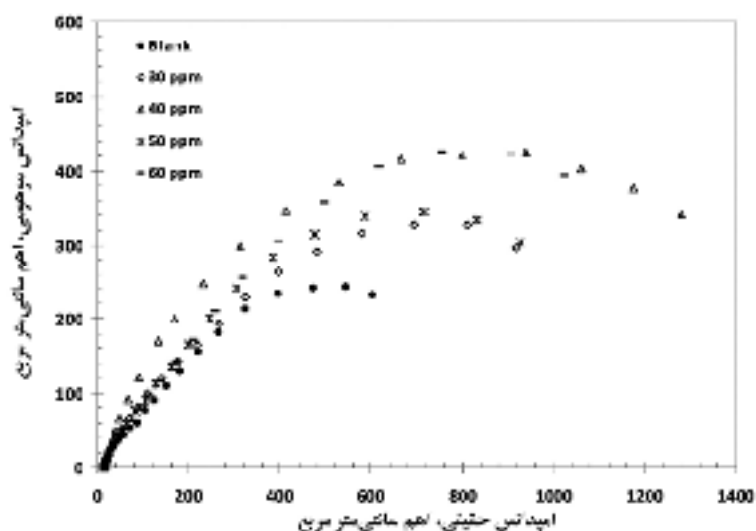
معادله ۱، در جدول ۲ مقادیر بازده حفاظت برای ممانعت‌کننده WS 86-1 در ۴ غلظت ۳۰، ۴۰، ۵۰ و ۶۰ ppm نیز محاسبه و نشان داده شده است. همان‌طور که در جدول ۲ مشاهده می‌شود برای غلظت ۴۰ ppm، بازده به حدود ۷۰ درصد می‌رسد.

در شکل‌های ۳ تا ۵ به ترتیب منحنی‌های نایکویست، باد و باد-فاز فولاد API 5L Gr.B در محلول ۱۶/۹۷ گرم کلرید سدیم بر لیتر بدون افزودن ممانعت‌کننده و با افزودن غلظت‌های ۳۰، ۴۰، ۵۰ و ۶۰ ppm از ممانعت‌کننده نشان داده شده است.

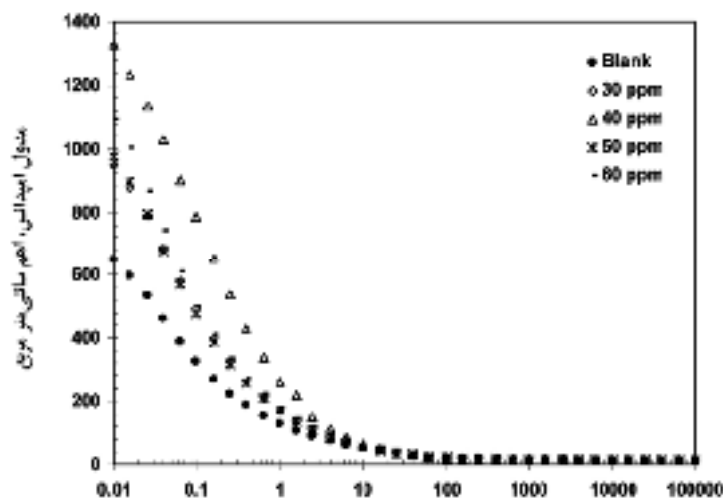
با تعیین چگالی جریان خوردگی نمونه در حضور ممانعت‌کننده و در محیط عاری از ممانعت‌کننده می‌توان بازده حفاظت ممانعت‌کننده (η) را با استفاده از معادله ۱ به‌دست آورد [۲۲-۲۴]:

$$\eta\% = 1 - \frac{i_{\text{Inhibition}}}{i_{\text{Blank}}} \times 100 \quad (1)$$

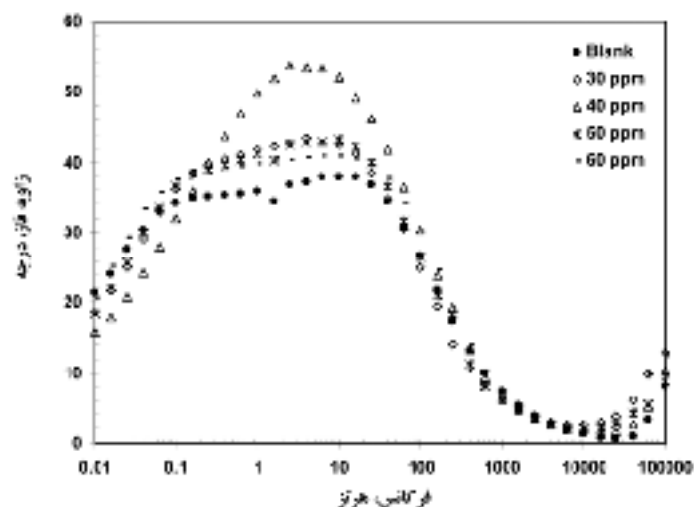
در این معادله $i_{\text{Inhibition}}$ ، چگالی جریان خوردگی نمونه در حضور ممانعت‌کننده و i_{Blank} چگالی جریان خوردگی نمونه در محیط عاری از ممانعت‌کننده است. با استفاده از



شکل ۳- تاثیر افزودن ۴ غلظت متفاوت از ممانعت‌کننده WS 86-1 بر منحنی نایکویست فولاد API 5L Gr.B.

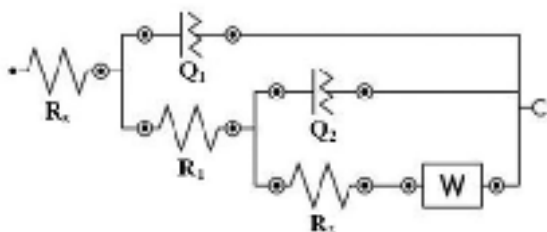


شکل ۴- تاثیر افزودن ۴ غلظت متفاوت از ممانعت‌کننده WS 86-1 بر منحنی باد فولاد API 5L Gr.B.



شکل ۵- تأثیر افزودن غلظت متفاوت از ممانعت‌کننده WS 86-1 بر منحنی باد- فاز فولاد API 5L Gr.B.

نتایج مدل‌سازی با این مدار معادل نشان می‌دهد که انطباق مناسبی بین منحنی‌های نایکویست و مدل‌سازی شده وجود ندارد که به‌طور مثال در شکل ۷ برای غلظت ۶۰ ppm نشان داده شده است.



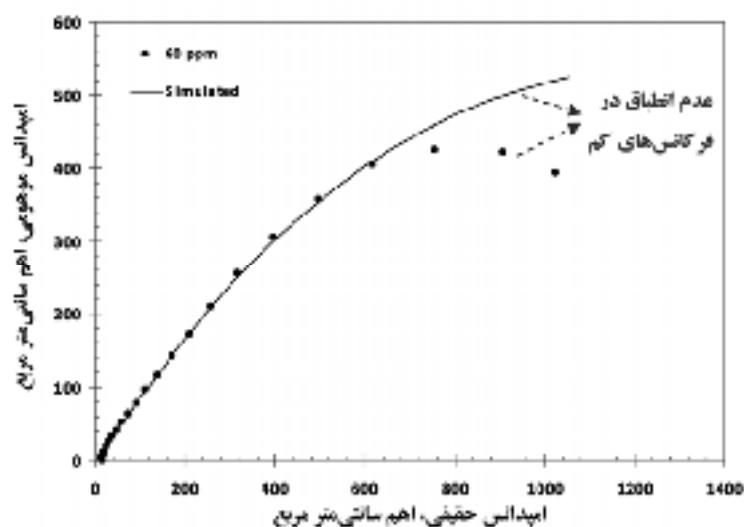
شکل ۶- اولین مدار معادل الکتریکی برای مدل‌سازی رفتار خوردگی فولاد API 5L Gr.B [۲۵-۲۹].

دومین مدار معادل (شکل ۸) بهترین برازش را برای مدل‌سازی رفتار خوردگی فولاد API 5L Gr.B نشان می‌دهد. در این مدار، ثابت زمانی اول مربوط به فرکانس‌های بالا، به فرایند انتقال بار مرتبط است که در آن مقاومت انتقال بار (R_1) با المان فاز ثابت لایه دوگانه الکتریکی (Q_1) موازی شده است. در حالی که ثابت زمانی دوم مربوط به فرکانس‌های کم، به فرایند جذب سطحی مرتبط است و در آن مقاومت لایه جذب شده (R_2) با المان فاز ثابت لایه سطحی جذب شده (Q_2) موازی شده است [۳۰].

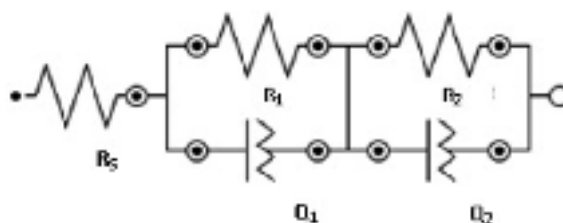
همان‌طور که در شکل‌های ۳ تا ۵ مشاهده می‌شود منحنی‌های نایکویست، باد و باد- فاز دارای رفتار مشابهی هستند و افزودن غلظت ممانعت‌کننده از ۳۰ به ۴۰ ppm قطر نیم‌دایره ناقص را در منحنی‌های نایکویست افزایش می‌دهد. در حالی که افزایش بیش‌تر غلظت و رسیدن به ۵۰ و ۶۰ ppm باعث کاهش قطر نیم‌دایره ناقص در این منحنی‌ها می‌شود.

برای مدل‌سازی طیف‌های امپدانس، از دو مدار معادل الکتریکی استفاده شد. اولین مدار معادل (شکل ۶) دارای دو ثابت زمانی است. ثابت زمانی اول در این مدار معادل، مربوط به فرکانس‌های بالا و میانی است که به فرایند انتقال بار مرتبط است و با مقاومت انتقال بار (R_1) و ظرفیت خازنی لایه دوگانه الکتریکی (Q_1) به‌صورت موازی بیان می‌شود. در حالی که ثابت زمانی دوم مربوط به فرکانس‌های کم است که به فرایندهای اکسایش و کاهش که در سطح لایه اتفاق می‌افتند، مرتبط می‌شود و Q_2 و R_2 به‌ترتیب مقاومت و ظرفیت خازنی لایه سطحی می‌باشند. در این حالت سرعت انجام واکنش تحت نفوذ عوامل خوردنده نیز می‌باشد و مدار معادل در این حالت W را به‌عنوان امپدانس نفوذ واربرگ^۱ نشان می‌دهد [۲۵-۲۹].

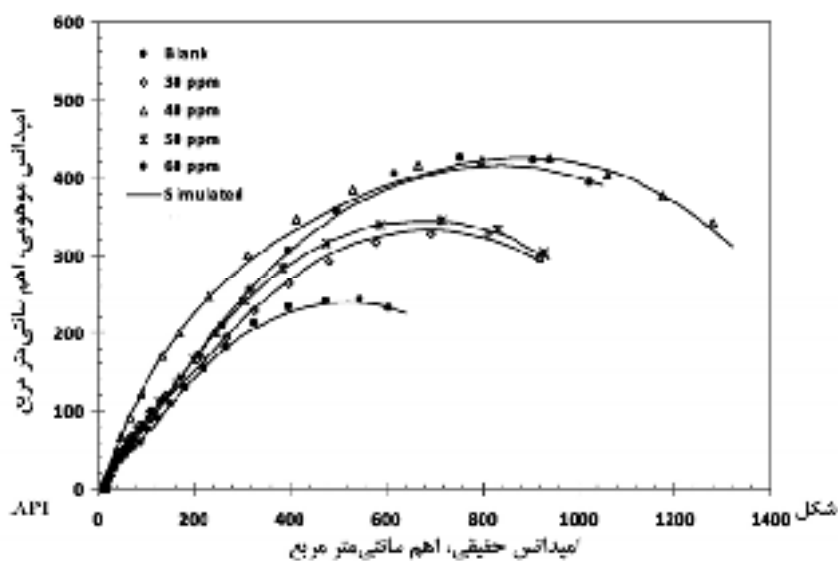
^۱ Warburg Diffusion Impedance



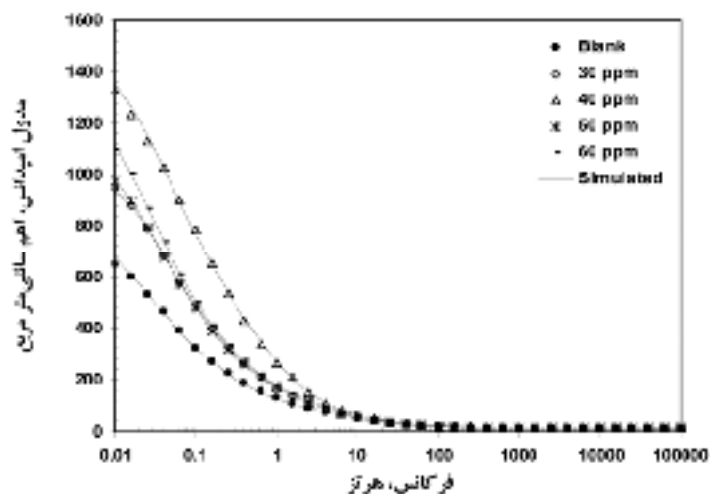
شکل ۷- منحنی نایکویست و مدل سازی شده با استفاده از مدار معادل شکل ۶ برای فولاد API 5L Gr.B در محلول ۱۶/۹۷ گرم کلرید سدیم بر لیتر و غلظت ۶۰ ppm از ممانعت کننده WS 86-1.



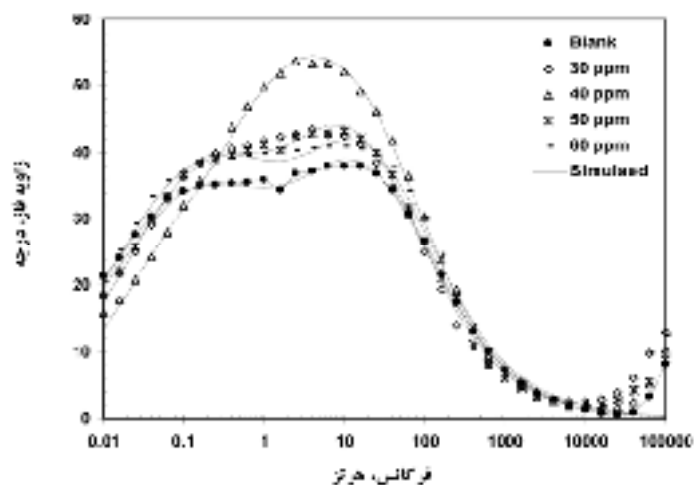
شکل ۸- دومین مدار معادل الکتریکی برای مدل سازی رفتار خوردگی فولاد API 5L Gr.B [۳۰].



شکل ۹- منحنی نایکویست و مدل سازی شده با استفاده از مدار معادل شکل ۸ برای فولاد API 5L Gr.B.



شکل ۱۰- منحنی باد و مدل‌سازی شده با استفاده از مدار معادل شکل ۸ برای فولاد API 5L Gr.B.



شکل ۱۱- منحنی باد- فاز و مدل‌سازی شده با استفاده از مدار معادل شکل ۸ برای فولاد API 5L Gr.B.

افزودن ممانعت‌کننده به میزان ۳۰ و ۴۰ ppm این مقدار به ۱۲۵۷ و ۱۵۹۵ اهم بر سانتی‌متر مربع خواهد رسید. در حالی که افزایش مقدار ممانعت‌کننده به میزان ۵۰ و ۶۰ ppm باعث کاهش مقاومت پلاریزاسیون و رسیدن آن به ۱۲۷۰ و ۱۴۸۰ اهم بر سانتی‌متر مربع خواهد شد. این نتایج تایید کننده روند تغییرات چگالی جریان‌های به‌دست آمده از منحنی‌های پلاریزاسیون تافل نیز می‌باشد و نشان‌دهنده غلظت ۴۰ ppm به‌عنوان حد بهینه افزودن ممانعت‌کننده WS 86-1 به محیط است.

در شکل‌های ۹ تا ۱۱ انطباق بسیار ایده‌آل حاصل از مدل‌سازی با مدار معادل شکل ۸ برای منحنی‌های نایکویست، باد و باد- فاز نشان داده شده است.

در جدول ۳ المان‌های حاصل از مدل‌سازی با مدار معادل شکل ۸ و همچنین مقدار χ^2 نشان داده شده است. مقاومت پلاریزاسیون برای مدار معادل شکل ۸ از جمع R_1 و R_2 به‌دست می‌آید. با توجه به جدول ۳ مشاهده می‌شود که برای فولاد کربنی API 5L Gr.B در محلول ۱۶/۹۷ گرم کلرید سدیم بر لیتر بدون حضور ممانعت‌کننده، مقاومت پلاریزاسیون برابر ۹۶۴ اهم بر سانتی‌متر مربع است که با

جدول ۳- مقادیر المان های به دست آمده از مدار معادل شکل ۸.

Inhibitor (ppm)	R_s ($\Omega.cm^2$)	CPE_1 ($\Omega^{-1}.cm^{-2}.s^{-n}$)	n_1	R_1 ($\Omega.cm^2$)	CPE_2 ($\Omega^{-1}.cm^{-2}.s^{-n}$)	n_2	R_2 ($\Omega.cm^2$)	χ^2
-	۱۲/۱	$1/58 \times 10^{-3}$	۰/۷۵۳	۵۳	$3/94 \times 10^{-3}$	۰/۶۱۳	۹۱۱	۰/۰۳۸
۳۰	۱۲/۰	$1/41 \times 10^{-3}$	۰/۷۳۳	۱۲۷	$3/02 \times 10^{-3}$	۰/۶۶۹	۱۱۳۰	۰/۰۵۷
۴۰	۱۲/۵	$1/20 \times 10^{-3}$	۰/۷۴۰	۴۷۵	$2/86 \times 10^{-3}$	۰/۷۱۹	۱۱۲۰	۰/۰۵۹
۵۰	۱۳/۴	$1/53 \times 10^{-3}$	۰/۷۷۳	۷۰	$2/59 \times 10^{-3}$	۰/۶۶۳	۱۲۰۰	۰/۰۵۴
۶۰	۱۳/۸	$1/22 \times 10^{-3}$	۰/۷۷۵	۶۱	$2/44 \times 10^{-3}$	۰/۶۳۵	۱۴۲۰	۰/۰۹۹

۴- نتیجه گیری

(۱) آزمون های پلاریزاسیون تافل نشان دادند که چگالی جریان خوردگی فولاد کربنی API 5L Gr.B در محلول ۱۶/۹۷ گرم کلرید سدیم بر لیتر بدون ممانعت کننده برابر با ۷/۲ میکرو آمپر بر سانتی متر مربع است که با افزودن مقدار بهینه ۴۰ ppm از ممانعت کننده به ۲/۲ میکرو آمپر بر سانتی متر مربع کاهش خواهد یافت.

(۲) نتایج آزمون های طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی نشان داد که بهترین مدار معادل الکتریکی برای مدل سازی، مدار معادلی است که دارای دو ثابت زمانی باشد. ثابت زمانی اول در فرکانس های بالا به فرایند انتقال بار و ثابت زمانی دوم در فرکانس های کم به فرایند جذب سطحی مرتبط است.

(۳) نتایج طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی آشکار ساخت که مقاومت پلاریزاسیون فولاد کربنی API 5L Gr.B در محلول ۱۶/۹۷ گرم کلرید سدیم بر لیتر بدون حضور ممانعت کننده، برابر ۹۶۴ اهم بر سانتی متر مربع است که با افزودن ممانعت کننده در غلظت های ۳۰ و ۴۰ ppm، به ترتیب مقاومت پلاریزاسیون به ۱۲۵۷ و ۱۵۹۵ اهم بر سانتی متر مربع افزایش می یابد.

(۴) هم چنین نتایج نشان داد که افزایش بیش تر غلظت ممانعت کننده به میزان ۵۰ و ۶۰ ppm باعث کاهش مقاومت پلاریزاسیون و رسیدن آن به ترتیب به مقادیر ۱۲۷۰ و ۱۴۸۰ اهم بر سانتی متر مربع خواهد شد.

با تعیین مقاومت پلاریزاسیون نمونه در حضور ممانعت کننده و در محیط عاری از ممانعت کننده می توان بازده حفاظت ممانعت کننده (η) را با استفاده از معادله ۲ به دست آورد [۲۲-۲۴]:

$$\eta\% = \left| 1 - \frac{R_{Inhibition}}{R_{Blank}} \right| \times 100 \quad (2)$$

در این معادله $R_{Inhibition}$ ، مقاومت پلاریزاسیون نمونه در حضور ممانعت کننده و R_{Blank} مقاومت پلاریزاسیون نمونه در محیط عاری از ممانعت کننده است. با استفاده از معادله ۲، در جدول ۴ مقادیر بازده حفاظت برای ممانعت کننده WS 86-1 در چهار غلظت ۳۰، ۴۰، ۵۰ و ۶۰ ppm نیز محاسبه و نشان داده شده است. همان طور که در جدول ۴ مشاهده می شود مقادیر درصد بازده حفاظت محاسبه شده بسیار نزدیک به مقادیر مشابه در جدول ۲ می باشد و برای غلظت ۴۰ ppm، درصد بازده حفاظت به حدود ۶۵ می رسد که تایید کننده نتایج قبل است.

جدول ۴- مقادیر المان های به دست آمده از مقادیر المان های به دست آمده از مدار معادل شکل ۸.

مقاومت پلاریزاسیون (اهم بر سانتی متر مربع)	درصد بازده حفاظت
۹۶۴	-
۱۲۵۷	۳۰/۴۱
۱۵۹۵	۶۵/۴۲
۱۲۷۰	۳۱/۷۶
۱۴۸۰	۵۳/۵۱

مراجع

- [1] J. Liu, W. Yu, J. Zhang, S. Hu, L. You, G. Qiao, Molecular modeling study on inhibition performance of imidazolines for mild steel in CO₂ corrosion, *Applied Surface Science*, Vol.256, 2010, Pp. 4729–4733.
- [2] J. Zhang, J. Liu, W. Yu, Y. Yan, L. You, L. Liu, Molecular modeling of the inhibition mechanism of 1-(2-aminoethyl)-2-alkyl-imidazoline, *Corrosion Science*, Vol.52, 2010, Pp. 2059–2065.
- [3] D.M. Ortega-Toledo, J.G. Gonzalez-Rodriguez, M. Casales, L. Martinez, A. Martinez-Villafañe, CO₂ corrosion inhibition of X-120 pipeline steel by a modified imidazoline under flow conditions, *Corrosion Science*, Vol.53, 2011, Pp. 3780–3787.
- [4] G. TrabANELLI, V. Carassiti, Mechanism and Phenomenology of Organic Inhibitors, *Advanced Corrosion Science and Technology*, Ed. M.G. Fontana, R.W. Staehle, Vol. 1, Plenum Press, New York, NY, 1970, Pp. 170–184.
- [5] P.C. Okafor, Y. Zheng, Synergistic inhibition behaviour of methylbenzyl quaternary imidazoline derivative and iodide ions on mild steel in H₂SO₄ solutions, *Corrosion Science*, Vol.51, 2009, Pp. 850–859.
- [6] F. Mansfeld, *Corrosion Mechanisms*, Marcel. Dekker Inc, 1987, Pp. 119–127.
- [7] D. Wang, S. Li, Y. Ying, M. Wang, H. Xiao, Z. Chen, Theoretical and experimental studies of structure and inhibition efficiency of imidazoline derivatives, *Corrosion Science*, Vol.41, 1999, Pp. 1911–1919.
- [8] P.C. Okafor, X. Liu, Y.G. Zheng, Corrosion inhibition of mild steel by ethylamino imidazoline derivative in CO₂-saturated solution, *Corrosion Science*, Vol.51, 2009, 761–768.
- [9] B. Wang, M. Du, J. Zhang, C.J. Gao, Electrochemical and surface analysis studies on corrosion inhibition of Q235 steel by imidazoline derivative against CO₂ corrosion, *Corrosion Science*, Vol.53, 2011, 353–361.
- [10] X. Jiang, Y.G. Zheng, W. Ke, Effect of flow velocity and entrained sand on inhibition performances of two inhibitors for CO₂ corrosion of N80 steel in 3% NaCl solution, *Corrosion Science*, Vol.47, 2005, Pp. 2636–2658.
- [11] L.J. Korb, D.L. Olsen, *Metals Handbook*, Ninth Edition, Vol. 13, Corrosion in Petroleum Production Operation, 1987, Pp. 1232–1244.
- [12] Y. Chen, T. Hong, M. Gopal, W.P. Jepson, EIS studies of a corrosion inhibitor behavior under multiphase flow conditions, *Corrosion Science*, Vol.42, 2000, Pp. 979–990.
- [13] G. Zhang, C. Chen, M. Lu, C. Chai, Y. Wu, Evaluation of inhibition efficiency of an imidazoline derivative in CO₂-containing aqueous solution, *Materials Chemistry and Physics*, Vol.105, 2007, Pp. 331–340.
- [14] M. Heydari, M. Javidi, Corrosion inhibition and adsorption behaviour of an amido-imidazoline derivative on API 5L X52 steel in CO₂-saturated solution and synergistic effect of iodide ions, *Corrosion Science*, Vol.61, 2012, Pp. 148–155.
- [15] J. Zhang, G. Qiao, S. Hu, Y. Yan, Z. Ren, L. Yu, Theoretical evaluation of corrosion inhibition performance of imidazoline compounds with different hydrophilic groups, *Corrosion Science*, Vol.53, 2011, Pp. 147–152.
- [16] S. Xia, M. Qiu, L. Yu, F. Liu, H. Zhao, Molecular dynamics and density functional theory study on relationship between structure of imidazoline derivatives and inhibition performance, *Corrosion Science*, Vol.50, 2008, Pp. 2021–2029.
- [17] L.M. Rodriguez-Valdez, W. Villamizar, M. Casales, J.G. Gonzalez-Rodriguez, A. Martinez-Villafane, L. Martinez, D. Glossman-Mitnik, Computational simulations of the molecular structure and corrosion properties of amidoethyl, aminoethyl and hydroxyethyl imidazolines inhibitors, *Corrosion Science*, Vol.48, 2006, Pp. 4053–4064.

- [18] J. Zhao, G. Chen, The synergistic inhibition effect of oleic-based imidazoline and sodium benzoate on mild steel corrosion in a CO₂-saturated brine solution, *Electrochimica Acta*, Vol.69, 2012, Pp. 247–255.
- [19] X. Liu, P.C. Okafor, Y.G. Zheng, The inhibition of CO₂ corrosion of N80 mild steel in single liquid phase and liquid/particle two-phase flow by aminoethyl imidazoline derivatives, *Corrosion Science*, Vol.51, 2009, Pp. 744–751.
- [20] J. Cruz, R. Martinez, J. Genesca, E. Garcia-Ochoa, Experimental and theoretical study of 1-(2-ethylamino)-2-methylimidazoline as an inhibitor of carbon steel corrosion in acid media, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, Vol.566, 2004, Pp. 111–121.
- [21] T. Murakawa, N. Hackerman, The Double Layer Capacity at the Interface Between Iron and Acid Solutions with and without Organic Materials, *Corrosion Science*, Vol.4, 1964, Pp. 387–396.
- [22] S.-H. Yoo, Y.-W. Kim, K. Chung, S.-Y. Baik, J.-S. Kim, Synthesis and corrosion inhibition behavior of imidazoline derivatives based on vegetable oil, *Corrosion Science*, Vol.59, 2012, Pp. 42–54.
- [23] D.A. Lopez, S.N. Simison, S.R. de Sanchez, Inhibitors performance in CO₂ corrosion: EIS studies on the interaction between their molecular structure and steel microstructure, *Corrosion Science*, Vol.47, 2005, Pp. 735–755.
- [24] S. Hu, A. Guo, Y. Geng, X. Jia, S. Sun, J. Zhang, Synergistic effect of 2-oleyl-1-oleylamidoethyl imidazoline ammonium methylsulfate and halide ions on the inhibition of mild steel in HCl, *Materials Chemistry and Physics*, Vol.134, 2012, Pp. 54–60.
- [25] T. Hong, W.P. Jepson, Corrosion inhibitor studies in large flow loop at high temperature and high pressure, *Corrosion Science*, Vol.43, 2001, Pp. 1839–1849.
- [26] T. Hong, Y.H. Sun, W.P. Jepson, Study on corrosion inhibitor in large pipelines under multiphase flow using EIS, *Corrosion Science*, Vol.44, 2002, Pp. 101–112.
- [27] G.W. Walter, A review of impedance plot method used for corrosion performance analysis of painted metals, *Corrosion Science*, Vol.26, 1986, Pp. 681–703.
- [28] G.W. Walter, A comparison of single frequency and wide frequency range impedance tests for painted metals, *Corrosion Science*, Vol.30, 1990, Pp. 617–629.
- [29] G.W. Walter, The application of impedance spectroscopy to study the uptake of sodium chloride solution in painted metals, *Corrosion Science*, Vol.32, 1991, Pp. 1041–1058.
- [30] M.S. Morad, An electrochemical study on the inhibiting action of some organic phosphonium compounds on the corrosion of mild steel in aerated acid solutions, *Corrosion Science*, Vol.42, 2000, Pp. 1307–1326.

بررسی اثر تعداد لایه های اعمالی بر بهبود مقاومت به خوردگی پوشش زیرکونیا با روش سل-ژل

سمانه رضایی^۱، غلامرضا راشد*^۲، محمدعلی گلعداز^۳

^۱ دانشجوی کارشناسی ارشد، گروه مهندسی ایمنی بازرسی فنی، دانشگاه صنعت نفت آبادان

^۲ استادیار، گروه ایمنی و بازرسی فنی، دانشگاه صنعت نفت آبادان

^۳ استاد، دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی اصفهان

* نویسنده مسئول: Rashed_gholamreza@yahoo.com

تاریخ دریافت: ۱۳۹۱/۱۰/۲۸ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۲/۵/۱۵

چکیده

در این مقاله اثر تعداد لایه های اعمالی بر رفتار الکتروشیمیایی پوشش زیرکونیای پایدار شده با ایتریا و تهیه شده با روش سل-ژل بر زیرلایه آلایژ زیرکونیوم در محیط سولفوریک اسید یک نرمال بررسی شده است. فرایند تشکیل پوشش با آنالیز حرارتی، آنالیز عنصری پوشش با آنالیز EDX، ترکیب شیمیایی پوشش با آنالیز XRD، مورفولوژی سطحی پوشش با تصاویر SEM و رفتار الکتروشیمیایی با آزمون های پلاریزاسیون و EIS بررسی شده است. آنالیز EDX حضور تقریباً ۷۲wt.% ایتریا را در پوشش اثبات کرد. با استناد به نتایج XRD کریستالی شدن در دمای تقریباً ۴۰۰°C رخ داده است. تصاویر SEM بالاترین کیفیت سطحی را در سه لایه پوشش نشان داد. آزمون های الکتروشیمیایی نیز سه لایه را به عنوان تعداد بهینه به اثبات رساند که در بیشتر از آن مقاومت الکتروشیمیایی پوشش افت داشت.

کلمات کلیدی: فرایند سل-ژل، زیرکونیای پایدار شده، پوشش چند لایه.

Effect of Different Number of Sol-Gel Derived YSZ Layers on Corrosion Protection of Zircaloy-4

Samane Rezaee¹, Gholamreza Rashed^{2*}, Mohamad Ali Golozar³

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

² Assistant Professor, Technical Inspection Engineering Department, Petroleum University of Technology, Abadan

³ Professor, Department of Materials Engineering, Isfahan University of Technology

* Corresponding Author: Rashed_gholamreza@yahoo.com

Submission: January 17, 2013

Acceptance: August 6, 2013

Abstract

The aim of this paper is to investigate the influences of different number layers of sol-gel derived YSZ coating on the electrochemical behavior of zircaloy-4 in 1 N H₂SO₄ solution. The coating formation process was investigated by thermal analysis (TG-DTA), elemental composition was studied by EDX, chemical composition was obtained by XRD, and surface morphology was studied by SEM. The corrosion behavior was investigated using Tafel and EIS tests. EDX results confirmed the presence of about 8 wt. % Ytria in the coating. XRD results showed the crystallization occurs at about 400°C. According to SEM images, the best surface quality corresponds to 3 layers coating. The electrochemical results also confirmed the micro structural studies and the best corrosion protection performance were obtained for 3 layered coating.

Keywords: Sol-Gel process, Ytria stabilized zirconia, Multi layered coating.

۱- مقدمه

پوشش های سرامیکی مختلف بر روی زیرلایه های مختلفی همچون آلیاژهای منیزیم [۲،۱]، آلومینیوم [۳]، تیتانیوم [۴]، فولاد کربنی تجاری [۵] و فولاد زنگ نزن [۶] با روش های مختلفی مانند رسوب دهی بخار شیمیایی [۸،۷]، رسوب دهی بخار فیزیکی [۹]، پاشش [۱۰]، پلاسما [۱۱]، رسوب دهی الکتروشیمیایی [۱۲،۱۳]، و سل-ژل [۲،۱] و [۱۴-۱۹] اعمال شده اند. فرایند سل-ژل به دلیل مزیت هایی همچون پایین بودن دمای کاری، یکنواختی شیمیایی و خلوص زیاد پوشش حاصل، کنترل ترکیب شیمیایی پوشش با افزودن مواد اولیه مطلوب به سل، ساده بودن روش های اعمال پوشش و مهمتر از همه قابلیت تهیه جامدهایی با ساختار مطلوب از طریق تغییر پارامترها یکی از بهترین روش های سنتز لایه های پوششی است [۲۰-۲۶]. پوشش های سل-ژل جهت بهبود خواص زیرلایه ها نظیر مقاومت به خوردگی [۲،۱]، ۵، ۶، ۱۵، ۱۷، ۱۸، ۲۷ و [۲۸]، اکسایش [۱۶، ۲۹، ۳۰]، حفاظت حرارتی [۳۱] و کاربردهای نوری [۳۲-۳۴] استفاده می شود. در این میان پوشش سرامیکی زیرکونیای پایدار شده با ایتریا (YSZ) به دلیل دارا بودن خواص بسیار مطلوبی نظیر ضریب انبساط حرارتی نزدیک به بسیاری از فلزات و آلیاژها، مقاومت سایشی زیاد با چقرمگی متوسط، کارایی بهتر از نظر خواص مختلف ضدخوردگی، حفاظت حرارتی، خواص نوری، آماده سازی راحت تر سل نسبت به سایر پوشش ها بیشتر استفاده شده است [۵، ۱۶، ۱۸]. مشکل عمده پوشش های حاصل از فرایند سل-ژل، ترک دار شدن حین عملیات حرارتی است. طبق کارهای قبلی انجام شده [۳۵] ضخامت پوشش زیرکونیا یک پارامتر بحرانی موثر بر کنترل ایجاد ترک و رفتار خوردگی و اکسایش زیرلایه است و یک پوشش چندلایه بهتر از یک پوشش تک لایه است [۳۶]. پارامترهایی که بر ضخامت پوشش اثر می گذارند شامل زاویه و سرعت بیرون کشیدن نمونه از درون سل، نرخ حرارت دادن پوشش، زمان غوطه وری، ویسکوزیته سل، رطوبت نسبی روی حمام سل و... هستند. بر اساس نتایج کارهای قبلی [۵، ۲۷، ۳۷] خشک کردن در دماهای بالاتر

پوشش های متراکم تری ایجاد می کند و با کاهش ترک ها، مقاومت به خوردگی و چسبندگی افزایش میابد. پاسا^۱ و همکارانش [۱۵] نشان دادند که با افزایش سرعت بیرون کشیدن نمونه از درون سل، ضخامت پوشش افزایش میابد که اگر از ضخامت بحرانی پوشش فراتر رود به ایجاد ترک در پوشش می انجامد. دیاز-پاراليجو^۲ و همکارانش [۲۰، ۳۸] نشان دادند که نوع و میزان حلال مورد استفاده بر ویسکوزیته سل، ضخامت و ایجاد ترک در پوشش اثر می گذارد. نتایج بررسی های میکروسکوپی بارون^۳ و همکارانش [۳۹] نشان داد که در حضور کاتالیست بازی ترک های کمتری نسبت به کاتالیست اسیدی در پوشش ایجاد میشود.

در این مقاله اثر اعمال پوشش های چند لایه زیرکونیایی نسبت به پوشش های تک لایه بر کاهش ترک و تقویت مقاومت به خوردگی زیر لایه آلیاژ زیرکونیوم ۴ (zircaloy-4) بررسی خواهد شد.

۲- مواد و روش تحقیق

نمونه های زیرلایه از ورقه آلیاژ زیرکونیوم ۴ با ضخامت ۱mm به ابعاد ۲۰×۱۰ mm² برش داده شده اند و جهت سهولت در غوطه وری درون سل، سوراخی به قطر ۰/۵mm در بالا- وسط آن ایجاد شده است. صیقل دادن به کمک سنباده های ۲۰۰، ۴۰۰ و ۶۰۰ انجام شد، سپس به کمک استون چربی زدایی شده و پس از شست و شو با آب مقطر توسط فشار هوا خشک شد و تا زمان اعمال پوشش درون خشکانه^۴ نگه داری شدند. ترکیب عنصری زیرلایه آلیاژ زیرکونیوم ۴ در جدول ۱ آمده است.

برای تهیه محلول پوشش دهی، استیل استون به عنوان عامل کمپلکس کننده به آلکوکسید زیرکونیوم-۴ پروپوکسید (۷۰ wt.% در ۱-پروپانول) اضافه شد. سپس اتانول به عنوان حلال به مخلوط قبلی افزوده شد و بلافاصله مخلوط حاصل با کمک همزن مغناطیسی هم زده شد. در حالی که هم زدن

¹ Paussa

² Antonio Diaz-Parralejo

³ Baron

⁴ Desicator

فرایند تشکیل پوشش مانند تبخیر آب و حلال و تبدیل فازهای کریستالی از طریق انجام آزمون های حرارتی TA-TG (مدل L81, 1750, Linseis, Germany) از دمای اتاق تا دمای 800°C در هوا و با آهنگ حرارت دادن $10^{\circ}\text{C.min}^{-1}$ به دست آمد. مقاومت به خوردگی پوشش های تهیه شده در محلول یک نرمال سولفوریک اسید در دمای اتاق از طریق انجام آزمون های پتانسیل مدار باز، تافل و امپدانس الکتروشیمیایی با دستگاه پتانسیو استات (مدل Galvanostat/AutolabPGSTAT302NPotentiosat) و در پیل استاندارد الکتروشیمیایی متشکل از الکتروکد کالومل (Ag/AgCl) به عنوان الکتروکد مرجع و پلاتین به عنوان الکتروکد کمکی استفاده شد ارزیابی شد. محدوده فرکانس آزمون امپدانس الکتروشیمیایی 100 KHz تا 10 mHz ، دامنه ولتاژ 20 mV و سطح نمونه های قرار گرفته درون الکترولیت $1/8\text{ cm}^2$ بود. ضخامت پوشش با استفاده از تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از مقطع نمونه پوشش دار اندازه گیری شد.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- آنالیز حرارتی

فرایند خشک شدن پوشش و تبدیل فازهای انجام شده ضمن حرارت دادن از طریق آزمون های حرارتی TG-DTA بر روی ژل پودر شده به دست آمد. ابتدا ژل تا دمای 80°C به مدت ۳ ساعت در یک کوره حرارت داده شده و پس از پودر کردن آن از دمای اتاق تا دمای 800°C با آهنگ $10^{\circ}\text{C.min}^{-1}$ آنالیز حرارتی شد. مطابق شکل ۱ که نمودار آزمون های TG-DTA پودر زیرکونیای پایدار شده با ایتریا را نشان می دهد، کاهش وزن در دمای 730°C پایان میابد. کاهش وزن در محدوده $180-300^{\circ}\text{C}$ به تبخیر آب موجود در ژل مربوط می شود که پیک های گرماگیر آن ها در دماهای 50°C و 90°C در نمودار DTA به ترتیب به تبخیر آب های سطحی و درون ساختاری بر می گردد. با افزایش دما، دو پیک در محدوده دمایی $480-180^{\circ}\text{C}$ مشخص میشود که با کاهش شدید وزن همراه است. این کاهش شدید

ادامه داشت با افزودن مقدار کافی آب مقطر فرایند آب کافت^۱ آلکوکسید انجام گرفت. نسبت های مولی آلکوکسید: استیل استون: آب به ترتیب $1:3:4$ بود و اتانول به میزانی که برای تهیه حجم معینی از محلول با غلظت 0.5M از Zr لازم باشد اضافه شد. مقدار لازم از ایتریوم کلرید (پودر فاقد آب $99/99\text{wt.}\%$ خلوص) به عنوان عامل پایدار کننده فازی زیرکونیا برای تهیه پوشش زیرکونیای پایدار شده با $8\text{wt.}\%$ ایتریا اضافه شد. پس از تقریباً نیم ساعت هم زدن، یک محلول زرد رنگ و پایدار به دست آمد. محلول به مدت ۱۲ ساعت درون خشکانه (دسیکاتور) نگه داری شده تا فرایند پیرسازی صورت گیرد. این محلول تا حدود ۱۰ ماه پایدار باقی می ماند.

