

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 اول، شماره ۱، پاییز ۱۳۹۰، شماره پیاپی ۱، ۶۴۱۷-۲۲۵۱ ISSN

این نشریه با مجوز شماره ۹۰/۳/۱۱/۱۰۰۴ مورخ ۱۳۹۰/۰۱/۱۰ از وزارت علوم، تحقیقات و فناوری با درجه علمی-پژوهشی به چاپ می‌رسد.

صاحب امتیاز: انجمن خوردگی ایران

مدیر مسئول: دکتر جابر نشاطی

سر دبیر: دکتر میرقاسم حسینی

هیئت تحریریه (به ترتیب حروف الفبا):

دکتر حبیب اشعئی سرخابی، استاد دانشکده شیمی دانشگاه تبریز

دکتر میرقاسم حسینی، دانشیار دانشکده شیمی دانشگاه تبریز

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

دکتر چنگیز دهقانیان، استاد دانشکده مواد و متالورژی دانشگاه تهران

دکتر احمد ساعتچی، استاد دانشکده علم و مهندسی مواد دانشگاه صنعتی اصفهان

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

دکتر جابر نشاطی، استادیار پژوهشگاه صنعت نفت

سرپرست اجرایی و ویراستار: مهدی محمدی ثابت

طراح جلد: حجت عباسیان

همکاران اجرایی: سروش عامری، نجمه سخنور، بهاره منصوری، حمیدرضا شاه‌میرزا لو،

حبیب‌اله افشاری

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 یا همایشی ارائه شده و یا در

حال بررسی برای چاپ در نشریه/همایشی دیگر 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 مأخذ

بلامانع است.

نشانی دفتر فصلنامه: تهران، خیابان

انقلاب، خیابان شهیدعباس

موسوی (فرست)، کوچه بهبهان،

پلاک ۱۱، واحد ۳

تلفن: ۸۸۳۴۴۲۸۷ و ۸۸۳۲۷۳۲۴

نمابر: ۸۸۳۴۷۷۴۹

پایگاه اینترنتی: www.jcse.ica.ir

پست الکترونیک: corrosionengineering@ica.ir

شمارگان: ۵۰۰ نسخه

قیمت: ۲۵۰۰۰ ریال

مجله علمی- پژوهشی
علوم و مهندسی خوردگی

سال اول، شماره ۱، پاییز ۱۳۹۰، شماره پیاپی ۱، ۶۴۱۷-۲۲۵۱ ISSN:



صفحه	عنوان مقاله و نویسندگان
۷	مدل سازی رویین شدن فولاد زنگ نزن ۳۱۶L بر اساس مدل عیوب نقطه ای آرش فتاح الحسینی، محمد علی گلنزار، احمد ساعتچی، کیوان رئیسی
۲۱	رفتار خوردگی داغ و اکسیداسیون کامپوزیت $Ti-Al/Al_2O_3$ تولید شده به روش سنتز احتراقی ابوالفضل حیدری، مریم احتشام زاده، مصطفی علیزاده
۳۱	سنتز و بررسی خواص سدکنندگی نانو کامپوزیت های پلی آنیلین- کلی به عنوان رنگدانه کمکی در آستری اتیل سیلیکات غنی از روی اسمعیل اکبری نژاد، مرتضی ابراهیمی، فرهاد شریف، محمدرضا محمدزاده عطار، ایرج گل بابایی
۴۱	اعمال پوشش نانو ساختار کاربید تیتانیوم (TiC) با روش پلاسما CVD پالسی و مطالعه رفتار خوردگی آن در محیط ۳/۵ درصد NaCl علی شانقی، علیرضا صبور روح اقدم، شاهرخ آهنگرانی، تقی شهرابی فراهانی
۵۵	بررسی رفتار خوردگی، سایشی و مقاومت در برابر حفره دار شدن پوشش های نانو کریستالی کبالت- تنگستن حاصل از جریان مستقیم زهرا غافری، کیوان رئیسی، محمد علی گلنزار
۶۷	محافظت از خوردگی پوشش های نانوکامپوزیتی پلی آنیلین- اکسید روی بر روی آلومینیوم پیش تیمار شده با ارگانوسیلان میرقاسم حسینی، پریسا زرداری
۷۹	بررسی عملکرد خوردگی پوشش های پلیمری پلی یورتان پایه آبی با حضور نانوذرات Fe_2O_3 میلا محمدی، غلامرضا راشد، داوود زارعی، علی اشرفی

مدل سازی رویین شدن فولاد زنگ نزن ۳۱۶L بر اساس مدل عیوب نقطه‌ای

آرش فتاح الحسینی^{۱*}، محمد علی گل‌عذار^۲، احمد ساعتچی^۲، کیوان رئیسی^۲

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

^۲ دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی اصفهان

* نویسنده مسئول: a.fattah@basu.ac.ir

تاریخ دریافت: ۱۳۹۰/۰۳/۱۵ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۰/۰۵/۲۸

چکیده

در این تحقیق، رفتار الکتروشیمیایی لایه رویین تشکیل شده به روش آنودی بر روی فولاد زنگ نزن ۳۱۶L در محلول ۰/۰۵ مولار اسید سولفوریک با استفاده از روش طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی بررسی شد. برای این منظور، لایه‌های رویین به صورت پتانسیودینامیک در پتانسیل‌های انتخابی در مدت زمان ۱ ساعت تشکیل و سپس آزمون‌های طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی انجام شدند. برای آزمون‌های طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی، از پتانسیل تحریک ۱۰ میلی‌ولت و دامنه فرکانسی ۱۰۰ کیلوهرتز تا ۱۰ میلی‌هرتز استفاده شد. نتایج نشان داد که امپدانس و مقاومت پلاریزاسیون در ابتدا با افزایش پتانسیل در ناحیه رویین پتانسیل کم، افزایش می‌یابد، در حالی که در پتانسیل‌های بالاتر (پتانسیل‌های بیشتر از ۰/۵ ولت)، امپدانس و مقاومت پلاریزاسیون با افزایش پتانسیل کاهش می‌یابد. همچنین از بین مدار معادل‌ها، تنها مدار معادلی که بر اساس اصول مدل عیوب نقطه‌ای بنا شده بود، بهترین برازش نسبت به سایر مدارها را دارا بود. در این مدار معادل، امپدانس کل، حاصل جمع امپدانس‌های فصل مشترک فولاد / لایه رویین، لایه رویین و فصل مشترک لایه رویین / محلول در نظر گرفته شد.