جدول ۱- ترکیب عنصری زیر لایه آلیاژ زیرکونیوم (zircaloy-4)

عنصر	Zr	Ni	Cr	Fe	Sn
درصد وزنی	۱/۵۵	۰/۱۵	۰/۱	۰/۰۵	balance

$$\text{Fe} + \text{Cr} + \text{Ni} = 3.5\text{ wt.}\%$$

زیرلایه ها توسط یک بالابر الکتریکی ساده با سرعت 1mm.s^{-1} به درون محلول فرو برده شدند و پس از سه دقیقه نگه داری درون محلول با همان سرعت از محلول بیرون کشیده شدند. نمونه های پوشش داده شده پس از هر بار پوشش دهی تا دمای حدود 250°C حرارت داده شدند و پس از آخرین مرحله پوشش دهی تا دمای 700°C با آهنگ $10^{\circ}\text{C.min}^{-1}$ خشک شدند.

۱-۲- مشخصه یابی:

مورفولوژی سطحی پوشش قبل از آزمون های خوردگی به کمک میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM مدل VEGA\TESCAN-LMU) بررسی شد. آنالیز عنصری پودر پوشش با استفاده از طیف نگاری تفکیک انرژی (EDX) و ترکیب شیمیایی و تبدیل فاز کریستالی آن با استفاده از طیف نگاری اشعه ایکس (XRD، مدل Bruker، D8ADVANCE، Germany X-Ray Tube Anode: Cu , Wavelength: $1.5406\text{ \AA}$ ($\text{CuK}\alpha$)) در سه دمای مختلف 150°C ، 420°C و 700°C به دست آمد. مسیر

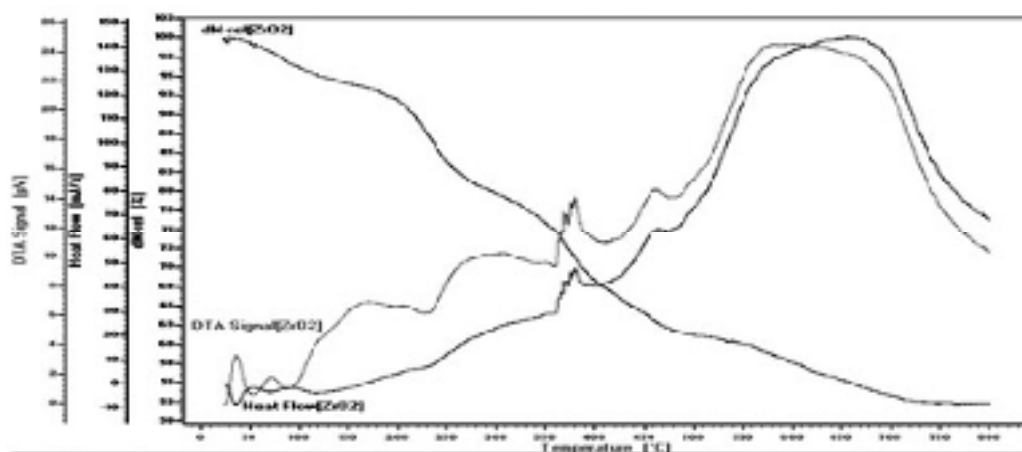
¹ Hydrolysis

۲-۳- آنالیز تفرق اشعه ی ایکس (XRD)

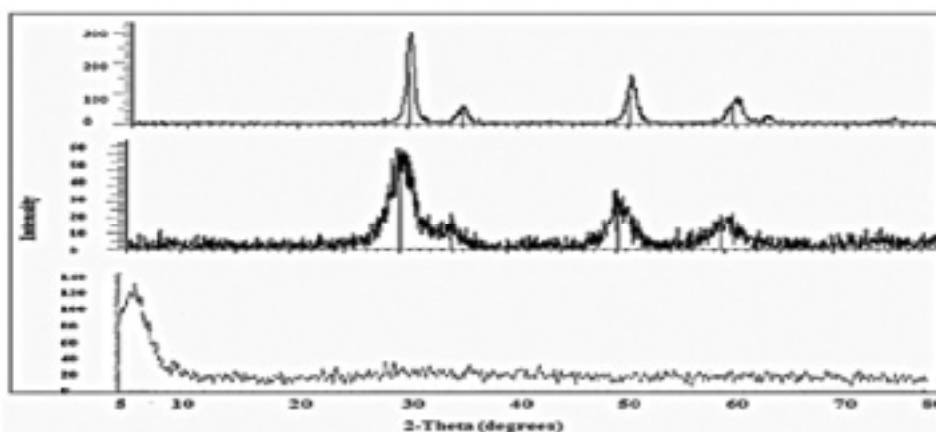
شکل ۲ نتایج آنالیز XRD پودر ژل که در سه دمای ۱۵۰، ۴۲۰ و ۷۰۰ درجه سلسیوس خشک شده است را نشان می دهد. در دمای ۱۵۰°C پودر آمورف است. نزدیک دمای ۴۲۰°C پودر کریستالی شده است. نتایج کارهای قبل [۵، ۶، ۲۷، ۴۲] هم دمای تقریباً مشابهی را برای کریستالی شدن زیرکونیا و تبدیل از آمورف به فاز تتراگونال به اثبات رسانده اند. در دمای ۷۰۰°C شدت پیک ها بیشتر شده است که به معنای افزایش درصد کریستالی شدن است. اندازه کریستالی نمونه توسط معادله دبای-شرر [۶، ۲۷] محاسبه شد.

$$D_{hkl} = k\lambda / B \cos\theta \quad D_{hkl} \theta \quad (1)$$

به تبخیر بیشتر مواد آلی در این محدوده بر می گردد. پیک گرمایی که در نزدیکی دمای ۳۸۰°C به دست آمده به تبدیل فاز آمورف به کریستالی مربوط می شود که توسط نتایج تفرق اشعه ایکس هم تایید میشود. تیواری [۴۰] و مان تنگ سو [۴۱] نیز به پیک های مشابهی در آنالیز حرارتی ژل پودر شده زیرکونیا دست یافتند. کاهش وزن آهسته در محدوده دمایی ۷۳۰-۴۸۰°C در نمودار TGA قابل رویت است و پیک گرمایی عریض که از دمای ۵۵۰ تا ۷۳۰°C کشیده شده مربوط به رشد کریستال های زیرکونیا در این محدوده است. این رشد کریستالی با نتایج XRD هم اثبات می شود. ۴۷ درصد از وزن ژل اولیه تا دمای ۷۳۰°C کاهش میابد و پس از آن کاهش وزن خاتمه میابد که به معنای خروج تمام مواد آلی موجود در ساختار است.



شکل ۱- نمودار آنالیز حرارتی TG-DTA مربوط به ژل پودر شده از دمای اتاق تا دمای ۸۰۰°C با آهنگ ۱۰°C min⁻¹



شکل ۲- نمودار آنالیز تفرق اشعه ی ایکس از پودر خشک شده در سه دمای (الف) ۱۵۰°C، (ب) ۴۲۰°C و (ج) ۷۰۰°C

۳-۴- مورفولوژی سطحی پوشش

با استفاده از تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی مورفولوژی سطحی پوشش در شکل ۴ (الف) تا (ج) نشان داده شده است. نمونه تک لایه دارای بیشترین ترک است. سطح نمونه سه لایه دارای ترک های کمتری است. اگرچه انتظار می رود که بر اثر تکرار پوشش دهی و پوشیده شدن ترک های زیرین به وسیله لایه های رویی، سطح نمونه شش لایه دارای ترک های کمتری نسبت به نمونه سه لایه باشد اما از آنجایی که این نمونه تحت سیکل های پوشش دهی و حرارتی بیشتری قرار گرفته است، دچار تنش های بیشتری شده و ترک های بیشتری در آن ایجاد شده است. احتمال حضور این ترک ها در لایه های درونی بیشتر است که با استفاده از تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی که از سطح نهایی پوشش گرفته شده است قابل رویت نیست. در شکل ۴ (د) مقطع نمونه پوشش دار با ۱۵ لایه جهت تعیین ضخامت پوشش نشان داده شده است. ضخامت اندازه گیری شده ۹۰۰ nm است بنابراین ضخامت هر لایه به طور متوسط ۶۰ nm است.

۳-۵- آزمون های پلاریزاسیون

آزمون های پلاریزاسیون تافل جهت ارزیابی اثر تعداد لایه نشانی های مختلف با روش غوطه وری بر واکنش های آندی و کاتدی و رفتار مقاومت به خوردگی پوشش های بدست آمده در محیط سولفوریک اسید ۱N انجام شده است. آزمون در محدوده پتانسیل ۱/۵ V تا ۱/۵ V نسبت به پتانسیل مدار باز و با آهنگ روبش (۵ mV.sec⁻¹) در دمای ۲۵ درجه سلسیوس انجام شد. پارامترهای مورد نظر شامل چگالی جریان خوردگی و پتانسیل خوردگی با استفاده از روش تافل و در محدوده ± 0.05 V از پتانسیل مدار باز به دست آمد.

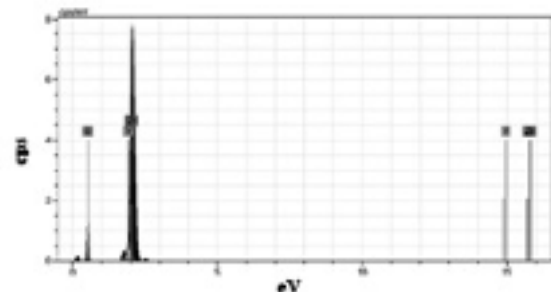
مقاومت پلاریزاسیون با معادله ی استرن-گری [۴۳] محاسبه شد.

$$i_{\text{corr}} = B / R_{\text{pol}} \quad (2)$$

در این معادله D_{hkl} اندازه متوسط کریستالی، $k=0.94$ فاکتور شکل، $\lambda=0.154$ nm طول موج اشعه ایکس B,Cu K α عرض پیک در نصف ارتفاع پیک با حداکثر شدت بر حسب رادیان و θ زاویه براگ است. اندازه کریستالی متوسط محاسبه شده به ترتیب در دماهای ۴۲۰ و ۷۰۰ درجه سلسیوس برابر ۵/۶۴ nm و ۱۰/۲۲ nm است که کمتر از اندازه کریستالی بحرانی تبدیل فاز تتراگونال به فاز نامطلوب مونوکلینیک، در حدود ۳۰ nm [۱۳]، است. با افزایش دما از ۴۲۰ به ۷۰۰ درجه سلسیوس رشد کریستالی اتفاق افتاده است که در توافق با نتایج آنالیز حرارتی است.

۳-۳- آنالیز تفکیک انرژی (DEX)

طیف تفکیک انرژی نمونه پوشش داده شده و تا دمای ۷۰۰°C کلسینه شده در شکل ۳ آورده شده است که با کمک آن می توان نوع و درصد عناصر موجود در پوشش را به دست آورد. این نتایج در جدول ۲ نشان داده شده است.

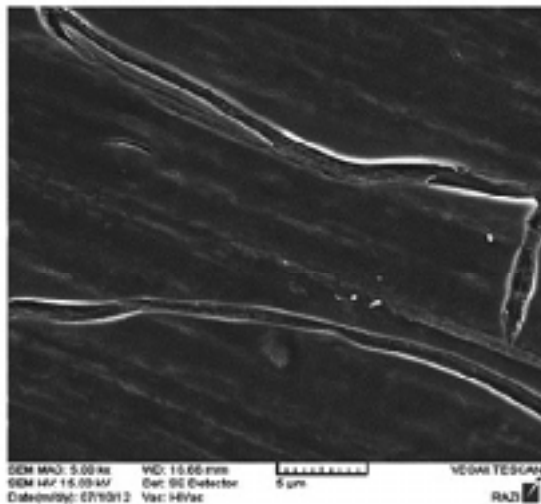


شکل ۳- طیف پراکندگی انرژی نمونه پوشش داده شده با زیرکونیای پایدار شده با ایتریا

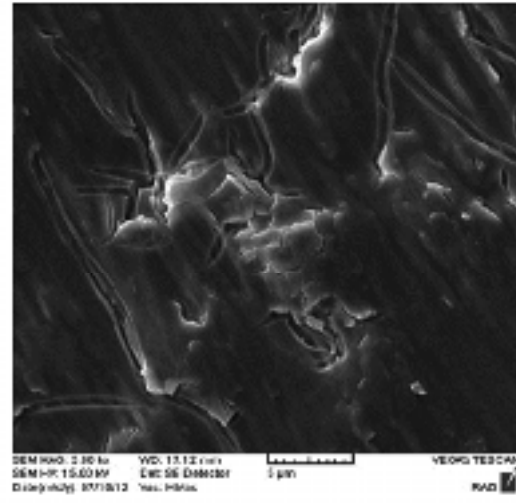
درصد وزنی ایتریا در پوشش زیرکونیای پایدار شده تقریباً ۷/۲۲ درصد می باشد که منطبق بر آماده سازی اولیه سل است. زیرکونیوم و اکسیژن دیگر اجزای موجود در پوشش $ZrO_2-Y_2O_3$ هستند.

جدول ۲- نوع و درصد عناصر موجود در پوشش زیرکونیای پایدار شده با ۸ درصد وزنی ایتریا

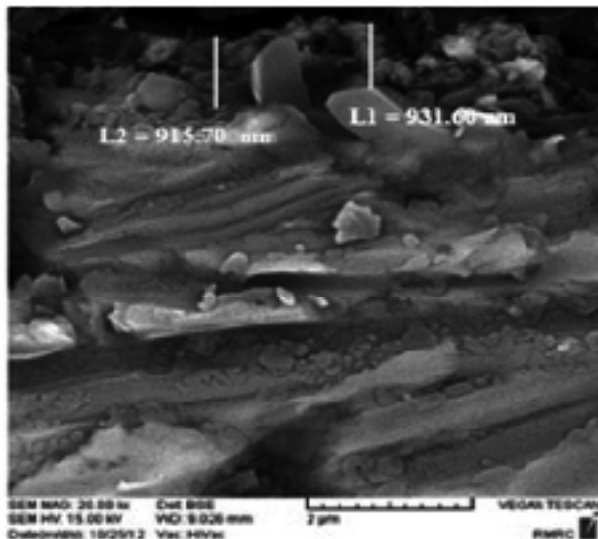
عناصر	سری	درصد وزنی	درصد اتمی
اکسیژن	K	۱۸/۴۵	۵۲/۸
ایتریوم	L	۷/۲۲	۳/۷۲
زیرکونیوم	L	۸۶/۶۲	۴۳/۴۹



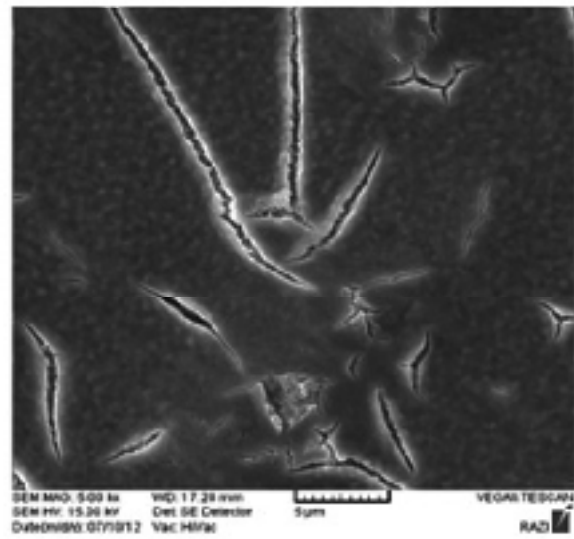
(ب)



(الف)



(د)



(ج)

شکل ۴- تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی از سطح و مقطع نمونه های پوشش داده شده (الف) تک لایه (ب) سه لایه (ج) شش لایه (د) مقطع پوشش ۱۵ لایه.

نفوذ ناپذیر هستند و الکترولیت تنها از طریق ترک ها یا تخلخل های موجود در آنها می تواند به سطح زیر لایه برسد [۲۷]. با افزایش تعداد لایه های اعمال شده، ترک ها یا تخلخل های موجود در هر لایه با اعمال لایه های بعدی پوشیده می شوند و احتمال اینکه ترک های لایه جدید روی ترک های قبلی بیفتد بسیار کم است از این رو تخریب زیر لایه کاهش میابد. بنابراین با افزایش تعداد لایه های اعمالی از یک لایه به سه لایه چگالی جریان خوردگی کاهش یافته و همزمان پتانسیل مثبت تر شده است. اما همان طور که در نمودار شکل ۵ دیده می شود با افزایش تعداد لایه ها به

در این معادله i_{corr} چگالی جریان خوردگی، R_{pol} مقاومت پلاریزاسیون و B ثابت تناسب است که برای یک سامانه خاص با استفاده از شیب های کاتدی (β_c) و آنودی (β_a) در معادله زیر [۴۳] محاسبه می شود

$$B = \beta_c \beta_a / 2.303(\beta_c + \beta_a) \quad (۳)$$

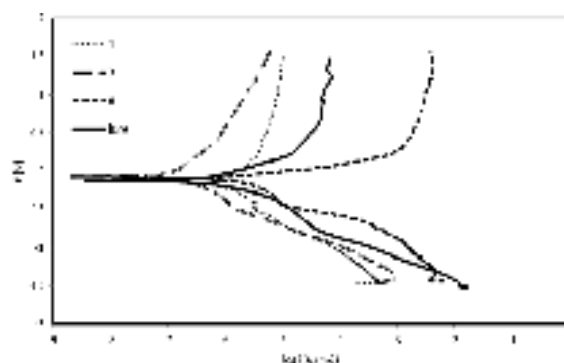
منحنی های پلاریزاسیون برای نمونه بدون پوشش و نمونه های پوشش دار در شکل ۵ نمایش داده شده است و پارامترهای مربوط به آنها در جدول ۳ آمده است. پوشش های سرامیکی بر خلاف پوشش های پلیمری

دارای پوشش شش لایه خوردگی بیشتری نسبت به نمونه بدون پوشش رخ داده است.

۳-۶- آزمون امپدانس الکتروشیمیایی

آزمون امپدانس الکتروشیمیایی یکی از روش هایی است که به طور همزمان سازوکار خوردگی و میزان حفاظت از سطح را نشان می دهد. این روش تابع فرکانس است و به کمک شبیه سازی سیستم فیزیکی مورد نظر با مدارهای معادل الکتریکی به اندازه گیری کمی مقاومت به خوردگی پوشش می پردازد. نمونه های پوشش دار و بدون پوشش پس از حدود یک ساعت غوطه وری درون سولفوریک اسید یک نرمال در دمای 25°C ارزیابی شدند. نمودارهای نایکوئیست و باد مربوط به نمونه های پوشش دار با تعداد لایه های مختلف و نمونه بدون پوشش در شکل ۶ (الف) و (ب) نشان داده شده است. به طور کلی پارامتر مورد بررسی در این نمودارها امپدانس است. در شکل ۶ (الف) نمونه سه لایه دارای بزرگترین حلقه و بنابراین بیشترین امپدانس در تمام محدوده فرکانس مورد بررسی است و این به معنای مقاومت به خوردگی بیشتر آن است. پوشش های یک و شش لایه تقریباً عملکرد مشابهی دارند و در فرکانس های $1-100\text{ KHz}$ که مربوط به عملکرد پوشش می باشد پوشش یک لایه امپدانس بالاتری نشان می دهد. جهت بررسی دقیق تر رفتار پوشش های تهیه شده مدار معادل مقاومت-خازنی مطابق با مکانیزم فیزیکی سامانه که به بهترین نحو ممکن داده های به دست آمده را مدل سازی می کند طراحی شده است و توسط نرم افزار Zsim مدل سازی شد. این مدار معادل در شکل ۷ نشان داده شده است.

شش لایه، چگالی جریان خوردگی افزایش یافته و پتانسیل خوردگی آن هم منفی تر شده است که با نتیجه قبلی در تناقض است. با توجه به اینکه پس از هر بار غوطه وری نمونه در محلول باید آن را تحت عملیات حرارتی تا دمای 250°C قرار داد، بر اثر تکرار عملیات حرارتی احتمال افزایش تنش درون پوشش وجود دارد و این می تواند منجر به ترک دار شدن بیشتر لایه های درونی، کاهش استحکام و چسبندگی و در نهایت کنده شدن پوشش شود. از سوی دیگر ترک های ایجاد شده در پوشش که محل نفوذ الکترولیت محسوب می شوند نسبت به محل های فاقد ترک همچون آند عمل می کنند.

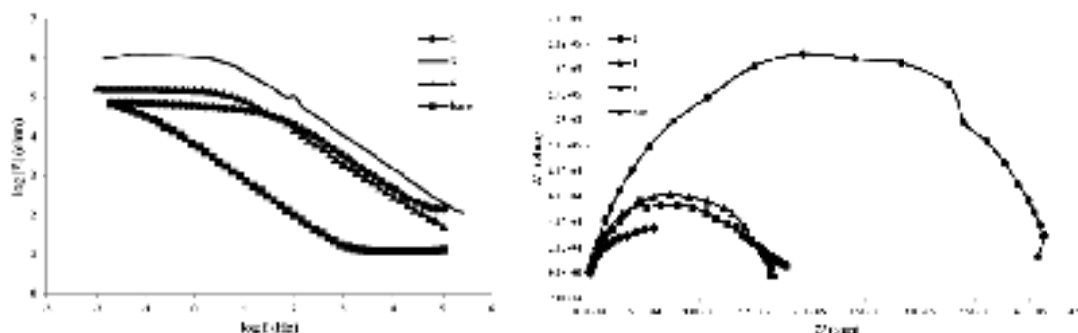


شکل ۵- نمودار پلاریزاسیون نمونه فاقد پوشش و نمونه های پوشش داده شده با تعداد لایه های مختلف در سولفوریک اسید ۱ N در دمای اتاق

بنابراین نقاط آندی و کاتدی روی سطح ایجاد می شود و بر اثر وجود سطح کوچک آند در برابر کاتد بزرگ تر خوردگی شدیدی روی سطح ایجاد می گردد. به همین دلیل خوردگی نمونه های دارای پوشش یک و شش لایه نزدیک به نمونه فاقد پوشش است و در نمونه

جدول ۳- پارامترهای خوردگی آزمون پلاریزاسیون نمونه های پوشش دار و بدون پوشش

نمونه	چگالی جریان خوردگی (A.cm^{-2})	پتانسیل خوردگی (V)	شیب کاتدی (V.dec^{-1})	شیب آندی (V.dec^{-1})	مقاومت پلاریزاسیون (ohm)	آهنگ خوردگی (mm.year^{-1})
بدون پوشش	5.01×10^{-8}	-0.126	0.037	0.044	4.37×10^3	5.8×10^{-4}
۱ لایه	8.70×10^{-8}	-0.12	0.037	0.069	7.01×10^3	1.7×10^{-4}
۳ لایه	9.73×10^{-9}	-0.07	0.045	0.059	7.02×10^4	3.4×10^{-5}
۶ لایه	1.70×10^{-7}	-0.09	0.034	0.031	1.59×10^3	2.03×10^{-3}



شکل ۶ نمودارهای (الف) نایکوئیست و (ب) باد، نمونه های پوشش دار و فاقد پوشش غوطه ور شده در محلول اسید سولفوریک ۱N به مدت ۱ ساعت

جدول ۴- پارامترهای آزمون امپدانس الکتروشیمیایی نمونه های پوشش دار و بدون پوشش در سولفوریک اسید یک نرمال در دمای ۲۵ °C

R _{ct} (ohm)	CPE _{dl} Y ₀ n (F.cm ⁻²)	R _s (ohm)	نمونه
۷/۲E۰۴	۳/۳E-۵ ۰/۸۹	۱۲/۰۰	بدون پوشش
۲/۲E۰۴	۳/۶E-۵ ۰/۶۷	۱/۳۵	۱ لایه
۴/۹E۱۰	۳/۲E-۰۳/۹۷	۰/۰۱	۳ لایه
۱/۵E۰۵	۳/۵۸E-۸ ۰/۸۰	۰/۰۱	۶ لایه

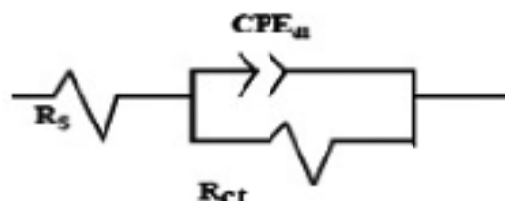
۴- نتیجه گیری

با تکرار غوطه وری نمونه در پیش ماده مورد استفاده و عملیات حرارتی نظیر آن در فرایند سل-ژل با روش غوطه وری، بسیاری از ترک ها توسط لایه های اعمال شده بعدی پوشیده می شوند و این به افزایش خاصیت حفاظت کنندگی پوشش منتهی می شود. اما در این میان باید توجه داشت که افزایش سیکل های پوشش دهی به ایجاد تنش های زیادی درون پوشش می انجامد که ناشی از تکرار عملیات حرارتی است. این تنش ها منجر به ایجاد ترک های بیشتر، کاهش استحکام و چسبندگی پوشش و در نهایت کنده شدن آن می شود. ترک های حاصل به عنوان آندهایی عمل می کنند که سطح کوچکی در برابر نقاط پوشش دار کاتدی دارند و این خوردگی شدیدی در نمونه ایجاد خواهد کرد. بنابراین دستیابی به تعداد لایه های بهینه در فرایند پوشش دهی غوطه وری با آلکوکسیدها بسیار مهم است که در این مقاله سه لایه به عنوان تعداد بهینه بدست آمد.

با توجه به اینکه در فرایندهای واقعی الکتروشیمیایی به ندرت رفتار کاملاً خازنی مشاهده می شود، از این رو از یک المان فازی ثابت (CPE) استفاده می شود که به کمک ادمیتانس (Y₀) و شاخص توانی (n) در معادله زیر [۴۳] تعریف می شود.

$$Y = Y_0 (j\omega)^n \quad (۴)$$

در صورتی که n=۰ رفتار آن مقاومتی است و اگر n=۱ رفتار خازنی خواهد داشت. R_s مقاومت الکترولیت است. CPE_{dl} و R_{ct} زیر لایه را شبیه سازی می کنند. مقادیر مربوط به همه عناصر در جدول ۴ نشان داده شده است.



شکل ۷ مدار معادل مربوط به نمونه های پوشش دار و فاقد پوشش پس از ۱ ساعت غوطه وری در سولفوریک اسید ۱N در دمای ۲۵ °C

با توجه به تعاریف فوق از عناصر استفاده شده، R_{ct} مقاومت در برابر ورود یون های موجود در الکترولیت را ارزیابی می کند مهمترین پارامتر است. بیشترین مقدار R_{ct} مربوط به نمونه سه لایه است.

مراجع:

- [1] Wang Zhen-lin, Zeng Rong-chang, Comparison in characterization of composite and sol-gel coating on AZ31 magnesium alloy, Trans. Nonferrous Met. Soc. China, V. 20, 2010, Pp. 665-669.
- [2] A.J. Lopez, J. Rams, A. Urena, Sol-gel coatings of low sintering temperature for corrosion protection of ZE41 magnesium alloy, Surface & Coatings Technology, V. 205, 2011, Pp. 4183-4191.
- [3] Shinji Hirai, Kazuyoshi Shimakage, Motoi Sekiguchi, Zirconium Oxide Coating on Anodized Aluminum by the Sol-Gel Process Combined with Ultraviolet Irradiation at Ambient Temperature, J. Am. Ceram. Soc., 1999, V. 82, N. 8, Pp. 2011-16.
- [4] M. Jokinen, M. Patsi, H. Rahiala, T. Peltola, M. Ritala, J. B. Rosenholm, Influence of sol and surface properties on in vitro bioactivity of sol-gel-derived TiO_2 and TiO_2 - SiO_2 films deposited by dip-coating method, John Wiley & Sons, V. 98, 1998, Pp. 295-298.
- [5] M.A. Dominguez-Crespo, A. Garcia-Murillo, A.M. Torres-Huerta, F.J. Carrillo-Romo, E. Onofre-Bustamante, C. Yanez-Zamora, Characterization of ceramic sol-gel coatings as an alternative chemical conversion treatment on commercial carbon steel, Electrochimica Acta, V. 54, 2009, Pp. 2932-2940.
- [6] A. Balamurugan, S. Kannan, S. Rajeswari, Structural and electrochemical behaviour of sol-gel zirconia films on 316L stainless-steel in simulated body fluid environment, Materials Letters, V. 57, 2003, Pp. 4202-4205.
- [7] L. Cadoret, N. Reuge, S. Pannala, M. Syamlal, C. Rossignol, J. Dexpert-Ghys, C. Coufort, B. Caussat, Silicon Chemical Vapor Deposition on macro and submicron powders in a fluidized bed, Powder Technology, V. 190, 2009, Pp. 185-191.
- [8] M. Brunet, H. Mafhoz Kotb, L. Bouscayrol, E. Scheid, M. Andrieux, C. Legros, S. Schamm Chardon, Nanocrystallized tetragonal metastable ZrO_2 thin films deposited by metal-organic chemical vapor deposition for 3D capacitors, Thin Solid Films, V. 519, 2011, Pp. 5638-5644.
- [9] C. Giolli, F. Borgioli, A. Credi, A. D. Fabio, A. Fossati, M. M. Miranda, S. Parmeggiani, G. Rizzi, A. Scrivani, S. Troglio, A. Tolstoguzov, A. Zoppi, U. Bardi, Characterization of TiO_2 coatings prepared by a modified electric arc-physical vapour deposition system, Surface & Coatings Technology, V. 202, 2007, Pp. 13-22.
- [10] R. Lopez Ibanez, F. Martin, J.R. Ramos-Barrado, D. Leinen, Optimization of spray pyrolysis zirconia coatings on aluminized steel, Surface & Coatings Technology, V. 200, 2006, Pp. 6368-6372.
- [11] G. D. Girolamo, C. Blasi, L. Pagnotta, M. Schioppa, Phase evolution and thermophysical properties of plasma sprayed thick zirconia coatings after annealing, Ceramics International, V. 36, 2010, Pp. 2273-2280.
- [12] Yu-Jun Xue, Hong-Bin Liu, Ming-Ming Lan, Ji-Shun Li, Hang Li, Effect of different electrodeposition methods on oxidation resistance of Ni- CeO_2 nanocomposite coating, Surface & Coatings Technology, V. 204, 2010, Pp. 3539-3545.
- [13] X. Xia, I. Zhitomirsky, J. R. McDermid, Electrodeposition of zinc and composite zinc-yttrium stabilized zirconia coatings, Journal of materials processing technology, V. 209, 2009, Pp. 2632-2640.

- [14] N.N. Voevodin, N.T. Grebasch, W.S. Soto, L.S. Kasten, J.T. Grant, F.E. Arnold, M.S. Donley, An organically modified zirconate film as a corrosion-resistant treatment for aluminum 2024-T3, *Progress in Organic Coatings*, V. 41, 2001, Pp. 287–293.
- [15] L. Paussa, N.C. Rosero Navarro, D. Bravin, F. Andreatta, A. Lanzutti, M. Aparicio, A. Duran, L. Fedrizzi, ZrO₂ sol-gel pre-treatments doped with cerium nitrate for the corrosion protection of AA6060, *Progress in Organic Coatings*, V. 74, 2012, Pp. 311–319.
- [16] H. Li, K. Liang, L. Mei, S. Gu, S. Wang, Oxidation protection of mild steel by zirconia sol-gel coatings, *Materials Letters*, V. 51, 2001, Pp. 320–324.
- [17] P. Kiruthika, R. Subasri, A. Jyothirmayi, K. Sarvani, N.Y. Hebalkar, Effect of plasma surface treatment on mechanical and corrosion protection properties of UV-curable sol-gel based GPTS-ZrO₂ coatings on mild steel, *Surface & Coatings Technology*, V. 204, 2010, Pp. 1270–1276.
- [18] R. Ugas-Carrion, F. Sittner, C.J. Ochs, S. Flege, W. Ensinger, Characterization of the porosity of thin zirconium oxide coatings prepared at low temperatures, *Thin Solid Films*, V. 517, 2009, Pp. 1967–1969.
- [19] D.Q. Peng, X.D. Bai, X.W. Chen, Q.G. Zhou, X.Y. Liu, R.H. Yu, Comparison of electrochemical behavior of zirconium and zircaloy-4 implanted with Y and Ce ions, *Applied Surface Science*, V. 221, 2004, Pp. 259–271.
- [20] A. Diaz-Parralejo, A. Macias-Garcia, Jose Sanchez-Gonzalez, M. Angeles Diaz-Diez, E. M. Cuerda-Correa Influence of the experimental parameters on the synthesis process of yttria-doped zirconia sol-gel films, *Surface & Coatings Technology*, V. 204, 2010, Pp. 2257–2261.
- [21] Alyssa E. Markowitz, Optimization of Sol-Gel Composite Films through Chemical and Thermal Processing, Queen's University, 1998.
- [22] Peter Billson Kirk, sol-gel-derived zirconia thin film coatings for Ti-6Al-4V and 316L stainless steel implant applications, University of Toronto, 1997.
- [23] Debasish Sarkar, Synthesis and Thermo-Mechanical Properties of Sol-Gel Derived Zirconia Toughened Alumina Nanocomposite, National Institute of Technology, 2007.
- [24] P. Du, S.S. Wang, H. Chen, Z. Wang, J.C. Sun, Z. Han, W. Schmidt, H.W. Neumuller, Microstructure and texture evolution of CeO₂ buffer layers prepared via dip-coating sol-gel method on IBAD-YSZ/Hastelloy substrates, *Physica C*, V. 463, 2007, Pp. 580–583.
- [25] M. Luo, K. Cheng, W. Weng, C. Song, P. Du, G. Shen, G. Xu, G. Han, Preparation of high-density TiO₂ nanodots on Si substrate by a novel method, *Materials Letters*, V. 62, 2008, Pp. 1965–1968.
- [26] C. Viazzi, J.P. Bonino, F. Ansart, Synthesis by sol-gel route and characterization of Yttria Stabilized Zirconia coatings for thermal barrier applications, *Surface & Coatings Technology*, V. 201, 2006, Pp. 3889–3893.
- [27] L. Fedrizzi, F.J. Rodriguez, S. Rossi, F. Deflorian, R. Di Maggio, The use of electrochemical techniques to study the corrosion behaviour of organic coatings on steel pretreated with sol-gel zirconia films, *Electrochimica Acta*, V. 46, 2001, Pp. 3715–3724.
- [28] R. Ugas-Carrion, F. Sittner, M. Yekehtaz, S. Flege, J. Brotz, W. Ensinger, Influence of stabilizing agents on structure and protection performance of zirconium oxide films, *Surface & Coatings Technology*, V. 204, 2010, Pp. 2064–2067.
- [29] W. Liu, Y. Chen, C. Ye, P. Zhang, Preparation and characterization of doped sol-gel zirconia films, *Ceramics International*, V. 28, 2002, Pp. 349–354.

- [30] H. Buscail, C. Issartel, F. Riffard, R. Rolland, S. Perrier, A. Fleurentin, C. Josse, Effect of various lanthanum sol-gel coatings on the 330Cb(Fe-35Ni-18Cr-1Nb-2Si) oxidation at 900 °C *Applied Surface Science*, V. 258, 2011, Pp. 678– 686.
- [31] R. Vassen, X. Cao, F. Tietz, D. Basu, D. Stover, Zirconates as New Materials for Thermal Barrier Coatings, *J. Am. Ceram. Soc.*, V. 83, N.8, 2000, Pp. 2023–2028.
- [32] M. Zevin, R. Reisfeld, I. Oehme, O. S. Wolfbeis, Sol-gel-derived optical coatings for determination of chromate, *Sensors and Actuators B*, V. 38, 1997, Pp. 235-238.
- [33] W. Que, Z. Sun, Y. Zhou, Y.L. Lam, S.D. Cheng, Y.C. Chan, C.H. Kam, Preparation of hard optical coatings based on an organic-inorganic composite by sol-gel method, *Materials Letters*, V. 42, 2000, Pp. 326–330.
- [34] W. Que, X. Hu, Optical and mechanical properties of sol-gel silica-titania hard optical coatings derived from methyltrimethoxysilane and tetrapropylorthotitanate as precursors, *Optical Materials*, V. 22, 2003, Pp. 31–37.
- [35] E. Nouri, M. Shahmiri, H. Reza Rezaie, F. Talayian, A comparative study of heat treatment temperature influence on the thickness of zirconia sol-gel thin films by three different techniques: SWE, SEM and AFM, *Surface & Coatings Technology*, V. 206, 2012, Pp. 3809–3815.
- [36] Sumio Sakka, *Handbook of sol-gel science and technology*, Kluwer academic publishers, 2005.
- [37] Q. Li, X. Zhong, J. Hu, W. Kang, Preparation and corrosion resistance studies of zirconia coating on fluorinated AZ91D magnesium alloy, *Progress in Organic Coatings*, V. 63, 2008, Pp. 222–227.
- [38] A. Diaz-Parralejo, A. L. Ortiz, R. Caruso, F. Guiberteau, Effect of type of solvent alcohol and its molar proportion on the drying critical thickness of ZrO_2 -3 mol% Y_2O_3 films prepared by the sol-gel method, *Surface & Coatings Technology*, V. 205, 2011, Pp. 3540–3545.
- [39] Y.S. Baron, A. Ruiz, Sol-gel coating to reduce 1.25Cr-0.5Mo steel oxidation at 700 °C: Catalyst type effect, *Corrosion Science*, V. 53, 2011, Pp. 1060–1065.
- [40] S.K. Tiwari, J. Adhikary, T.B. Singh, R. Singh, Preparation and characterization of sol-gel derived yttria doped zirconia coatings on AISI 316L, *Thin Solid Films*, V. 517, 2009, Pp. 4502–4508.
- [41] M. T. Soo, N. Prastomo, A. Matsuda, G. Kawamura, H. Muto, A. Fauzi Mohd Noor, Z. Lockman, K. Y. Cheong, Elaboration and characterization of sol-gel derived ZrO_2 thin films treated with hot water, *Applied Surface Science*, V. 258, 2012, Pp. 5250– 5258.
- [42] E. Nouri, M. Shahmiri, H. R. Rezaie, F. Talayian, Investigation of structural evolution and electrochemical behaviour of zirconia thin films on the 316L stainless steel substrate formed via sol-gel process, *Surface & Coatings Technology*, V. 205, 2011, Pp. 5109–5115.
- [43] P.C. Rajath Varma, Brendan Duffy, John Cassidy, Influence of magnesium nitrate on the corrosion performance of sol-gel coated AA2024-T3 aluminium alloy, *Surface & Coatings Technology*, V. 204, 2009, Pp. 277–284.

ارزیابی رفتار خوردگی پوشش نانوساختار هیبریدی اعمال شده با فرایند سل-ژل بر روی سطح آلومینیوم ۲۰۲۴

علی شانقی^{۱*}، هادی مرادی^۲

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

^۲ کارشناس ارشد مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه تهران

* نویسنده مسئول: alishanaghi@gmail.com

تاریخ دریافت: ۱۳۹۱/۱۱/۲۶ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۲/۵/۳۰

چکیده

پوشش نانو ساختار اکسید تیتانیوم به دلیل دارا بودن خواص اپتیکی، مقاومت به اکسایش، خوردگی و سایش امروزه به میزان زیادی مورد توجه قرار گرفته است. روشهای مختلفی برای اعمال نانو پوششها وجود دارد همانند فرایند CVD، PVD، سل-ژل و.... در این میان روش سل-ژل به دلیل در بر داشتن مزایایی نظیر سهولت کارایی، همگنی و یکنواختی بالای ترکیب شیمیایی از جایگاه ویژه ای در صنعت پوشش دهی بر خوردار است. بنابراین در این مقاله پوشش میانی، چسبنده و متخلخل نانو ساختار اکسید تیتانیوم به عنوان مخازن نگهدارنده ممانعت کننده سریومی بوسیله روش سل-ژل تحت فرایند غوطه وری بر روی آلومینیوم ۲۰۲۴ اعمال شده و در ادامه یک لایه کاملاً همگن، یکنواخت و فشرده اکسید تیتانیوم بر روی لایه میانی اعمال شده است. سپس خواص ساختاری، مورفولوژی و ترکیب پوشش بوسیله XRD، FESEM و AFM ارزیابی گردیده و خواص خوردگی پوشش نیز در محلول 3,5% NaCl بوسیله روشهای الکتروشیمیایی همانند پلاریزاسیون تافلی و امپدانس ارزیابی شده است. نتایج نشان دهنده همگنی، یکنواختی و عاری از ترک بودن پوشش و کاهش شدت جریان خوردگی آلومینیوم ۲۰۲۴ از ۳۶ به ۲۴۴۹ (KOhmcm^2) به میزان تقریباً ۶۸ برابر است، که این رفتار می تواند به دلیل تولید هیدروکسید سریوم حاصل از انجام مکانیزم خود ترمیم کنندگی و خروج ممانعت کننده های سریومی از نانو مخازن جهت جلوگیری از ایجاد ترک و رشد آنها باشد.

کلمات کلیدی: پوشش نانو ساختار، اکسید تیتانیوم، ممانعت کننده، سل-ژل، آلومینیوم ۲۰۲۴، رفتار خوردگی.

Investigation Corrosion Behavior of Nanostructured Hybrid Coating Applied by Sol- Gel Method on Al 2024

Ali Shanaghi^{1*}, Hadi Moradi²

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

² Advanced materials institute, Tehran University, Tehran

* Corresponding Author: alishanaghi@gmail.com

Submission: February 14, 2013 Acceptance: August 21, 2013

Abstract

Nanostructured titanium oxide coating due to the optical properties, resistance to oxidation, corrosion, and erosion has become highly regarded. There are different ways for applying nanostructure coating such as CVD, PVD, sol - gel and so on. Among of these methods, the sol - gel method was used more application, due to the ease of having such benefits as efficiency, homogeneity and uniformity of the chemical composition of the coating. So, in this paper, the intermediate coating, adhesive and porous nanostructured titanium oxide, as maintenance reserves cerium inhibitor, applied by sol - gel method on aluminum 2024, after that a layer of homogeneous, uniform and compact titanium oxide applied on the middle layer, then the structural properties, morphology and coating composition were investigated by XRD, FESEM and AFM and corrosion properties of the coatings in 3,5% NaCl solution was measured by electrochemical techniques such as polarization and impedance measured. The results showed homogeneity, uniformity and free crack coating and also improving the corrosion resistance of Al 2024 from ۳۶ to ۲۴۴۹ ($K\Omega cm^2$), about ۶۸ times. These effects can be due to self-healing mechanism of nano cerium inhibitors by releasing and producing cerium hydroxide and finally prevent cracks propagation.

Keywords: Nanostructure Coating, Titanium oxide, Inhibitor, Sol-Gel, Al2024, Corrosion behavior.

۱- مقدمه

پوشش‌های محافظ سطح و مقاوم در برابر خوردگی، هنگامیکه دچار آسیب همانند ترک، خش، حفره و غیره نشده باشند، از سطح فلز محافظت نموده، اما با ایجاد کوچک‌ترین عیب ناشی از جواهرزنی و رشد ترک‌های ریز، دیگر قادر به محافظت از سطح نمونه نخواهند بود. برخی از پوشش‌ها همانند پوشش‌های کروماته به دلیل مقاومت به خوردگی بالای ناشی از ایجاد لایه اکسید و یا هیدروکسیدی ایجاد شده بر روی سطح فلز دارای قابلیت خودترمیم کنندگی ترک‌های بسیار ریز، حفره‌ها و ... می‌باشند [۱]، اما امروزه استفاده از پوشش‌های کروماته و ترکیبات آن به دلیل سرطان‌زا و مضر بودن این ترکیبات، محدود شده و در حال جایگزین شدن با پوشش‌های جدید همانند پوشش‌های هیبریدی، پلیمری و سرامیکی با قابلیت خودترمیم کنندگی می‌باشند. در میان پوشش‌های دارای قابلیت خودترمیم کنندگی، پوشش‌های طراحی شده پایه سرامیکی نانوساختار علاوه بر مقاومت سایش و خواص مکانیکی خوب، قابلیت ترمیم نواقص سطحی در حال شروع و یا ترک‌های بسیار ریز را در حین کار بصورت خودکار دارا هستند، همچنین در میان پوشش‌های پایه سرامیکی، پوشش نانو ساختار اکسید تیتانیوم دارای کاربرد وسیعی می‌باشد که عبارتند از: پوشش‌های ضد انعکاس در سل‌های خورشیدی [۲-۴]، حسگرهای رطوبت [۵-۶]، حسگرهای گازی [۷]، پوشش‌های مقاوم در برابر خوردگی [۸] و غیره. البته قابل ذکر است که با ایجاد پوشش نانوساختار اکسید تیتانیوم تمام خواص مذکور به میزان قابل توجهی بهبود پیدا می‌کند. روش‌های مختلفی برای تولید پوشش نانو ساختار اکسید تیتانیوم وجود دارد، همانند اسپاترینگ، CVD [۹-۱۰]، لیزر پالسی [۱۱] و روش سل-ژل [۱۲-۱۴]. در این میان روش سل-ژل به دلیل کنترل ترکیب شیمیایی در سطح ملکولی و دمای اعمالی پایین نسبت به روش‌های دیگر دارای مزایای ویژه‌ای است، علاوه بر آن میکرو ساختار پوشش همانند سائز حفره‌ها و حجم آنها بوسیله تغییر پارامترهای سل ژل قابل کنترل می‌باشد [۱۵]. مهمترین نکته

در حفاظت از خوردگی فلزات وابسته به دو نوع فصل مشترک می‌باشد: ۱- فصل مشترک بین فلز و پوشش ۲- فصل مشترک بین پوشش و محیط. بنابراین کنترل واکنش بین فصل مشترک‌ها هنگامی که در حد ملکولی انجام پذیرد، می‌تواند تاثیر بالایی در حفاظت از خوردگی ایجاد شده توسط پوشش اعمالی داشته باشد.

در این مقاله پیش ماده آلکوکسیدی، به دلیل در برداشتن خواص فیزیکی و شیمیایی همانند گروه‌های هیدروکربنی با طول زنجیره بالا و قابلیت مخلوط شدن در حد ملکولی، همراه با ممانعت کننده معدنی جهت افزایش مقاومت به خوردگی پوشش در فصل مشترک ما بین پوشش و محلول و همچنین ایجاد فیلم عاری از ترک انتخاب گردیده است. به دلیل کاربرد بسیار وسیع آلومینیوم ۲۰۲۴ در صنعت، پوشش لایه نازک نانوساختار اکسید تیتانیوم حاوی ممانعت کننده معدنی به منظور بهبود خواص خوردگی بر روی آن اعمال شده و سپس خواص ساختاری پوشش توسط XRD، FESEM و AFM ارزیابی شده و همچنین رفتار خوردگی آن بوسیله منحنی پلاریزاسیون Tafel و امپدانس ارزیابی شده است.

۲- مواد و روش تحقیق

در این مقاله پیش ماده اولیه آلکوکسیدی تترا - بوتیل ارتو تیتانات (TBT) در تهیه محلول سل-ژل استفاده شده است [۱۳]. ابتدا اتانول و اتیل استو استات (EAcAc) در دمای اتاق با نسبت مناسب با هم مخلوط شده، سپس TBT به محلول اضافه شده و محلول به مدت ۳۰ دقیقه به شدت هم زده شده است. در ادامه با استفاده از آب دی یونیزه واکنش‌های آب‌کافت^۱ و چگالش^۲ کنترل گردیده و ممانعت کننده معدنی (سریوم حل شده با نسبت مشخص در محلول هیدروکسی سیلیم) به محلول نهایی اضافه گردیده و در نهایت بوسیله پیرسازی محلول، یک سل پایدار و مناسب پوشش‌دهی تهیه شده است. بعد از آماده سازی سطحی

^۱ Hydrolysis

^۲ Condensation

مورد بررسی قرار گرفته، با توجه به ضخامت بسیار کم پوشش اعمالی (حدود ۲ میکرون، ضخامت در هر مرحله پوشش دهی در محدوده ۲۰۰ تا ۳۰۰ نانومتر) و حضور عوامل ممانعت کننده بصورت ترکیبی در پوشش و همچنین یکنواختی این ترکیبات در سطح پوشش، برای ارزیابی دقیق تر و کاملتر رفتار فازی پوشش، زوایای ورودی مختلف تابش اشعه ایکس همانند سه و نه درجه و حالت نرمال بررسی و نتایج در شکل ۱ نشان داده شده است.

نکته قابل توجه درباره ممانعت کننده معدنی (سریومی)، استفاده از ترکیب آلکوکسیدی تیتانیوم به همراه ترکیب هیدروکسی سیلیسیم است، که در این حالت ممانعت کننده سریومی با ترکیب آلکوکسیدی تیتانیومی وارد واکنش شده و در داخل حلقه های آن محبوس گردیده و سپس در ادامه به دلیل حضور گروه هیدروکسی سیلیسیم در محلول کاملاً احاطه گردیده و از محیط اطراف جدا می گردد، البته این حلقه های ایجاد شده دارای ارتباط زنجیره ای با حلقه های اطراف خود هستند، در نتیجه بطور یکنواخت و همگن در محلول و همچنین پوشش اعمالی پخش شده اند [۱۶-۱۸]. بنابراین همانطور که در شکل ۱ مشاهده می گردد، فازهای ناشی از واکنش ممانعت کننده سریومی با ترکیبات تیتانیومی مطابق با استاندارد JCPDS 12-0477 در زوایای 2θ برابر با ۲۸.۹۷ و ۳۳.۶۱ مشاهده گردیده [۱۹] و فازهای مربوط به واکنش تری متوکسی سیلان و سریوم نیز در زوایای 2θ برابر با ۲۵.۶۱ و ۲۸.۵۱ مشاهده گردیده اند [۲۰-۲۱]، همچنین فاز اکسید تیتانیوم مطابق با استاندارد JCPDS 49-1433 در شکل ۱-الف مشاهده شده است. در زوایای تابش ۳ درجه (شکل ۱-الف) تنها فازهای مربوط به واکنش مابین ترکیب آلکوکسیدی تیتانیوم و سریوم (Ce_2TiO_5) و واکنش هیدروکسی سیلیسیم و سریوم (Ce_2SiO_5)، مربوط به حلقه های هیدروکسی احاطه کننده ممانعت کننده سریومی مشاهده گردیده و با افزایش عمق نفوذ در زاویه تابش ۹ درجه، شدت فازهای مربوط به واکنش مابین ترکیب آلکوکسیدی تیتانیوم و سریوم (Ce_2TiO_5) افزایش یافته، تمام فازهای ذکر شده بطور خلاصه در شکل ۱-ب نشان داده شده است.

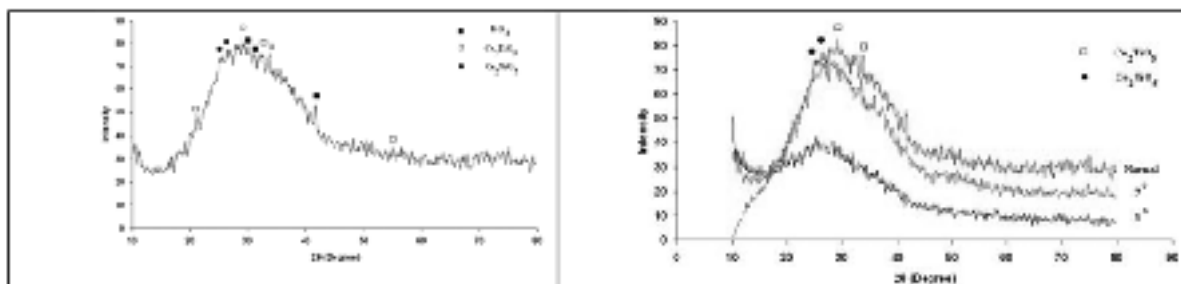
نمونه ها (سمباده زنی، پولیش کاری و تمیزکاری آلتراسونیک در استون و الکل)، پوشش سرامیکی حاوی ممانعت کننده معدنی بوسیله روش غوطه وری و با سرعت ۱۴۰ میلی متر بر دقیقه بر روی زیر لایه آلومینیومی ۲۰۲۴ اعمال شده و بعد از خشک شدن طبیعی در جریان هوای اتاق، نمونه ها به مدت ۳۰ دقیقه در دمای ۱۲۰ درجه سلسیوس قرار داده شده اند. این مراحل چندین بار تکرار شده تا ضخامت مورد نظر حاصل گردد. در مرحله نهایی به منظور حذف ترکیبات آلی باقیمانده، نمونه ها به مدت یک ساعت در دمای ۱۸۰ درجه سلسیوس تحت عملیات حرارتی قرار گرفته اند.

خواص فازی و ساختاری پوشش نانو ساختار اکسید تیتانیوم-ممانعت کننده، بوسیله تفرق اشعه ایکس (GIXRD) با اشعه ($Cu\ K\alpha\ radiation\ \lambda = 1.5406\ \text{\AA}$) از زاویه ۱۰ تا ۸۰ درجه با زوایای ورودی ۳، ۹ درجه و نرمال، تصاویر FESEM و AFM ارزیابی شده است. همچنین رفتار خوردگی آلومینیوم ۲۰۲۴ پوشش داده شده و بدون پوشش مطابق استاندارد ASTM G59 توسط منحنی های پلاریزاسیون و امپدانس در سل شامل سه الکتروود کاری، مرجع، کمکی و حاوی ۲۵۰ mL محلول ۳.۵ درصد NaCl در دمای ۲۷ درجه سلسیوس با استفاده از پتانسیو استات EG&G Instruments Inc, model 273 بررسی شده است. البته قبل از اندازه گیری خواص الکتروشیمیایی، نمونه ها به مدت یک ساعت در محلول ۳.۵ درصد NaCl به منظور پایدار شدن، نگهداری شده اند. منحنی امپدانس نیز در محدوده فرکانس ۱۰ mHz تا ۱۰۰ kHz در پتانسیل مدار باز بدست آمده و سپس داده های بدست آمده بوسیله نرم افزار Power suit و برنامه Zview مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفته اند.

۳- نتایج و بحث

رفتار فازی و ساختار کریستالی پوشش سرامیکی اکسید تیتانیوم حاوی ممانعت کننده سریومی توسط روش GIXRD

^۱. Grazing Incidence X-Ray Diffraction

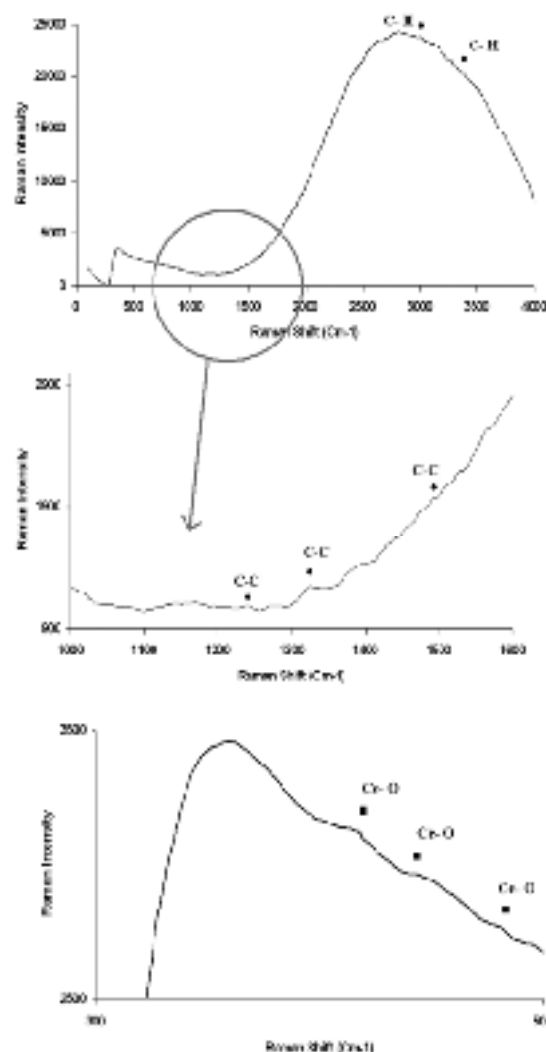


شکل ۱- نمودار GIXRD پوشش سرامیکی پایه تیتانیومی حاوی ممانعت کننده سریومی، الف) سه زاویه مختلف ۳ و ۹ درجه و حالت نرمال و ب) حالت نرمال.

همچنین در شکل ۲- الف منحنی رامان پوشش خودترمیم کننده پایه تیتانیومی حاوی سریوم کپسوله در محدوده ۲۰۰ تا ۴۰۰۰ (cm^{-1}) نشان داده شده، در این شکل نقاط مشخص شده بیانگر حضور پیوندهای حلقه‌ای و زنجیره‌های (C-H و C-C)، ناشی از واکنش گروه‌های آلی پایه تیتانیومی و عامل هیبریدی (تری متوکسی سیلان) می‌باشند [۲۲-۲۳]، که نشان دهنده کپسوله شدن عامل خود ترمیم کننده معدنی (سریوم) هستند. البته قابل ذکر است که با توجه محدوده رامان در طول موج ۳۰۰ تا ۵۰۰ (cm^{-1}) پیوند سریوم با اکسیژن موجود در ترکیبات آلی (Ce-O) اثبات شده [۲۴]، که در شکل ۲- ب منحنی رامان پوشش خود ترمیم کننده قابل ملاحظه است.

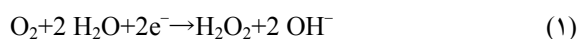
بنابراین حضور ترکیبات تیتانیوم- سریوم در پوشش (Ce_2TiO_5) و همچنین واکنش هیدروکسی سیلیسم با سریوم (Ce_2SiO_5) بیانگر انجام کامل واکنش آب کافت (هیدرولیز) و چگالش (کندانسیون) در فرایند سل-ژل و در نتیجه همگنی و یکنواختی مواد سریومی در محلول پوشش دهی و در نهایت پوشش سرامیکی است، زیرا یکی از نکات مهم در اعمال پوشش‌های مقاوم به خوردگی حاوی ممانعت کننده، همگنی و یکنواختی پخش عوامل ممانعت کننده در پوشش نهایی است، که در این مقاله ایجاد یک محلول کاملاً همگن، شفاف و پایدار تایید کننده این موضوع می‌باشد.

در شکل ۳- الف تصویر FESEM بیانگر همگنی و یکنواختی پوشش نانو ساختار هیبریدی حاوی نانو مخازن شامل مواد ممانعت کننده، با ضخامت بسیار کم پوشش در حدود ۲۰۰ نانومتر (شکل ۳- ب) است.

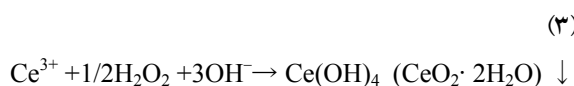
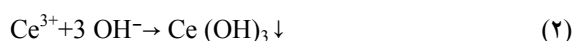


شکل ۲- منحنی رامان پوشش خود ترمیم کننده پایه تیتانیومی حاوی سریوم کپسوله شده، الف) در محدوده ۲۰۰ تا ۴۰۰۰ (cm^{-1}) و ب) در محدوده ۲۰۰ تا ۵۰۰ (cm^{-1}).

فلزی Al_2CuMg به عنوان مراکز بسیار فعال در انجام واکنشهای خوردگی ضروری است، بطوریکه این نقاط، بسیار فعال جهت احیا اکسیژن در محیطهای خورنده حاوی رطوبت و یون کلر مطابق با رابطه ۱ هستند، که با فراهم نمودن یون هیدروکسید منجر به ایجاد ترکیبات هیدروکسیدی و یا اکسیدی می گردند [۲۵].

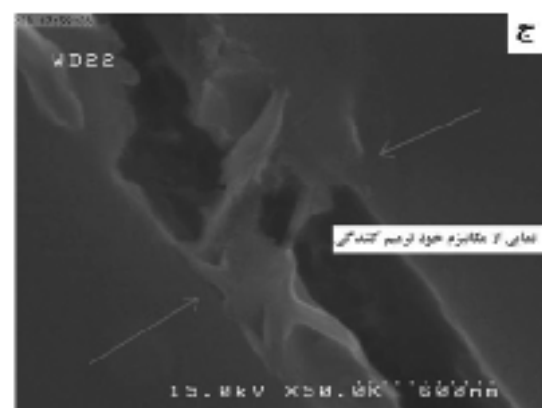
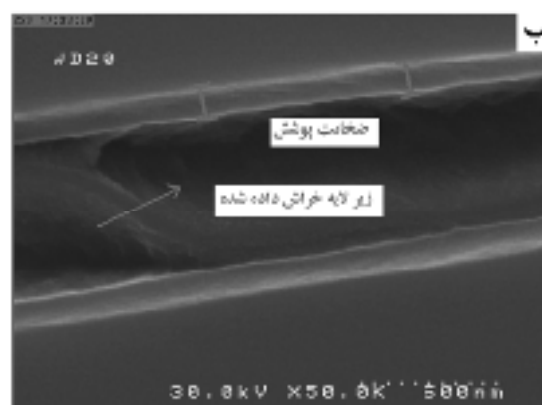
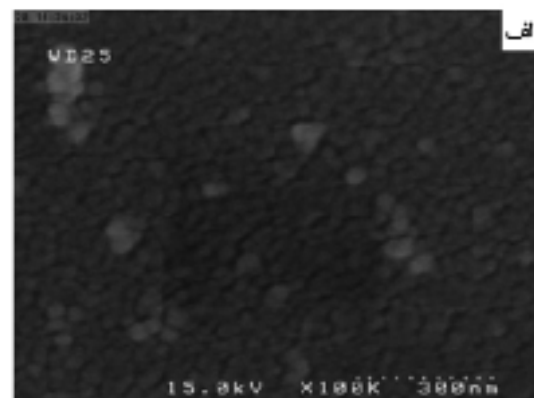


در واقع ممانعت کننده های سریومی در حین تماس با نواقص همانند ترکها و حفره ها، ازحالت حلقه ای بودن و زنجیره ای خارج شده و شروع به انجام واکنش با اکسیژن و رطوبت محیط و پر کردن نواقص نموده اند و در نهایت ترکها و نواقص سطحی موجود در پوشش سرامیکی راکاهش می دهند. تغییر رنگ مشاهده شده در بزرگنمایی ۵۰۰۰۰ برابر در محل اتصال دو دیواره ترک، بیانگر تشکیل ترکیبات متفاوت با زمینه است، همچنین واکنشهای مورد نظر جهت ایجاد ترکیبات هیدروکسیدی و یا اکسیدی سریوم در محل نواقص و در نهایت پر کردن نواقص و ترمیم آنها در روابط ۲ و ۳ نشان داده شده است [۲۵].



بنابراین مکانیزم کاهش ترکها در پوشش سرامیکی پایه تیتانیومی حاوی مواد خود ترمیم کننده معدنی (سریوم) وابسته به سرعت اکسیداسیون و رشد محصولات اکسیدی و هیدروکسیدی حاصل از تماس مواد ممانعت کننده سریومی با محیط (در اثر حضور نواقص همانند ترک و حفره) می باشد، که به تدریج نواقص را محو می نمایند.

در شکل ۴ تصویر AFM پوشش سرامیکی پایه تیتانیومی حاوی ممانعت کننده سریومی نشان داده شده که بیانگر همگنی و یکنواختی و همچنین جهت دار بودن پوشش است. جهت دار بودن پوششهای سرامیکی حاوی سریوم می تواند دارای ۲ مزیت باشد، که عبارتند از:



شکل ۳- تصاویر FESEM پوشش سرامیکی پایه تیتانیومی حاوی ممانعت کننده سریومی، (الف) ساختار کاملاً همگن و یکنواخت پوشش در بزرگنمایی ۱۰۰۰۰۰ برابر، (ب) ضخامت پوشش خود ترمیم کننده، (ج) نمایی از عملکرد عامل ممانعت کننده سریومی

در شکل ۳- ج نمایی از مکانیزم ترمیم کنندگی ممانعت کننده در پوشش پایه تیتانیومی حاوی سریوم نشان داده شده، مطابق مقالات و تحقیقات انجام شده در این زمینه، هنگام بررسی مکانیزم خود ترمیم کنندگی پوشش اعمال شده بر روی آلومینیوم ۲۰۲۴، توجه به حضور فازهای بین

۹۶ ساعت غوطه‌وری در محلول ۳.۵٪ NaCl نشان می‌دهد و نتایج آن بصورت خلاصه در جدول ۱ آورده شده است. شکل ۵-الف، بیانگر ایجاد یک لایه سرامیکی روئین (Passive) همراه با کاهش نواقص سطحی در سطح زیر لایه آلومینیومی است.

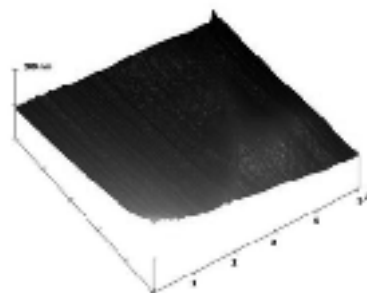
ثابت ماندن شدت جریان خوردگی در محدوده پتانسیلی ۶۰۰- میلی ولت تا ۳۰۰ میلی ولت می‌تواند ناشی از خروج مواد ممانعت کننده از زنجیره‌ها و واکنش آنها با مواد موجود در نواقص بوده که منجر به ایجاد یک لایه نازک در سطح نواقص و تشکیل یک لایه روئین در منحنی پلاریزاسیون گردیده است.

در واقع نفوذ یون کلر محلول ۳.۵ درصد NaCl در پوشش سرامیکی منجر به ایجاد نواقص و ترکهای سطحی در سطح پوشش و آزاد شدن و شکستن پیوندهای سریومی و تشکیل ترکیبات سریومی گردیده، که در نهایت باعث بهبود نواحی صدمه دیده و ترمیم آنها گردیده است. بطوریکه مطابق شکل ۵، منحنی پلاریزاسیون نمونه دارای پوشش خودترمیم کننده حتی بعد از ۹۶ ساعت غوطه‌وری در محلول نمک طعام، دارای پتانسیل خوردگی مثبت‌تر (۵۹۳- میلی ولت) و شدت جریان خوردگی به مراتب کمتر ($7.34 \times 10^{-9} \text{ A/cm}^2$) در مقایسه با نمونه بدون پوشش آلومینیومی که به مدت ۱ و ۹۶ ساعت در محلول نمک طعام غوطه‌ور بوده، می‌باشد.

الف) به دلیل بافت پوشش، رشد نواقص در جهت‌های دیگر به سختی صورت می‌پذیرد.

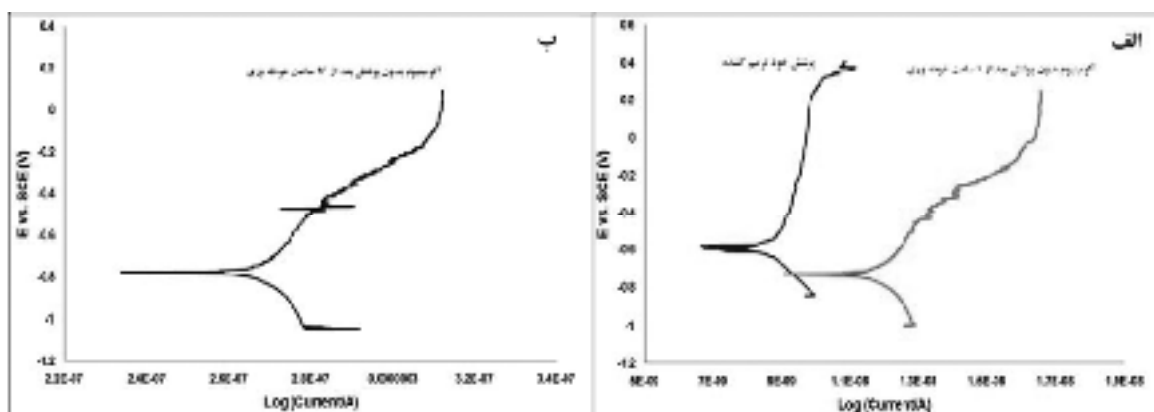
ب) به دلیل تسهیل خارج شدن سریوم‌های موجود در حلقه‌های هیدروکسی سیلسیم و تیتانیوم، نواقص موجود در جهت بافت پوشش نیز سریعاً بهبود می‌یابند [۲۵].

بنابراین مطابق با مزایای ذکر شده، احتمال حضور ترک، نواقص و رشد آنها در جهت‌های دیگر به سختی صورت می‌پذیرد و همچنین به دلیل حضور کاملاً همگن و یکنواخت ترکیبات سریومی در پوشش سرامیکی، قابلیت کاهش نواقص در تمام جهات یکسان است و مواد ممانعت کننده قادر خواهند بود که از ایجاد ترکها و حفره‌ها در جهات مختلف جلوگیری نمایند.



شکل ۴- تصویر AFM پوشش سرامیکی پایه تیتانیومی حاوی ممانعت کننده سریومی.

شکل ۵ منحنی پلاریزاسیون پوشش سرامیکی پایه تیتانیومی حاوی سریوم بعد از ۹۶ ساعت غوطه‌وری و منحنی پلاریزاسیون نمونه آلومینیومی بدون پوشش بعد از ۱ و



شکل ۵- منحنی پلاریزاسیون، الف) پوشش سرامیکی پایه تیتانیومی حاوی سریوم اعمال شده بر روی زیر لایه آلومینیومی بعد از ۹۶ ساعت و نمونه آلومینیومی بدون پوشش بعد از ۱ ساعت غوطه‌وری در محلول ۳.۵ درصد NaCl، ب) نمونه آلومینیومی بدون پوشش بعد از ۹۶ ساعت غوطه‌وری در محلول ۳.۵ درصد NaCl.

شده و در زمان ۹۶ ساعت، بزرگ تر شدن حلقه امپدانس به دلیل تشکیل یک لایه نازک در سطح نواقص ادامه یافته است.

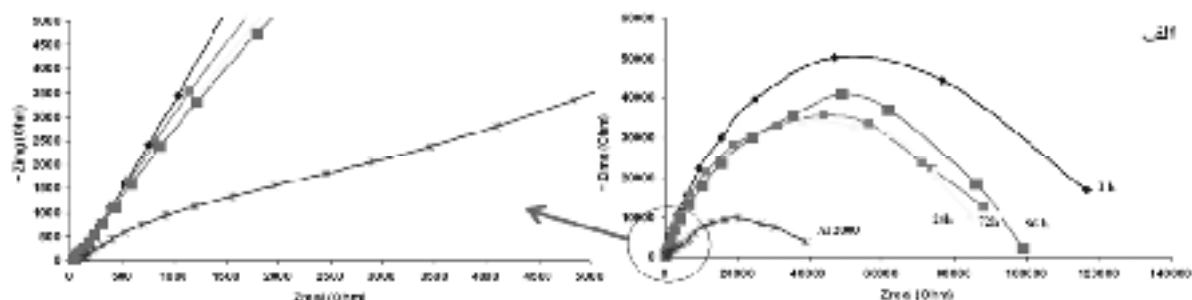
بطور کلی رفتار خوردگی پوشش خود ترمیم کننده در زمانهای مختلف غوطه‌وری بصورت مدارهای معادل در شکل ۷ توصیف شده و نتایج حاصل از آنالیز پارامترهای الکتروشیمیایی بصورت خلاصه در جدول ۲ آورده شده است. در مدار معادل R_s مقاومت محلول در تماس با سطح پوشش خود ترمیم کننده، R_{coat} و CPE_{coat} به ترتیب مقاومت و ظرفیت خازنی پوشش خود ترمیم کننده، R_{oxide} و CPE_{oxide} به ترتیب مقاومت و ظرفیت خازنی محصولات ناشی از انجام واکنشهای مواد خود ترمیم کننده در محل ترکها و نواقص سطح پوشش و همچنین اکسید آلومینیوم مربوط به نمونه بدون پوشش، و در نهایت R_{dl} و C_{dl} به ترتیب مقاومت لایه دوگانه و ظرفیت لایه دوگانه می‌باشند. مقدار مقاومت و ظرفیت خازنی هر نمونه وابسته به درصد نواقص همانند تخلخل و ترکها و همچنین میزان جذب آب توسط پوشش است [۱۶]

البته قابل ذکر است که پوشش اکسید تیتانیوم به تنهایی قادر به ایجاد لایه روئین نمی باشد، زیرا فرایند سل-ژل مستعد به ایجاد ترک و نواقص سطحی است، بنابراین لایه روئین ایجاد شده، می تواند در اثر فعل و انفعالات انجام شده در اثر حضور و آزاد شدن سربوم باشد، همچنین حرکت پتانسیل خوردگی از ۷۷۸- به ۵۹۳- میلی ولت، احتمال افزایش واکنش رابطه ۱ و پیرو آن افزایش واکنشهای رابطه ۲ و ۳ و در نهایت ایجاد ترکیبات اکسیدی و هیدروکسیدی جهت ترمیم نواقص سطحی را در بر دارد.

در شکل ۶ منحنی امپدانس پوشش خود ترمیم کننده و نمونه آلومینیومی ۲۰۲۴ بدون پوشش در زمانهای مختلف غوطه‌وری نشان داده شده، که بیانگر بهبود مقاومت به خوردگی نمونه پوشش داده شده در مقایسه با نمونه بدون پوشش است، اما با گذشت زمان به مدت ۲۴ ساعت غوطه‌وری در محلول نمک طعام، مقاومت پوشش خود ترمیم کننده کاهش یافته، با این حال از این مرحله به بعد با شروع واکنشهای خود ترمیم کنندگی و خروج سربوم از نانو مخازن، حلقه امپدانس در مدت زمان ۷۲ ساعت بزرگ تر

جدول ۱- فاکتورهای موثر بدست آمده از منحنی های پلاریزاسیون.

نمونه	i_{corr} (A/cm ²)	E_{corr} (mV)	β_a (mV/dec)	β_c (mV/dec)	R_p (KOhm.cm ²)
نمونه آلومینیومی بدون پوشش بعد از ۱ ساعت غوطه‌وری	1.14×10^{-8}	-۷۲۸	۶۵	۵۴	۱۱۲۴
نمونه آلومینیومی بدون پوشش بعد از ۹۶ ساعت غوطه‌وری	2.82×10^{-7}	-۷۷۸	۵۱	۴۳	۳۶
پوشش بعد از ۹۶ ساعت غوطه‌وری	7.34×10^{-9}	-۵۹۳	۱۰۸	۶۷	۲۴۴۹



شکل ۶- منحنی امپدانس نمونه حاوی پوشش خود ترمیم کننده پایه تیتانیومی حاوی سربوم اعمال شده و نمونه آلومینیومی ۲۰۲۴ بدون پوشش در زمانهای مختلف ۱، ۲۴، ۷۲ و ۹۶ ساعت غوطه‌وری در محلول ۳.۵ درصد NaCl.

جدول ۲- نتایج حاصل از آنالیز پارامترهای الکتروشیمیایی مدارهای معادل پوشش خودترمیم کننده پایه تیتانیومی

نمونه	زمان غوطه وری (h)	R_s ($\Omega \text{ Cm}^2$)	R_{coat} ($k\Omega \text{ Cm}^2$)	CPE_{coat} ($\mu F \text{ Cm}^{-2}$)	n_c	R_{oxid} ($k\Omega \text{ Cm}^2$)	CPE_{oxid} ($\mu F \text{ Cm}^{-2}$)	n_{oxide}	C_{dl} ($\mu F/cm^2$)	R_{pol} ($k\Omega \text{ Cm}^2$)
آلومینیوم ۲۰۲۴	۱	۵۱				۴۱	۳.۶۷۱	۰.۷۸	۱.۷۲۵	۳.۱۴۸
	۱	۱۲۱	۱۸۷	۲۷.۰۲	۰.۹۱	۲۲۳	۳.۵۶	۰.۸۲		
پوشش حاوی ممانعت کننده سریومی	۲۴	۱۲۳	۲۴	۲.۵	۰.۷۸	۴۱	۰.۸	۰.۸۹	۱.۰۳	۶۹.۲۱
	۷۲	۱۱۴	۳۲	۳.۷	۰.۷۸	۵۷	۱.۲	۰.۹۱	۱.۰۱	۷۹.۵۸
	۹۶	۱۱۹	۶۸.۳	۷.۴۶	۰.۸۴	۱۸۹	۲.۳۷	۰.۹۳		

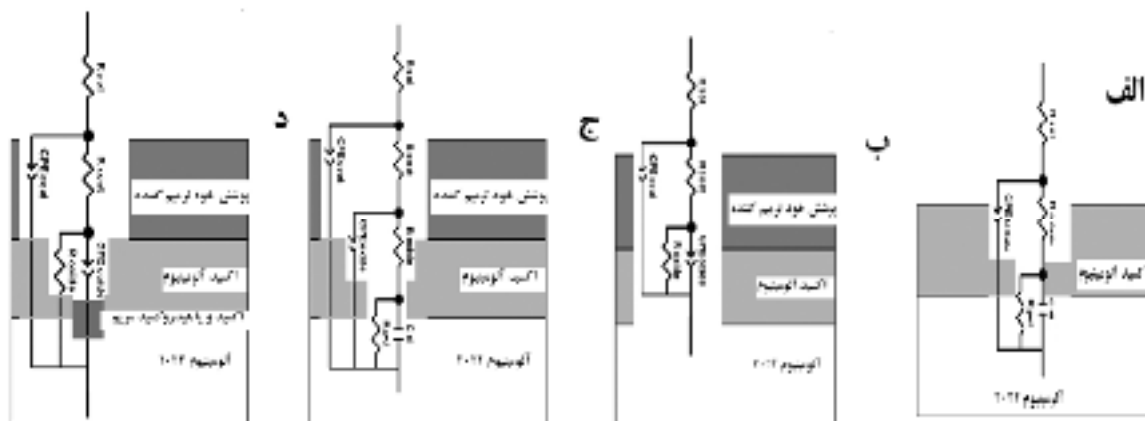
پوشش با ابعادی در حدود میکرو همانند ترکهای سطحی و حفره‌ها می باشد، با گذشت زمان تا ۲۴ و ۷۲ ساعت، نشان داده شده در شکل ۷-ج سرعت انجام واکنشهای خوردگی ناشی از حضور یونهای کلر موجود در محلول نیز افزایش یافته، سپس در ادامه با گذشت ۹۶ ساعت غوطه‌وری، مدار معادل نشان داده شده در شکل ۷-د، سرعت انجام واکنشهای خود ترمیم کنندگی در محل نواقص نسبت به واکنشهای خوردگی افزایش یافته، نواقص ترمیم گشته و در نهایت منجر به ایجاد یک پوشش عاری از نواقص گردیده است.