کلمات کلیدی: مدل عیوب نقطه‌ای، فولاد زنگ نزن ۳۱۶L، طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی، اسید سولفوریک.

Passivation Model of 316L Stainless Steel by Point Defects Model

Arash Fattah-alhosseini^{*1}, Mohamad Ali Golozar², Ahmad Saatchi², Keyvan Raeissi²

¹. Faculty of Engineering, Bu-Ali Sina University

². Department of Materials Engineering, Isfahan University of Technology

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

Submission: June 5, 2011 Acceptance: August 19, 2011

Abstract

In this study, the electrochemical behavior of passive films anodically formed on 316L stainless steel in 0.05 M sulfuric acid has been examined using electrochemical impedance spectroscopy (EIS). For this purpose, passive films were formed potentiostatically at selected potentials for 1 h and then EIS measurements were done. For EIS measurements, an excitation voltage of 10 mV and an applied frequency ranging from 100 kHz to 10 mHz have been used. Results showed that the interfacial impedance and the polarization resistance (R_{pol}) initially increase with applied potential, within the low potential passive. However, at a sufficiently high potential passive ($E > 0.5$ V), the interfacial impedance and the polarization resistance decrease with increasing potential. Also, an electrical equivalent circuit based on the point defect model (PDM) was suitable to the actual passivation process. In this electrical equivalent circuit, the total impedance was taken to be the sum of impedance of steel/passive film interface, passive film and passive film/solution interface.

Keywords: Point Defect Model, 316L stainless steel, Electrochemical Impedance, Spectroscopy, Sulfuric acid.

۱- مقدمه

مدل عیوب نقطه‌ای^۱ در سال ۱۹۸۱ میلادی برای بررسی مکانیزم رشد و شکست لایه رویین در مقیاس اتمی ابداع شد. در این مدل، ساختار لایه رویین به شدت معیوب فرض می‌شود و واکنش‌های مختلفی که بین عیوب نقطه‌ای در فصل مشترک فلز/ لایه و لایه/ محلول رخ می‌دهند، تعادلی فرض می‌شود [۱۲-۱]. آخرین نسخه از این مدل بر پایه فرض‌های قطعی زیر استوار است [۱۵-۱۳]:

۱- لایه رویین ساختاری دو لایه متشکل از یک لایه محافظ و یک لایه خارجی است.

۲- لایه محافظ یک اکسید یا هیدرید بسیار معیوب است که به‌طور معمول دارای ضخامت کمتر از ۱۰ نانومتر است و به‌طرف فلز رشد می‌کند. غلظت عیوب اندازه‌گیری شده در این لایه معمولاً متجاوز از 10^{21} بر سانتیمتر مکعب است که به‌مراتب از غلظت عیوب در زیر لایه بیشتر است.

۳- لایه خارجی از طریق هیدرولیز کاتیون‌های خارج شده از لایه محافظ و سپس رسوب فازهای کم و بیش استوکیومتری (مانند اکسید یا هیدروکسید) یا با استحاله سطح خارجی لایه محافظ تشکیل می‌شود.

۴- برای بیشتر فلزات مانند نیکل و کروم، لایه محافظ به‌عنوان عامل اصلی رویین شدن ظاهر می‌شود، در حالی که در فلزات دیگر مانند فلزات شیرهای صنعتی^۲ (آلومینیم، تیتانیم، زیرکونیم، هافنیم و تانتالیم) و همچنین آهن (به‌ویژه در دماهای بالا) لایه خارجی می‌تواند به‌طور موثری فلز و لایه محافظ را از محیط خورنده جدا می‌سازد.

۵- عیوب نقطه‌ای در لایه رویین، کاتیون‌های بین‌نشین ($M_i^{X'}$)، جاهای خالی آنیونی ($V_O^{\bullet}$) و جاهای خالی کاتیونی ($V_M^{X'}$) هستند که در فصل مشترک فلز/ لایه رویین و لایه رویین/ محلول تولید و نابود می‌شوند. جاهای خالی کاتیونی از فصل مشترک لایه/ محلول به‌طرف فصل مشترک فلز/ لایه حرکت می‌کنند، در حالی که حرکت جاهای خالی آنیونی و کاتیون‌های بین‌نشین در جهت معکوس است و در

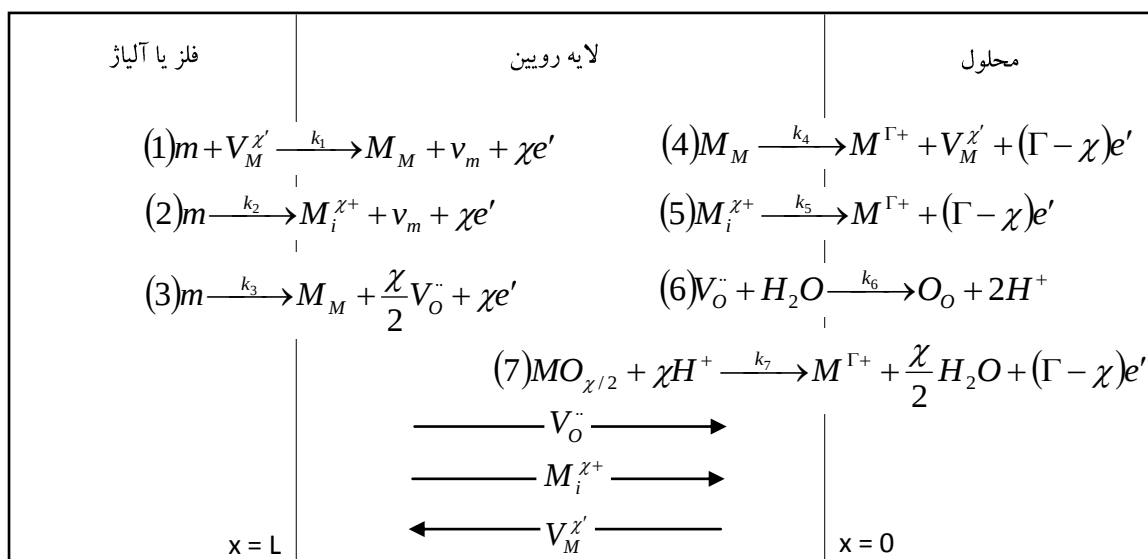
شکل ۱ نشان داده شده است. در این مدل واکنش‌ها به دو دسته تقسیم می‌شوند: دسته اول واکنش‌هایی هستند که وقوع آنها تاثیری بر تغییر موقعیت فصل مشترک‌ها ندارد. دسته دوم واکنش‌هایی هستند که باعث تغییر موقعیت فصل مشترک‌های فلز/ لایه رویین و لایه رویین/ محلول می‌شوند. واکنش‌های ۱ و ۲ واکنش‌هایی هستند که وقوع آنها تاثیری بر تغییر موقعیت فصل مشترک فلز/ لایه رویین ندارد، در حالی که واکنش ۳ (تولید جاهای خالی اکسیژنی) باعث تغییر موقعیت فصل مشترک فلز/ لایه رویین می‌شود و مسئول رشد لایه رویین است. واکنش‌های ۴، ۵ و ۶ واکنش‌هایی هستند که وقوع آنها تاثیری بر تغییر موقعیت فصل مشترک لایه رویین/ محلول ندارند، در حالی که واکنش ۷ باعث تغییر موقعیت فصل مشترک لایه رویین/ محلول می‌شود و مسئول انحلال لایه رویین است. در حقیقت هر آنالیزی در مورد پایداری لایه رویین و ضخامت آن باید بر روی دو واکنش ۳ و ۷ متمرکز شود [۱۵-۱۳].