۴- نتیجه‌گیری

حضور ترکیبات Ce_2TiO_5 و Ce_2SiO_5 در پوشش بیانگر انجام کامل واکنش آب کافت و چگالش محلول پوشش‌دهی و در نهایت توزیع و پخش کاملاً همگن و یکنواخت ممانعت کننده سریومی در پوشش سرامیکی پایه تیتانیومی است.

مطابق نتایج جدول ۲، مقاومت و ظرفیت خازنی پوشش بعد از گذشت ۱ ساعت غوطه‌وری در محلول ۳.۵ درصد NaCl ، تا زمان ۲۴ ساعت غوطه‌وری دارای روند کاهشی است و سپس روند افزایشی پیدا نموده و به بیشترین مقدار خود در زمان ۷۲ ساعت رسیده است، دلیل این امر می تواند ناشی از خروج ممانعت کننده سریومی در نواقص و انجام واکنشها و سپس ایجاد محصولات اکسیدی و هیدروکسیدی در نواقص پوشش باشد [۱۶].

در شکل ۷- الف مدار معادل نمونه آلومینیوم ۲۰۲۴ بدون پوشش، بیانگر حضور لایه اکسیدی آلومینیوم و شکسته شدن این لایه پسو در حضور یون کلر و انجام واکنشهای خوردگی در نواقص سطحی است، همانطور که در شکل ۷-ب مشاهده گردیده، مدار معادل پوشش بعد از ۱ ساعت غوطه‌وری در محلول ۳.۵ درصد NaCl بیانگر شروع واکنشهای خود ترمیم کنندگی در محل نواقص موجود در



شکل ۷- مدار معادل الف) نمونه آلومینیوم ۲۰۲۴ بدون پوشش بعد از ۱ ساعت غوطه‌وری در محلول ۳.۵ درصد نمک طعام، و مدار معادل نمونه دارای پوشش خود ترمیم کننده پایه تیتانیومی در زمانهای مختلف غوطه‌وری (ب) ۱ ساعت، (ج) ۲۴ و ۷۲ ساعت و (د) ۹۶ ساعت.

گسترده‌گی و پهن شدن منحنی‌های XRD پوشش حاوی
 سربوم دلالت بر نانو ساختار بودن، همگنی و یکنواختی
 ساختار پوشش در مقیاس نانومتری می‌باشد.
 پوشش خود ترمیم کننده در حین تماس با نواقص سطحی
 همانند ترک‌ها و حفره‌ها، با خروج سربوم از حلقه‌های
 زنجیره‌ای و ایجاد یک لایه نازک در سطح نواقص منجر به
 تشکیل یک لایه پسیو شده است.
 اعمال پوشش خود ترمیم کننده منجر به بهبود عالی مقاومت
 به خوردگی آلومینیوم ۲۰۲۴ در محلول ۳.۵ درصد نمک
 طعام از ۳۶ به ۲۴۴۹ (KOhmcm^2) به میزان تقریباً ۶۸ برابر
 گردیده است.

مراجع

- [1] S.M.A. Hosseini, A.H. Jafari, E. Jamalizadeh, Self-healing corrosion protection by nanostructure sol-gel impregnated with propargyl alcohol, *Electrochimica Acta*, Vol. 54, 2009, Pp. 7207-7213.
- [2] N. Bonini, M. C. Carotta, A. Chiorini, et al., Doping of a nanostructured titania thick film: structural and electrical investigations, *Sens. Actuators B: Chem.*, Vol.68, 2000, Pp. 274-280.
- [3] T. Ivanova, A. Harizanova, M. Surtchev, and Z. Nenova, Investigation of sol-gel derived thin films of titanium dioxide doped with vanadium oxide, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, Vol 76, 2003, Pp.591-598.
- [4] V. P. S. Perera, P. V. V. Jayaweera, P. K. D. D. P. Pitigala, et al., Construction of a photovoltaic device by deposition of thin films of the conducting polymer polythiocyanogen, *Synth. Met.*, Vol. 143, 2004, Pp. 283-287.
- [5] R. Fretwell and P. Douglas, An active, robust, and transparent nanocrystalline anatase TiO_2 thin film—preparation, characterization, and the kinetics of photodegradation of model pollutants, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, Vol.143, 2001, Pp.229-240.
- [6] W. P. Tai and J. H. Oh, Fabrication and humidity sensing properties of nanostructured $\text{TiO}_2 - \text{SnO}_2$ thin films, *Sens. Actuators B: Chem.*, Vol.85, 2002, Pp.154-157.
- [7] M. I. Baraton and L. Merhari, Surface chemistry of TiO_2 nanoparticles: influence on electrical and gas sensing properties, *J. Europ. Ceram. Soc.*, Vol.24, 2004, Pp. 1399-1404.
- [8] G. X. Shen, Y. C. Chen, and C. J. Lin, Corrosion protection of 316L stainless steel by a TiO_2 nanoparticle coating prepared by sol-gel method, *Thin Solid Films*, Vol.489, 2005, Pp.130-136.
- [9] A.Tuan, M.Yoon, V.Medvedev, Y.Ma, J.W.Rogres Jr., Interface control in the chemical vapor deposition of titanium dioxide on silicon(100), *Thin Solid Films*, Vol. 377-378, 2000, Pp. 766-771.
- [10] B. C. Kang, S. B. Lee, and J. H. Boo, Growth of TiO_2 thin films on Si (100) substrates using single molecular precursors by metal-organic chemical-vapor deposition, *Surf. Coat. Technol.*, Vol.131, 2000, Pp. 88-92.
- [11] X. Liu, J. Yin, Z. G. Liu, Structural characterization of TiO_2 thin films prepared by pulsed laser deposition on GaAs (100) substrates, *Appl. Surf. Sci.*, Vol.174, 2001, Pp.35-39.
- [12] C. Garzella, E. Comini, E. Tempesti, TiO_2 thin films by a novel sol-gel processing for gas sensor applications, *Sens. Actuators B*, Vol.68, 2006, Pp.189-196.
- [13] A. Shanaghi, A. SabourRouhaghdam, T. Shahrabi, M. Aliofkhazrai, Study of Sol-gel Method for Preparation TiO_2 Nanoparticle Coating for Corrosion Protection, *Mater. Sci.*, Vol.44, 2007, Pp. 233-247.
- [14] A. Shanaghi, A. SabourRouhaghdam, T. Shahrabi, M. Aliofkhazraei, Corrosion Protection of Mild Steel by Applying TiO_2 Nanoparticle Coating via Sol-Gel Method, *Protec. Metals Phys. Chem. Surf.*, Vol.45, 2009, Pp.305-311.

- [15] C. J. Brinker and G. W. Schere, *The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*, Sol-Gel Science, Academic Press, New York, 1990.
- [16] S.V. Lamaka, M.L. Zheludkevich, K.A. Yasakau, R. Serra, S.K. Poznyak, M.G.S. Ferreira, Nanoporous titania interlayer as reservoir of corrosion inhibitors for coatings with self-healing ability, *Prog. Org. Coat.*, Vol. 58, 2007, Pp. 127–135.
- [17] N.C. Rosero-Navarro, M. Curioni, Y. Castro, M. Aparicio, G.E. Thompson, A. Durán, Glass-like Ce_xO_y sol-gel coatings for corrosion protection of aluminium and magnesium alloys, *Surface & Coatings Technology*, Vol. 206, 2011, Pp. 257–264.
- [18] M. Huang, H. Zhang, J. Yang, Synthesis of organic silane microcapsules for self-healing corrosion resistant polymer coatings, *Corrosion Science*, 2012, in press.
- [19] T. Kidchob, L. Malfatti, D. Marongiu, S. Enzo, P. Innocenzi, Formation of cerium titanate, $CeTi_2O_6$, in sol-gel films studied by XRD and FAR infrared spectroscopy, *J Sol-Gel Sci. Technol.*, Vol.52, 2009, Pp. 356–361.
- [20] A. Cuneyt Tas, M. Akinc, Phase Relations in the System Ce_2O_3 - $Ce_2Si_2O_7$ in the Temperature Range 11 50" to 1970°C in Reducing and Inert Atmospheres, *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol.77, 1994, Pp. 2953-2960.
- [21] S. Zec, S. Bošković, Ž. Bogdanov, N. Popović, Low temperature $Ce_2Si_2O_7$ polymorph formed by mechanical activation, *Mater. Chem. and Phys.*, Vol. 95, 2006, Pp. 150-153.
- [22] V. V. Ganbavle, U. K.H. Bangi, S. S. Latthe, S. A. Mahadik, A. Venkateswara Rao, Self-cleaning silica coatings on glass by single step sol-gel route, *Surf. Coat. Technol.*, 205, 2011, Pp. 5338–5344.
- [23] F. X. Liu, K. L. Yao, Z. L. Liu, Raman spectroscopy of a-C:H:N films deposited using ECR-CVD with mixed gas, *Appl. Surf. Sci.*, Vol. 253, 2007, Pp. 6957-6962.
- [24] A. Banerji, V. Grover, V. Sathe, S.K. Deb, A.K. Tyagi, CeO_2 - Gd_2O_3 system: Unraveling of microscopic features by Raman spectroscopy, *Solid State Commun.*, Vol. 149, 2009, Pp. 1689-1692.
- [25] K.A. Yasakau, M.L. Zheludkevich, O.V. Karavai, M.G.S. Ferreira, Influence of inhibitor addition on the corrosion protection performance of sol-gel coatings on AA2024, *Prog. Org. Coat.*, Vol. 63, 2008, Pp. 352–360.

بررسی فاکتورهای دما، تلاطم و نوع محیط خورنده بر جریان خوردگی پوشش الکتریکی 87%Ni-13wt.%P با استفاده از روش طراحی آزمایش فاکتوریل

لاله رضازاده^{۱*}، مرتضی زندرحیمی^۲

^۱ کارشناس ارشد مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه شهید باهنر کرمان

^۲ استاد گروه مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه شهید باهنر کرمان

* نویسنده مسئول: Rezlaleh@yahoo.com

تاریخ دریافت: ۱۳۹۱/۱۱/۲۹ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۲/۵/۳۱

چکیده

در این تحقیق، پوشش آلیاژی نیکل- فسفر با تکنیک رسوب‌دهی الکتریکی به روش جریان مستقیم، بر روی فولاد ضد زنگ ۳۰۴، ایجاد شد. به منظور تعیین ریزساختار و ترکیب اصلی پوشش از SEM و EDS و نیز جهت تعیین اندازه ذرات کریستالی از XRD و TEM استفاده گردید. مقاومت به خوردگی پوشش با آزمون پلاریزاسیون تافل مورد مطالعه قرار گرفت. در ادامه با استفاده از روش طراحی آزمایش «فاکتوریل» تأثیر پارامترهای دما، تلاطم و نوع محیط خورنده در دو سطح به صورت جداگانه و متقابل بر جریان خوردگی پوشش با ۱۳ درصد وزنی فسفر بررسی و نیز منحنی‌های تراز و سطح پاسخ مورد ارزیابی قرار گرفت. نتایج نشان داد دما، کمترین و محیط، بیشترین تأثیر را بر روی جریان خوردگی پوشش دارند. هم‌چنین، اندرکنش دوعاملی بین تلاطم و محیط، بیشترین و اندرکنش سه عاملی بین دما، تلاطم و محیط، کمترین تأثیر را بر میزان جریان خوردگی پوشش دارا می‌باشد و زمانی که سه پارامتر دما، تلاطم و محیط در پایین‌ترین و بالاترین سطح خود قرار دارند، جریان خوردگی پوشش به ترتیب ۱/۰۸ و ۴۹ میکروآمپر برسانتیمترمربع به دست آمد.

کلمات کلیدی: پوشش آلیاژی نیکل- فسفر، رسوب‌دهی الکتریکی، روش فاکتوریل، اندرکنش، منحنی تراز.

Investigation of Temperature, Agitation and Type of Corrosive Bath on Corrosion Current of 87%Ni-13%P Electrodeposited Coating by Using Factorial Method

Laleh Rezazadeh ^{1*}, Morteza Zandrahimi ²

¹ M.Sc. of Metallurgy Engineering, Shahid Bahonar University of Kerman.

² Professor of Metallurgy Engineering, Shahid Bahonar University of Kerman.

* Corresponding Author: rezlaleh@yahoo.com

Submission: February 17, 2013 Acceptance: August 22, 2013

Abstract

In this study, nickel phosphorus coating was prepared by electrodeposition method on 304 stainless steel substrate. Microstructure and chemical composition of coating were investigated by SEM and EDS analysis. In order to identify the phases and calculating the nickel grain size, XRD and TEM analysis were used. Corrosion behavior of coating was studied by Tafel polarization experiments. Main effects and interaction between temperature, agitation and type of corrosive bath in two levels on corrosion current of Ni-13wt.%P coating was also investigated by using experimental designs such as Factorial method. The results demonstrated that the types of corrosive bath and temperature have the most and the least effect on corrosion current, respectively. In addition, the interaction between two parameters, namely the type of corrosive bath and agitation and also the interaction between three parameters have maximum and minimum effect on corrosion current, respectively. Investigation of contour plots and surface responses showed that an optimum state was obtained when three parameters were at low level and also, the maximum corrosion current of coating determined when the parameters were at high level.

Keywords: Ni-P alloy coating, Electrodeposition, Factorial method, Interaction, Contour plot.

۱- مقدمه

پوشش‌های آلیاژی نیکل- فسفر به علت پتانسیل بالقوه و خواص مناسب از جمله سختی بالا، خصوصیات مغناطیسی، مقاومت به سایش و خوردگی بالا به عنوان پوشش محافظ در صنایع ماشین‌سازی، هوا و فضا، غلظت‌ها، ماشین‌های نوردهی و شکل‌دهی و بسیاری از صنایع دیگر کاربرد دارد. بررسی انجام گرفته نشان دهنده آن است که میزان فسفر موجود در پوشش تنها فاکتور مؤثر بر مقاومت به خوردگی نیست و فاکتورهایی دیگری نیز اثرگذارند. تاکنون تحقیقات بسیاری در زمینه بررسی مکانیزم خوردگی پوشش نیکل- فسفر ایجاد شده به روش الکتروکول و الکتریکی در محیط‌های اسیدی و قلیایی و در دماهای متفاوت به صورت تک پارامتری انجام گرفته است [۴-۱]. فلیس و همکارانش خوردگی پوشش آلیاژی الکتروکول نیکل- فسفر را در محلول ۰/۱ مولار نمک طعام به مدت ۵۰۰ ثانیه بررسی نمودند. در این تحقیق، فرورفتگی‌های ناشی از خوردگی همراه با ترک‌های داخلی، بر روی سطح پوشش مشاهده گردید و ترکیب $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ، به عنوان لایه پسیو شده، گزارش شد [۵]. پتخو مقاومت به خوردگی پوشش را در محیط اسیدی (۰/۵ مولار سولفوریک اسید) بررسی نمود و برای پوشش حاوی ۶/۶ تا ۱۳/۴ درصد وزنی فسفر، پدیده روئین^۱ شدن را مشاهده نمود [۶]. در تحقیقی دیگر توسط بزینی، خوردگی فرسایشی پوشش آلیاژی نیکل- فسفر در محلول ۰/۶ مولار نمک طعام مورد بررسی قرار گرفت. در این تحقیق محصول خوردگی در مقادیر پتانسیل کم (۱/۲- ولت)، ترکیب NiO و در مقادیر پتانسیل بالا (۰/۸+ ولت)، فسفات گزارش شد. فسفر در پوشش بصورت آندی اکسید می‌شود و باعث ایجاد یک لایه فیلم پسیو می‌گردد که حملات خوردگی را کاهش می‌دهد [۷]. لوی همکارانش خوردگی این پوشش را در محلول ۰/۵ مولار سولفوریک اسید بررسی نمودند و دلیل روئین شدن جزئی در مقادیر پلاریزاسیون آندی کم را به تأثیرات شیمیایی

مربوط به حضور فسفر در پوشش مربوط نمودند [۸]. بای و همکارانش رفتار خوردگی را با در نظر گرفتن سه پارامتر ثابت، یعنی محیط خورنده ۵ درصد نمک طعام، دمای ۳۷ درجه سلسیوس و مدت زمان ۲۴ ساعت و یک پارامتر متغیر (درصد فسفر)، مورد بررسی قرار دادند. در این گزارش، با افزایش مقدار فسفر در پوشش، افت جرمی پوشش، روند نزولی و مقاومت به خوردگی روند صعودی نشان داد. [۹]. در مطالعات انجام شده توسط لی و همکارانش، رفتار خوردگی پوشش الکتریکی و نانو کریستال نیکل- فسفر با لحاظ دو پارامتر متغیر یعنی دما (۲۵ و ۵۰ درجه سلسیوس) و پتانسیل اعمالی (۵۰۰- میلی ولت تا ۱ ولت) در محیط خورنده ۵ درصد وزنی نمک طعام توسط روش پتانسیودینامیک، مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد پوشش‌های آلیاژی نیکل- فسفر در محلول خورنده نمک طعام در دما و پتانسیل‌های بالا، به علت داشتن جریان خوردگی بیشتر، به شدت مورد حمله خوردگی قرار می‌گیرند [۳-۲].

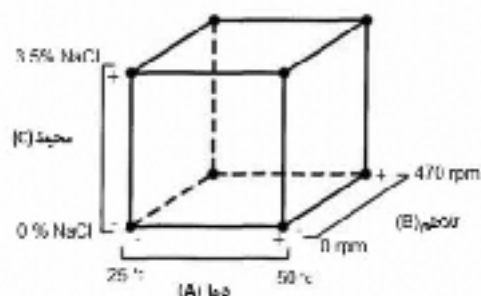
بررسی سوابق موضوع خوردگی پوشش‌های آلیاژی نیکل- فسفر نشان می‌دهد اگر چه محققین تأثیر پارامترهای مختلفی از جمله دما، درصد فسفر پوشش، پتانسیل اعمالی و نوع محیط خورنده (اسیدی و بازی) را بر میزان خوردگی پوشش به طور جداگانه بررسی نموده‌اند، اما تأثیر این پارامترها به طور همزمان بر روی هم و نهایتاً بر روی مقاومت به خوردگی پوشش گزارش نشده است [۱۰-۱]. لذا، در این پژوهش سعی شده است تأثیر سه پارامتر دما، تلاطم و نوع محیط خورنده در دو سطح ماکزیم و مینیم با استفاده از روش طراحی آزمایش فاکتوریل بر میزان خوردگی پوشش بررسی گردد. بدین منظور با استفاده از روش الکتروشیمیایی LSV و دستگاه پتانسیواستات و نیز با در نظر گرفتن سه پارامتر متغیر، و میزان فسفر ثابت در محدوده پتانسیل اعمالی ۱- و ۱+ ولت، میزان خوردگی پوشش بررسی شد.

۲- مواد و روش تحقیق

فلز پایه برای ایجاد پوشش الکتریکی نیکل- فسفر، فولاد ضد زنگ ۳۰۴ است که ترکیب شیمیایی آن با روش EDS تعیین

^۱ Passive

نرم افزار Minitab بهره برده شد. در این روش سه عامل دما، تلاطم و نوع محیط خورنده، در دو سطح، به عنوان فاکتورهای اصلی، در نظر گرفته شد. طراحی آزمایش، با ۲ بار تکرار انجام و تأثیر هر یک از پارامترها و اندرکنش بین آنها، با روش طراحی عاملی، محاسبه گردید. فاکتورها و سطوح مربوطه، در جدول ۲، نشان داده شده است. هم چنین، طرح هندسی آزمایش بررسی جریان خوردگی پوشش الکتریکی نیکل-فسفر، در شکل ۱، ارایه شده است.



شکل ۱- طرح عاملی^{۲۳} برای بررسی جریان خوردگی پوشش الکتریکی نیکل-فسفر

رئوس هر وجه مکعب، بالاترین و پایین ترین سطح در نظر گرفته شده برای هر یک از پارامترها را، به صورت جداگانه نشان می دهد. با توجه به منحنی های تافل به دست آمده از آزمایشات خوردگی، مطابق شکل ۲ برای به دست آوردن مقدار جریان خوردگی، از محل تلاقی دو خط مماس بر منحنی تافل خطوطی عمود بر محورهای x و y رسم گردید و بدین ترتیب، مقادیر جریان و پتانسیل خوردگی مربوط به هر آزمایش تعیین گردید (جدول ۳).

و شامل آهن، نیکل، سیلیس، کروم و منگنز به ترتیب با مقادیر ۷۱/۴۱، ۷/۹۶، ۰/۷۳، ۱۸/۲۴ و ۱/۶۶ درصد وزنی می باشد. از نمونه هایی با ابعاد (۱cm×۱cm) به عنوان زیرلایه جهت پوشش دهی، استفاده شد. عملیات آماده سازی قبل از آبکاری طبق استاندارد ASTM B254 [۱۱] انجام و پوشش آمورف و نانو کریستال نیکل-فسفر با ۱۳ درصد وزنی فسفر طبق ترکیب شیمیایی حمام آبکاری در جدول ۱ جهت بررسی میزان خوردگی تهیه شد.

جدول ۱- ترکیب شیمیایی حمام آبکاری الکتریکی نیکل-فسفر

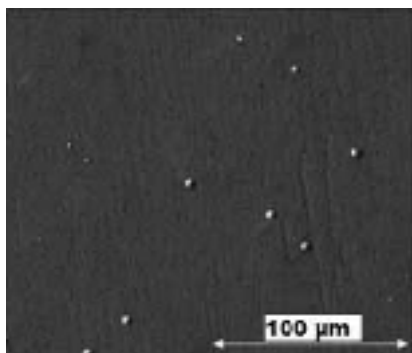
شرایط آبکاری الکتریکی	ترکیب محلول آبکاری (gr/lit)	
pH	۱/۵	سولفات نیکل ۶ آبه
دما C°	۶۰±۲	کلرید نیکل ۶ آبه
دانشیه جریان (mA/cm ²)	۲۰	اسید بوریک
زمان آبکاری (min)	۲۰	اسید فسفرو
سرعت همزن (rpm)	۴۰۰	سورفکتانت
	۰/۱	ساخارین

از دستگاه پراش سنج پرتوی ایکس (XRD, Philips) برای تعیین ساختار و نوع فازهای موجود در پوشش استفاده شد. اندازه دانه پوشش توسط اشعه ایکس (Cu-Kα, λ=۱/۵۴Å) و طبق معادله ویلیامسون-هال محاسبه گردید. هم چنین، اندازه ذرات کریستالی با استفاده از میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM, LEO 902) تعیین و با نتایج آنالیز XRD مقایسه گردید. مورفولوژی سطح پوشش توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM, Tescan)، مشاهده شد. جهت تعیین جریان خوردگی پوشش از دستگاه پتانسیواستات و روش طراحی فاکتوریل^(۲) در

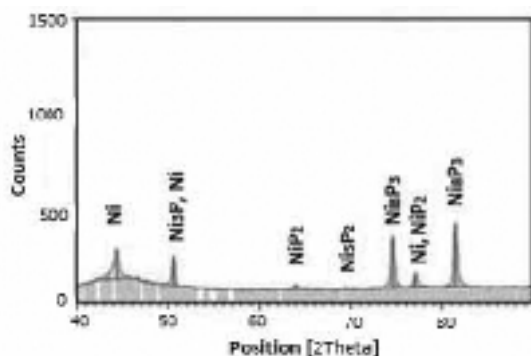
جدول ۲- حالات ترکیبی برای طراحی ۸ (۲^۳) آزمایش خوردگی.

فاکتورها	جریان خوردگی		سطح فاکتورها	
	تکرار اول	تکرار دوم	کم (-۱)	زیاد (+۱)
دما A	I ₁	I ₂	A=۲۵(°C)	A=۵۰(°C)
تلاطم B	a ₁	a ₂	B=۰(rpm)	B=۴۷۰(rpm)
محیط C	ab ₁	ab ₂	C=۰(%NaCl)	C=۳/۵(%NaCl)
	c ₁	c ₂		
	ac ₁	ac ₂		
	bc ₁	bc ₂		
	abc ₁	abc ₂		

نانو کریستال و آمورف در این پوشش است. خواص آمورفی تابعی از میزان فسفر رسوب شده در پوشش می باشد. فسفر و نیکل هر دو دارای میل ترکیبی شیمیایی قوی می باشند، لذا تشکیل توده های متراکم با مرکزیت اتم فسفر که توسط اتم های نیکل احاطه شده اند، بسیار سهل و آسان است. نشست همزمان فسفر در طی فرآیند آبکاری، نظم پردامنه اتم های نیکل را از بین می برد و هر چه مقدار فسفر بیشتر شود، این بی نظمی نیز بیشتر شده و به ساختار آمورف نزدیک تر می شود [۱۳-۱۲].

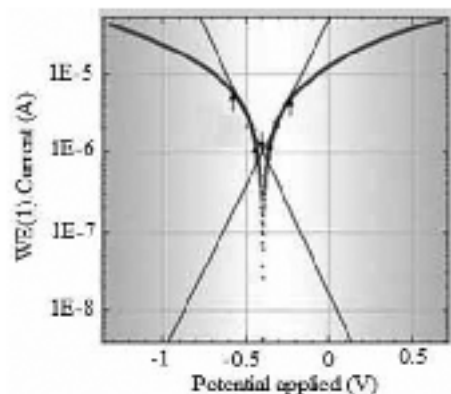


شکل ۳- تصویر میکروسکوپی الکترونی روبشی از پوشش الکتریکی نیکل-فسفر حاوی ۱۳ درصد فسفر.



شکل ۴- الگوی پراش اشعه X ترکیبات فازی در پوشش الکتریکی نیکل-فسفر حاوی ۱۳ درصد فسفر.

نتایج حاصل از محاسبه اندازه کریستال های نیکل از طریق معادله ویلیامسون-هال، بیانگر ساختار نانو کریستال می باشد. همچنین، با توجه به تصویر TEM به دست آمده از پوشش الکتریکی نیکل-فسفر حاوی ۱۳ درصد وزنی فسفر



شکل ۲- منحنی پلاریزاسیون تافل آزمایش اول

محاسبه تأثیرات اصلی و اندرکنش بین پارامترها و نیز ترسیم منحنی های تراز و ارایه مدل رگرسیون برای جریان خوردگی پوشش الکتریکی نیکل-فسفر در نرم افزار Minitab انجام شد.

جدول ۳- نتایج حاصل از آنالیزهای تافل.

تعداد	جریان خوردگی (μA)		پتانسیل خوردگی (mV)	
	تکرار اول	تکرار دوم	تکرار اول	تکرار دوم
۱	۱/۱۲	۱/۰۳	-۲۸۷/۹۹	-۳۹۸/۴۹
۲	۲/۷۰	۲/۰۲	-۳۵۷/۹۷	-۳۶۷/۹۱
۳	۲/۰۷	۲/۴۹	-۳۳۳/۵۶	-۳۵۲/۶۴
۴	۴/۸۷	۷/۶۰	-۳۵۵/۵۳	-۳۰۵/۱۳
۵	۸/۸۵	۷/۲۱	-۵۶۵/۳۹	-۶۰۷/۶۴
۶	۱۲/۸۸	۱۳/۰۲	-۶۰۱/۲۱	-۴۵۹/۵۵
۷	۲۲/۹۰	۳۲/۶۴	-۶۱۴/۴۴	-۳۷۶/۴۵
۸	۴۴/۱۶	۵۴/۴۸	-۵۶۰/۶۱	-۳۷۱/۸۱

۳- نتایج و بحث

همان طور که در شکل ۳ مشاهده می شود، مورفولوژی سطح پوشش، ساختار آینه ای شکل^۲، یکنواخت و منسجم را نشان می دهد. در الگوی پراش به دست آمده از سطح پوشش در شکل ۴، علاوه بر پیک های مربوط به کریستال های Ni و Ni₃P ترکیبات واسطه دیگری نظیر Ni₈P₃، Ni₅P₂ و NiP₂ نیز وجود دارد که این امر نشان دهنده ی همزیستی ساختار

^۲ . Mirror Like

خوردگی نیز مثبت می‌باشد؛ با این تفاوت که میزان تأثیر نوع محیط نسبت به دو فاکتور دما و تلاطم، چشمگیرتر است و منحنی آن دارای شیب بیشتری می‌باشد.

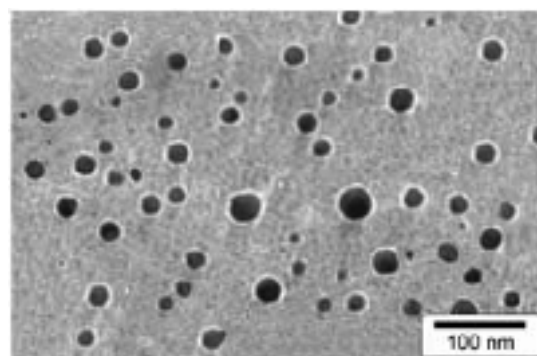
جدول ۴- مقادیر مربوط به تأثیر پارامترها و اندرکنش بین آن‌ها.

مقدار	عنوان تأثیر
۷/۹۳	A
۱۵/۲۳	B
۲۱/۵۳	C
۴/۸۳	AB
۵/۳۱	AC
۱۲/۷۷	BC
۳/۵	ABC

A: دما، B: تلاطم، C: محیط خورنده

نتایج نشان می‌دهد که پارامترهای دما، تلاطم و نوع محیط علاوه بر این که خود به تنهایی بر روی میزان جریان خوردگی مؤثرند، می‌توانند بر روی یکدیگر نیز تأثیرگذار باشند و اثرات یکدیگر را کاهش یا افزایش دهند. با ترسیم منحنی‌های اثرات متقابل پارامترها می‌توان دریافت که اندرکنش بین پارامترها مثبت، منفی یا صفر می‌باشد. با توجه به تأثیرات متقابل پارامترها در جدول ۴ و شکل ۷، می‌توان استنباط کرد که اندرکنش بین مقدار تلاطم و دما مثبت (۴/۸۳) می‌باشد؛ زیرا زمانی که تلاطم در سطح پایین است (۰ دور بر دقیقه)، مقدار افزایش دما از ۲۵ به ۵۰ درجه سلسیوس نسبت به زمانی است که تلاطم در سطح بالا می‌باشد (۴۷۰ دور بر دقیقه)، کمتر است. هم‌چنین، تأثیر دما بر روی نوع محیط نیز مثبت بوده (۵/۳۱)، اما مقدار آن اندکی، بیشتر است. در بین تأثیرات مربوط به اندرکنش‌ها، بیشترین تأثیر (۱۲/۷۷) مربوط به نوع محیط و تلاطم می‌باشد. زمانی که محیط آب مقطر است، نسبت به حالتی که محلول ۳/۵ درصد نمک طعام می‌باشد افزایش میزان تلاطم از ۰ تا ۴۷۰ دور بر دقیقه بسیار ناچیز است مقدار این اختلاف در منحنی مربوط به تأثیر تلاطم و نوع محیط خورنده به وضوح قابل مشاهده است ($y_2 - y_1$). به طور کلی در بین اثرات اصلی و تأثیر اندرکنش‌ها، تأثیر متقابل بین سه پارامتر با هم دارای کمترین اثر (۳/۵) می‌باشد.

(شکل ۵) و با کمک نرم افزار SIS^۳، اندازه متوسط کریستال‌ها (نقاط تیره) که در زمینه آمورف (زمینه روشن) شناور می‌باشند، مقدار ۱۴ نانومتر به دست آمد. نتایج به دست آمده از اندازه متوسط کریستال‌های نیکل با روش XRD و آنالیز TEM، بیانگر این مطلب است که اختلاف دو روش در مقیاس نانو، بسیار ناچیز و قابل چشم‌پوشی است و نتایج محاسبه شده در دو روش، یکدیگر را تأیید می‌کنند.

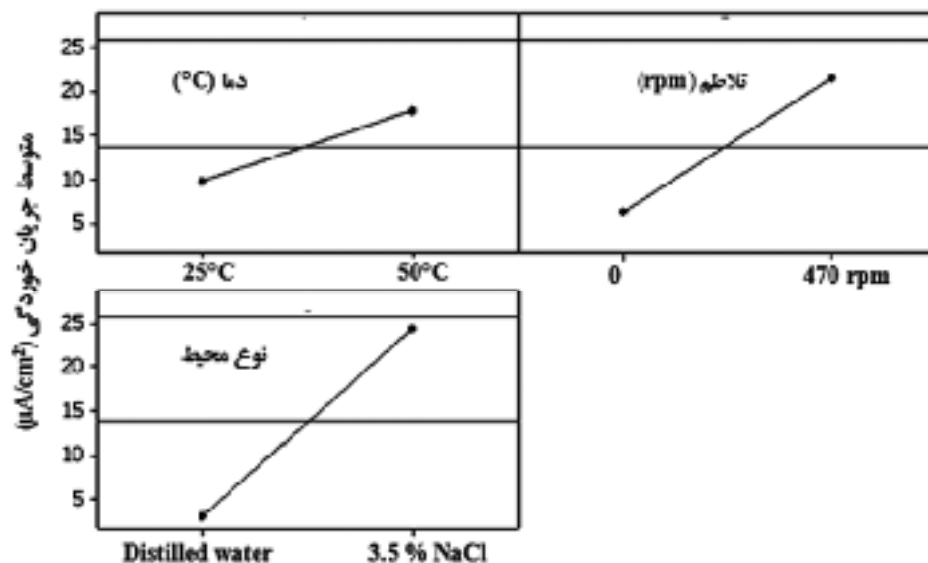


شکل ۵- تصویر TEM از اندازه ذرات کریستالی در پوشش الکتريکی نیکل - فسفر حاوی ۱۳ درصد فسفر.

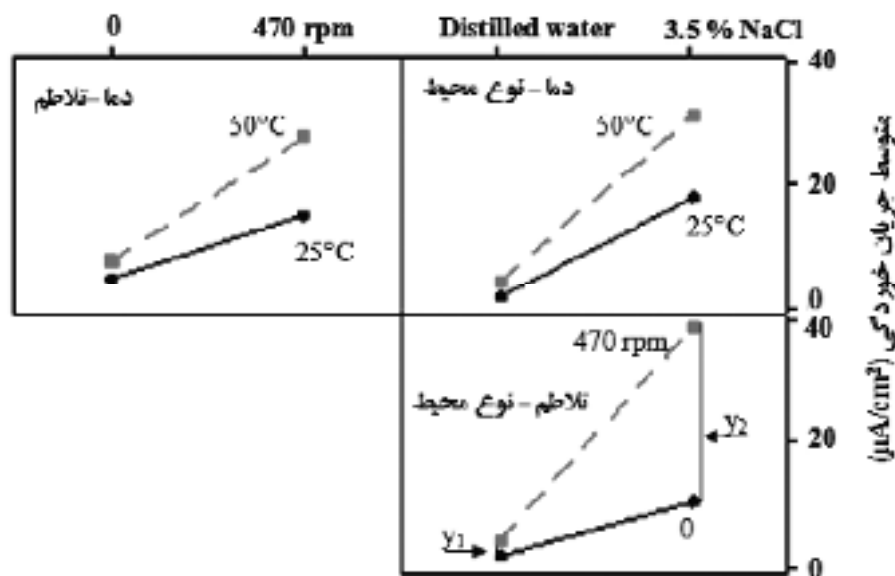
برای برآورد تأثیر اصلی هر یک از پارامترهای دما؛ (A)، تلاطم؛ (B)، نوع محیط خورنده؛ (C) و تأثیر اندرکنش دو و سه عاملی پارامترها بر روی میزان خوردگی پوشش از نرم افزار Minitab استفاده شد [۱۴]. نتایج حاصل از محاسبات انجام شده توسط نرم افزار در جدول ۴ نشان می‌دهد در بین سه پارامتر، دما با مقدار ۷/۹۳، کمترین و نوع محیط خورنده با مقدار ۲۱/۵۳، بیشترین تأثیر را بر جریان خوردگی پوشش دارا می‌باشد.

هم‌چنین، با توجه به شکل ۶ زمانی که دما از ۲۵ به ۵۰ درجه سلسیوس افزایش پیدا می‌کند، میزان جریان خوردگی هم افزایش پیدا می‌کند. بنابراین تأثیر دما بر روی خوردگی پوشش، مثبت بوده و زمانی که تلاطم از ۰ به ۴۷۰ دور بر دقیقه می‌رسد، میزان جریان خوردگی افزایش می‌یابد؛ با این تفاوت که میزان افزایش، نسبت به حالت قبل بیشتر است. علاوه بر این، تأثیر دو نوع محیط خورنده، یعنی آب مقطر و آب حاوی ۳/۵ درصد نمک طعام، بر روی میزان جریان

³. Soft Imaging System



شکل ۶- تأثیرات اصلی پارامترهای دما، تلاطم و نوع محیط بر روی جریان خوردگی پوشش الکتریکی نیکل - فسفر.



شکل ۷- تأثیرات متقابل پارامترهای دما، تلاطم و نوع محیط بر روی جریان خوردگی پوشش الکتریکی نیکل - فسفر.

شکل ۸ اثرات استاندارد شده فاکتورها و اندرکنش بین آنها را برای $\alpha=0/05$ نشان می‌دهد. در این نمودار، مقدار ۲/۳۱، مرز پذیرش یا رد تأثیرات، با احتمال مهندسی ۹۵٪ می‌باشد. بنابراین، در اینجا تأثیر اندرکنش بین سه پارامتر دما، تلاطم و محیط قابل صرف نظر کردن است، در حالی که سایر تأثیرات اعم از تأثیرات اصلی و متقابل حائز اهمیت می‌باشند. در صورتی که احتمال مهندسی ۹۰٪ ($\alpha=0/1$) لحاظ شود، مرز

برای مقایسه اثرات فاکتورها و هم‌چنین، اندرکنش بین آنها و نیز ارایه یک مدل رگرسیون، می‌توان از نمودار استاندارد پارتو^۱ استفاده کرد. در این نمودار، با احتساب احتمال‌های مهندسی متفاوت (به عنوان مثال؛ $\alpha=0/05$ و $\alpha=0/1$) می‌توان پارامترهایی را که اثرات یا اندرکنش‌های کمتری دارند، شناسایی و در محاسبات و بررسی نتایج، آنها را حذف نمود.

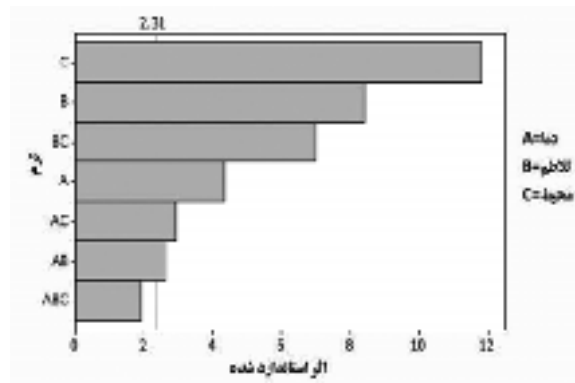
¹⁻ Pareto Plot

پاسخ‌ها بر تعداد آزمایش‌ها را، به‌دست آورد. بر این اساس، معادله رگرسیون مربوط به پاسخ مدل، به صورت رابطه ۲ بازنویسی می‌شود.

در نهایت، برای تعیین شرایط بهینه‌ی سه پارامتر دما، تلاطم و محیط می‌توان از منحنی‌های تراز و نمودار سطح پاسخ سه بعدی جریان خوردگی پوشش، استفاده نمود. جهت رسیدن به حالت بهینه بایستی میزان جریان خوردگی پوشش صفر یا نزدیک به صفر باشد. برای این منظور، منحنی‌های تراز و سطح پاسخ در حالت‌های مختلف مورد بررسی قرار گرفت. به‌عنوان مثال، شکل ۹ شرایطی را نشان می‌دهد که دمای محیط خوردگی ۲۵ درجه سلسیوس ثابت لحاظ شده و تأثیر دو پارامتر محیط و تلاطم بر جریان خوردگی پوشش به صورت منحنی‌های تراز با میزان جریان خوردگی متفاوت ترسیم شده است. در این حالت میزان جریان خوردگی از ۱/۰۸ بیشتر است و می‌تواند به حدود ۲۷/۵ میکروآمپر بر سانتی‌متر مربع نیز برسد.

با مقایسه‌ی منحنی‌های تراز در شرایط مختلف، ایده‌آل‌ترین حالت زمانی به‌دست می‌آید که محیط در سطح پایین باشد (آب مقطر)؛ یعنی میزان ماکزیمم و مینیمم جریان خوردگی پوشش الکتریکی نیکل-فسفر، پایین‌ترین مقدار را دارد (شکل ۱۰) و بدترین حالت برای خوردگی پوشش الکتریکی نیکل-فسفر زمانی است که، محیط در سطح بالا است (آب مقطر حاوی ۳/۵ درصد نمک طعام). زیرا مینیمم و ماکزیمم جریان خوردگی در مقایسه با سایر حالت‌ها، بیشترین مقدار را دارا است (شکل ۱۱). اهمیت منحنی‌های تراز و سطوح پاسخ در این است که می‌توان با استفاده از آنها میزان جریان خوردگی مربوط به پوشش الکتریکی نیکل-فسفر را در شرایط مختلفی که در بین دو محدوده‌ی انتخابی می‌باشند و مورد آزمایش قرار نگرفته‌اند، را تعیین نمود.

جدایش ۱/۸۶ به‌دست می‌آید که در این حالت هیچ یک از تأثیرات اصلی و متقابل بین پارامترها، قابل صرف‌نظر کردن نیست و باید در بررسی جریان خوردگی پوشش در نظر گرفته شود. ولی معمول است که در محاسبات مهندسی α را برابر با ۰/۰۵ لحاظ نمایند. هر چه میزان α کمتر باشد، دقت کار بالاتر است.



شکل ۸- نمودار پارتو برای حالت $\alpha = 0.05$

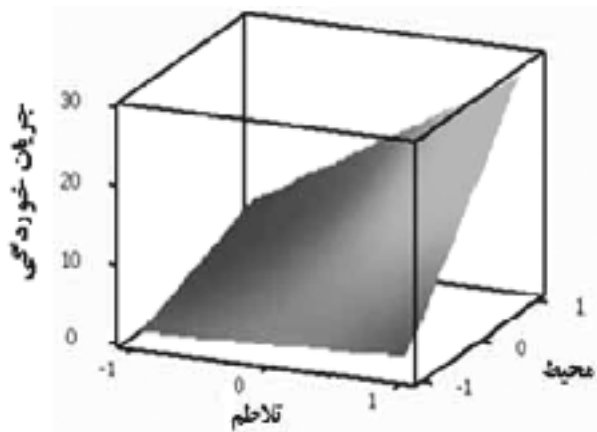
۱-۳- ارایه مدل رگرسیون و سطح پاسخ

برای پیش‌بینی میزان جریان خوردگی پوشش الکتریکی نیکل-فسفر بر اساس فاکتورهای مؤثر باقیمانده که از نمودار پارتو به‌دست آمده‌اند، می‌توان یک مدل رگرسیون چند متغیره مطابق رابطه ۱، ارایه داد:

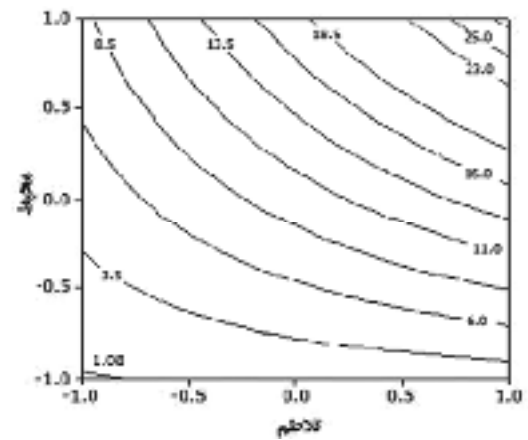
در این رابطه، متغیرهای x_1 ، x_2 و x_3 به ترتیب، سطح پارامترهای دما، تلاطم و محیط، ε ، مقدار خطا و y ، مقدار جریان خوردگی پوشش یا همان پاسخ، است. ضرایب β ، مربوط به تأثیرات اصلی و متقابل پارامترهای دما، تلاطم و محیط می‌باشند. مقدار پارامترهای β_1 ، β_2 و β_3 در این معادله، به ترتیب، نصف تأثیرات اصلی پارامترهای دما، تلاطم و محیط و مقدار پارامترهای β_{12} ، β_{13} و β_{23} ، به ترتیب، نصف تأثیرات متقابل پارامترهای دما، تلاطم و محیط می‌باشد. هم‌چنین، جهت تعیین مقدار β_0 ، باید مقدار میانگین

$$y = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \beta_3 x_3 + \beta_{12} x_1 x_2 + \beta_{13} x_1 x_3 + \beta_{23} x_2 x_3 + \varepsilon \quad (1)$$

$$y = 13.75 + 3.96 x_1 + 7.65 x_2 + 10.77 x_3 + 2.41 x_1 x_2 + 2.65 x_1 x_3 + 6.38 x_2 x_3 \quad (2)$$

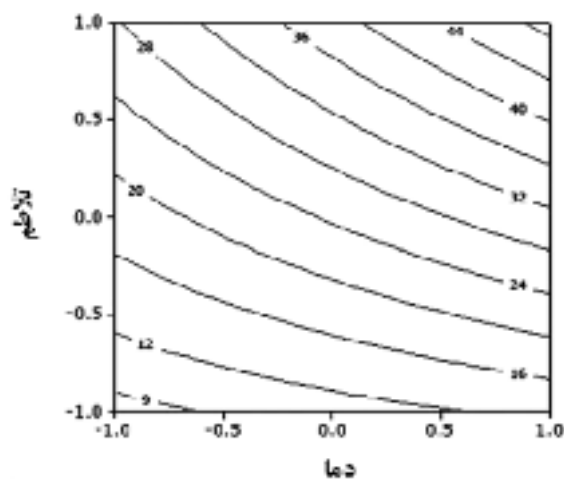


(ب)

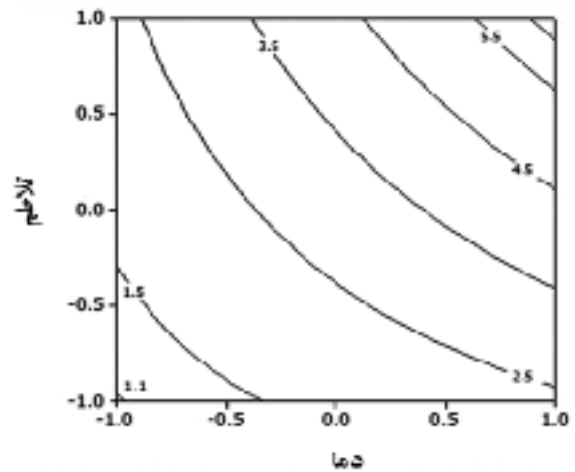


(الف)

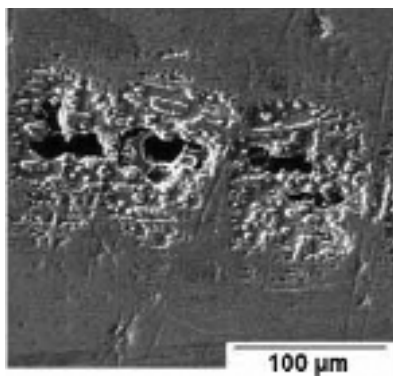
شکل ۹- جریان خوردگی پوشش الکتریکی نیکل- فسفر در حالت: دما = ۲۵°C به صورت الف) منحنی تراز، ب) سطح پاسخ



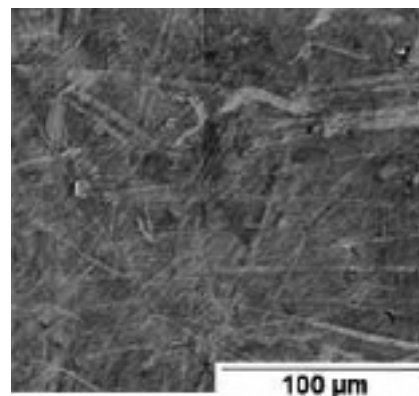
شکل ۱۱- منحنی تراز جریان خوردگی پوشش نیکل- فسفر در شرایط: محیط = آب مقطر حاوی ۳/۵٪ نمک طعام



شکل ۱۰- منحنی تراز جریان خوردگی پوشش نیکل- فسفر در شرایط: محیط = آب مقطر



شکل ۱۳- مورفولوژی سطح پوشش بعد از تست خوردگی در شرایط: محیط = آب مقطر حاوی ۳/۵٪ نمک طعام، دما = ۵۰°C و تالطم = ۴۷۰ دور بر دقیقه



شکل ۱۲- مورفولوژی سطح پوشش بعد از تست خوردگی در شرایط: محیط = آب مقطر، دما = ۲۵°C و بدون تالطم

۴- نتیجه گیری

(۱) بررسی تصویر SEM پوشش الکتریکی نیکل-فسفر، ساختار آینه‌ای شکل، منسجم و یکنواختی را در ۱۳ درصد وزنی فسفر نشان می‌دهد.

(۲) نتایج حاصل از XRD در الگوی پراش نشان می‌دهد علاوه بر پیک‌های مربوط به کریستال‌های Ni و Ni_3P ترکیبات واسطه دیگری نظیر Ni_5P_2 ، Ni_8P_3 و NiP_2 نیز در پوشش وجود دارد که این امر نشان‌دهنده‌ی همزیستی ساختار نانوکریستال و آمورف در این پوشش می‌باشد.

(۳) مقایسه‌ی تصویر TEM پوشش الکتریکی نیکل-فسفر با نتیجه حاصل از محاسبه‌ی اندازه ذرات از طریق آنالیز XRD نشان داد که، اندازه‌ی متوسط ذرات کریستالی به‌دست آمده در دو روش، از تطابق بالایی برخوردار هستند.

(۴) نتایج حاصل از ۱۶ آزمایش در ۲ تکرار باروش فاکتوریل، نشان داد که تأثیر اصلی و اندرکنش بین پارامترهای دما، تلاطم و محیط خورنده بر جریان خوردگی پوشش الکتریکی نیکل-فسفر مثبت است.

(۵) در بین پارامترهای ذکرشده، دما با مقدار (۷/۹۳) کمترین و نوع محیط خورنده با مقدار (۲۱/۵۳) بیشترین تأثیر را بر روی جریان خوردگی پوشش الکتریکی نیکل-فسفر دارند.

(۶) ارزیابی اندرکنش بین پارامترها نشان داد که تأثیر متقابل بین پارامترهای دما-تلاطم، دما-محیط و تلاطم-محیط و نیز اندرکنش بین سه پارامتر به ترتیب مقادیر ۴/۸۳، ۵/۳۱، ۱۲/۷۷ و ۳/۵ می‌باشد که در این میان، بیشترین تأثیر بر میزان جریان خوردگی پوشش نیکل-فسفر مربوط به اندرکنش بین پارامترهای تلاطم و محیط، است.

هم‌چنین، تصاویر SEM از سطح پوشش در دو حالت فوق نشان می‌دهد که در حالت اول که دما، تلاطم و محیط در پایین‌ترین سطح می‌باشند، حفره‌های ناشی از خوردگی پوشش، در سطح دیده نمی‌شود (شکل ۱۲). اما در حالت دوم که دما، تلاطم و محیط در بالاترین سطح هستند، حفره‌های بزرگ ناشی از به‌هم پیوستن حفره‌های کوچک در سطح پوشش، دیده می‌شود (شکل ۱۳).

۳-۲- اعتبارسنجی و ارزیابی نتایج

از آنجا که در اکثر مطالعات صورت گرفته، نوع و مقدار پارامترها و شرایط آزمایش‌ها متفاوت است، شاید نتوان نتایج حاصل را با یکدیگر مقایسه کرد. تنها دریک مطالعه انجام شده، تأثیر دما بر میزان خوردگی پوشش بررسی شده است. طبق این تحقیق، با افزایش دما در محدوده ۲۵ تا ۵۰ درجه سلسیوس، میزان خوردگی پوشش افزایش می‌یابد. این نتیجه با نتایج حاصل از این پژوهش مطابقت دارد.

برای ارزیابی دقیق‌تر و اعتبارسنجی مدل ارایه شده، تحت شرایط میانگین پارامترها یعنی؛ دمای ۳۷/۵ درجه سلسیوس، تلاطم ۲۳۵ دور بر دقیقه و محلول ۱/۷۵ درصد نمک طعام، یک تست خوردگی انجام و مقدار جریان خوردگی با استفاده از مدل پیشنهادی طبق رابطه ۲ و منحنی پلاریزاسیون تافل، مطابق جدول ۵ محاسبه گردید.

همان‌گونه که از نتایج در جدول ۵ مشخص است، میزان خوردگی حاصل از آزمایش و مقدار پیش‌بینی شده توسط مدل، با خطای ناچیزی تأییدکننده یکدیگر می‌باشند.

جدول ۵- نتایج اعتبارسنجی مدل.

شرایط آزمایش	جریان خوردگی ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$) به‌دست آمده از منحنی تافل	جریان خوردگی ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$) محاسبه‌شده توسط مدل پیشنهادی
دما = ۳۷/۵ °C	۱۳/۰۶	۱۳/۷۵
تلاطم = ۲۳۵ (rpm)		
نوع محیط خورنده = ۱/۷۵٪ نمک طعام		

(۸) بررسی منحنی‌های تراز و سطوح پاسخ نشان داد که، ایده‌آل‌ترین حالت (داشتن کمترین میزان جریان خوردگی در پوشش الکتریکی نیکل-فسفر) زمانی است که، سه پارامتر دما، تلاطم و محیط در پایین‌ترین سطح و نامناسب‌ترین حالت (داشتن بیشترین میزان جریان خوردگی) زمانی است که، سه پارامتر دما، تلاطم و محیط در بالاترین سطح خود، قرار دارند.

(۷) با استفاده از نمودار پارتو و با احتساب $\alpha=0.05$ (احتمال مهندسی ۹۵٪)، تأثیر اندرکنش بین سه پارامتر در مقایسه با بقیه‌ی اثرات، کم ارزش تشخیص داده شد و بر این اساس، با در نظر گرفتن تأثیرات اصلی و اندرکنش دو به دو پارامترها، یک مدل رگرسیون جهت پیش‌بینی جریان خوردگی پوشش الکتریکی نیکل-فسفر، ارائه شد.

مراجع

- [1] C.B Ma, F.H Cao, Z. Zhang, J.Q Zhang, Electrodeposition of amorphous Ni-P coating onto Nd-Fe-B permanent magnet substrates, *Applied Surface Science*, No. 253, 2006, Pp. 2251-2256.
- [2] H.B. lee, D.S. Wu, C.Y. lee, C.S. Lin, Study of the corrosion behavior of nanocrystalline Ni-P electrodeposited coating, *Metallurgical and materials transactions*, Vol. 41A, 2009, Pp. 450-459.
- [3] H.B. lee, D.S. Wu, C.Y. lee, C.S. Lin, Wear and immersion corrosion of Ni-P electrodeposit in NaCl solution, *Tribology International*, Vol. 43, 2010, Pp. 235-244.
- [4] K. Sridharan, K. Sheppard, Crystallization of amorphous iron-nickel-phosphorus alloys prepared by electrodeposition, *Journal of Materials Processing Technology*, Vol. 68, 1997, Pp. 109-116.
- [5] J. Flis and D.J. Duquette, Effect of Phosphorus on Anodic Dissolution and Passivation of Nickel in Near-Neutral Solutions, *Corrosion*, Vol. 41, 1985, Pp. 700-706.
- [6] L.V. Petukhov, M.G. Shcherban, N.E. Skryabina and L.N. Malinina, Corrosion and Electrochemical Behavior of Ni-P Coatings in 0.5 M H₂SO₄, *Protection of Metals*, Vol. 38, 2002, Pp. 370-376.
- [7] B. Bozzini, P.L. Cavallotti, and G. Parisi, Corrosion and Erosion-Corrosion of Electrodeposited Ni-P/B₄C Composites, *British Corrosion Journal*, Vol. 36, 2001, Pp. 49-55.
- [8] G. Lu and G. Zangari, Corrosion resistance of ternary Ni/P based alloys in sulfuric acid Solutions, *Electrochim. Acta*, Vol. 47, 2002, Pp. 2969-2979.
- [9] A. Bai, P.Y. Chuang, and C.C. Hu, The corrosion behavior of Ni-P deposits with high phosphorous contents in brine media, *Materials Chemistry and Physics*, Vol. 82, 2003, Pp. 93-100.
- [10] Sh. Zhang, F. Cao, L. Chang, J. Zheng, Z. Zhang, J. Zhang and Ch. Cao, Electrodeposition of high corrosion resistance Cu/Ni-P coating on AZ91D magnesium alloy, *Applied Surface Science*, Vol. 257, 2011, Pp. 9213-9220.
- [11] Annual Book of ASTM Standards, ASTM B254 - Standard Practice for Preparation of and Electroplating on Stainless Steel, Vol. 02.05, American Society for Testing and Materials, West Conshohocken, PA, 2009.
- [12] G. McMahon and U. Erb, Structural transitions in electroplated Ni-P alloys, *Journal of Materials Science Letters*, Vol. 8, 1989, Pp. 865-868.
- [13] K. Hou, M. Jeng, M. Ger, A study on the wear resistance characteristics of pulse electroforming Ni-P alloy coatings as plated, *Wear*, Vol. 262, 2007, Pp. 833-844.
- [14] D. C. Montgomery, Design and Analysis of Experiments, Fifth edition, Arizona state university, ISBN 0471316490, 2001.

تاثیر پودرسنگ آهک و براده آهن بر خواص مکانیکی و خوردگی بتن

افسانه حق بین^{۱*}، دکتر محمد ابراهیم بحر العلوم^۲، دکتر محمد حسین شریعت^۲، دکتر محمود پاکشیر^۳

^۱ دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی مواد، دانشگاه شیراز

^۲ استاد، بخش مهندسی مواد، دانشگاه شیراز

^۳ دانشیار، بخش مهندسی مواد، دانشگاه شیراز

* نویسنده مسئول: Afsanehhaghbin1@gmail.com

تاریخ دریافت: ۱۳۹۲/۰۴/۲۰ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۲/۰۶/۱۸

چکیده

در این تحقیق آزمایشگاهی، بررسی اثر پودرسنگ و براده آهن بر خواص بتن انجام شده است. بتن همراه ۵ درصد پودرسنگ آهک و ۲ درصد براده آهن، بتن همراه ۴ درصد پودرسنگ آهک و ۳ درصد براده آهن با بتن بدون مواد جایگزین با هم مقایسه شده اند که پودر سنگ آهک و براده آهن نقش پرکننده و جایگزین ماسه در بتن شده است و باعث کاهش خوردگی آرماتور در بتن و افزایش خواص مکانیکی بتن می شوند. در سنین مختلف آزمایش های مقاومت فشاری، میزان نفوذ آب و کلرید، پتانسیل آرماتور، تغییر وزن و تصویر میکروسکوپ نوری آرماتور در بتن انجام شده است. نتایج نشان داد که در بتن شامل ۴ درصد پودرسنگ آهک و ۳ درصد براده آهن نسبت به دو حالت دیگر بتن میزان نفوذ آب و کلرید، پتانسیل آرماتور، درصد کاهش وزن آرماتور کاهش و مقاومت فشاری افزایش داشته است.

کلمات کلیدی: بتن، براده آهن، مقاومت فشاری، نفوذ آب و یون کلرید، پتانسیل آرماتور

Effect of Limestone Powder and Iron Particle on Mechanical and Corrosion Properties of Concrete

Afsaneh Haghbin^{1*}, Mohammad Ebrahim Bahrololoom², Mohammad Hosein Shariat²,
Mahmoud Pakshir³

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

² Professor, Materials Science and Engineering, Shiraz University, Shiraz.

³ Associate Professor, Materials Science and Engineering, Shiraz University, Shiraz

* Corresponding Author: afsanehhaghbin1@gmail com

Submission: July 11, 2013 Acceptance: September 09, 2013

Abstract

In this study, experiments were conducted to evaluate the effect of limestone powder and iron particle on the properties of concrete. Therefore, the concrete specimen with replacement of 5% limestone powder and 2% iron particle, the concrete with 4% limestone powder and 3% iron particle were compared with the concrete specimen without replacement. In fact, limestone powder and iron particle are filler and they are replacement of sand in concrete and they decrease water and chloride penetration of concrete and therefore, decrease corrosion and increase mechanical properties of concrete. In present paper, water and chloride penetration, compressive strength of concrete and also, reinforcement potential, changing weight and optical microscopic images of reinforcement in concrete specimens were evaluated in various conditions and different ages of concrete. The results show water and chloride penetration and also, reinforcement potential, percent of changing weight of reinforcement in concrete specimens decrease and compressive strength of concrete increases in the concrete with 4% limestone powder and 3% iron particle with respect to the concrete with replacement of 5% limestone powder and 2% iron particle and concrete without replacement at various ages.

Keywords: Concrete, Iron particle, Compressive strength, Water and chloride penetration, Reinforcement potential

۱-مقدمه

خواص بتن می تواند با افزودن مواد خاصی به مخلوط های بتنی اصلاح شده و باعث رشد صنعت مواد جایگزین در بتن شود. از دلایل استفاده از مواد جایگزین در بتن، اصلاح ماسه موجود، کنترل افزایش مقاومت فشاری بتن، کاهش میزان نفوذ آب و یون کلرید در بتن، کم شدن پتانسیل خوردگی بتن و کاهش وزن آرماتور می باشد. معمولاً در ساخت بتن مشکلاتی در دانه بندی ماسه ها وجود دارد و علت آن شسته شدن ماسه در دستگاه ماسه شور است. به همین دلیل اگر از پودر سنگ آهک و براده آهن استفاده شود اثر پرکنندگی دارد و جایگزین ماسه از دست رفته می شود. این دو ماده جایگزین باعث کاهش نفوذ آب و یون کلرید در بتن، کاهش پتانسیل خوردگی آرماتور در بتن و افزایش مقاومت فشاری بتن می شود و از نظر فنی و اقتصادی بهینه می باشند. زیرا کاهش نفوذ آب باعث کاهش خوردگی بتن در مناطق آب خیز و مرطوب می شود. در صورت بکار بردن مواد دیگری مانند میکروسلیس در بتن علاوه بر اینکه اثر دراز مدت آن در بتن مشخص نیست، از لحاظ زیست محیطی خطرناک است و هزینه بالاتری دارد. در سال ۲۰۱۰ دیامنتونیس و همکاران تحقیقاتی در زمینه اضافه کردن پودرسنگ آهک و خاکستر به بتن انجام دادند و نشان دادند که افزایش ۴۰ درصد پودرسنگ آهک می تواند خواص تغییر شکل سیمان را بهبود بخشد. همچنین اضافه کردن ۲۰ درصد پودر سنگ آهک و ۲۰ درصد خاکستر می تواند دانسیته بتن را افزایش دهد [۱]. چایگنا و همکاران تحقیقاتی در ارتباط با اضافه کردن پرکننده کوارتز و پرکننده پودر سنگ آهک به سیمان انجام دادند و خاصیت هر دو پرکننده را مقایسه کردند و نشان دادند که پرکننده پودر سنگ آهک سرعت خودگیری و مقاومت سیمان را بالا می برد [۲]. یازس و همکاران پودر خاکستر کربن در کارخانه های زغال سنگ، را به بتن اضافه کردند و نتایج نشان داد که استحکام فشاری و پیچشی در شرایط استاندارد بیشتر شده است [۳].

بختیاری و همکاران تحقیقاتی در ارتباط با بتن خود متراکم شامل پودر سنگ آهک انجام دادند و نتایج نشان داد که بتن خود متراکم مخلوط شده با پودر سنگ آهک توانایی تغییر شکل در دمای بالا را دارد [۴]. کورینالدس و همکاران در سال ۲۰۱۱ بتن خود متراکم با استفاده از رشته های فولاد، پلی وینیل الکل و پلی پروپیلن را مورد بررسی قرار دادند که باعث افزایش مقاومت فشاری، بتن خود متراکم همراه با رشته های فولاد است می شود [۵]. دوتو و همکاران در سال ۲۰۰۴ با اضافه کردن ۶٪ فوم سیلیکا به این نتیجه رسیدند که مقاومت الکتریکی بتن زیاد می شود و در نتیجه خوردگی بتن کم می شود همچنین نتایج نشان می دهد که افزودن فوم سیلیکا در حفاظت میله گرد فولاد در مقابل خوردگی کارایی دارد [۶]. یاسال و همکاران تحقیقاتی روی بتن خود متراکم شامل فیبر پلی پروپیلن در دمای ۲۰ تا ۲۰۰ درجه سانتی گراد انجام دادند و نتایج نشان داد که مقاومت فشاری ایجاد شده کمتر از بتن بدون فیبر پلی پروپیلن است [۷]. در سال ۲۰۱۲ بلایدی و همکاران تحقیقاتی در زمینه افزودن ۵ تا ۳۰ درصد پودر سنگ مرمر به بتن انجام دادند و نتایج نشان داد که مقاومت فشاری نسبت به بتن شاهد کاهش می یابد [۸]. اسوکان و همکاران تحقیقاتی در ارتباط با اضافه کردن ۵ تا ۷ درصد ترکیبات پلاستیکی به بتن انجام دادند و نتایج نشان داد که مقاومت فشاری و کششی در بتن افزایش می یابد [۹]. در این تحقیق بینسی و همکاران تکنیک های استفاده از گرافیت، سنگ مرمر بازیافتی و سرباره کوره زمینی برای اضافه کردن به سیمان در بتن را بررسی کردند. نتایج نشان می دهد استفاده از سنگ مرمر و سرباره کوره زمینی باعث افزایش مقاومت فشاری می شود. مقاومت در برابر نفوذ یون کلرید برای بتن هایی که شامل سنگ مرمر، گرافیت و سرباره کوره زمینی است، بیشتر از بتن شاهد می باشد [۱۰]. شفیق و همکاران روغن پوست درخت نخل برای ساختن بتن سبک با استحکام بالا مصرف کردند. در مالزی از روغن پوست درخت نخل در صنعت استفاده می کنند. جذب آب بتن

۲- مواد و روش تحقیق

برای مقایسه خواص بتن با پودر سنگ آهک و براده آهن با بتن بدون مواد جایگزین، سه بتن با طرح اختلاط مختلف در نظر گرفته شده است. طرح اختلاط ها شامل بتن همراه با مواد جایگزین ۳ درصد براده آهن و ۴ درصد پودرسنگ آهک، بتن همراه با جایگزین ۲ درصد براده آهن و ۵ درصد پودرسنگ آهک و همچنین بتن بدون مواد جایگزین می باشد. طرح اختلاط، تعیین مقادیر مواد اولیه تشکیل دهنده بتن یعنی شن، ماسه، سیمان، آب و مواد جایگزین می باشد. خصوصیات لازم برای بتن سخت شده توسط طراح بتن مشخص می شود و جداول مربوط به طرح اختلاط بتن به کار رفته در این تحقیق در نتایج بیان شده است. در تمام طرح اختلاط ها پودر سنگ آهک و براده آهن جایگزین ماسه شده است زیرا ماسه در دستگاه ماسه شور قرار گرفته و ذرات پرکننده را از دست داده است و ایجاد تخلخل در بتن میکند. همچنین باعث کاهش مقاومت فشاری بتن، افزایش نفوذ آب و کلرید در بتن، افزایش پتانسیل خوردگی آرماتور، کاهش تغییر وزن و تخریب آرماتور در بتن می شود، پس این دو ماده پرکننده جایگزین ماسه می شوند. در تعیین طرح اختلاط بتن مجموع ماسه، شن بادی و شن نخودی ۱۰۰٪ می باشد و به طور مثال در بتن همراه با جایگزین ۳ درصد پودر سنگ آهک و ۴ درصد براده آهن، ۷ درصد از ماسه کم شده و این دو مواد جایگزین وارد طرح اختلاط بتن شده است و بتنی با طرح اختلاط ۷۰٪ ماسه، ۱۵٪ شن بادی، ۸٪ شن نخودی، ۴٪ پودر سنگ آهک و ۳٪ براده آهن ساخته شده است. در تمام طرح اختلاط های بتن های مورد نظر عیار سیمان 400 kg/m^3 و تیپ ۲ در نظر گرفته شده است.

شامل OPS در محدوده بهینه ای قرار دارد [۱۱]. نوچایا و همکاران تحقیقاتی در زمینه بتن که شامل خاکستر، فوم سیلیس و سیمان پرتلند است، مورد بررسی قرار دادند. نتایج نشان می دهد مقاومت فشاری وقتی که فوم سیلیس است، کم می شود. استفاده از فوم سیلیس با خاکستر کربن باعث افزایش مقاومت فشاری بتن می شود [۱۲]. ریبری و همکاران گزارش کردند که تاثیر اضافه کردن گل قرمز بر روی پارامترهای خوردگی بتن مسلح را بررسی کردند. گل قرمز مهم ترین مواد زائد تولید شده توسط آلومینیوم و بوسیله پروسه Bayer می باشد. در pH بالا یک لایه حفاظتی ایجاد می کند که باعث کاهش پتانسیل خوردگی در بتن می شود. در واقع گل قرمز در بتن به عنوان یک ممانعت کننده خوردگی عمل می کند [۱۳]. در تحقیق انجام شده توسط ارملسه و همکاران تاثیر استفاده از از متیل آمین به عنوان ممانعت کننده خوردگی در بتن های شامل میله گرد کربنی در محیط قلیایی را بررسی کردند. نتایج نشان داد که متیل آمین باعث کاهش خوردگی بتن می شود [۱۴]. در تحقیق انجام شده توسط جمیل و همکارانش مکانیسم ممانعت کنندگی آمینو الکل بازی برای جلوگیری از خوردگی فولاد در محیطی که شامل یون کلرید است، بررسی شد. اندازه گیری الکتروشیمیایی نشان می دهد که لایه ممانعت کننده روی سطح مانع از ایجاد خوردگی می شود [۱۵]. به این ترتیب جهت دستیابی به بتن با خواص بهتر در این مقاله تحقیقاتی انجام شده و هدف این تحقیق بررسی آزمایشگاهی تاثیر پودرسنگ آهک و براده آهن به عنوان مواد جایگزین ماسه، بر خواص مکانیکی و خوردگی بتن بوده است. در آزمایش های انجام شده تاثیر این مواد بر میزان نفوذ آب و یون کلرید، تغییر وزن و تصویر میکروسکوپ نوری آرماتور در بتن، پتانسیل خوردگی آرماتور و مقاومت فشاری بتن در سنین مختلف بررسی شد.

جدول ۱- مشخصات شیمیایی اجزای پودر سنگ آهک مورد استفاده در بتن

LOI	TiO ₂	K ₂ O	SO ₃	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	MgO	SiO ₂	CaO	اجزای پودر سنگ آهک
۴۲/۲۳	۰/۰۵	۰/۰۸	۰/۰۶	۰/۲۹	۰/۲۲	۰/۳	۱/۹۴	۵۴/۷۷	درصد وزنی

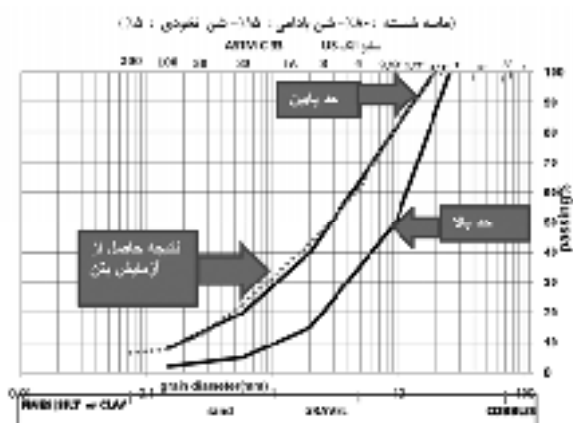
ماندند و در این مدت سطح نمونه ها مرطوب نگهداشته شد و پس از باز شدن قالبها و خشک شدن نمونه ها، مقاومت فشاری توسط دستگاه جک بتن شکن تعیین شد و دمای میانگین محیط آزمایشگاه ۲۵ تا ۳۲ درجه سلسیوس تنظیم می شود. آزمایش تعیین مقاومت فشاری طبق استاندارد ASTM C469 انجام شده و ظرفیت دستگاه جک بتن شکن ۲۰۰ تن است [۱۷]. نمونه های ساخته شده تا سن آزمایش مورد نظر در محیط آبی قرار گرفت و آزمایش تعیین مقاومت فشاری در سنین ۷، ۱۱، ۲۸ و ۴۲ روز انجام شد. میزان نفوذ پذیری آب در بتن توسط قرار دادن بتن تحت فشار ۵ بار آب می باشد و تعیین میزان نفوذ آب بر اساس استاندارد DIN 1048 پس از شکستن نمونه در فاصله زمانی مشخص بر حسب سانتی متر به دست می آید [۱۷]. همچنین برای انجام آزمایش نفوذ تسریع شده یون کلرید مطابق استاندارد ASTM C 1202، یک نمونه بتنی اشباع، با استفاده از دستگاه RCPT در معرض یک ولتاژ ۶۰ ولتی جریان مستقیم به مدت ۶ ساعت قرار می گیرد. نمونه را در محفظه از محلول سدیم کلرید ۳ نرمال قرار می دهند و در مجموع بار الکتریکی عبوری اندازه گیری می شود. نکته قابل ذکر اینکه نمونه های قابل استفاده در دستگاه RCPT، بصورت استوانه های ۱۰×۵ سانتی متر می باشد که این نمونه ها، نهایتاً جهت استفاده در آزمایش به سه قطعه با ارتفاع ۵ سانتی متری برش می خورند. قابل ذکر است که با توجه به حساسیت دستگاه RCPT، لازم است نهایت دقت در برش نمونه ها به کار گرفته شود [۱۷]. برای تعیین پتانسیل نیم پیل آرماتور در بتن که احتمال شروع خوردگی آرماتور را مشخص می کند باید بر طبق استاندارد ASTM C876 نمونه های بتنی استوانه ای با قطر ۷/۵ سانتی متر و ارتفاع ۳۰ سانتی متری که یک آرماتور با قطر ۱۴ میلی متر در وسط آنها قرار داده شده است و به صورت نیمه مغروق در محلول سدیم کلرید (۲۱ گرم در لیتر) نگهداری شوند و در سنین آزمایش ۲۸ و ۱۸۰ روز پتانسیل خوردگی آرماتور در نمونه ها با طرح اختلاط مختلف تعیین می شود و همچنین نمونه های استوانه ای بتن مسلح بر طبق استاندارد ملی ایران

جدول ۱ مشخصات شیمیایی اجزای پودر سنگ آهک استفاده شده را نشان می دهد و پودر سنگ آهک CaCO_3 می باشد که در انجام آنالیز به آن حرارت زیادی وارد شده و بیشتر به CaO تجزیه می شود بقیه مواد به صورت ناخالصی در پودر سنگ آهک وجود دارد. LOI که مخفف loss on ignition است، همان افت حرارتی است که برای تعیین اجزای پودر سنگ آهک حساب می شود.

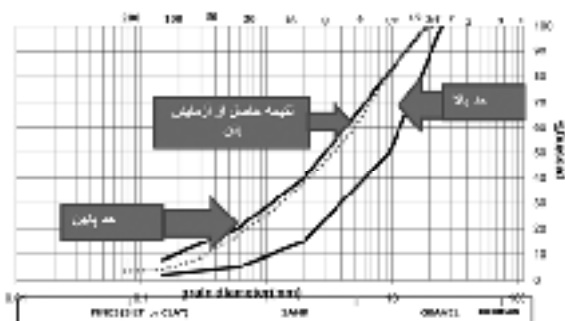
دانه بندی، توزیع ذرات دانه ها در اندازه های مختلف است که معمولاً به صورت درصد های تجمعی بیشتر یا کمتر از هریک از سری اندازه های چشمه الکها بیان می شوند [۱۶]. چندین دلیل برای تصریح حدود دانه بندی و حداکثر اندازه سنگدانه وجود دارد. مهمترین دلیل، تاثیرشان بر کارایی و قیمت می باشد. برای مثال ماسه های خیلی درشت تولید مخلوط های بتنی خشن و ناکارامی کنند.

جدول و نمودار مربوط به دانه بندی مصالح سنگی در نتایج وجود دارد. برای تعیین میزان روانی و شلی بتن آزمایش اسلامپ انجام می شود. اسلامپ وسیله ای فلزی به شکل مخروط ناقص می باشد که بتن را در آن می ریزند و بتن ساخته شده را توسط میله ای می کوبند. با برداشتن قالب مخروط میزان روانی و سفتی بتن مشخص می شود [۱۶]. در این تحقیق اسلامپ ثابت برابر با ۵ سانتی متر است. سنگدانه ریز و درشت از نوع تجاری بر اساس آیین نامه ASTM C32 استفاده شدند. درشت دانه های از نوع سنگدانه های شکسته نامنظم با حداکثر اندازه ذرات ۱۹ میلی متر و چگالی ویژه (SSD) ۲/۵۳، وزن مخصوص توده ای 1580 kg/m^3 و جذب آب ۰/۹ درصد وزنی می باشند و ریزدانه ها از نوع مخلوط طبیعی و شکسته با چگالی ویژه ۲/۶۶ و وزن مخصوص توده ای 1770 kg/m^3 و جذب آب ۳/۱ درصد وزنی از معدن دو کوهک شیراز تهیه شدند. در آزمایش های مکانیکی تعیین مقاومت فشاری و میزان نفوذ پذیری آب، نمونه های بتن مکعبی با ابعاد ۱۵ cm در نظر گرفته شده است. نمونه های ساخته شده ۱۲ تا ۲۴ ساعت درون قالب

شکل ۲ و ۳ به ترتیب نمودار دانه بندی طرح اختلاط بتن بدون مواد جایگزین و بتن همراه با ۴ درصد پودر سنگ آهک و ۳ درصد براده آهن بر اساس استاندارد ASTM C33 نشان داده شده است. شکل ۳ نسبت به شکل ۲ طرح اختلاط بهینه را نشان می دهد و حداقل منافذ و تخلخل ایجاد می شود. زیرا خط نتیجه در شکل ۳ بین دو خط حد بالا و پایین قرار دارد و در شکل ۲ خط نتیجه از بین دو حد خارج شده است. در نتایج به دست آمده بتن همراه با ۳ درصد براده آهن و ۴ درصد پودرسنگ آهک نسبت به بتن بدون مواد جایگزین خوردگی کمتر و خواص مکانیکی بهتری ایجاد کرده است.