با توجه به توانایی و دقت بالای مدل عیوب نقطه‌ای در پیش‌بینی رفتار رویین شدن، هدف از این تحقیق بررسی مدل‌سازی رفتار فولاد زنگ نزن ۳۱۶L رویین شده در محلول ۰/۰۵ مولار اسید سولفوریک با استفاده از این مدل و مقایسه آن با دیگر مدل‌های ارائه شده است.

۲- مواد و روش تحقیق

در این پژوهش از الکترودهای از جنس فولاد زنگ‌نزن ۳۱۶L به‌شکل استوانه با قطر ۱۰ و ارتفاع ۱۲ میلیمتر، با ترکیب شیمیایی نشان داده شده در جدول ۱، استفاده شد. پس از عملیات سنباده زنی تر نمونه‌ها، عملیات چربی‌زدایی در محلول تری کلرو اتیلن به‌روش اولتراسونیک به مدت ۱۰ دقیقه انجام شد. پس از چربی‌زدایی، نمونه‌ها با آب دو بار تقطیر و پس از آن با اتانول شسته شده و پس از خشک کردن با دمش هوا، به‌سرعت تحت آزمون‌ها قرار گرفتند. تمامی آزمون‌ها با استفاده از سل استاندارد سه الکترودی شامل دو عدد الکتروود گرافیت استوانه‌ای به‌عنوان الکتروود

^۱Point Defect Model^۲Valve Metal



شکل ۱: واکنش‌های سطحی مطابق با مدل عیوب نقطه‌ای. m اتم فلزی، e' الکترون، M_M کاتیون فلزی، $M^{\Gamma+}$ کاتیون فلزی حل شده در محلول، O_O آنیون اکسیژن در محل آنیون و v_m جای خالی فلزی است [۱۵-۱۳].

۲ نشان داده شده است. همان‌طور که در این شکل دیده می‌شود، رفتار آندی فولاد زنگ نزن ۳۱۶L در ناحیه رویین را می‌توان به دو منطقه کاملاً مجزا تقسیم نمود:

۱- منطقه رویین در محدوده پتانسیل ۰/۲- تا ۰/۵ ولت (منطقه رویین در پتانسیل کم): که در این ناحیه با افزایش پتانسیل، چگالی جریان کاهش می‌یابد.

۲- منطقه رویین در محدوده پتانسیل ۰/۵ تا ۰/۸ ولت (منطقه رویین در پتانسیل بالا): که در این ناحیه با افزایش پتانسیل چگالی جریان افزایش می‌یابد. همچنین در شکل ۲ مشاهده می‌شود که فولاد زنگ نزن ۳۱۶L از پتانسیل‌های بیش از ۰/۸ ولت وارد منطقه رویین گذرا می‌شود که در این ناحیه با افزایش پتانسیل، چگالی جریان به شدت افزایش می‌یابد.

در شکل ۳ نمودارهای نایکویست (مقادیر امپدانس موهومی برحسب امپدانس حقیقی) حاصل از طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی در منطقه رویین در بازه پتانسیلی ۰/۲- تا ۰/۸ ولت نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود تمام نمودارهای نایکویست دارای رفتار مشابهی هستند و مقادیر امپدانس در فرکانس‌های کم بالا می‌باشد که به دلیل وجود لایه رویین محافظ تشکیل شده روی سطح فولاد زنگ نزن است.

کمکی و الکترو کالومل اشباع^۳ به عنوان الکترود مرجع انجام شد. لازم به ذکر است که در این پژوهش تمامی پتانسیل‌ها نسبت به الکترود کالومل اشباع اندازه‌گیری شده است. به منظور ارزیابی رفتار الکتروشیمیایی فولاد زنگ نزن ۳۱۶L در ناحیه رویین، طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی در بازه پتانسیلی ۰/۲- تا ۰/۸ ولت و در محدوده فرکانسی ۱۰۰ کیلوهرتز تا ۱۰ میلی‌هرتز با دامنه طول موج ۱۰ میلی‌ولت انجام شد. در بازه پتانسیلی ۰/۲- تا ۰/۸ ولت، فاصله‌ها ۰/۱ ولت انتخاب و هر نمونه در پتانسیل تشکیل مربوطه به مدت ۱ ساعت نگهداری شد.

برای انجام آزمون‌های طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی از دستگاه پتانسیواستات/ گالوانواستات مدل EG&G 263A ساخت شرکت تحقیقات کاربردی پرینستون و نرم افزار PowerSuite استفاده شد. همچنین مدل سازی رفتار لایه رویین با استفاده از نرم افزار ZView2 انجام شد.