شکل ۲ - نمودار دانه بندی مخلوط (ماسه و شن نخودی و بادامی) بتن بدون مواد جایگزین



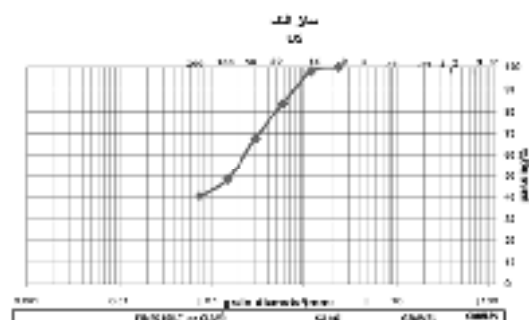
شکل ۳ - نمودار دانه بندی مخلوط (ماسه، شن نخودی، بادامی، پودرسنگ آهک و براده آهن) بتن همراه با جایگزین ۴ درصد پودر سنگ آهک و ۳ درصد براده آهن

۱۹۰۰ ساخته می شود که نمونه های استوانه ای با قطر ۶/۴ سانتی متر و ارتفاع ۱۶ سانتی متر، در وسط آن آرماتور با قطر ۶ میلی متر قرار داده می شود. جهت تعیین درصد کاهش وزن آرماتور در بتن، آرماتور در داخل حوض شامل محیط خورنده ۳/۵ درصد وزنی سدیم کلرید در سنین ۷، ۱۱، ۲۸ و ۴۲ روز قرار داده و وزن آرماتور قبل از قرار گیری در محیط خورنده اندازه گرفته شده (m_1) نامیده می شود پس از اینکه بتن ها در سنین آزمایش در محیط خورنده قرار گرفتند نمونه ها را کوبیده آرماتور را خارج و وزن نموده (m_2) نامیده می شود توسط فرمول ۱ درصد کاهش وزن آرماتور در بتن بیان می شود و تصاویر آرماتور در بتن پس از ۴۲ روز در محیط خورنده توسط میکروسکوپ نوری با بزرگ نمایی ۷/۵ برابر در نتایج وجود دارد.

$$C_w = \frac{m_2 - m_1}{m_1} \quad (1)$$

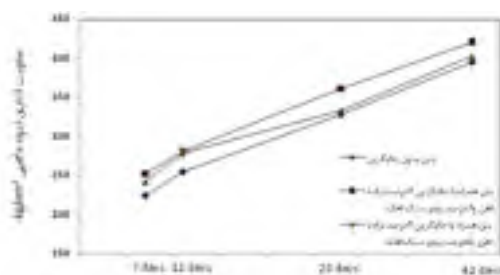
۳- نتایج و بحث

در این تحقیق، تاثیر پودر سنگ آهک و براده آهن به عنوان ماده جایگزین ماسه بر خواص مکانیکی و خوردگی بتن بررسی شده است. در این بخش نتایج آزمایش های انجام شده روی بتن ارائه می شود. همانطور که در روش تحقیق اشاره شد، شکل ۱ دانه بندی براده آهن را نشان می دهد و مشاهده می شود که در الک ۲۰۰ (هر اینچ ۲۰۰ سوراخ) ۴۰٪ براده آهن عبور کرده است بنابراین ذرات ریز و پرکننده براده آهن تخلخل بتن را پر می کند و خواص مکانیکی و خوردگی بتن بهینه می شود.



شکل ۱ - نمودار دانه بندی براده آهن

وجود دارد. وجود ریز ترکها در ناحیه انتقال، بین سنگدانه و خمیر سیمان مقاومت را نیز کم می کند [۱۷]. پس با استفاده از پودر سنگ آهک و براده آهن که به عنوان پر کننده جایگزین ماسه در سنگدانه مصرفی در بتن است می توان مقاومت را بالا برد، زیرا تخلخل بتن را کم می کند.



شکل ۴ - مقایسه مقاومت فشاری نمونه ها در سنین مختلف

۳-۲- تاثیر مواد جایگزین بر نفوذپذیری آب، یون

کلرید و پتانسیل خوردگی آرماتور بتن

آب عنصر اولیه بوجود آمدن بسیاری از مصالح طبیعی و افزایش خوردگی بتن است. مولکولهای آب، به دلیل کوچک بودن قادر به نفوذ در منافذ یا حفره های خیلی ریز می باشند. پس اگر میزان نفوذ آب در بتن کم باشد باعث افزایش دوام و کاهش خوردگی بتن می شود [۱۶]. در شکل ۵ مقایسه میزان نفوذ آب در بتن های مختلف مشخص شده است. میزان نفوذ آب در بتن های همراه با جایگزین پودرسنگ آهک و براده آهن نسبت به بتن بدون مواد جایگزین در سنین مختلف کمتر شده است. نفوذپذیری آب در بتن شامل ۴ درصد پودرسنگ آهک و ۳ درصد براده آهن نسبت به دو حالت دیگر بتن در سنین بالاتر کاهش بیشتری داشت. زیرا در بتن شامل ۴ درصد پودرسنگ آهک و ۳ درصد براده آهن طبق شکل ۳ خط بهینه بین حد بالا و حد پایین است، اصلاح دانه بندی انجام شده است هرچه درصد براده آهن زیادتر از پودر سنگ آهک می شود خواص مکانیکی و خوردگی بتن در محدوده بهینه قرار می گیرد زیرا براده آهن نسبت به پودرسنگ آهک خاصیت پرکنندگی بیشتری دارد. منافذ و تخلخل کاهش یافته و میزان نفوذ آب کمتر شده است با گذشت زمان، میزان

۳-۱- تاثیر مواد جایگزین بر مقاومت فشاری بتن

همانطور که در شکل ۴ دیده می شود، مقاومت فشاری نمونه های مکعبی پس از گذشت سنین ۱۱،۷ و ۲۸ و ۴۲ روز در بتن های همراه با جایگزین پودر سنگ آهک و براده آهن بالاتر از بتن بدون مواد جایگزین هستند. پودر سنگ آهک و براده آهن اثر پرکنندگی در سنین بالاتر را افزایش می دهد. پس در سن ۴۲ روز مقاومت فشاری بتن شامل ۴ درصد پودر سنگ آهک و ۳ درصد براده آهن از بتن شامل ۵ درصد پودر سنگ آهک و ۲ درصد براده آهن بیشتر است. دلیل افزایش مقاومت فشاری بتن مورد نظر با نتایج نشان داده شده در شکل ۳ که بر اساس ASTM C33 می باشد، در ارتباط است. شکل ۳ منحنی دانه بندی ایده آل را نشان می دهد. در منحنی ایده آل دانه بندی نتیجه حاصل از آزمایش طرح اختلاط بتن بین دو خط حد بالا و حد پایین قرار گیرد و اگر انحراف داشته باشد نمودار دانه بندی ایده آل نیست. در شکل ۳ ترکیبات با اندازه های مختلف، حداقل فضای منافذ را موجب می شود و مهم ترین تاثیرشان بر کارایی و قیمت می باشد. در شکل ۳ در الک ۲۰۰ (هر اینچ ۲۰۰ سوراخ) خط نتیجه بدست آمده، در محدوده دو خط حد بالا و حد پایین قرار گرفته است که نشان دهنده وجود ذرات بسیار ریز است. پس تخلخل بتن کاهش یافته که باعث افزایش مقاومت فشاری، کاهش نفوذ یون کلرید، آب و خوردگی بتن می شود. در نتیجه بتن شامل ۴ درصد پودر سنگ آهک و ۳ درصد براده آهن مقاومت فشاری بیشتری (شکل ۴) ایجاد کرده است. چون هر چه میزان براده آهن زیادتر می شود اثر پرکنندگی بتن افزایش می یابد. برای مثال ماسه های خیلی درشت تولید مخلوط های بتنی خشن می کنند و ماسه های خیلی ریز نیاز به آب زیاد دارند که این آب فراوان باعث افزایش مصرف سیمان می شود که از نظر اقتصادی بهینه نیست [۱۷].

به این ترتیب استفاده از این مواد جایگزین در اقتصاد طرح نیز تاثیر دارد. یکی از پارامترهای مهم و اثرگذار در تعیین مقاومت بتن اندازه کانی ها و سنگدانه ها است. به طور کلی رابطه معکوس بین مقاومت و تخلخل یک جسم جامد

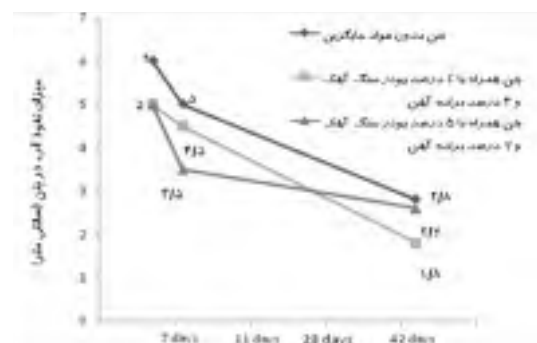
نفوذپذیری یون کلرید نمونه ساخته شده همراه با جایگزین ۴ درصد پودر سنگ آهک و ۳ درصد براده آهن نسبت به نمونه همراه با ۵ درصد پودر سنگ آهک و ۲ درصد براده آهن و نمونه بدون مواد جایگزین، کمتر می‌باشد. همچنین در نمونه همراه با جایگزین ۵ درصد پودر سنگ آهک و ۲ درصد براده آهن نسبت به بتن بدون مواد جایگزین نفوذپذیری آب و یون کلرید کمتر شده است. زیرا هر چه درصد براده آهن زیاد می‌شود اثر پرکنندگی آن افزایش یافته و نفوذپذیری کمتر می‌شود. به عنوان مثال نفوذپذیری یون کلرید در بتن ۷ روزه در نمونه همراه با جایگزین ۳ درصد براده آهن و ۴ درصد پودر سنگ آهک نسبت به بتن بدون مواد جایگزین حدود ۶۵ درصد کمتر (شکل ۶) می‌باشد. این نتیجه نشان دهنده همبستگی بین مقدار نفوذ آب در بتن و نفوذ تسریع شده یون کلرید می‌باشد و هر دو پارامتر پس از افزودن مواد جایگزین کم شده است. در نتیجه میزان خوردگی بتن کمتر می‌شود.

نتایج آزمایش پتانسیل خوردگی در جدول ۲ مشاهده می‌شود پتانسیل خوردگی آرماتور در بتن همراه با ۳ درصد براده آهن و ۴ درصد پودر سنگ آهک نسبت به بتن بدون مواد جایگزین و بتن همراه با ۲ درصد براده آهن و ۵ درصد پودر سنگ آهک کاهش بیشتری داشته است درصد کاهش پتانسیل خوردگی آرماتور در بتن همراه با ۳ درصد براده آهن و ۴ درصد پودر سنگ آهک نسبت به بتن بدون مواد جایگزین در سن ۲۸ روز ۴۰٪ است و جدول ۳ با توجه به استاندارد ASTM C 876 طبقه بندی احتمال خوردگی آرماتور ها در بتن را مشخص می‌کند.

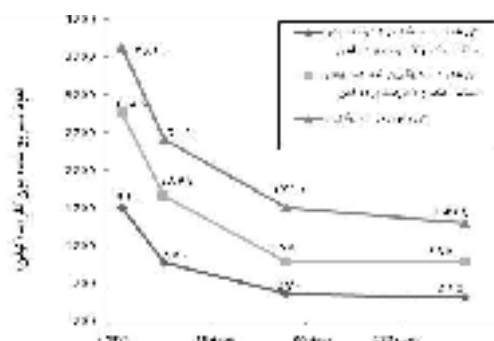
جدول ۲- پتانسیل خوردگی آرماتور (میلی ولت) نمونه ها در سنین آزمایش

نوع بتن	روز ۲۸	روز ۱۸۰
بتن بدون مواد جایگزین	-۸۲۰	-۶۶۰
بتن همراه با ۳ درصد براده آهن و ۴ درصد پودر سنگ آهک	-۵۱۰	-۲۴۶
بتن همراه با ۵ درصد پودر سنگ آهک و ۲ درصد براده آهن	-۶۸۹	-۴۴۶

کاهش نفوذ آب (شکل ۵) بیشتر می‌شود. زیرا اثر پرکنندگی در سنین بالاتر افزایش می‌یابد. در نتیجه از خوردگی میله گرد در بتن کاسته و همچنین هوازدهی بتن کم می‌شود هوازدهی بتن در اثر عوامل فیزیکی، شیمیایی و بیولوژیکی ایجاد می‌شود به طور مثال با کاهش نفوذ آب در بتن در محیط های با دمای زیر صفر درجه سلسیوس، آب کمتر منجمد شده و حجم آب کاهش می‌یابد، به بتن فشار کمتری وارد شده در نتیجه باعث کاهش تخریب و شکست بتن می‌شود [۱۶]. در نتیجه بتن های بدون مواد جایگزین و همراه با ۲ درصد براده آهن و ۵ درصد پودر سنگ آهک که درصد براده آهن کمتر دارند، خواص مکانیکی و خوردگی نسبت به بتن همراه با ۳ براده آهن و ۴ درصد پودر سنگ آهک در محدوده بهینه قرار ندارند.



شکل ۵- مقایسه میزان نفوذ آب نمونه ها در سنین مختلف



شکل ۶- مقایسه میزان نفوذ تسریع شده یون کلرید نمونه ها در سنین مختلف

در شکل ۶ مقادیر کل بار الکتریکی عبوری اندازه گیری شده برای طرح اختلاط های مختلف پس از برقراری جریان الکتریکی نشان داده شده است. نتایج نشان می‌دهد که

۴- نتیجه گیری

در این تحقیق تاثیر وجود پودرسنگ آهک و براده آهن بر مقاومت فشاری، میزان نفوذ آب، نفوذ تسريع شده يون كلريد، پتانسیل خوردگی آرماتور، درصد کاهش وزن و تصویر میکروسکوپ نوری آرماتور در بتن بررسی شد و نتایج با شرایط بتن بدون مواد جایگزین مقایسه شده است. نتایج تاثیر قابل قبول پرکنندگی دو ماده جایگزین ماسه، پودر سنگ آهک و براده آهن بر خواص بتن را نشان می دهد و هر چه درصد براده آهن بیشتر می شود خواص مکانیکی و خوردگی بهینه تر می شود.

۱- نتایج نشان می دهد که در اثر خاصیت پرکنندگی پودر سنگ آهک و براده آهن، بتن شامل ۳ درصد براده آهن و ۴ درصد پودرسنگ آهک مقاومت فشاری بیشتری نسبت به بتن بدون مواد جایگزین و بتن همراه با جایگزین ۲٪ براده آهن و ۵ درصد پودر سنگ آهک داشته است. در سن ۴۲ روز در شکل ۴ نسبت مقاومت فشاری بتن شامل ۳ درصد براده آهن و ۴ درصد پودر سنگ آهک نسبت به بتن بدون مواد جایگزین ۱/۰۳ است.

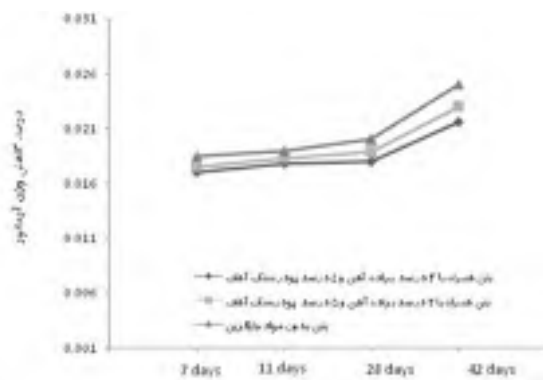
۲- به طور کلی در طرح اختلاط شامل ۳٪ براده آهن و ۴٪ پودرسنگ آهک نسبت به دو طرح اختلاط دیگر بتن به دلیل خاصیت پرکنندگی، میزان نفوذ آب و نفوذ يون كلريد، پتانسیل خوردگی آرماتور و درصد تغییر وزن آرماتور کاهش یافته است و درصد کاهش پتانسیل خوردگی آرماتور در بتن همراه با ۳ درصد براده آهن و ۴ درصد پودر سنگ آهک نسبت به بتن بدون مواد جایگزین در سن ۲۸ روز ۴۰٪ است همچنین درصد کاهش نفوذ آب در بتن همراه با ۳ درصد براده آهن و ۴ درصد پودر سنگ آهک نسبت به بتن بدون مواد جایگزین در سن ۴۲ روز ۳۵ درصد است. کاهش نفوذپذیری محیط خورنده با افزایش سن نمونه ها بیشتر شده است. در نتیجه باعث کاهش خوردگی آرماتور شده و از نظر فنی و اقتصادی بهینه می باشد.

جدول ۳- طبقه بندی احتمال خوردگی در آزمایش نیم پیل (ASTM C876)

پتانسیل نیم پیل (میلی ولت)	احتمال وقوع خوردگی
کمتر از ۲۰۰-	۵٪
۲۰۰- تا ۳۵۰-	۵۰٪
بیشتر از ۳۵۰-	۹۵٪

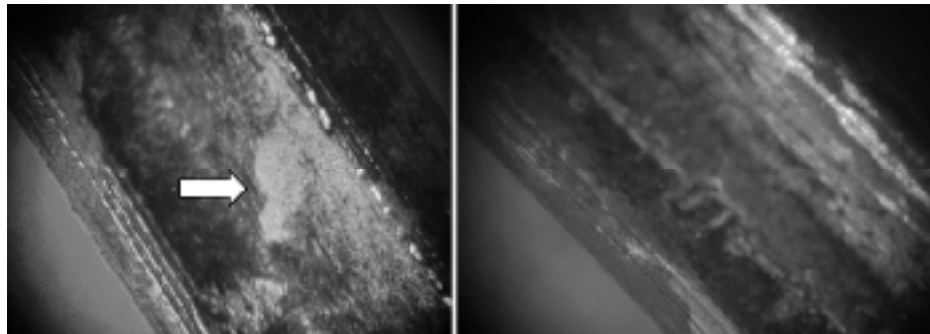
۳-۳- تاثیر مواد جایگزین بر درصد کاهش وزن آرماتور

نتایج نشان دهنده این است که درصد کاهش وزن آرماتور در بتن همراه با ۳ درصد براده آهن و ۴ درصد پودر سنگ آهک نسبت به بقیه طرح اختلاط ها، کاهش بیشتری داشته است. زیرا به دلیل بهینه بودن شکل ۳ منافذ و تخلخل کمتر وجود دارد. در شکل ۷ مقایسه درصد کاهش وزن آرماتور در بتن با طرح اختلاط های مختلف در سنین ۷، ۱۱، ۲۸ و ۴۲ روز وجود دارد. شکل ۸ مقایسه تصویر میکروسکوپ نوری با بزرگ نمایی ۷/۵ برابر آرماتور پس از ۴۲ روز در محیط خورنده را نشان می دهد.



شکل ۷- مقایسه درصد کاهش وزن آرماتور نمونه ها در سنین مختلف

شکل ۸ مربوط به بتن همراه با ۳ درصد براده آهن و ۴ درصد پودر سنگ آهک و بتن بدون مواد جایگزین است. نتایج نشان می دهد که کمترین تخریب و خوردگی را بتن همراه با ۳ درصد براده آهن و ۴ درصد پودر سنگ آهک و بیشترین نفوذ محیط خورنده را مربوط به بتن بدون مواد جایگزین است که بیشترین تخریب و خوردگی را نشان می دهد (شکل ۷).



شکل ۸- تصاویر میکروسکوپ نوری آرماتور پس از ۴۲ روز در محیط خورنده (سمت چپ بتن بدون مواد جایگزین، سمت راست بتن همراه با ۳ درصد براده آهن و ۴ درصد پودر سنگ آهک)

مراجع:

- [1] N. Diamantonisa, I. Mariono, M. S. Katsiotis, A. Sakellariou, A. Papathanasiou, "Investigations about the influence of fine additives on the viscosity of cement paste for self-compacting concrete ", Construction and Building Materials , Vol. 24, 2009, Pp. 1518-1520.
- [2] L. Pelletier Chaignat, F. Winnefeld, B. Lothenbach, "Beneficial use of limestone filler with calcium sulphoaluminate cement", Construction and Building Materials , Vol. 26, 2012, Pp. 619-627.
- [3] H. Yazlcl, M. Yucel, S. Aydln, S. Karabulut, "Mechanical properties of reactive powder concrete containing mineral admixtures under different regimes", Construction and Building Materials, Vol. 23, 2009, Pp. 1223-1231.
- [4] S. Bakhtiyari, A. Allahverdi, M. Rais Ghasemi, B. Zarrabi, "Self- compacting concrete containing different powders at elevated temperatures- Mechanical properties and changes in the phase composition of the paste ", Thermochimica Acta, Vol. 514, 2011, Pp. 74-81.
- [5] V. Corinaldesi, G. Moriconi. "Characterization of self- compacting concretes prepared with different fibers and mineral additions", Cement & Concrete Composites, Vol. 33, 2011, Pp. 596-601.
- [6] J. Dotto, A. Abreu, D. Dal molin, L. Muller, "Influence of silica fume on concrete physical properties and on corrosion behavior of reinforcement bars", Cement Concrete Composites, Vol. 26, 2004, Pp. 31-39.
- [7] M. Uysal, H. Tanyildizi, "Estimation of compressive strength of self compacting concrete containing polypropylene fiber and mineral additives exposed to high temperature using artificial neural network", Construction and Building Materials, Vol. 27, 2012, Pp. 404-414.
- [8] A. Belaidi, L. Azzouz, E. Kadri, "Effect of natural pozzolana and marble powder on the properties of self-compacting concrete", Construction and Building Materials, Vol. 31, 2012, Pp. 251-257.
- [9] P. Asokan, M. Osmani, A. Price, "Improvement of the mechanical properties of glass fibre reinforced plastic waste powder filled concrete", Construction and Building Materials, Vol. 24, 2010, Pp. 448-460.
- [10] Binici. H, Shah. T, Aksogan. O, Kaplan. H, "Durability of concrete made with granite and marble as recycle aggregates", Journal of Materials Processing Technolog , Vol. 208, 2008, Pp. 299-308.
- [11] P. Shafigh, M.Z. Jumaat., H. Mahmud, " Oil palm shell as a lightweight aggregate for production high strength lightweight concret", Construction and Building Materials, Vol. 25, 2011, Pp.1848-1853.

- [12] Nochaiya. T, Wongkeo. W, Chaipanich. A, " Utilization of fly ash with silica fume and properties of portland cement-fly ash- silica fume concrete ", Fuel, Vol. 89, 2010, Pp.768-774.
- [13] Ribeiro. D, V. Labrincha, J. A. Morelli, " Effect of the addition of red mud on the corrosion parameters of reinforced concrete" ,Cement and Concrete Research, Vol. 42, 2012, Pp: 124-133.
- [14] Ormellese. M, Lazzari . L, Goidanich. S, Fumagalli. G, Brenna. A, " A study of organic substances as inhibitors for chloride-induced corrosion in concrete", Corrosion Science, Vol. 51, 2009, Pp:2959-2968.
- [15] Jamil. H.E, Montemor . M.F, Boulif. R, Shrirri. A, Ferreira. M.G.S, "An electrochemical and analytical approach to the inhibitor for reinforced concrete" , Electrochimica Acta, Vol. 48, 2003, Pp: 3509-3518.
- [16] N. Adam, "Properties of concrete" , 3nd Ed., 1986.
- [17] Mehta, " Microstructure Properties and Materials" , 3nd Ed., 2006.

بررسی و مقایسه خواص مکانیکی و ریزساختاری روکش‌های زنگ‌زن آستنیتی بر فولاد کربنی ناشی از تردی هیدروژنی

امیدغنی*^۱، ابراهیم حشمت‌دهکردی^۲، احمد ساعتچی^۳

^۱ دانشجوی کارشناسی ارشد جوشکاری، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد نجف‌آباد، اصفهان، ایران

^۲ دانشیار، انجمن خوردگی ایران

^۳ استاد، دانشگاه صنعتی اصفهان، اصفهان، ایران

* نویسنده مسئول: Omid.ghani5051@gmail.com

تاریخ دریافت: ۱۳۹۲/۰۳/۱۹ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۲/۰۶/۰۳

چکیده:

اتصالات غیرهمجنس بین فولادهای زنگ‌زن آستنیتی و فولادهای کم‌آلیاژ و کربنی کاربردهای زیادی در صنایع مختلف دارند. استفاده از این اتصالات بیشتر جنبه اقتصادی دارد. وجود هیدروژن در محیط‌های خورنده می‌تواند سبب افت خواص مکانیکی اتصالات گردد. در این پژوهش به ارزیابی و مقایسه تاثیر هیدروژن بر اتصالات به وجود آمده بین فولاد کربنی A516-Gr70 و روکش زنگ‌زن AISI 321 و روکش زنگ‌زن AISI 347 پرداخته شده است. بدین منظور نمونه‌هایی از جنس فولاد کم‌آلیاژ تهیه شد و سپس با فولاد زنگ‌زن 321 و 347 ER توسط فرآیند جوشکاری قوسی تنگستن-گاز (GTAW) روکش کاری شده است. سپس نمونه‌های روکش‌کاری تحت شارژ کاتدی هیدروژن قرار گرفت و جهت مقایسه با نمونه‌های شارژ نشده از آزمون‌های فراصوتی، متالوگرافی، سختی‌سنجی، کوانتومتری، خمش و آنالیز (EDS) میکروسکوپ الکترونی استفاده شد. نتایج بررسی‌های بعمل آمده نشان می‌دهد که هردو روکش مقاومت به خوردگی مناسبی نسبت به محیط خورنده از خود نشان دادند، اما با نفوذ هیدروژن و اعمال نیرو، نمونه‌ها از فصل مشترک شکسته شد، همچنین در فصل مشترک اتصال A516-Gr70 - AISI 321 پدیده جدایش اتفاق افتاد. به طور کلی نتایج حاصل نشان داد که روکش AISI 347 مقاومت بهتری نسبت به روکش AISI 321 از خود نشان می‌دهد.

کلمات کلیدی: تردی هیدروژنی، روکش کاری، فولاد زنگ‌زن پایدار شده

Investigation of Mechanical Properties and Microstructure of Weld Overlay Cladding of Low Alloy Steel with Austenitic Stainless Steel and Comparison of Hydrogen Embrittlement on Joining

Omid Ghani ^{1*}, Ebrahim Heshmat Dehkordi ², Ahmad Saatchi ³

¹ M.Sc. Student, Islamic Azad University, Najafabad Branch

² Associate Professor, Iranian Corrosion Association

³ Professor, Isfahan University of Technology

* Corresponding Author: omid.ghani5051@gmail.com

Submission: June 9, 2013

Acceptance: August 25, 2013

Abstract

Dissimilar joints between austenitic stainless steels and low alloy and carbon steels have many usages in various industries and also have economic aspects. Loss of mechanical properties can be influenced by existence of hydrogen in corrosive environments. The effects of hydrogen on joints between carbon steel (A516) and stainless steel (AISI347) are compared and discussed in this research. For this reason samples made up from low-alloy steel prepared, then clad with stainless steel 321 and Er347 by process of Gas Tungsten arc welding (GTAW). Then clad samples putted under hydrogen cathodic charging. Ultrasonic tests, metallography, hardness measurement, bending and microscopic analysis (EDS) have used in order to compare these mechanical properties with uncharged samples. Result of these experiments shows that both materials, showed corrosion resistance against corrosive areas, but samples have broken from their interface while using force and penetrating hydrogen into it. In other hand it was seen separation in the interface of A516-Gr70 and AISI 321. Totally results show that AISI 347 clad shows better resistance than covered C-Steel with AISI321.

Keywords: Hydrogen Embrittlement, Cladding, Stabilized Stainless Steel

۱- مقدمه

فولادهای کربنی و کم‌آلیاژ به صورت گسترده در صنعت نفت و گاز به منظور ساخت مخازن تحت فشار، برج‌های فرآیندی و تجهیزات سرچاهی استفاده می‌شود. در محیط هیدروژنی، هیدروژن بر سطح این فولادها، جذب سطحی شده و به هیدروژن اتمی تجزیه می‌شود. تجزیه و نفوذ پی‌درپی هیدروژن در فولاد می‌تواند، کاهش خواص مکانیکی را به همراه داشته باشد [۱]. در یک تعریف کلی تردی هیدروژنی، عبارت است از اثرات تردی ناشی از ورود هیدروژن به داخل ساختار و تخریب خواص مکانیکی قطعه تحت شرایط سرویس‌دهی می‌باشد. تردی هیدروژنی در این فولادها باعث شکست سریع در بارگذاری کم و در زمان کوتاه‌تر نسبت به محیط فاقد هیدروژن می‌شود. اثر هیدروژن روی خواص مکانیکی فولاد به پارامترهای زیادی مانند ترکیب شیمیایی ماده، ریزساختار (فازها)، رسوبات و ناخالصی‌ها، شرایط شارژ هیدروژن و شرایط آزمایش بستگی دارد [۲]. انحلال هیدروژن در محل‌های بین‌نشین شبکه کریستالی موجب به وجود آمدن ترک و رشد آن با توجه به کاهش پیوند اتمی می‌شود. هیدروژن در شبکه کریستالی بسته به نوع ساختار کریستالی می‌تواند محل‌های بین‌نشین را اشغال کند. نفوذ هیدروژن در شبکه BCC نسبت به FCC بیشتر می‌باشد. علت این است که شبکه FCC دارای یک جای خالی اکتاهدرال و شبکه BCC دارای شش جای خالی تتراهدرال می‌باشد و هیدروژن بنا به نوع شبکه کریستالی در این جای خالی‌ها قرار می‌گیرد. اما در حالت واقعی اتم‌های هیدروژن فقط در محل‌های بین‌نشین قرار نمی‌گیرند و با توجه به عیوب مختلف داخل فلز و انرژی این عیوب در این عیوب به دام می‌افتند [۳]. مکانیزم‌های مختلفی نیز برای اثر هیدروژن بر مواد ارائه شده است [۲]. که عبارتند از:

۱- مدل ناپیوستگی (Decohesion)

۲- مدل نشر نابه‌جائی ناشی از جذب سطحی (AIDE)^۱

۳- مدل افزایش شکل‌پذیری ناشی از هیدروژن (HELP)^۲

به طور کلی می‌توان گفت که ورود هیدروژن و انتقال آن از طریق ماده به شرایط مختلفی نظیر شرایط شارژ، ساختار ماده و میزان تنش و کرنش بستگی دارد [۲]. حفاظت از این فولادها مسئله مهمی در صنایع مختلف می‌باشد. در انواع روش‌های حفاظت برای به حداقل رساندن آسیب‌های ناشی از خوردگی روکش‌کاری^۳ با فولاد زنگ‌زن یک فن‌آوری شناخته شده می‌باشد. روکش‌کاری معمولاً به وسیله عملیات نوردکاری، جوشکاری انفجاری یا جوشکاری ذوبی انجام می‌شود. در تمامی فرآیندها، جوشکاری ذوبی نسبت به سایر روش‌ها با توجه به راحتی و قابل حمل بودن و انجام در هر شرایطی بدون وابستگی به شکل هندسی قطعه قابل قبول‌تر می‌باشد البته هزینه بالا و تغییرات تحمیل شده توسط این روش از معایب آن می‌باشد. روکش فولاد زنگ‌زن بر فولاد فریتی معمولاً از طریق فرآیندهای جوشکاری ذوبی، الکتروستاتی، جوشکاری قوسی زیرپودری انجام می‌شود. اصولاً کیفیت این روکش‌ها به ترکیب شیمیایی فلز جوش، کنترل رقت^۴ فلز پایه و سختی لایه میانی نزدیک فصل مشترک که تابع حرارت ورودی است وابسته است [۴ و ۵]. نکته قابل توجهی که در تمام فرآیندهای روکش‌کاری ذوبی وجود دارد رقت فلز پرکننده توسط فلز پایه است که نتیجه آن کاهش خواص مکانیکی روکش می‌باشد. به طور کلی می‌توان گفت که صرفه اقتصادی با روکش زنگ‌زن منوط به دستیابی به بالاترین نرخ رسوب‌گذاری و کمترین تعداد لایه‌هاست که به خواص شیمیایی مشخصی منجر می‌شود [۶]. با توجه به ساختار کریستالی FCC روکش‌های آستنیتی، نفوذ هیدروژن در این نوع ساختارها نسبت به ساختار کریستالی BCC فولادهای کربنی، با شدت کمتری انجام می‌شود [۲]. همچنین می‌توان گفت که نفوذ هیدروژن تحت تاثیر عوامل مختلفی مانند ریزساختار، شبکه کریستالی، حالت تنش و میزان و آرایش نابه‌جائی در اثر تغییر شکل پلاستیک می‌باشد [۳].

^۳ Cladding

^۴ Dilution

^۱ Adsorption Induced Dislocation Emission

^۲ Hydrogen Enhanced Localized Plasticity

مشاهده ساختار و اچ کردن نمونه‌ها از محلول نایتال ۲ درصد برای سمت کربنی اتصال و محلول اگزالیسک اسید با ولتاژ ۵ ولت به مدت ۵۰-۴۵ ثانیه برای سمت آستنیتی اتصال استفاده شد.

سپس سمت کربنی اتصال توسط مانت سرد پوشش داده شد و نمونه‌ها تحت شارژ کاتدی هیدروژن توسط محلول $1\text{ N H}_2\text{SO}_4 + 25\text{ g/l As}_2\text{O}_5$ با دانسیته جریان ۵۰ میلی‌آمپر بر سانتیمتر مربع به مدت ۲۴ ساعت قرار گرفتند. یکی از جوانب رفتار هیدروژن افزایش قابل توجه نفوذ در حضور ترکیبات خاص می‌باشد. این ترکیبات مانند HS^- ، S^{2-} ، H_2S و AS می‌باشد که از ترکیب مجدد اتم‌های هیدروژن روی سطح فلز جلوگیری می‌کند و در نتیجه واکنش نفوذ افزایش می‌یابد. این ترکیبات معمولاً سموم کاتدی نامیده می‌شوند. حتی میزان کمی از این سموم، نفوذ هیدروژن را به میزان زیادی افزایش می‌دهد. شکل ۱ میزان هیدروژن شارژ شده با توجه به نوع محلول، در فولاد دوفازی 23 Cr-5Ni-3Mo را نشان می‌دهد [۷]. همچنین جهت اندازه‌گیری میزان هیدروژن نفوذ کرده در نمونه‌ها از روش گلیسرین گرم استفاده شد [۳]. دستگاه مورد استفاده در شکل ۲ نشان داده شده است.

در این پژوهش ابتدا روکش کاری فولاد کم‌آلیاژ با فولاد زنگ نزن ۳۲۱ و AISI ۳۴۷ انجام شد. سپس فرآیند شارژ کاتدی هیدروژن صورت گرفت. جهت ارزیابی و مقایسه اتصال به وجود آمده نمونه‌هایی از داخل نمونه روکش کاری شده طبق استاندارد ASTM E 370 استخراج شد و تحت آزمون‌های خمش کناره، آنالیز EDS، متالوگرافی، فراصوتی و گلیسرین گرم (Hot Glycerol Method) قرار گرفتند.

۲- مواد و روش تحقیق

در این پژوهش از فولاد کم‌آلیاژ A۵۱۶-Gr۷۰ در ابعاد $200\text{ mm} \times 200\text{ mm} \times 10\text{ mm}$ به عنوان زیرلایه استفاده شد. برای روکش کاری نمونه‌ها از فلز پرکننده ER ۳۴۷ استفاده شد. همچنین برای ایجاد فلز پرکننده ۳۲۱ یک ورق فولاد زنگ نزن تهیه گردید و به عرض ۳ میلیمتر به صورت تسمه برش داده شد تا بتوان به عنوان فلز پرکننده از آن استفاده نمود. ترکیب شیمیایی این مواد در جدول ۱ آمده است. فرآیند روکش کاری نیز توسط روش جوشکاری قوسی تنگستن-گاز (GTAW) انجام شد. جدول ۲ پارامترهای روکش کاری اتصالات را نشان می‌دهد. پس از انجام فرآیند روکش کاری نمونه‌ها تحت آزمایش‌های کوانتومتری، متالوگرافی و سختی‌سنجی و آلتراسونیک قرار گرفتند. برای

جدول ۱- ترکیب شیمیایی فلز پایه و روکش‌ها به روش کوانتومتری

نمونه	C	Cr	Ni	Mn	Nb	S	P	Si	Ti	Cu
۳۴۷SS	۰/۰۵	۱۹/۷	۸/۰۹	۱/۴۷	۰/۶۲	۰/۰۰۵	۰/۰۰۹	۰/۳۳	۰/۰۵	۰/۱
۳۲۱SS	۰/۰۵	۱۶/۱	۷/۲	۱/۱۴	۰/۰۰۵	۰/۰۰۵	۰/۰۱	۰/۵۲	۰/۱۵	۰/۲۴
A۵۱۶Gr.۷۰	۰/۱	۰/۱۱	۰/۰۹	۰/۴۸	۰/۰۱	۰/۰۰۹	۰/۰۱۶	۰/۲۷	۰/۰۰۷	۰/۱۱۲

جدول ۲- مشخصات روکش کاری نمونه‌ها

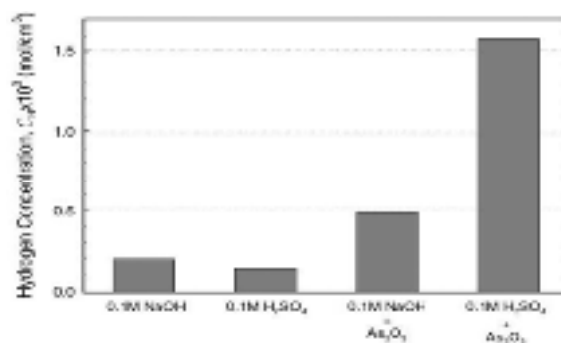
فلز پرکننده	جریان (آمپر)	ولتاژ (ولت)	سرعت جوشکاری (mm/s)	حرارت ورودی (J/mm)
321SS	۲۱۰	۲۰	۱۰۰	۲۵۲۰
347SS	۲۰۵	۱۸	۱۳	۲۰۵۰

۳- نتایج و بحث

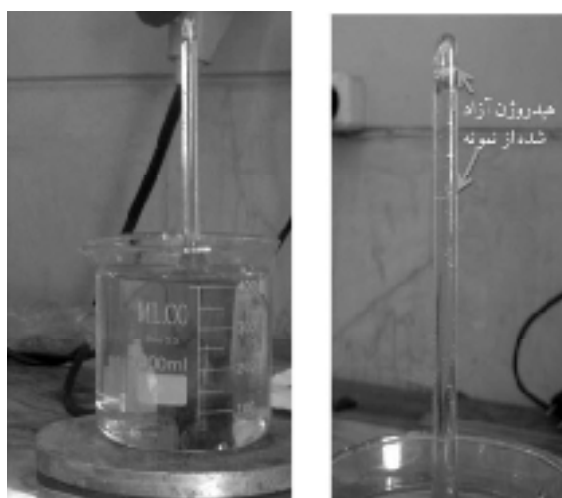
یافته‌های این پژوهش شامل بررسی ریزساختاری و خواص مکانیکی روکش اعمالی و بخش دوم تاثیر هیدروژن بر هر کدام از روکش‌ها و مقایسه آن‌ها با یکدیگر می‌باشد.

شکل ۳ و ۴ تغییرات ریزساختار از سمت فلز زیرلایه A516 Gr.70 به سمت فصل مشترک با روکش‌های SS304 و ۳۴۷ را نشان می‌دهد. همانطور که مشاهده می‌شود ریزساختار فلز پایه فریتی-پرلیتی می‌باشد (۳ و ۴ الف). در منطقه HAZ با توجه به حرارت ناشی از جوشکاری تنوع ساختاری دیده می‌شود که وسعت این مناطق به نوع فرآیند جوشکاری وابسته است. شکل (۳ و ۴ ب) ناحیه متأثر از حرارت ریزدانه (FGHAZ)^۵ که در اثر نرماله شدن طی جوشکاری با ایجاد دانه‌های فریت و پرلیت ریز به وجود آمده و همچنین ناحیه متأثر از حرارت درشت دانه (CGHAZ)^۶ می‌باشد که توسط گرم شدن مجدد در سیکل جوشکاری با ساختار فریت به وجود آمده را نشان می‌دهد. در فصل مشترک کربن از فولاد کربنی که معمولاً کربن بیشتری دارد به سمت فلز جوش مهاجرت می‌کند [۵]. مهاجرت کربن عامل موثری در تعیین عمر اتصال می‌باشد. مهاجرت کربن علیرغم اینکه باعث ایجاد یک ناحیه نرم در HAZ سمت فولاد کربنی و یک ناحیه سخت و پرکربن در فلز جوش می‌شود باعث حساس شدن مناطق به تردی هیدروژنی می‌شود [۹]. سه عامل مهم حساسیت به تردی عبارتند از ساختار مستعد به ترک، حضور هیدروژن و تنش‌های پسماند. ریزساختار فلزات روکش شامل زمینه روشن آستنیت به همراه فاز تیره‌تر فریت دلتا می‌باشد که در شکل (۳ و ۴ ج) نشان داده شده است. فصل مشترک فریت دلتا با زمینه آستنیتی می‌تواند به عنوان تله‌های فعال برای به دام انداختن هیدروژن عمل کند. لذا هرچه میزان فریت فلز روکش افزایش یابد احتمال تردی هیدروژنی نیز زیاد می‌شود [۱۰].

این روش یک تخمینی از میزان هیدروژن نفوذ کرده در نمونه‌ها می‌باشد. این روش ساده و کم هزینه می‌باشد اما در این روش نمی‌توان مقدار واقعی هیدروژن نفوذ کرده را بدست آورد. همچنین جهت بررسی تاثیر هیدروژن بر نمونه‌های شارژ شده و مقایسه با نمونه‌های شارژ نشده از آزمون خمش کناره طبق استاندارد AWS-B4.0 استفاده شد [۸]. آنالیز EDS نیز بر روی نمونه‌ها انجام شد تا میزان رقت و تغییرات عناصر از سمت فصل مشترک به سمت لایه روکش بررسی گردد. همچنین جهت آنالیز عنصری خطی EDS از میکروسکوپ الکترونی روبشی VEGA\\ TESCAN-LMU استفاده شد.



شکل ۱- میزان غلظت هیدروژن بر اساس محلول‌های مختلف [۷].

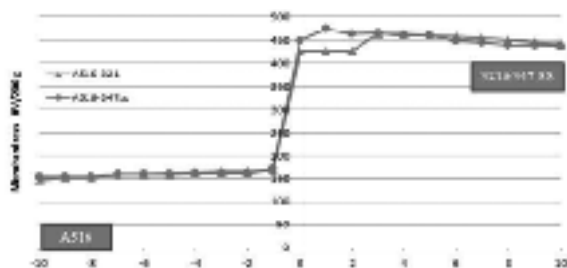


شکل ۲- تجهیزات مورد استفاده برای تخمین هیدروژن نفوذ کرده به روش جابه‌جایی گلیسرین.

⁵ Fine Grain Heat Affected Zone

⁶ Coarse Grain Heat Affected Zone

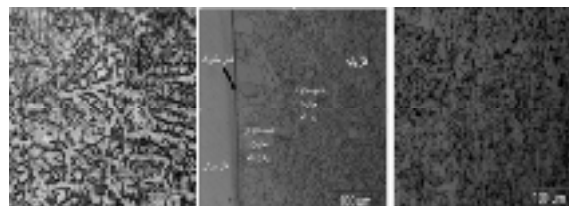
ساختارهای ریزدانه و غیر تعادلی در منطقه HAZ در اثر جوشکاری است.



شکل ۵- تغییرات سختی در عرض فصل مشترک اتصالات (mm).

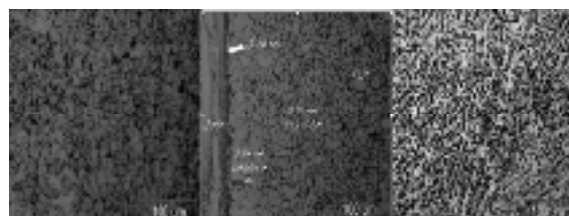
همچنین آزمون خمش کناره روی نمونه‌های شارژ شده و شارژ نشده هر دو اتصال انجام شد. نمونه‌های شارژ نشده آزمایش خمش را بدون به وجود آمدن ترک با موفقیت پشت سر گذاشتند. ولی در نمونه‌های شارژ شده شکست از فصل مشترک اتصال اتفاق افتاد. در شکل ۶ نمونه‌های خم شده نشان داده شده است.

با توجه به اینکه سه عامل، ساختار مستعد به ترک، حضور هیدروژن و تنش‌های پسماند ساختار را مستعد به تردی هیدروژنی می‌کند می‌توان گفت که وجود ساختار ترد و سخت در فصل مشترک در اثر نفوذ کربن از سمت زیرلایه و همچنین به دلیل آنکه روکش زنگ‌نزن دارای هدایت حرارتی پایین و ضریب انبساط حرارتی بالا می‌باشد، تنش حرارتی بزرگی در روکش ایجاد می‌شود که این را می‌توان عامل مهمی جهت تردی هیدروژنی قطعات دانست. حضور تنش‌های حرارتی پسماند به همراه نیروی خمش سبب شکست نمونه‌های شارژ شده، است [۱۳]. حضور هیدروژن در محیط یکی دیگر از عوامل است. جهت اطمینان از نفوذ هیدروژن به داخل روکش، آزمایش گلیسرین گرم انجام شد. همانطور که ملاحظه می‌شود با شارژ هیدروژن رفتار سیلانی نمونه تغییر می‌کند و خواص استحکامی و انعطاف‌پذیری کاهش می‌یابد. ورود هیدروژن به داخل ساختار و جذب آن در شبکه کریستالی، فصل مشترک ذرات فاز دوم همدوس با زمینه، هسته نابه‌جائی‌ها، ظرفیت کار سختی فولاد را کاهش داده و از تغییر شکل ساختار جلوگیری بعمل



شکل ۳- تغییرات ریزساختار اتصال A516-Gr70 - AISI ۳۲۱. الف) فلز پایه A516، ب) فصل مشترک روکش و منطقه HAZ فولاد زیرلایه، ج) مرکز فلز روکش ۳۲۱

مقدار عدد فریت به میزان حرارت ورودی در قطعه بستگی دارد که عواملی همچون زاویه تورچ جوشکاری، سرعت جوشکاری، دبی گاز محافظ خروجی، جریان کاربردی بر میزان حرارت ورودی به قطعه تاثیر گذار است. با توجه به عوامل ذکر شده، هر چه حرارت ورودی در قطعه زیاد باشد، اختلاف دما زیاد شده و سرعت سرد شدن افزایش می‌یابد. با افزایش سرعت سرد شدن استحاله حالت جامد فریت به آستنیت کامل انجام نمی‌شود که این باعث افزایش عدد فریت می‌شود [۱۱].



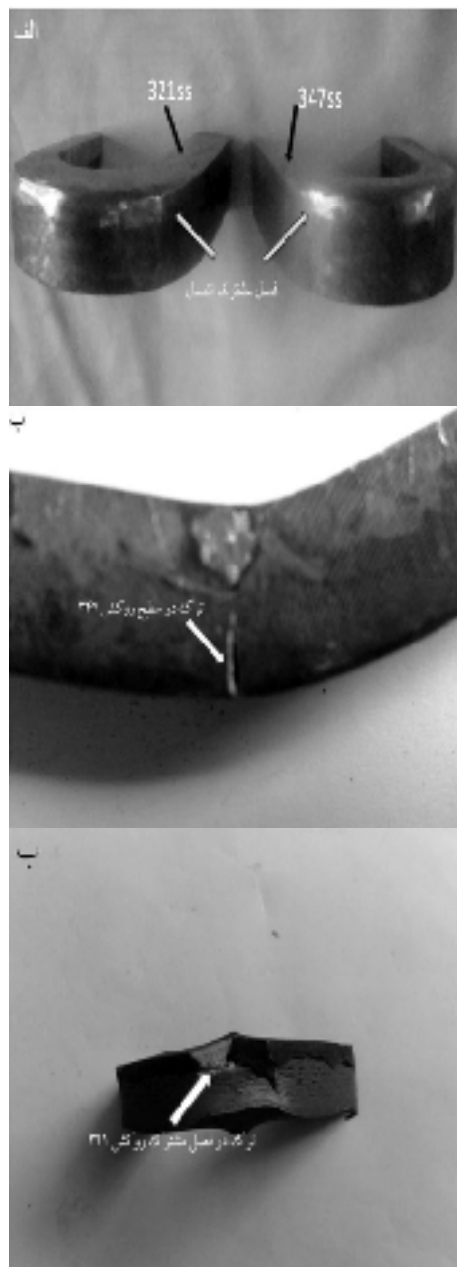
شکل ۴- تغییرات ریزساختار اتصال A516-Gr70 - AISI ۳۴۷. الف) فلز پایه A516، ب) فصل مشترک روکش و منطقه HAZ فولاد زیرلایه، ج) مرکز فلز روکش ۳۴۷

شکل ۵ چگونگی تغییرات سختی را از فلزات روکش به سمت فولاد زیرلایه را نشان می‌دهد. حداکثر مقدار سختی در هر دو اتصال در مجاورت فصل مشترک سمت روکش ایجاد می‌شود. مقادیر سختی در این ناحیه برای روکش ۳۲۱، ۴۲۰ HV و برای روکش ۳۴۷، ۴۶۳ HV می‌باشد. وجود نواحی‌ای با این سختی بالا باعث ایجاد تردی هیدروژنی می‌شود. در کنار این منطقه، ناحیه نرم در فولاد کربنی قرار دارد. این ناحیه کم کربن خواص کششی و خزشی ضعیفی دارد [۱۲]. در سمت فولاد کربنی نیز مقداری افزایش سختی نسبت به فلز پایه ایجاد شده که دلیل آن ایجاد شدن

می‌باشد [۱۵]. هیدروژن می‌تواند به دو صورت به دام افتاده و متحرک، درون ساختار فلزات حضور یابد. هیدروژن به دام افتاده به هیدروژنی اطلاق می‌گردد که در مواضع خاصی از ریزساختار به دام افتاده و به تنهایی از قابلیت نفوذ در داخل ساختار برخوردار نمی‌باشد. می‌توان به تجمع مولکولی هیدروژنها در بعضی از نواقص موجود در ساختار اشاره کرد. هیدروژن متحرک نیز هیدروژنی است که به صورت اتمی بوده و از قابلیت نفوذ در ساختار و رساندن خود به مناطق حساس و ضعیف نمونه برخوردار می‌باشد. هیدروژن متحرک به عنوان عامل اصلی در بروز پدیده تردی هیدروژنی به شمار می‌رود. تشکیل ترک هیدروژنی به غلظت هیدروژن موجود در داخل ساختار بستگی دارد. ترک ناشی از هیدروژن زمانی رخ می‌دهد که غلظت هیدروژن در مناطق ضعیف و حساس نمونه و همچنین مناطق تنش سه محوری به یک حد بحرانی برسد [۲].

شکل ۷ آنالیز EDS هر دو روکش ۳۲۱ و ۳۴۷ AISI را نشان می‌دهد. با توجه به شکل‌ها مشاهده می‌شود که با نزدیک شدن از فلز پایه به سمت لایه روکش، میزان کربن افزایش می‌یابد. علت آن را می‌توان اینگونه بیان نمود که چون کربن یک عنصر بین‌نشین^۷ می‌باشد به راحتی می‌تواند به سمت روکش زنگ زن نفوذ کند. با توجه به شکل‌ها مشاهده می‌شود که تغییرات کروم و نیکل از فلز روکش به سمت فصل مشترک در نمونه روکش ۳۴۷ با شیب کمتری اتفاق افتاده است. در صورتی که در روکش ۳۲۱ با شیب تندتری رخ داده است که علت آن را می‌توان اختلاف در سرعت جوشکاری دانست که از نفوذ عناصر جلوگیری می‌کند. همچنین با توجه به تغییرات رخ داده در فصل مشترک اتصال، انتظار به وجود آمدن یک نوار ماتنزیتی در ناحیه روکش مجاور فصل مشترک می‌رود که با توجه به میزان حرارت ورودی و ساختار فلز زیرلایه ضخامت نوار ماتنزیتی به وجود آمده در نمونه‌ها متفاوت می‌باشد [۱۶]. با توجه به نوار ماتنزیتی موجود در فصل مشترک، این ناحیه از حساسیت بیشتری به تردی هیدروژنی برخوردار است.

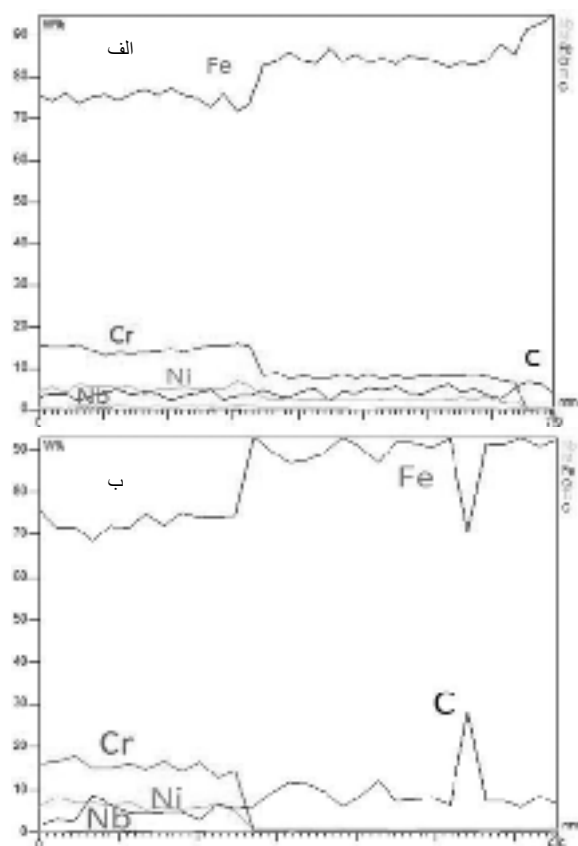
می‌آورد. جوانه‌زنی و تشکیل ریزترک‌های ناشی از تردی هیدروژنی در حین اعمال بار سبب افت خواص مکانیکی نمونه می‌گردد و به تبع آن شکست در مقادیر پائین‌تری از تنش و کرنش به وقوع می‌پیوندد [۱۴].



شکل ۶- نمونه های خمش. الف) نمونه شارژ نشده، ب) نمونه شارژ شده

نتایج بعضی بررسی‌ها نشان می‌دهد میزان افت خواص مکانیکی در ارتباط مستقیمی با غلظت حجمی هیدروژن

^۷ Interstitial



شکل ۲- آنالیز EDS خطی از روکش‌های آستنیتی به سمت فصل مشترک. الف) روکش ۳۴۷، ب) روکش ۳۲۱

همچنین نواحی که دارای میزان نیکل بالایی می‌باشند نشان‌دهنده فاز آستنیت و نواحی که نیکل آن کاهش یافته نشان‌دهنده وجود فاز مارتنزیت می‌باشد [۱۴].

آزمون فراصوتی نیز بر نمونه‌ها قبل و بعد از شارژ هیدروژن انجام شد. بر روی روکش ۳۴۷ هیچگونه جدایش^۹ و یا عیبی قبل و یا بعد از اعمال شارژ مشاهده نشد. اما بر روی روکش ۳۲۱ بعد از اعمال شارژ و انجام آزمون فراصوتی پدیده جدایش در فصل مشترک اتصال مشاهده شد. شکل ۸ مقطع عرضی برش خورده این اتصال را نشان می‌دهد. با توجه به آنالیز EDS که بر روی هر دو نمونه انجام شد، مشاهدات نشان داد که وجود لایه تقریباً ضخیم‌تری از مارتنزیت تشکیل شده در روکش ۳۲۱ نسبت به لایه مارتنزیت تشکیل شده در روکش ۳۴۷ باعث ایجاد پدیده جدایش را در روکش ۳۲۱ شده است [۱۴] که سرعت بالای جوشکاری بر تشکیل لایه مارتنزیتی تأثیرگذار می‌باشد.

نفوذ هیدروژن تحت تأثیر ریزساختار غیرهمگن، رسوبات، نابه‌جائی‌ها، حفرات می‌باشد. محققان نشان دادند [۱۷] که ذرات کاربید و نیتريد می‌توانند به عنوان تله‌های بسیار قوی برای به دام انداختن هیدروژن نسبت به عیوب دیگر شبکه عمل کنند. همچنین این محققان نشان دادند که وجود عناصر مختلف در فولادهای زنگ‌نزن می‌تواند بر نفوذپذیری و انحلال هیدروژن تأثیرگذار باشد. مطالعات تنابه^۸ بر اینکونل ۶۰۰ حاوی تیتانیوم و آلومینیوم نشان داد که به دلیل اکسایش این عناصر نفوذ هیدروژن کاهش قابل توجهی یافته است [۱۸]. با توجه به نتایج آنالیز EDS و کوانتومتری بدست آمده از نمونه‌های روکش می‌توان بیان نمود که وجود نیکل در ساختار دو روکش ۳۲۱ و ۳۴۷ می‌تواند نفوذپذیری هیدروژن را افزایش و انحلال هیدروژن را کاهش دهد، علت آن را می‌توان اینگونه بیان نمود که چون نیکل در جدول تناوبی در سمت راست آهن قرار دارد و همچنین تمایل نیکل نسبت به آهن برای دادن الکترون کمتر است، پس نسبت به آهن سبب تشکیل مولکول هیدروژن بیشتری شده و میزان اتم هیدروژن کمتری باقی می‌ماند در نتیجه انحلال هیدروژن کاهش می‌یابد و نفوذپذیری افزایش می‌یابد. در رابطه با کروم نیز می‌توان بیان نمود که کروم می‌تواند سبب کاهش نفوذ هیدروژن در ساختار گردد که چون کروم در سمت چپ آهن در جدول تناوبی قرار دارد و همچنین کمتر بودن پتانسیل احیا استاندارد کروم نسبت به هیدروژن است که این مزیت سبب اکسایش کروم و احیای مولکول هیدروژن گشته و در نتیجه سبب کاهش نفوذ هیدروژن می‌گردد.

به طور کلی می‌توان گفت وجود عناصری مانند تیتانیوم و نیوبیوم با تشکیل اکسید روی سطح روکش و مولکولی کردن هیدروژن از نفوذ آن به داخل ساختار جلوگیری می‌کنند. همچنین وجود ذرات کاربید تیتانیوم، کروم و نیوبیوم در ساختار می‌تواند هیدروژن را به خوبی به دام اندازد و نفوذپذیری هیدروژن را کاهش دهد که در این میان تیتانیوم به دلیل اینکه تمایل به از دست دادن الکترون بهتری دارد و دارای پتانسیل کاهش بهتری است بهتر عمل می‌کند.

^۹ Disbanding

^۸ Tanbabe

۳) هیدروژن موجب افت خواص مکانیکی هر دو روکش ۳۲۱ و ۳۴۷ می‌گردد، بطوریکه نمونه‌های شارژ شده دچار کاهش انعطاف‌پذیری و شکست در تنش‌های کمتری شدند. تخریب در نمونه‌های روکش ۳۲۱ به مراتب شدیدتر از روکش ۳۴۷ بود. که علت تخریب را می‌توان به خاطر ریز ساختار، حضور هیدروژن و تنش حرارتی پسماند موجود در روکش‌های زنگ‌نزن آستنیتی به واسطه هدایت حرارتی پائینی این فولادها دانست. همچنین تیتانیوم نسبت به نیوبیوم جهت جذب هیدروژن دارای تمایل بیشتری است.

۴) پدیده جدایش در فصل مشترک اتصال ۳۲۱SS-A516-GrV۰ رخ داد که علت آن می‌تواند تفاوت در ساختار کریستالی روکش و زیرلایه و همچنین سرعت جوشکاری و تشکیل ناحیه مارتنزیتی در فصل مشترک دانست.

۵) با توجه با آزمون‌های انجام شده می‌توان بیان نمود که در مجموع روکش ۳۴۷ مقاومت بهتری نسبت به روکش ۳۲۱ از خود نشان می‌دهد.



شکل ۸- مقطع برش خورده نمونه حساس به جدایش

۴- نتیجه‌گیری

با توجه به ارزیابی و مقایسه نمونه‌های اتصال ۳۴۷SS-A516-GrV۰ و ۳۲۱SS-A516-GrV۰ می‌توان

نتایج زیر را بیان نمود:

- ۱) در هر دو نمونه، در فصل مشترک وجود لایه سخت و ترد مشاهده شد.
- ۲) در هر دو نمونه حداکثر سختی در فصل مشترک فلز روکش و فلز زیرلایه مشاهده شد که دلیل آن مهاجرت کربن به فلز جوش و تشکیل فازهای سخت می‌باشد.

مراجع

- [1] P. Fassina, A. Sciuccati, Influence of hydrogen and low temperature on mechanical behavior of two pipeline steels, Engineering Fracture Mechanics Journal, Vol.81, 2012, Pp. 43-55.
- [2] J. Luc Delplancke, Ph.D. Thesis, University of Bruxelles, 2006.
- [3] A. Sciuccati, Ph.D. Thesis, University of Milan, 2011.
- [4] P. K. Ghosh, P. C. Gupta, Stainless Steel Cladding of Structural Steel Plate Using the Pulsed Current Gmaw Process, Welding Journal, 1998, Pp. 307-314.
- [5] N. Venkateswara Rao, Weld Overlay Cladding of High Strength Low Alloy Steel With Austenitic Stainless Steel – Structure and Properties, Materials and Design Journal, Vol.32, 2011, Pp. 2496-2506.
- [6] Lancaster, J.F., Metallurgy of Welding, 6th Ed., 1999, Abington Publishing.
- [7] T. Zakroczymski, Effect of hydrogen concentration on the embrittlement of a duplex stainless steel, Corrosion Science Journal, Vol.47, 2005, Pp. 1403-1414.
- [8] Standard Method for Mechanical Testing of Welds, AWS, B4.0, 1992.
- [9] D. Hardie, J. Xu, Hydrogen Embrittlement of Stainless Steel Overlay Materials for Hydrogenators, Corrosion Science Journal, Vol.46, 2004, Pp. 3089-3100.
- [10] M.I. Luppo, J. Ovejero Garcia, Effects of Delta Ferrite on Hydrogen Embrittlement of Austenitic Stainless Steel Welds, Corrosion Science Journal, Vol.41, 2000, Pp. 87-103.

- [11] R. Sudhakaran, V. Murugan, "Modeling and analysis of Ferrite number of Stainless steel gas tungsten arc welded plates using response surface Methodology", Int J Adv Manuf Technol, doi 10.1007/s00170-012-4117-0, 2011.
- [۱۲] ع. اشکذری، ا. دهقان، "مقایسه خواص مکانیکی اتصال غیرهمجنس A516Gr.70-AISI 316 ایجاد شده با الکترودهای E309L و E316L"، دومین همایش مشترک انجمن متالورژی و جامعه ریخته‌گران ایران، ص ۱-۱۰، تهران، ۱۳۸۶.
- [13] C. Jang, S. Kang, " The Effects of the Stainless Steel Cladding in Pressurized Thermal Shock Evaluation", Nuclear Engineering and Design Journal, Vol. 226, pp. 127-140, 2003.
- [۱۴] ح. فرهنگ، س. عابدی، " تأثیر هیدروژن بر رفتار مکانیکی و مکانیزم شکست‌های شکست در فولاد کم‌کربن ۱Mo - ۲/۲۵ Cr"، نشریه، دانشکده فنی دانشگاه تهران، شماره ۴، ص ۵۸۱-۵۷۱، ۱۳۸۱.
- [15] C. Pan, Y.J. Su, "Hydrogen Embrittlement of Weld Metal of Austenitic Stainless steels", Corrosion Science Journal, Vol. 44, pp. 1983-1993, 2002.
- [16] F. Matsuda, Disbonding Between 1/4 Cr- 1 Mo Steel and Overlaid austenitic stainless steel By Means of Electrolytic Hydrogen Charging Techniqu, Trans JWRI, Vol 13, 1984, Pp. 263-272.
- [17] S. Ningshen, M. Uhlemann, "Diffusion behavior of Hydrogen in Nitrogen Containing Austenitic Alloys", Corrosion Science Journal, Vol. 43, pp 2255-2264, 2001.
- [18] T. Tanabe, Y. Yamanishi, "Hydrogen Transport in Stainless Steels", Journal of Nuclear Materials, Vol. 123, pp. 1568-1572, 1984.

مقایسه خواص اکسایشی آلیاژ سه فاز

$\text{Mo}_5\text{Si}_3 - \text{Mo}_5\text{SiB}_2 - \text{MoSi}_2$ با کامپوزیت حاوی فاز

انعطاف پذیر مولیبدن و ترکیبات بین فلزی

پژمان رضائی طالقانی^{۱*}، سعیدرضا بخشی^۲، غلامحسین برهانی^۲، محمد عرفان منش^۱

^۱ کارشناس ارشد، دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی مالک اشتر، شاهین شهر، اصفهان.

^۲ استادیار، دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی مالک اشتر، شاهین شهر، اصفهان.

* نویسنده مسئول: Taleghani@mut-es.ac.ir

تاریخ دریافت: ۱۳۹۱/۱۲/۰۶ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۲/۰۶/۲۳

چکیده:

در این پژوهش تاثیر ترکیبات بین فلزی در بهبود مقاومت به اکسایش قطعات آلیاژی Mo-Si-B بررسی شد. برای این منظور از طریق فرایند آلیاژسازی مکانیکی ترکیبات پودری $\text{Mo}_5\text{Si}_3 - \text{Mo}_5\text{SiB}_2 - \text{MoSi}_2$ و $\text{Mo}_5\text{Si}_3 - \text{Mo}_5\text{SiB}_2 - \text{MoSi}_2$ (اعداد برحسب درصد اتمی) و سپس زینترینگ تحت اتمسفر کنترل شده در دمای 1200°C به مدت ۳ ساعت، قطعات بالک Mo-Si-B ساخته شده و تحت آزمون اکسایش در دمای 1000°C قرار گرفتند. خصوصیات فازی و ریزساختاری قطعات آلیاژی با کمک دستگاه پراش پرتو ایکس، میکروسکوپ الکترونی روبشی و آنالیز طیف سنجی توزیع انرژی بررسی شد. همچنین نتایج فازشناسی سطوح اکسید شده نیز مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفت. نتایج آزمون های اکسایش نشان داد که در قطعات آلیاژی با ترکیب اولیه $\text{Mo}_5\text{Si}_3 - \text{Mo}_5\text{SiB}_2 - \text{MoSi}_2$ اکسایش بالاتری حاصل شد. در این قطعات حضور ترکیب بین فلزی Mo_5SiB_2 موجب شد تا پوسته مقاوم به اکسایش بوروسیلیکاتی تشکیل شود. در قطعات آلیاژی با ترکیب اولیه $\text{Mo}_5\text{Si}_3 - \text{Mo}_5\text{SiB}_2 - \text{MoSi}_2$ ، وجود ریز ساختار کامپوزیتی ترکیبات بین فلزی + مولیبدن شرایط تشکیل پوسته مقاوم به اکسایش را مهیا نکرد. وزن این قطعات بطور پیوسته با شیب ثابت $0.7 \text{ mg/cm}^2\text{h}$ تا انتهای آزمون اکسایش کاهش یافت.

کلمات کلیدی: آلیاژسازی مکانیکی، پوسته بوروسیلیکات، کامپوزیت مولیبدن / ترکیبات بین فلزی، مقاومت به اکسایش.

A Comparative Oxidation Study of Mo_5Si_3 - Mo_5SiB_2 - MoSi_2 Three Phase System and a Composite Include Mo Ductile Phase and Intermetallic Compounds

Pejman Rezaei Taleghani^{1*}, Saeed Reza Bakhshi², Gholamhosein Borhani²,
Mohammad Erfanmanesh¹

¹ M. Sc. of material Engineering, Department of Materials Engineering,
Malek Ashtar University of Technology.

² Assistant Professor, Department of Materials Engineering, Malek Ashtar University of
Technology.

* Corresponding Author: Taleghani@mut-es.ac.ir

Submission: February 24, 2013 Acceptance: September 14, 2013

Abstract

In this study, the increasing oxidation resistance of Mo-Si-B alloys via intermetallic compounds was investigated. For this purpose, the Mo-Si-B bulk samples were fabricated by using mechanical alloying of 33Mo-57Si-10B and 30Mo-47Si-23B (at. %) powder compounds and subsequent sintering under Ar atmosphere at 1200 °C for 3 h. The sintered samples were subjected to oxidation test in 1000 °C. Microstructure properties, phase composition of sintered samples and phase composition of oxide surfaces were investigated using scanning electron microscopy, X-ray diffraction and Energy dispersive spectroscopy. The results showed that more oxidation resistance in the 33Mo-57Si-10B alloy was acquired in comparison with 30Mo-47Si-23B alloy. However, this alloy had more pores. The presence of Mo_5SiB_2 compound in the microstructure of 33Mo-57Si-10B alloy caused formation of borosilicate protective scale. While, Composite microstructure composed of intermetallic compounds/Mo in 30Mo-47Si-23B alloy did not cause formation of oxidation resistance scale. Weight of this alloy was continuously decreased with 0.7mg/cm²h slope to oxidation test end.

Keywords: Mechanical alloying, Borosilicate scale, Intermetallic compounds/Mo composite, Oxidation Resistance.

۱- مقدمه

موادی که اصولاً به منظور کاربردهای سازه‌ای دمای بالا به کار گرفته می‌شوند حداکثر تا دمای 1000°C قابلیت کاربرد دارند. از جمله این مواد می‌توان سوپرآلیاژهای پایه نیکل و کبالت و همچنین ترکیبات آلومینایدی را نام برد. در مورد کاربردهای سازه‌ای در دماهای بالاتر از 1000°C سرامیک‌ها و ترکیبات بین فلزی پیشرفته به کار برده می‌شوند. در زمینه ترکیبات بین فلزی پیشرفته سیلیساید‌های مولیبدن گزینه مناسبی به شمار می‌روند. ترکیبات بین فلزی Mo_5Si_3 و MoSi_2 دو ماده پرکاربرد در این زمینه به شمار می‌روند [۱]. MoSi_2 دارای خواص ویژه‌ای از قبیل نقطه ذوب بالا (2020°C)، دانسیته پایین (6.24 gr/cm^3)، مقاومت به اکسایش بسیار بالا و مقاومت به شوک حرارتی عالی می‌باشد [۲-۴]. فاز Mo_5Si_3 نسبت به MoSi_2 نقطه ذوب بالاتری داشته و همچنین از مقاومت به خزش بهتری نیز برخوردار است [۵]. نقطه ضعف این ترکیب، اکسایش تشدید یافته آن در دمای 800°C می‌باشد. به طور کلی تشکیل فیلم SiO_2 چسبنده روی سطح سیلیساید‌های مولیبدن در حین آزمون اکسایش در دمای بالا باعث مقاومت به اکسایش بالای این ترکیبات می‌شود. اکتیویته کمتر سیلیسیم در ترکیب بین فلزی Mo_5Si_3 امکان تشکیل پوسته پیوسته SiO_2 را فراهم نمی‌کند [۶]. یکی از راههای بهبود مقاومت به اکسایش Mo_5Si_3 آلیاژسازی آن با حدود ۲ درصد وزنی عنصر بور می‌باشد [۶ و ۷]. آلیاژهای Mo-Si-B به دلیل مقاومت به اکسایش بالا تا دماهای نزدیک به 1450°C ، چقرمگی شکست نسبتاً بالا در دمای اتاق و مقاومت به خزش عالی در دماهای بالاتر از 1200°C اخیراً از لحاظ علمی و فنی مورد توجه قرار گرفته‌اند [۸ و ۹]. در سیستم سه جزئی Mo-Si-B ترکیبات بورایدی مولیبدن و ترکیب بین فلزی Mo_5SiB_2 از مقاومت به اکسایش عالی و استحکام حرارتی بالایی برخوردارند [۱۰ و ۱۱]. ترکیب بسیار مهم دیگر در سامانه (سیستم) سه تایی Mo-Si-B محلول جامد مولیبدن ($\alpha\text{-Mo}$) است. حضور این فاز در آلیاژهای Mo-Si-B تا

حدودی باعث بهبود چقرمگی شکست شده ولی کاهش مقاومت به اکسایش را در پی دارد [۱۲]. در آلیاژهای Mo-Si-B به هنگام اکسایش در دماهای بالا، لایه شیشه‌ای بورسیلیکاتی روی قطعات تشکیل شده و اکسایش از طریق نفوذ از میان این لایه کنترل می‌شود. برای محافظت از قطعه در برابر اکسایش ویسکوزیته لایه بوروسیلیکات بایستی به اندازه‌ای باشد که بتواند سطح آلیاژ را به طور کامل بپوشاند. با اضافه کردن بور ویسکوزیته لایه بوروسیلیکات کاهش می‌یابد. میزان این کاهش نباید به قدری باشد که انتقال اکسیژن از میان لایه بوروسیلیکات به شدت افزایش یابد [۱۳]. در آلیاژهای Mo-Si-B نسبت Si/B تأثیر بسزایی روی خواص اکسایشی دارند. نسبت Si/B ساختار کلی لایه پسیو $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ (بوروسیلیکات) را تعیین می‌کند [۱۴]. براساس تحقیقات سوپاتاراوانیچ^۱ و همکارانش [۱۵]، در دماهای متوسط (800°C) فاز Mo_5SiB_2 و در دماهای بالا (1300°C) ترکیب بین فلزی Mo_3Si نقش مهمی در افزایش مقاومت به اکسایش آلیاژهای Mo-Si-B دارند. در دماهای متوسط پوسته محافظ SiO_2 آمورف تشکیل نمی‌شود. تحت این شرایط حضور عنصر بور سیالیت پوسته اکسیدی را افزایش می‌دهد و این امکان را فراهم می‌آورد که ترک‌های پوسته به صورت خود به خودی ترمیم شوند. در دماهای بالا پوسته ویسکوز SiO_2 آمورف محافظت از آلیاژ را بر عهده دارد. افزایش بور (فاز Mo_5SiB_2) در این حالت ویسکوزیته پوسته را کاهش داده و آن را غیر محافظ می‌کند.

سرعت اکسایش و مورفولوژی پوسته اکسیدی وابسته به کسر حجمی فاز $\alpha\text{-Mo}$ می‌باشد. این فاز نسبت به سایر فازهای تشکیل شده در سیستم سه جزئی Mo-Si-B مقاوم به اکسایش کمتری دارد. در این مورد دو سیستم آلیاژی عمده در ترکیبات Mo-Si-B بررسی شده‌اند. یکی حضور هم زمان ترکیبات بین فلزی (Mo_3Si و Mo_5SiB_2) با محلول جامد مولیبدن ($\alpha\text{-Mo}$) می‌باشد [۱۶]. سیستم آلیاژی دوم از فازهای Mo_5Si_3 ، $(\text{Mo}_5\text{SiB}_2)_2$ و Mo_3Si تشکیل شده

¹- Supatarawanich

است. این ترکیب سه فاز دارای مقاومت به اکسایش بسیار خوبی در دماهای بالا (حدود 1300°C) بوده که از سیستم آلیاژی اول بیشتر می باشد. در سیستم آلیاژی اول بسته به کسر حجمی و چگونگی توزیع فاز α - Mo تافنس شکست می تواند به طور قابل توجهی افزایش یابد [۱۷]. در اینگونه آلیاژها در محدوده دمایی $800-1700^\circ\text{C}$ اکسایش فاز α - Mo منجر به تشکیل فاز MoO_3 و تبخیر سریع آن شده و در نتیجه باعث بوجود آمدن حفرات بزرگ روی پوسته اکسیدی سطح آلیاژ می شود. در دماهای بالاتر با اکسایش انتخابی فازهای Mo_3Si و T_2 پوسته اکسیدی محافظ بوروسیلیکاتی خود ترمیمی تشکیل شده و سرعت اکسایش به شدت کاهش می یابد [۱۸]. در سیستم آلیاژی شامل فازهای Mo_5Si_3 ، Mo_5SiB_2 و Mo_3Si به دلیل وجود سیلیسیم بیشتر مقاومت به اکسایش بالاتر است. حضور فاز T_2 در این آلیاژ موجب تشکیل پوسته بوروسیلیکات محافظ و در نتیجه افزایش مقاومت به اکسایش می شود [۱۵]. در این تحقیق به بررسی خواص اکسایشی قطعات Mo-Si-B ساخته شده از طریق فرایند زینتر واکنشی پرداخته و تأثیر کسر حجمی فازهای مختلف روی مقاومت به اکسایش این آلیاژها در دمای 1000°C مورد بررسی قرار گرفته است.

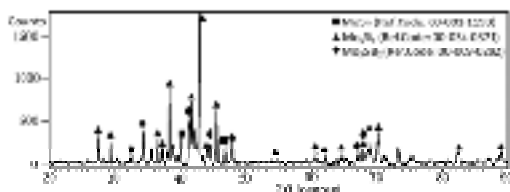
۲- مواد و روش تحقیق

در این تحقیق ابتدا ترکیبات پودری $33\text{Mo}-57\text{Si}-10\text{B}$ و $30\text{Mo}-47\text{Si}-23\text{B}$ (اعداد بر حسب درصد اتمی) بوسیله فرایند آلیاژسازی مکانیکی پودرهای خالص مولیبدن، سیلیسیم و بور با متوسط اندازه ذرات به ترتیب برابر با ۸، ۲ و میکرومتر در آسیاب سایشی تحت شرایط مناسب تولید شدند. آلیاژسازی مکانیکی با سرعت 365 rpm در محیط خنثی و آب گرد در مدت ۲۰ ساعت انجام گرفت. به منظور جلوگیری از چسبیدن پودرها به محفظه آسیاب از اسید استئاریک به میزان ۰٫۷۵ درصد وزنی کل مخلوط پودری به عنوان عامل کنترل کننده فرایند^۱ استفاده شد. ترکیبات

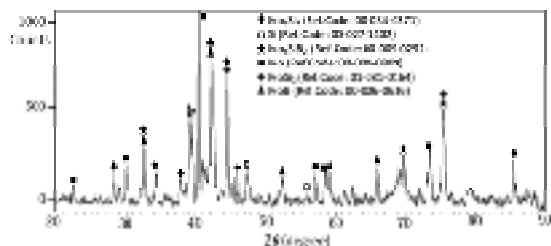
پودری استفاده شده در فرایند آلیاژسازی مکانیکی بر اساس مقطع ایزوترم 1600°C دیاگرام سه تایی Mo-Si-B انتخاب شدند [۱۹]. در محدوده ترکیبات پودری این تحقیق شرایط مناسبی فراهم می شود تا بتوان در دماهای زینتر نسبتاً پایین مقادیر قابل توجهی از ترکیبات بین فلزی بورایدی و سیلیسایدی مولیبدن را سنتز کرد. پودرهای آسیاب کاری شده تحت عملیات گاززدایی در دمای 450°C به مدت ۲ ساعت قرار گرفتند. در ادامه قطعات دیسکی شکل با ابعاد ۱۵ میلی متر توسط فشردن پودرهای گاززدایی شده تحت فشار 60 MPa تولید شدند. عملیات زینتر قطعات خام در کوره مقاومته لوله ای تحت اتمسفر آرگون در دمای 1200°C به مدت ۳ ساعت صورت پذیرفت. قطعات ساخته شده تحت آزمون اکسایش در دمای 1000°C بر طبق استاندارد ASTM E1131-03 قرار گرفتند. دستگاه مورد استفاده در تست اکسایش دمای بالا دارای دقت دمایی $\pm 5^\circ\text{C}$ و دقت توزین $\pm 0.1\text{ mgr}$ بود. این دستگاه در دانشگاه صنعتی مالک اشتر ساخته شده و به تأیید سازمان پژوهش های علمی و صنعتی ایران نیز رسیده است. نمودارهای تغییرات دما و وزن بر حسب زمان همزمان با روشن کردن کوره، توسط نرم افزار مربوط به دستگاه اکسایش رسم می شد. نمونه های زینتر شده درون نگهدارنده آلومینایی کوره اکسایش قرار گرفته (به صورت معلق در داخل کوره) و پس از ۹۰ دقیقه حرارت دهی دمای کوره تا 1000°C افزایش یافت. سپس نمونه ها در دمای ثابت 1000°C تحت آزمون اکسایش قرار گرفتند. اتمسفر داخل کوره نیز هوای معمولی بوده و نمونه ها از طریق اکسیژن هوا تحت اکسایش قرار می گرفتند. جهت بررسی آنالیز فازی قطعات ساخته شده پس از زینتر از دستگاه پراش اشعه ایکس ساخت شرکت فیلیپس مدل MPD-Xpert با اشعه تکفام $\text{CuK}\alpha$ با طول موج $1.542\text{ \AA}$ آنگستروم، زمان هر گام ۲ ثانیه و اندازه گام 0.05° درجه استفاده شد. به منظور مشاهده توزیع فازها در ریزساختار قطعات زینتر شده، میکروسکوپ الکترونی روبشی مدل VEGA-XMU با ولتاژ ۱۵ کیلو ولت مورد استفاده قرار گرفت. برای تعیین غلظت عناصر مولیبدن، سیلیسیم و بور در فازهای نمونه، آنالیز

^۱ PCA

کوپل نفوذی تشکیل داده و در موقع زینتر در دماهای نسبتاً پایین می‌توان تشکیل یک یا چند نوع ترکیب بین فلزی سیلیسایدی (MoSi_2 و Mo_5Si_3) و بوروسیلیسایدی (Mo_5SiB_2) بر پایه مولیبدن را انتظار داشت.