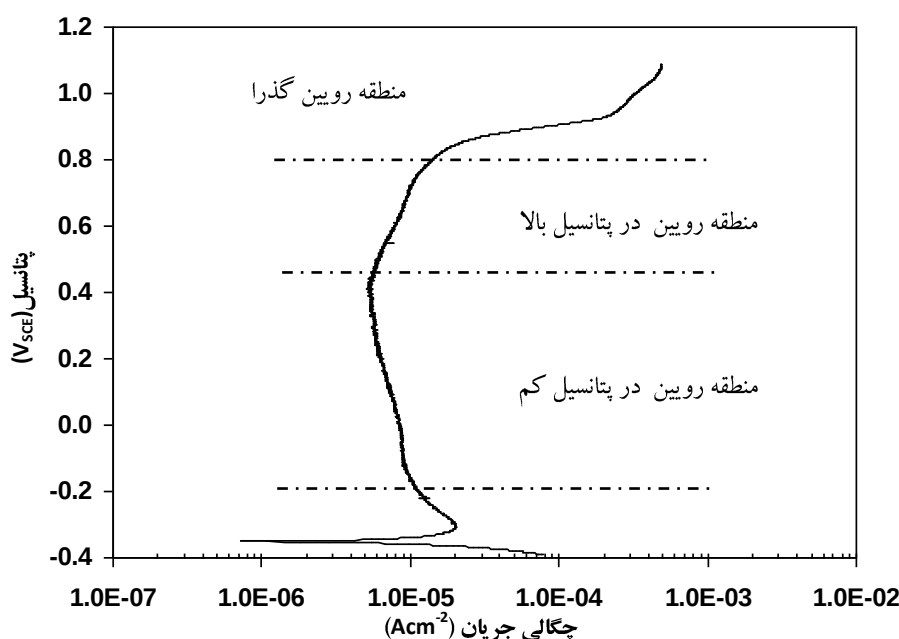
۳- نتایج و بحث

منحنی پلاریزاسیون پتانسیودینامیک فولاد زنگ نزن ۳۱۶L رویین شده در محلول ۰/۰۵ مولار اسید سولفوریک در شکل

³ Saturated Calomel Electrode (SCE)

جدول ۱: ترکیب شیمیایی الکترودهای کاری از جنس فولاد زنگ نزن ۳۱۶L

عنصر	C	Si	Mn	P	S	Mo	Ni	Cr	Fe
درصد وزنی	۰/۰۳	۰/۴۷	۱/۴	۰/۰۳	۰/۰۳	۲/۳۲	۱۳/۴	۱۷/۵	باقیمانده



شکل ۲: نمودار پلاریزاسیون پتانسیودینامیک فولاد زنگ نزن ۳۱۶L در محلول اسید سولفوریک ۰/۰۵ مولار با نرخ روبش 1 mVsec^{-1}

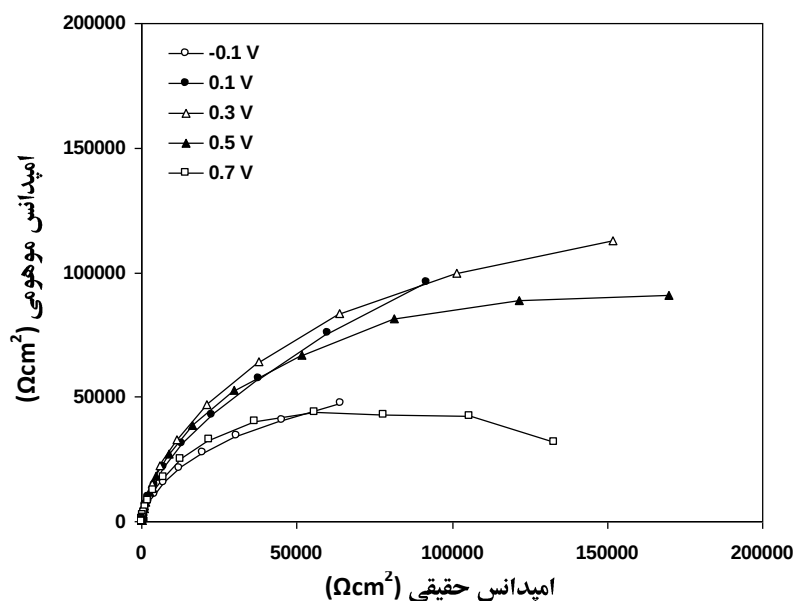
هیدروژن بر روی لایه رویین تشکیل شده بر روی فولاد زنگ نزن ۳۱۶L استفاده شده است [۱۷]. در این مدار معادل، مقاومت انتقال بار (R) و المان فاز ثابت^۴ (CPE) مربوط به لایه دوگانه الکتریکی در فصل مشترک فولاد/ محلول که به طور موازی به هم متصل اند با مقاومت جبران ناپذیر محلول^۵ (R_S) سری شده اند. در تمامی نمودارهای به دست آمده از مدل سازی طیف امپدانس با مدار معادل ارائه شده در شکل ۵ (الف) با نرم افزار ZView2، عدم انطباق بین منحنی های نایکویست و مدل سازی شده به خصوص در فرکانس های کم مشاهده شد. برای نمونه این عدم انطباق برای پتانسیل ۰/۱ ولت در شکل ۵ (ب) نشان داده شده است.

شکل ۴ نمودار مدول امپدانس بر حسب پتانسیل تشکیل لایه رویین در سه فرکانس کم ۱۰، ۲۲/۸۵ و ۳۴/۵۵ میلی هرتز را نشان می دهد. همان طور که در این شکل مشاهده می شود، با افزایش پتانسیل تشکیل لایه در منطقه رویین در پتانسیل کم مدول امپدانس افزایش و سپس با ورود به منطقه رویین در پتانسیل بالا کاهش می یابد.

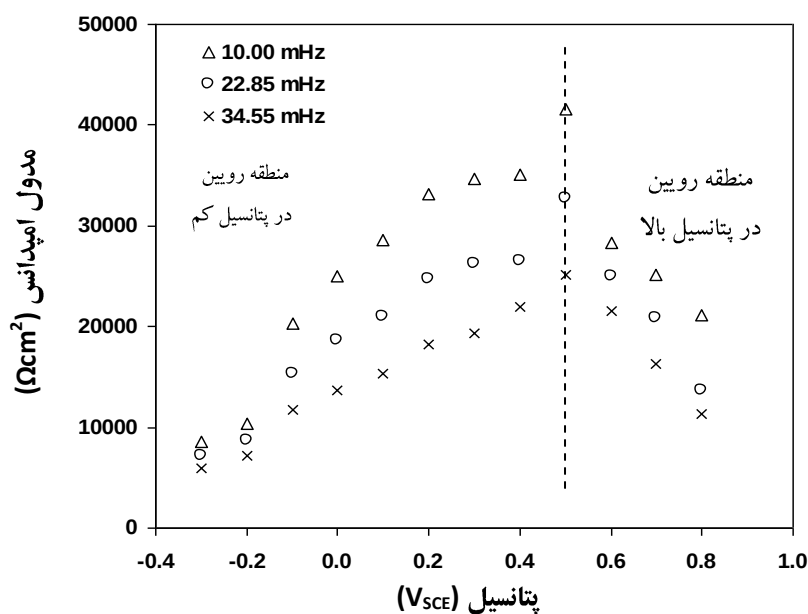
برای یافتن بهترین برازش بر منحنی های طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی، با توجه به شمای منحنی های نایکویست در منطقه رویین، از ۶ مدار معادل استفاده شد. در شکل ۵ (الف) ساده ترین مدار معادل استفاده شده برای مدل سازی رفتار لایه رویین تشکیل شده بر روی فولاد زنگ نزن ۳۱۶L نشان داده شده است. از این مدار معادل برای مدل سازی رفتار لایه رویین تشکیل شده بر روی فولادهای زنگ نزن حاوی مولیبدن در محلول های آبی [۱۶] و همچنین در بررسی اثر

^۴ Constant Phase Element

^۵ Uncompensated Solution Resistance



شکل ۳: نمودارهای نایکویست فولاد زنگ نزن ۳۱۶L پلاریزه شده در پتانسیل‌های ۰/۱، ۰/۳، ۰/۵ و ۰/۷ ولت در محلول اسید سولفوریک ۰/۰۵ مولار.

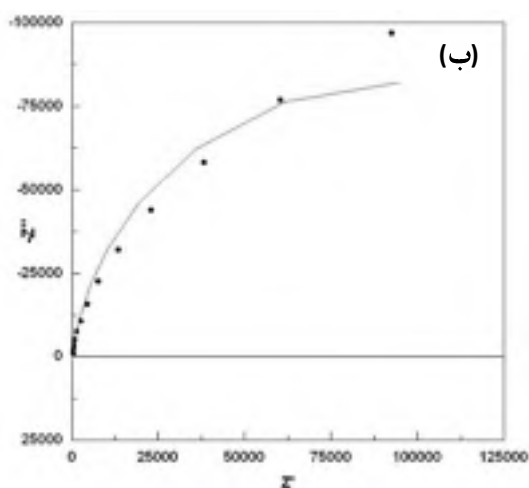


شکل ۴: نمودارهای مدول امپدانس برحسب پتانسیل تشکیل لایه رویین در سه فرکانس ۱۰، ۲۲/۸۵ و ۳۴/۵۵ میلی‌هرتز.

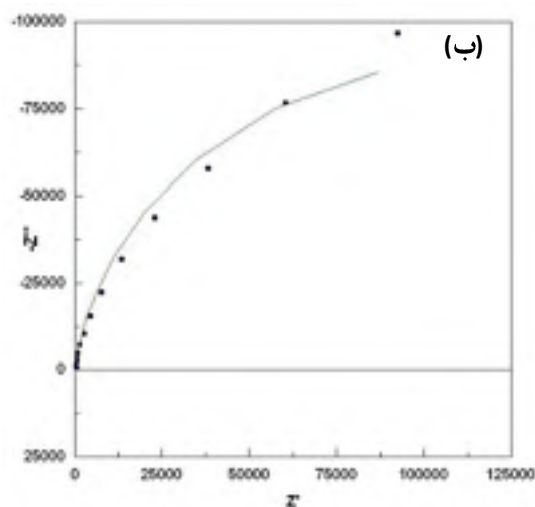
امپدانس در پتانسیل ۰/۱ ولت به ترتیب در شکل ۶ (الف) و ۶ (ب) نشان داده شده است. این مدار معادل در بررسی تاثیر عناصر آلیاژی بر پایداری لایه رویین تشکیل شده بر روی سطح فولادهای زنگ نزن فریتی و آستنیتی در محیط‌های اسیدی استفاده شد. در این مدار معادل Z_D امپدانس نفوذی

لازم به ذکر است که در این نمودارها، Z' و Z'' به ترتیب نشان‌دهنده امپدانس موهومی و حقیقی با واحد اهم‌سانتیمتر مربع است. دومین مدار معادل استفاده شده برای مدل‌سازی رفتار لایه رویین و همچنین منحنی به دست آمده از مدل‌سازی طیف

انتقال یونها در درون لایه رویین است. برای این مدار معادل نیز عدم انطباق مناسب بین منحنی‌های نایکویست و مدل‌سازی شده در تمامی پتانسیل‌ها مشاهده شد که برای نمونه این عدم انطباق برای پتانسیل ۰/۱ ولت در شکل ۷ (ب) نشان داده شده است. چهارمین مدار معادل استفاده شده در شکل ۸ (الف) نشان داده شده است. از این مدار معادل برای مدل‌سازی رفتار لایه رویین تشکیل شده بر روی فولاد زنگ‌نزن ۳۱۶ در آب برج‌های خنک‌کننده استفاده شده است [۲۰].



شکل ۵: (الف) ساده‌ترین مدار معادل استفاده شده در مدل‌سازی لایه رویین تشکیل شده بر روی فولاد زنگ نزن ۳۱۶ L، (ب) منحنی‌های نایکویست و مدل‌سازی شده با استفاده از این مدار معادل در پتانسیل ۰/۱ ولت.

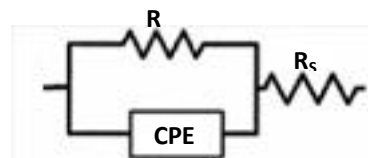


شکل ۶: (الف) دومین مدار معادل استفاده شده در مدل‌سازی لایه رویین تشکیل شده بر روی فولاد زنگ نزن ۳۱۶ L، (ب) منحنی‌های نایکویست و مدل‌سازی شده با استفاده از این مدار معادل در پتانسیل ۰/۱ ولت.