شکل ۲- الگوی پراش پرتو ایکس قطعات با ترکیب اولیه ۱۰B-۵۷Si-۳۳Mo زینتر شده در دمای 1200°C به مدت ۳ ساعت.



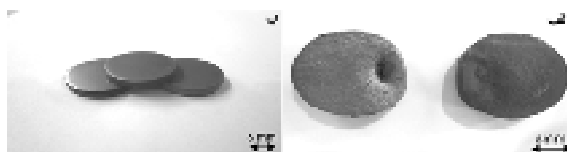
شکل ۳- الگوی پراش پرتو ایکس قطعات با ترکیب اولیه ۲۳B-۴۷Si-۳۰Mo زینتر شده در دمای 1200°C به مدت ۳ ساعت.

همانطوریکه از شکل ۳ پیداست، با انجام فرایند زینتر در دمای 1200°C به مدت ۳ ساعت، ترکیبات بین فلزی Mo_5SiB_2 ، MoSi_2 ، MoB و مقدار کمی ترکیب بین فلزی Mo_5Si_3 تشکیل شده است. تحت این شرایط زینتر مقادیر قابل توجهی از مولیبدن نیز در قطعه وجود دارد. حضور این فاز به همراه ترکیبات بین فلزی سیلیسایدی و بورایدی بر پایه مولیبدن با استحکام بالا ساختار کامپوزیتی را بوجود می‌آورد که چقرمگی شکست نسبتاً بالایی را موجب می‌شود [۱۲ و ۱۷]. تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی قطعات با ترکیب اولیه ۱۰B-۵۷Si-۳۳Mo و ۲۳B-۴۷Si-۳۰Mo زینتر شده در دمای 1200°C به مدت ۳ ساعت به ترتیب در شکل‌های ۴ و ۵ آورده شده‌اند. همانطوریکه از شکل ۴ پیداست کنتراست مشهودی در تصویر میکروسکوپی مشاهده نمی‌شود. فازهای غالب در این نمونه مطابق با الگوی پراش پرتو ایکس (شکل ۲) ترکیبات بین فلزی Mo_5SiB_2 و Mo_5Si_3 بودند. کسر اتمی مولیبدن (عنصر سنگین تر) در فازهای مورد نظر با هم برابرند، در نتیجه نمی‌توان به راحتی کنتراست

طیف سنجی توزیع انرژی به صورت نقطه‌ای با استفاده از دستگاه مدل RONTEC نصب شده روی میکروسکوپ الکترونی روبشی مدل VEGA-XMU به کار گرفته شد. در تمامی موارد آنالیز طیف سنجی توزیع انرژی، قطر پروب یک میکرومتر در نظر گرفته شد.

۳- نتایج و بحث

آلیاژسازی مکانیکی به مدت ۲۰ ساعت موجب شد تا پودرهایی با توزیع یکنواخت، ریزتر و فعال تر تولید شوند. در پژوهش قبلی که از مخلوط‌های پودری Mo-Si-B با ترکیب مشابه با این پژوهش استفاده شد نیز نتایج مشابهی پس از آلیاژسازی مکانیکی حاصل شد [۲۰]. در شکل ۱ تصاویر قطعات زینتر شده در دمای 1200°C نشان داده شده‌اند. همانطور که مشاهده می‌شود نمونه‌های بدون گاززدایی دچار پیده بادکردگی شده‌اند، اما انجام عملیات گاززدایی منجر به ایجاد نمونه‌های سالم شده است (شکل ۱-ب). در واقع هیدروژن ناشی از اسید استتاریک در موقع زینتر در دمای نزدیک به 383°C تبخیر شده و موجب ترک خوردن یا بادکردگی قطعه می‌شود.

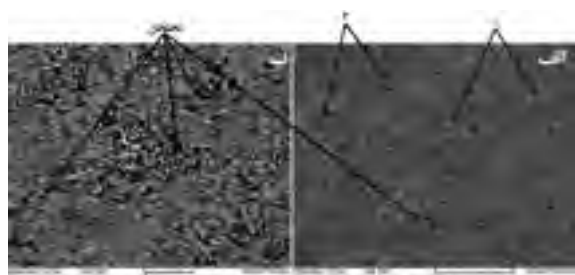


شکل ۱- تصاویر قطعات با ترکیب اولیه ۱۰B-۵۷Si-۳۳Mo از زینتر در دمای 1200°C به مدت ۳ ساعت: الف- بدون انجام عملیات گاززدایی ب- با انجام عملیات گاززدایی.

الگوهای پراش پرتو ایکس قطعات زینتر شده با ترکیب اولیه ۱۰B-۵۷Si-۳۳Mo و ۲۳B-۴۷Si-۳۰Mo به ترتیب در شکل‌های ۲ و ۳ آورده شده‌اند. با در نظر گرفتن شکل ۲ مشخص می‌شود که، زمان ۳ ساعت نگهداری در دمای 1200°C موجب تشکیل فاز غالب Mo_5Si_3 و فازهای ثانویه Mo_5SiB_2 و MoSi_2 سیلیساید مولیبدن شده است. وقتی ذرات ریز مولیبدن، سیلیسیم و بور در اثر آلیاژسازی مکانیکی به صورت کاملاً فعال شده در کنار یکدیگر قرار گیرند، با هم

چندانی با درصد وزنی مولیبدن و سیلیسیم شناسایی شده در جدول ۱ ندارند. در مناطق تیره تر شکل ۴- الف (نقاط ۲) به خاطر وجود عنصر بسیار سبک بور نمی توان به آنالیز کمی استناد کرد (جدول ۲)، ولی با توجه به الگوی پراش پرتو ایکس نمونه مورد نظر (شکل ۲) و همچنین شناسایی نقاط ۱ به عنوان فاز Mo_5Si_3 ، نقاط ۲ به احتمال زیاد ترکیبات بین فلزی Mo_5SiB_2 و MoSi_2 می باشند. حفرات زیادی در تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی شکل های ۴- الف و ب به صورت لکه های سیاه رنگ قابل رؤیت است. حضور بالای ترکیبات بین فلزی (بدون حضور فاز انعطاف پذیر مولیبدن) در این آلیاژ، موجب کندشدن مکانیزم های زینتر و به تبع آن افزایش خلل و فرج ها شده است [۲۱ و ۲۲].

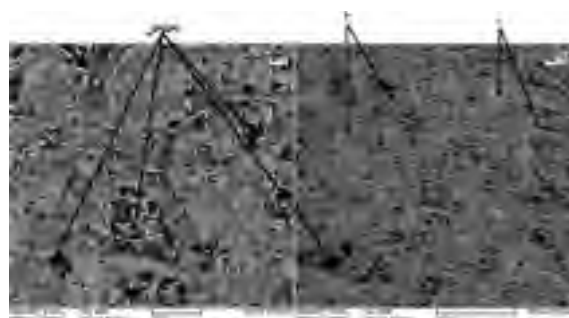
حضور ترکیبات بین فلزی متنوع در کنار فاز مولیبدن در الگوی پراش قطعات با ترکیب اولیه $23\text{B}-47\text{Si}-30\text{Mo}$ زینتر شده در دمای 1200°C به مدت ۳ ساعت (شکل ۳) این امکان را فراهم نکرد که بتوان کنتراست مشهودی در تصویر میکروسکوپی این قطعات به دست آورد. بهر حال با در نظر گرفتن شکل ۵- الف، به سختی می توان دو کنتراست روشن (۱) و تیره (۲) را از هم تشخیص داد. آنالیز طیف سنجی توزیع انرژی نقاط ۱ و ۲ به ترتیب در جداول ۳ و ۴ آورده شده اند.



شکل ۵- تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی در حالت تصویری الکترون های برگشتی از سطح مقطع پولیش و اچ شده قطعه با ترکیب اولیه $23\text{B}-47\text{Si}-30\text{Mo}$ زینتر شده در دمای 1200°C به مدت ۳ ساعت در بزرگنمایی های متفاوت: الف- ۲۰۰۰ و ب- ۵۰۰۰ برابر.

بر مبنای نتایج آنالیز طیف سنجی توزیع انرژی نقاط ۱ (جدول ۳) می توان دریافت که، درصد بالای مولیبدن شناسایی شده در این مناطق (۹۸/۸۸ درصد) اشاره به فاز

مشهودی در تصویر میکروسکوپی رؤیت کرد. با این وجود دو کنتراست ۱ و ۲ (روشن و تیره) را در شکل ۴ الف می توان به سختی تشخیص داد. نتایج آنالیز طیف سنجی توزیع انرژی این نقاط به ترتیب در جداول ۱ و ۲ آورده شده است.



شکل ۴- تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی در حالت تصویری الکترون های برگشتی از سطح مقطع پولیش و اچ شده قطعه با ترکیب اولیه $10\text{B}-57\text{Si}-33\text{Mo}$ زینتر شده در دمای 1200°C به مدت ۳ ساعت در بزرگنمایی های متفاوت: الف- ۲۰۰۰ و ب- ۵۰۰۰ برابر.

جدول ۱- نتایج آنالیز طیف سنجی توزیع انرژی نقاط ۱ شکل ۴- الف.

عناصر	ترازهای انرژی	درصد وزنی	درصد اتمی
Mo	L	۷۸/۸۰	۵۳/۱۲
Si	K	۲۱/۲۰	۴۶/۸۸
B	-	-	-

جدول ۲- نتایج آنالیز طیف سنجی توزیع انرژی نقاط ۲ شکل ۴- الف.

عناصر	ترازهای انرژی	درصد وزنی	درصد اتمی
Mo	L	۸۲/۵۶	۵۶/۸۶
Si	K	۱۶/۸۸	۳۹/۷۲
B	K	۰/۵۶	۳/۴۳

با توجه به نتایج آنالیز طیف سنجی توزیع انرژی در مناطق روشن تر شکل ۴- الف (جدول ۱) و الگوی پراش پرتو ایکس نمونه مذکور (شکل ۲)، به نظر می رسد که این نقاط منطبق بر ترکیب بین فلزی Mo_5Si_3 باشند. ترکیب Mo_5Si_3 بر خلاف MoSi_2 یک ترکیب استوکیومتری نبوده و دارای یک محدوده باریک همگنی می باشد که در حالت ایده آل، درصد وزنی مولیبدن در این ترکیب برابر با ۸۵ درصد وزنی و سیلیسیم برابر با ۱۵ درصد وزنی است. این اعداد اختلاف

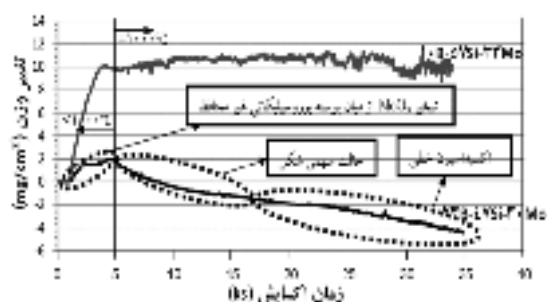
قبل و بعد از آزمون اکسایش پیوسته در دمای 1000°C نیز به ترتیب در شکل های ۷ و ۸ نشان داده شده اند.

جدول ۳- نتایج آنالیز طیف سنجی توزیع انرژی نقاط ۱
شکل ۵- الف.

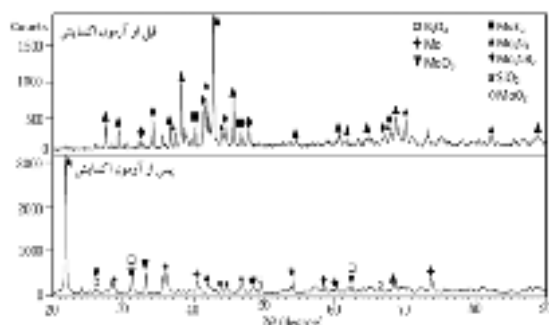
عناصر	ترازهای انرژی	درصد وزنی	درصد اتمی
Mo	L	۹۸,۸۸	۹۶,۱۲
Si	K	۱,۰۸	۳,۵۹
B	K	۰,۰۳	۰,۲۹

جدول ۴- نتایج آنالیز طیف سنجی توزیع انرژی نقاط ۲
شکل ۵- الف.

عناصر	ترازهای انرژی	درصد وزنی	درصد اتمی
Mo	L	۷۹,۰۲	۵۱,۸۹
Si	K	۲۰,۶۹	۴۶,۴۰
B	K	۰,۲۹	۱,۷۱



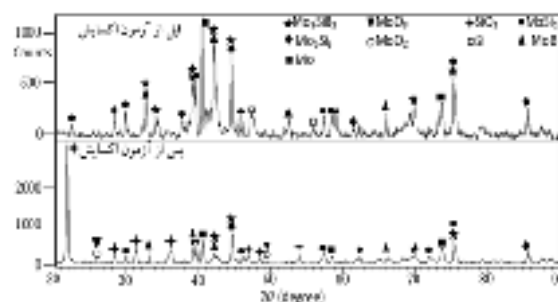
شکل ۶- نمودارهای اکسایش پیوسته قطعات آلیاژی با ترکیب اولیه $10\text{B}-57\text{Si}-33\text{Mo}$ و $23\text{B}-47\text{Si}-30\text{Mo}$ زینتر شده در دمای 1200°C به مدت ۳ ساعت، در دمای اکسایش 1000°C .



شکل ۷- الگوهای پراش پرتو ایکس قطعه آلیاژی با ترکیب اولیه $10\text{B}-57\text{Si}-33\text{Mo}$ زینتر شده در دمای 1200°C به مدت ۳ ساعت، قبل و بعد از آزمون اکسایش در دمای 1000°C .

مولیبدن دارد. درصد بالای سیلیسیم شناسایی شده در نقاط ۲ شکل ۵- الف (جدول ۴) نیز با توجه به الگوی پراش پرتو ایکس نمونه مذکور (شکل ۳) و شناسایی نقاط ۱ به عنوان فاز Mo، به نظر می رسد مطابق با ترکیبات بین فلزی سیلیسایدی و بورایدی بر پایه مولیبدن باشند. با توجه به نتایج آنالیز طیف سنجی توزیع انرژی در نقاط ۱ و ۲ و با دقت بیشتر در شکل ۵- الف می توان توزیع نسبتا یکنواختی از ذرات فاز مولیبدن را در زمینه ای از ترکیبات بین فلزی مشاهده کرد. لکه های سیاه رنگ ریزی نیز در شکل ۵ قابل مشاهده است (تخلخل ها) که نسبت به تصویر میکروسکوپی الکترونی روبشی در شکل ۴ ریزتر بوده و یکنواخت تر توزیع شده اند. وجود حفرات ریزتر در این نمونه ها ناشی از وجود فاز مولیبدن انعطاف پذیر به همراه ترکیبات بین فلزی سخت سیلیسایدی و بورایدی بر پایه مولیبدن است. همزمان با تشکیل شدن ترکیبات بین فلزی در دمای زینتر 1200°C فرایند زینتر کند می شود. این ترکیبات از ماهیت منظمی برخوردار بوده و در ساختار آنها اکثراً پیوندهای جهت دار قوی کووالانت وجود دارند [۲۱]، در نتیجه انرژی فعال سازی لازم برای انجام فرایند خود دیفوزیونی اجزاء اتمی در این ترکیبات بسیار بالا بوده که به تبع آن سرعت نفوذ پائینی را موجب خواهد شد. نفوذ کند ترکیبات بین فلزی به عنوان مانعی در برابر مکانیزم های انتقال ماده عمل کرده که در نهایت باعث کاهش دانسیته نمونه پس از زینتر خواهند شد. در نمونه های با ترکیب اولیه $23\text{B}-47\text{Si}-30\text{Mo}$ در دمای زینتر 1200°C وجود مقادیری از فاز مولیبدن کمک نسبی به تسریع مکانیزم های زینتر کرد و قطعات زینتر شده از حفرات نسبتا کمتر و ریزتری نسبت به قطعات با ترکیب اولیه $10\text{B}-57\text{Si}-33\text{Mo}$ زینتر شده در دمای 1200°C برخوردار بودند. نمودار اکسایش قطعات با ترکیب اولیه $23\text{B}-47\text{Si}-30\text{Mo}$ و $10\text{B}-57\text{Si}-33\text{Mo}$ زینتر شده در دمای 1200°C به مدت ۳ ساعت، در دمای اکسایش 1000°C در شکل ۶ و الگوهای پراش پرتو ایکس نمونه های مذکور

در مراحل اولیه اکسایش در محدوده دمایی 500°C تا 750°C ، هر دو عنصر مولیبدن و سیلیسیم مطابق با واکنش های ۲، ۶ و ۷ اکسید شده و افزایش وزن قابل توجهی را موجب می شوند. در زیر 650°C پوسته اکسیدی غنی از سیلیسیم و اکسیژن بوده و شامل مقداری مولیبدن نیز می باشد. رشد کریستال های MoO_3 در پوسته اکسیدی تا دماهای حدوداً 700°C ادامه پیدا می کند. در دماهای $700^\circ\text{C} - 750^\circ\text{C}$ MoO_3 شروع به تبخیر کرده و به تبع آن از میزان کریستال های MoO_3 کاسته می شود. در دماهای بالاتر از 700°C تبخیر اکسید مولیبدن کاهش وزن اندکی را سبب می شود، زیرا توسط پوسته بوروسیلیکاتی تشکیل شده روی سطح آلیاژ، محافظت نسبی در برابر اکسایش شدید صورت گرفته است. با ادامه فرایند اکسایش و غنی تر شدن مقدار SiO_2 پوسته اکسیدی، مانع قویتری در برابر اکسایش ایجاد می شود [۲۵ و ۲۶]. در نمودار اکسایش پیوسته قطعه مذکور نیز در دماهای حدوداً 900°C افزایش وزن قابل توجهی رخ نداده و تا انتهای فرایند اکسایش در مقدار 10mg/cm^2 ثابت باقی می ماند. پوسته محافظ بوروسیلیکات انتقال اکسیژن به سطح آلیاژ را محدود کرده و باعث کاهش فشار جزئی اکسیژن در فصل مشترک اکسید/آلیاژ می شود، که در نتیجه تشکیل اکسید MoO_2 (واکنش های ۴ و ۵) و همچنین فاز مولیبدن (واکنش های ۱ و ۳) نیز میسر خواهد شد. در این صورت لایه هایی از MoO_2 و Mo (به صورت دو لایه مجزا از هم) بین پوسته اکسیدی بوروسیلیکاتی و سطح آلیاژ تشکیل می شوند [۲۷]. همانطور که از نمودار تغییر وزن قطعه مذکور مشخص است، نمودار اکسایش شامل دو مرحله می باشد. در مرحله اول یا مرحله گذرا، افزایش وزن قابل توجهی رخ داده و سپس با افزایش بیشتر دما، مرحله دوم که همان مرحله اکسایش پایدار با شیب صفر است شروع می شود. واقع نشدن کاهش وزن قابل توجه در حین اکسایش، علی رغم حضور مقادیر قابل توجهی از فاز Mo_5Si_3 در نمونه، به خصوص در محدوده دماهای نزدیک به 800°C که فاز Mo_5Si_3 کاهش وزن شدیدی را متحمل می شود، به حضور ترکیب



شکل ۸- الگوهای پراش پرتو ایکس قطعه آلیاژی با ترکیب اولیه $23\text{B}-47\text{Si}-30\text{Mo}$ زینتر شده در دمای 1200°C به مدت ۳ ساعت، قبل و بعد از آزمون اکسایش در دمای 1000°C .

تمایل واکنش عنصر مولیبدن با اکسیژن منجر به تولید اکسیدهای MoO_2 و MoO_3 می شود. در اغلب موارد در فشارهای جزئی بالاتر اکسیژن واکنش اکسایش مولیبدن از طریق پیش می رود که محصول نهایی اکسایش MoO_3 بوده و در فشار جزئی کم، محصول اکسایش MoO_2 می باشد. در مورد عنصر سیلیسیم ترکیب شدن آن با اکسیژن در اغلب موارد تولید SiO_2 جامد می کند. اما در بعضی موارد در اثر فشارهای جزئی کم اکسیژن و یا تجزیه SiO_2 بخار SiO نیز سنتز می شود. اکسایش بور نیز منجر به تولید B_2O_3 می شود. اگرچه در بعضی موارد خاص مانند تجزیه B_2O_3 بخار BO نیز تولید خواهد شد [۲۳]. در قطعه آلیاژی با ترکیب اولیه $10\text{B}-57\text{Si}-33\text{Mo}$ زینتر شده در دمای 1200°C به مدت ۳ ساعت، با در نظر گرفتن الگوی پراش پرتو ایکس آن قبل و پس از اکسایش (شکل ۷) و همچنین نمودار اکسایش پیوسته نمونه مذکور (شکل ۶)، واکنش های محتمل در حین اکسایش به ترتیب زیر می باشند [۶ و ۲۴]:

$\text{Mo}_5\text{Si}_3 + 3\text{O}_2 = 5\text{Mo} + 3\text{SiO}_2$	$T = 900 - 1000^\circ\text{C}$	(۱)
$2\text{Mo}_5\text{Si}_3 + 21\text{O}_2 =$	$T = 700 - 800^\circ\text{C}$	(۲)
$10\text{MoO}_3 + 6\text{SiO}_2$		
$2\text{Mo}_5\text{SiB}_2 + 5\text{O}_2 =$	$T = 900^\circ\text{C}$	(۳)
$10\text{Mo} + 2\text{SiO}_2 + 2\text{B}_2\text{O}_3$		
$2\text{Mo}_5\text{SiB}_2 + 15\text{O}_2 = 10\text{MoO}_2 +$	$T = 800^\circ\text{C}$	(۴)
$2\text{SiO}_2 + 2\text{B}_2\text{O}_3$		
$\text{Mo}_5\text{Si}_3 + 8\text{O}_2 =$	$T = 800^\circ\text{C}$	(۵)
$5\text{MoO}_2 + 3\text{SiO}_2$		
$2\text{MoSi}_2 + 7\text{O}_2 = 2\text{MoO}_3 + 4\text{SiO}_2$	$T = 577^\circ\text{C}$	(۶)
$\text{Mo}_5\text{SiB}_2 + 10\text{O}_2 = 5\text{MoO}_3 +$	$T = 700 - 800^\circ\text{C}$	(۷)
$\text{SiO}_2 + \text{B}_2\text{O}_3$		

بین فلزی Mo_5SiB_2 در ریزساختار نمونه آلیاژی برمی گردد. در این مورد حضور بور در لایه اکسیدی ($\text{SiO}_2 + \text{B}_2\text{O}_3$)، باعث افزایش نفوذپذیری اکسیژن در دماهای نسبتاً بالا شد و در نتیجه پوسته اکسیدی محافظ بوروسیلیکاتی سریعتر تشکیل و به تبع آن از میزان اکسید شدن مولیبدن و تولید گازهای MoO_3 نیز جلوگیری به عمل آمد [۲۸].

در مورد نمونه آلیاژی با ترکیب اولیه $23\text{B}-47\text{Si}-30\text{Mo}$ زینتر شده در دمای 1200°C به مدت ۳ ساعت با در نظر گرفتن شکل های ۶ و ۸، مرحله توقف نسبی اکسایش همانند نمونه آلیاژی با ترکیب اولیه $10\text{B}-57\text{Si}-33\text{Mo}$ رخ نداده و تا انتهای فرایند اکسایش کاهش وزن بطور پیوسته ادامه یافت. در این مورد نیز با افزایش دما از 600°C تا 750°C رفتار اکسایشی بوسیله افزایش تبخیر MoO_3 از میان پوسته بوروسیلیکاتی غیر محافظ کنترل شد. در این مرحله افزایش وزن با یک شیب کاهشی (بصورت سهموی) ادامه پیدا کرد. با افزایش بیشتر دما تا نزدیک به 900°C تبخیر سریع اکسید مولیبدن کاهش وزن شتاب یافته ای را موجب شد. در این حالت نیز به دلیل اکتیویته کم سیلیسیم و بور امکان تشکیل پوسته محافظ وجود نداشت. بطور کلی در دماهای $600^\circ\text{C} - 800^\circ\text{C}$ علی رغم اینکه انرژی آزاد تشکیل SiO_2 منفی تر از MoO_3 است، سرعت رشد سهموی برای اکسید مولیبدن بیشتر از SiO_2 می باشد و بنابراین تحت این شرایط امکان تشکیل پوسته پیوسته و محافظ سیلیکاتی وجود ندارد [۲۸]. در ادامه فرایند اکسایش با افزایش بیشتر دما، شرایط لازم برای تشکیل پوسته محافظ بوروسیلیکاتی فراهم گردید و از میزان کاهش وزن کاسته شد. با پوشانده شدن سطح آلیاژ توسط پوسته اکسیدی، فرایند اکسایش از طریق نفوذ اکسیژن از میان پوسته محافظ کنترل شد. تحت این شرایط، فشار جزئی اکسیژن در فصل مشترک افت کرده و سیلیسیم موجود در آلیاژ (و همچنین بور) اکسید شد که ضخیم تر شدن پوسته محافظ و کاهش شیب منحنی اکسایش را نیز در پی داشت (حالت سهموی منحنی اکسایش در دمای ثابت 1000°C). در نهایت نمودار کاهش وزن از حالت سهموی به خطی تغییر

پیدا کرده و شیب نمودار در مرحله خطی نمودار اکسایش حدوداً برابر با $0.7 \text{ mg/cm}^2\text{h}$ شد. از آنجاییکه در ریزساختار قطعه مذکور مقادیر زیادی فاز مولیبدن نیز موجود است (شکل ۳) و این فاز مقاومت به اکسایش پایینی به خصوص در دماهای نزدیک به 750°C دارد، شیب نمودار کاهش وزن در مرحله اکسایش یکنواخت (مرحله کاهش وزن خطی) بیشتر از قطعه آلیاژی با ترکیب اولیه $10\text{B}-57\text{Si}-33\text{Mo}$ بدست آمد. در قطعه مذکور اکسایش شدید مولیبدن و تبخیر آن در دماهای بالاتر از 750°C باعث بوجود آمدن پیوسته حفرات درشت روی پوسته اکسیدی شد. در نتیجه تحت این شرایط حضور فاز Mo_5SiB_2 نیز کمک چندانی به مقاومت اکسایشی قطعه نکرد و در نهایت موجب شد که روند کاهش وزن نمونه بطور دائم تا انتهای فرایند اکسایش ادامه یابد. رفتار اکسایشی مشاهده شده در مورد این قطعه، شباهت زیادی با یافته های محققان دیگر در زمینه خواص اکسایشی آلیاژهای سه فاز $\alpha\text{-Mo}-\text{Mo}_5\text{SiB}_2$ ، Mo_3Si داشت [۲۷ و ۲۸].

۴- نتیجه گیری

- ۱- پس از انجام فرایند زینتر در دمای 1200°C به مدت ۳ ساعت در قطعات با ترکیب اولیه $10\text{B}-57\text{Si}-33\text{Mo}$ ریزساختاری متشکل از ترکیب بین فلزی اصلی Mo_5Si_3 و ترکیبات ثانویه Mo_5SiB_2 و MoSi_2 حاصل شد.
- ۲- انجام فرایند زینتر در دمای 1200°C به مدت ۳ ساعت در قطعات آلیاژی با ترکیب اولیه $23\text{B}-47\text{Si}-30\text{Mo}$ ، شرایطی را فراهم کرد که بتوان به ریزساختار کامپوزیتی شامل ذرات مجزای فاز مولیبدن در زمینه ای از ذرات بین فلزی سیلیسایدی و بورایدی برپایه مولیبدن دست پیدا کرد.
- ۳- وجود فاز مولیبدن در نمونه های با ترکیب اولیه $23\text{B}-47\text{Si}-30\text{Mo}$ زینتر شده در دمای 1200°C به مدت ۳ ساعت، به تسریع مکانیزم های زینتر تا حدودی کمک کرد. در این مورد قطعات زینتر شده از حفرات ریزتر و یکنواخت تری در مقایسه با قطعات آلیاژی با ترکیب

بوروسیلیکاتی سریع‌تر تشکیل شود. در این قطعات واکنش اکسایش پس از افزایش وزن نزدیک به 10 mg/cm^2 تقریباً به طور کامل متوقف شد. اما وجود ساختار کامپوزیتی مولیبدن + ترکیبات بین‌فلزی در آلیاژهای Mo_5Si_3 - Mo_5SiB_2 - MoSi_2 شرایطی را بوجود نیآورد که پوسته محافظ بتواند به طور کامل جلوی اکسایش قطعه را بگیرد.

اولیه $10\text{B}-57\text{Si}-33\text{Mo}$ زینتر شده در دمای 1200°C به مدت ۳ ساعت برخوردار بودند.

۴- در قطعات زینتر شده با ترکیب اولیه $10\text{B}-57\text{Si}-33\text{Mo}$ مقاومت به اکسایش بالاتری در مقایسه با قطعات آلیاژی با ترکیب اولیه $23\text{B}-47\text{Si}-30\text{Mo}$ حاصل شد. حضور ترکیب بین‌فلزی مقاوم به اکسایش Mo_5SiB_2 در قطعات آلیاژی $10\text{B}-57\text{Si}-33\text{Mo}$ موجب شد تا پوسته اکسیدی محافظ

مراجع

- [1] V. Behrani, A. J. Thom, M. J. Kramer and M. Akinc, Microstructure and oxidation behavior of Nb-Mo-Si-B alloys, *Intermetallics*, Vol. 14, 2006, Pp. 24-32.
- [2] P. Feng, J. Wu, S.H. Islam, W. Liu, J. Niu, X. Wang and Y. Qiang, Effects of boron addition on the formation of MoSi_2 by combustion synthesis mode, *Alloys and Compounds*, Vol. 494, 2010, Pp. 161-165.
- [3] C. Suryanarayana, Structure and properties of ultrafine-grained $\text{MoSi}_2 + \text{Si}_3\text{N}_4$ composites synthesized by mechanical alloying, *Materials Science and Engineering A*, Vol. 479, 2008, Pp. 23-30.
- [4] R. B. Schwarz, S. R. Srinivasan, J. J. Petrovic and C. J. Maggiore, Synthesis of molybdenum disilicide by mechanical alloying, *Materials Science and Engineering A*, Vol. 155, 1992, Pp. 75-83.
- [5] J. Yan, H. Xu, H. Zhang and S. Tang, MoSi_2 oxidation resistance coatings for $\text{Mo}_5\text{Si}_3/\text{MoSi}_2$ composites, *Rare metals*, Vol. 28, 2009, Pp. 418-422.
- [6] R. Mitra, Mechanical behaviour and oxidation resistance of structural silicides, *International Materials Reviews*, Vol. 51, 2006, Pp. 13-64.
- [7] N. Nomura, T. Suzuki, K. Yoshimi and S. Hanada, Microstructure and oxidation resistance of a plasma sprayed Mo-Si-B multiphase alloy coating, *Intermetallics*, Vol. 11, 2003, Pp. 735-742.
- [8] J. S. Park, J. M. Kim, H. Y. Kim, S. Yi, and J. H. Perepezko, Oxidation Resistance Coatings of Mo-Si-B Alloys via a Pack Cementation Process, *Metals and materials International*, Vol. 14, No. 1, 2008, Pp. 1-7.
- [9] S. Katrych, A. Grytsiv, A. Bondar, P. Rogl, T. Velikanova and M. Bohn, Structural materials: metal-silicon-boron on the melting behavior of Mo-Si-B alloys, *Alloys and Compounds*, Vol. 347, 2002, Pp. 94-100.
- [10] T. G. Nieh, J. G. Wang and C. T. Liu, Deformation of a multiphase Mo-9.4Si-13.8B alloy at elevated temperatures, *Intermetallics*, Vol. 9, 2001, Pp. 73-79.
- [11] R. Sakidja and J. H. Perepezko, Phase Stability and Alloying Behavior in the Mo-Si-B System, *Metallurgical and materials transactions A*, Vol. 36, 2005, Pp. 507-514.
- [12] R. Sakidja, J. Myers, S. Kim and J. H. Perepezko, The effect of refractory metal substitution on the stability of $\text{Mo(ss)} + \text{T}_2$ two-phase field in the Mo-Si-B system, *Refractory Metals & Hard Materials*, Vol. 18, 2000, Pp. 193-204.
- [13] D. A. Helmick, G. H. Meier and F. S. Pettit, The Development of Protective Borosilicate Layers on a Mo-3Si-1B (Weight Percent) Alloy, *Metallurgical and materials transactions A*, Vol. 36A, 2005, Pp. 3371-3383.
- [14] R. Sakidja, J. S. Park, J. Hamann and J. H. Perepezko, Synthesis of oxidation resistant silicide coatings on Mo-Si-B alloys, *Scripta Materialia*, Vol. 53, 2005, Pp. 723-728.

- [15] V. Supatarawanich, D. R. Johnson and C. T. Liu, Effects of microstructure on the oxidation behavior of multiphase Mo-Si-B alloys, *Materials Science and Engineering A*, Vol. 344, 2003, Pp. 328-339.
- [16] I. Rosales and J. H. Schneibel, Stoichiometry and mechanical properties of Mo_3Si , *Intermetallics*, Vol. 8, 2000, Pp. 885-889.
- [17] J. H. Schneibel, J. J. Kruzic and R. O. Ritchie, *Proc. Conf. Fossil Energy Materials* 17, Oak Ridge, USA, 2003.
- [18] S. Paswan, R. Mitra and S.K. Roy, Isothermal oxidation behaviour of Mo-Si-B and Mo-Si-B-Al alloys in the temperature range of 400–800 °C, *Materials Science and Engineering A*, Vol. 424, 2006, Pp. 251–265.
- [19] H. Nowotny, E. Dimakopoulou and H. Kudielka, Untersuchungen in den dreistoffsystemen: Molybdän –Silizium - Bor, Wolfram-Silizium-Bor und in dem System: VSi_2 - TaSi_2 , *Monatshefte für Chemie/Chemical Monthly*, Vol. 88, 1957, Pp. 180-192.
- [20] S. R. Bakhshi, M. Salehi, H. Edris and G. H. Borhani, Preparation of Mo-Si-B nanocomposite powders by mechanical alloying and heat treating, *Powder Metallurgy*, Vol. 54, 2011, Pp. 108-112.
- [21] R. W. Cahn, A. G. Evans and M. McLean, High-temperature structural materials, *Philosophical Transactions of the Royal Society of London A*, Vol. 351, 1995, Pp. 417-632.
- [22] K. Ito, K. Ihara, K. Tanaka, M. Fujikura and M. Yamaguchi, Physical and mechanical properties of single crystals of the T_2 phase in the Mo-Si-B system, *Intermetallics*, Vol. 9, 2001, Pp. 591-602.
- [23] D. A. Helmick, High temperature oxidation behavior of Mo-Si-B base alloys, thesis for the degree of Doctor of Philosophy, MEng Rensselaer Polytechnic Institute, University of Pittsburgh, 2003.
- [24] P. Mandal, A. J. Thom, M. J. Kramer, V. Behrani and M. Akinc, Oxidation behavior of Mo-Si-B alloys in wet air, *Materials Science and Engineering A*, Vol. 371, 2004, Pp. 335–342.
- [25] M. K. Meyer, A. J. Thom and M. Akinc, Oxide scale formation and isothermal oxidation behavior of Mo-Si-B intermetallics at 600-100 °C, *Intermetallics*, Vol. 7, 1999, Pp. 153-162.
- [26] T. A. Parthasarathy, M. G. Mendiratta and D. M. Dimiduk, Oxidation mechanisms in Mo-reinforced $\text{Mo}_5\text{SiB}_2(\text{T}_2)$ - Mo_3Si alloys, *Acta Materialia*, Vol. 50, 2002, Pp. 1857–1868.
- [27] J. S. Park, R. Sakidja and J. H. Perepezko, Coating designs for oxidation control of Mo-Si-B alloys, *Scripta Materialia*, Vol. 46, 2002, Pp. 765–770.
- [28] M. G. Mendiratta, T. A. Parthasarathy and D. M. Dimiduk, Oxidation behavior of α -Mo- Mo_3Si - Mo_5SiB_2 (T_2) three phase system, *Intermetallics*, Vol. 10, 2002, Pp. 225–232.

فرم اشتراک فصلنامه

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

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

نمابر: ۸۸۳۴۷۷۴۹

تلفن: ۸-۸۸۳۴۴۲۸۷ و ۸۸۳۲۷۳۲۴

پست الکترونیک: corrosionengineering@ica.ir

پایگاه اینترنتی: www.jcse.ica.ir

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

فصلنامه علمی پژوهشی علوم و مهندسی خوردگی

دستورالعمل نگارش و ارسال مقالات

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

۱- مقالات قابل پذیرش

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

۲- قوانین چاپ

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

۳- آماده‌سازی مقاله

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

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

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

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

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

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

۴- فایلهای مورد نیاز برای ارسال

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

۵- ارسال مقالات

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

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

۶- فرایند ارزیابی

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

۷- اطلاعات تماس

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

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

Titles & Authors	Page
Electrochemical Investigation of Injection Rate of WS 86-1 Inhibitor on Corrosion of Carbon Steel API 5L Gr.B in Piping System of Nowrooz Offshore Complexes <i>Arash Fattah-alhosseini, Sadegh Momeni</i>	7
Effect of Different Number of Sol-Gel Derived YSZ Layers on Corrosion Protection of Zircaloy-4 <i>Samane Rezaee, Gholamreza Rashed, Mohamad Ali Golozar</i>	19
Investigation Corrosion Behavior of Nanostructured Hybrid Coating Applied by Sol- Gel Method on Al 2024 <i>Ali Shanaghi, Hadi Moradi</i>	31
Investigation of Temperature, Agitation and Type of Corrosive Bath on Corrosion Current of 87%Ni-13%P Electrodeposited Coating by Using Factorial Method <i>Laleh Rezazadeh, Morteza Zandrahimi</i>	43
Effect of Limestone Powder and Iron Particle on Mechanical and Corrosion Properties of Concrete <i>Afsaneh Haghbin, Mohammad Ebrahim Bahrololoom, Mohammad Hosein Shariat, Mahmoud Pakshir</i>	55
Investigation of Mechanical Properties and Microstructure of Weld Overlay Cladding of Low Alloy Steel with Austenitic Stainless Steel and Comparison of Hydrogen Embrittlement on Joining <i>Omid Ghani, Ebrahim Heshmat Dehkordi, Ahmad Saatchi</i>	67
A Comparative Oxidation Study of Mo_5Si_3 - Mo_5SiB_2 - MoSi_2 Three Phase System and a Composite Include Mo Ductile Phase and Intermetallic Compounds <i>Pejman Rezaei Taleghani, Saeed Reza Bakhshi, Gholamhosein Borhani, Mohammad Erfanmanesh</i>	77



Quarterly Journal of
Corrosion Sciences and Engineering

Vol. 3 , No. 1, October 2013, Serial No. 7, ISSN: 2251-6417

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

License Holder: Iranian Corrosion Association

Managing Director: Jaber Neshati, PhD

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

Editorial Board (In Persian alphabetical order):

Saeed Reza Allahkaram, Prof.,

Faculty of Metallurgy & Materials, University of Tehran

Mir Ghasem Hosseini, Prof.,

Faculty of Chemistry, University of Tabriz

Ebrahim Heshmat Dehkordi, PhD,

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

Taghi Shahrabi Farahani, Prof.,

Faculty of engineering & Technology, Tarbiat Modares University

Mansour Farzam , PhD,

Associate Prof., Petroleum university of Technology

Rouha Kasra Kermanshahi, Prof.,

Faculty of Microbiology, Al-zahra University

Jaber Neshati, PhD,

Assistant Prof., Research Institute of Petroleum Industry.

Consultants:

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

Executive Supervisor, Editor: Atefeh daneshvar

Cover Design: Hojjat Abbasian

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

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

Tehran-Iran,

Zip Code: 1581976415

Tel.: +98 21 88327324

+98 21 88344287

+98 21 88344288

Fax: +98 21 88347749

Web: www.jcse.ica.ir

Email:

Corrosionengineering@ica.ir

Price: 2500 Rials

Policies:

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