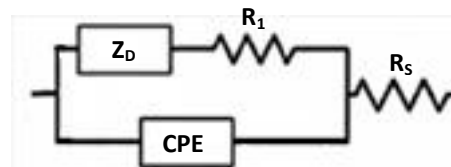
است که نشان‌دهنده ایجاد شرایط کنترل نفوذی برای انتقال عیوب یونی در لایه رویین است [۱۸]. برای این مدار معادل نیز عدم انطباق مناسب بین منحنی‌های نایکویست و مدل‌سازی شده در تمامی پتانسیل‌ها مشاهده شد.

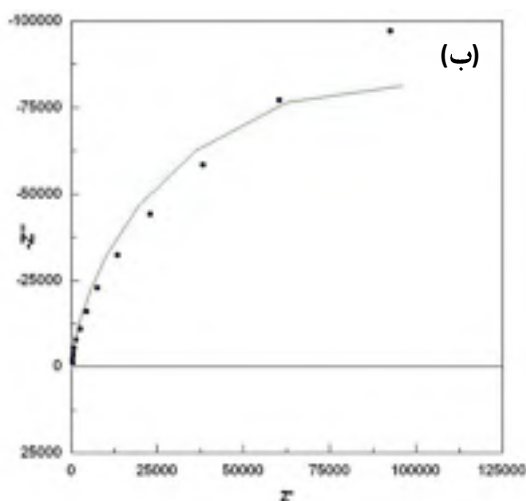
سومین مدار معادل استفاده شده، مدار معادل ارائه شده برای یک الکتروود رویین شده است که در شکل ۷ (الف) نشان داده شده است [۱۹]. در این مدار معادل یک المان فاز ثابت دیگر (CPE2) به‌طور سری به مدار معادل شکل ۶ (الف) اضافه شده است که در حقیقت این المان فاز ثابت نشان‌دهنده

(الف)

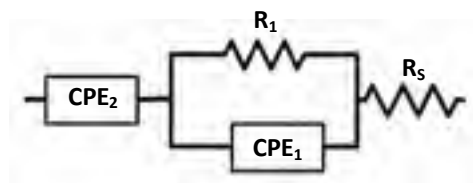


(الف)





(الف)



شکل ۷: (الف) سومین مدار معادل استفاده شده در مدل سازی لایه رویین تشکیل شده بر روی فولاد زنگ نزن ۳۱۶L، (ب) منحنی‌های نایکویست و مدل سازی شده با استفاده از این مدار معادل در پتانسیل ۰/۱ ولت.

تشکیل شده بر روی فولاد زنگ نزن ۳۱۶L نشان داد، در شکل ۱۰ (الف) نشان داده شده است. این مدار دارای سه ثابت زمانی است و برای مدل سازی لایه رویین تشکیل شده بر روی فولاد زنگ نزن ۳۰۴ کم کربن ارائه شد [۲۲]. سه ثابت زمانی این مدار معادل عبارتند از: R_1 و CPE_1 که به ترتیب نشان دهنده مقاومت و المان فاز ثابت ناشی از فصل مشترک آلیاژ/لایه رویین است، R_p و CPE_p که به ترتیب مقاومت و المان فاز ثابت لایه رویین را نشان می‌دهند، Z_D که امپدانس نفوذی است و نشان دهنده ایجاد شرایط کنترل نفوذی مناسب برای انتقال عیوب یونی در لایه رویین است، R_{ct} مقاومت انتقال بار در فصل مشترک لایه رویین/محلول، CPE_{dl} خازن لایه دوگانه و R_s مقاومت جبران ناپذیر محلول است. برای این مدار معادل انطباق بسیار مناسبی بین منحنی‌های نایکویست و مدل سازی شده در تمامی پتانسیل‌ها مشاهده شد که برای نمونه این انطباق برای پتانسیل ۰/۱ ولت در شکل ۱۰ (ب) نشان داده شده است. بر طبق مدل عیوب نقطه‌ای، امپدانس کلی یک سیستم رویین شده حاصل جمع امپدانس‌های فصل مشترک فولاد/لایه رویین ($Z_{a/f}$)، لایه رویین (Z_f) و لایه رویین/محلول ($Z_{f/s}$) مطابق با معادله ۱ است [۲۳]:

$$Z = Z_{a/f} + Z_f + Z_{f/s} \quad (۱)$$

همان‌طور که مشاهده می‌شود در این مدار معادل دو شاخه $R//CPE$ نشان دهنده واکنش‌های الکتروشیمیایی رخ داده شده در لایه رویین و در فصل مشترک لایه رویین/محلول است. در این شکل R_1 و CPE_1 به ترتیب مقاومت انتقال بار و ظرفیت خازنی لایه دوگانه الکتریکی در فصل مشترک لایه رویین/محلول و R_2 و CPE_2 مقاومت و ظرفیت خازنی لایه رویین است. برای این مدار معادل نیز عدم انطباق مناسب در تمامی پتانسیل‌ها مشاهده شد که برای نمونه این عدم انطباق برای پتانسیل ۰/۱ ولت در شکل ۸ (ب) نشان داده شده است. در شکل ۹ (الف)، پنجمین مدار معادل استفاده شده برای مدل سازی نشان داده شده است. این مدار دارای سه ثابت زمانی است و برای مدل سازی لایه رویین تشکیل شده بر روی آلیاژ ۲۲-در محلول اسیدی حاوی نمک کلرید سدیم ارائه شده است [۲۱]. در این مدار معادل R_1 و C_1 به ترتیب مقاومت و ظرفیت خازنی ناشی از فصل مشترک آلیاژ/لایه رویین است، R_p و C_p مقاومت و ظرفیت خازنی ناشی از لایه رویین را نشان می‌دهد، R_2 و CPE_2 به ترتیب مقاومت و المان فاز ثابت ناشی از فصل مشترک لایه رویین/محلول و همچنین R_s مقاومت جبران ناپذیر محلول است. آخرین مدار معادل، که بهترین برازش را برای مدل سازی رفتار لایه رویین

مشترک‌های فولاد/لایه رویین و لایه رویین/محلول است. همچنین بر طبق مدل عیوب نقطه‌ای، با توجه به انتقال عیوب یونی و الکترونی در لایه رویین، امپدانس لایه رویین از مشارکت امپدانس‌های الکترونی (Z_e) و یونی (Z_{ion}) مطابق با معادله ۴ محاسبه می‌شود [۲۳]:

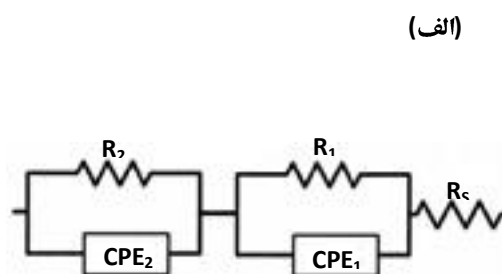
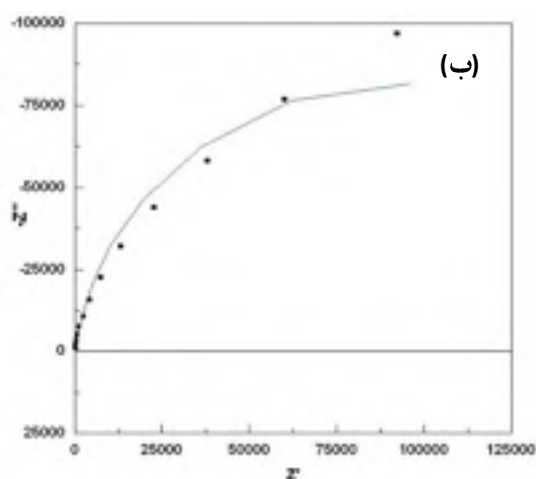
$$Z_f^{-1} = (Z_e^{-1} + Z_{ion}^{-1}) \quad (۴)$$

همچنین بر اساس این مدل، امپدانس فصل مشترک فولاد / لایه رویین و لایه رویین / محلول دارای مقاومت‌های انتقال بار هستند که در معادلات ۲ و ۳ نشان داده شده است [۲۳]:

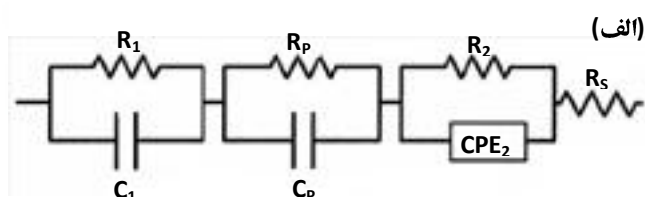
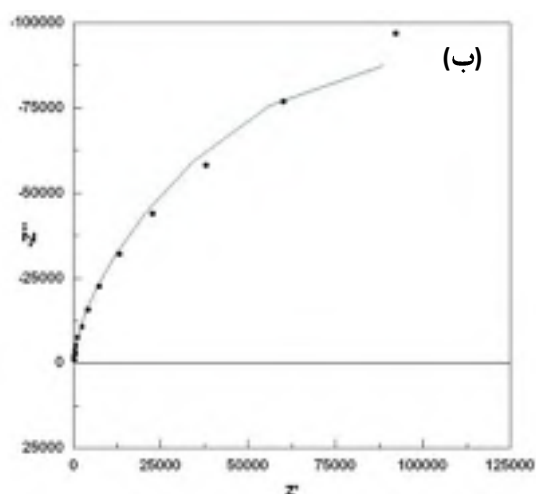
$$Z_{a/f}^{-1} = R_{a/f}^{-1} + j\omega C_{a/f} \quad (۲)$$

$$Z_{f/s}^{-1} = R_{f/s}^{-1} + j\omega C_{f/s} \quad (۳)$$

مقادیر این مقاومت‌های انتقال بار تابعی از ثابت نرخ واکنش‌ها و ضرایب تافلی واکنش‌های انجام شده در فصل

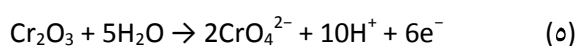


شکل ۸: (الف) چهارمین مدار معادل استفاده شده در مدل سازی لایه رویین تشکیل شده بر روی فولاد زنگ نزن ۳۱۶ L، (ب) منحنی‌های نایکوئیست و مدل سازی شده با استفاده از این مدار معادل در پتانسیل ۰/۱ ولت.

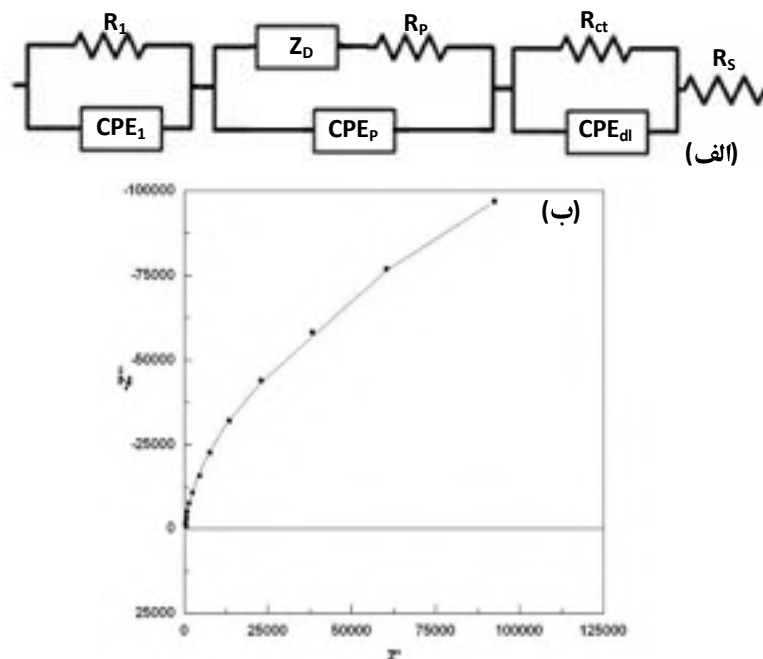


شکل ۹: (الف) پنجمین مدار معادل استفاده شده در مدل سازی لایه رویین تشکیل شده بر روی فولاد زنگ نزن ۳۱۶ L، (ب) منحنی‌های نایکوئیست و مدل سازی شده با استفاده از این مدار معادل در پتانسیل ۰/۱ ولت.

هم نشان‌دهنده انتخاب صحیح المان فاز ثابت به‌جای خازن است. دیگر پارامتر مشاهده شده در جدول ۲، امیدانس نفوذی است که تغییرات آن مستقل از پتانسیل تشکیل لایه رویین است. دلیل مستقل بودن امیدانس نفوذی از پتانسیل تشکیل لایه رویین، انتقال عیوب نقطه‌ای به‌واسطه مهاجرت آنها تحت تأثیر میدان الکتریکی است و از آن جایی که در مدل عیوب نقطه‌ای، قدرت این میدان مستقل از پتانسیل اعمالی فرض می‌شود، در نتیجه امیدانس ناشی از آن نیز باید مستقل از پتانسیل تشکیل لایه رویین باشد [۲۵ و ۲۶]. همان‌طور که در جدول ۲ مشاهده می‌شود مقاومت انتقال بار در فصل مشترک لایه رویین / محلول، R_{ct} ، نیز مانند مقاومت لایه رویین از مرتبه $k\Omega cm^2$ است. در منطقه رویین در پتانسیل کم، مقادیر R_{ct} با پتانسیل تشکیل لایه رویین افزایش می‌یابد و این افزایش در مقاومت انتقال بار با کاهش در Y_{odi} همراه است. این در حالی است که در منطقه رویین در پتانسیل بالا، مقادیر R_{ct} و Y_{odi} با افزایش پتانسیل تشکیل لایه رویین به‌ترتیب کاهش و افزایش می‌یابند. همچنین مقادیر توانی پارامتر n_{dl} که نشان‌دهنده درجه خشنی فصل مشترک لایه رویین / محلول است، در محدوده ۰/۸۹ تا ۰/۹۸ تغییر می‌کند که خود نشان‌دهنده لزوم استفاده از المان فاز ثابت به‌جای یک خازن است. در شکل ۱۱ تغییرات مقاومت پلاریزاسیون، R_{pol} ، که از حاصل جمع R_D ، R_p ، R_1 و R_{ct} به‌دست می‌آید برحسب پتانسیل تشکیل لایه رویین نشان داده شده است. همان‌طور که در این شکل مشاهده می‌شود مقاومت پلاریزاسیون در ابتدا با افزایش پتانسیل تشکیل در منطقه رویین در پتانسیل کم افزایش می‌یابد که این امر به‌واسطه ضخیم شدن لایه رویین است، اما در منطقه رویین در پتانسیل بالا، با افزایش پتانسیل مقاومت پلاریزاسیون کاهش می‌یابد که دلیل آن، اکسیداسیون کاتیون کروم سه ظرفیتی به کاتیون کروم شش ظرفیتی مطابق با واکنش ۵ است. مطابق با این واکنش، با اکسیداسیون کروم، لایه محافظ Cr_2O_3 به CrO_4^{2-} تبدیل می‌شود و خواص محافظتی لایه کاهش می‌یابد [۲۷]:



همان‌طور که نشان داده شد برای مدل‌سازی رفتار فولاد زنگ‌نزن ۳۱۶ L رویین شده در محلول ۰/۰۵ مولار اسید سولفوریک، از ۶ مدار معادل استفاده شد. از بین این مدار معادل‌ها، تنها مدار معادل شکل ۱۰ (الف) بر اساس اصول مدل عیوب نقطه‌ای بنا شده است و بهترین برازش نسبت به سایر مدار معادل‌ها را دارا است. در این مدار معادل، امیدانس کل حاصل جمع امیدانس‌های فصل مشترک فولاد / لایه رویین، لایه رویین و لایه رویین / محلول در نظر گرفته شده است. همچنین در امیدانس لایه رویین، به انتقال عیوب یونی و الکترونی در درون لایه و در نتیجه به مشارکت امیدانس آنها نیز توجه شده است. جدول ۲ مقادیر پارامترهای مدار معادل به‌دست‌آمده از شکل ۱۰ با استفاده از نرم‌افزار Zview2 را نشان می‌دهد. همان‌طور که در این جدول مشاهده می‌شود تغییرات مقاومت در فصل مشترک فولاد / لایه رویین، R_1 ، بسیار ناچیز و در حد ۱ تا ۳ اهم سانتیمتر مربع است. در منطقه رویین در پتانسیل کم، مقادیر R_1 با پتانسیل تشکیل لایه رویین افزایش می‌یابد و این افزایش در مقاومت فصل مشترک فولاد / لایه رویین با افزایش در Y_{o1} نیز همراه است. این در حالی است که در منطقه رویین در پتانسیل بالا، که به منطقه رویین گذرا نزدیک می‌شود، مقادیر R_1 و Y_{o1} با افزایش پتانسیل تشکیل لایه رویین کاهش می‌یابد. همچنین مقادیر توانی پارامتر n_1 که نشان‌دهنده درجه خشنی فصل مشترک فولاد / لایه رویین است و به‌واسطه حضور حفره‌های میکروسکوپی در این فصل مشترک به‌وجود می‌آید، در محدوده ۰/۸ تا ۰/۹ تغییر می‌کند که خود نشان‌دهنده لزوم استفاده از المان فاز ثابت به‌جای یک خازن است [۲۴]. در مورد مقاومت لایه رویین، R_p ، همان‌طور که در جدول ۲ مشاهده می‌شود با افزایش پتانسیل تشکیل لایه رویین تا ۰/۶ ولت، این مقاومت افزایش می‌یابد. این افزایش در مقاومت لایه رویین که با کاهش در Y_{op} همراه است، نشان‌دهنده کاهش در چگالی حامل‌های بار (دهنده‌های الکترونی) در لایه رویین و یا ضخیم شدن لایه است [۲۲ و ۲۵]. همان‌طور که در جدول ۲ مشاهده می‌شود مقادیر توانی پارامتر n_p بین ۰/۸۵ و ۰/۹۵ تغییر می‌کند که باز



شکل ۱۰: (الف) آخرین مدار معادل استفاده شده در مدل سازی لایه رویین تشکیل شده بر روی فولاد زنگ نزن ۳۱۶L، (ب) منحنی‌های نایکوئیست و مدل سازی شده با استفاده از این مدار معادل در پتانسیل ۰/۱ ولت.

جدول ۲: پارامترهای امپدانس به دست آمده از مدار معادل شکل ۱۰ (الف)

E V _{SCE}	R ₁ Ωcm ²	Y ₀₁ μFcm ⁻²	n ₁	R _p kΩcm ²	Y _{0p} μFcm ⁻²	n _p	R _D Ωcm ²	δ ² /D	R _{ct} kΩcm ²	Y _{0dl} μFcm ⁻²	n _{dl}
-۰/۲	۱/۴۱	۱۳۰/۷۵	۰/۸۷	۳/۱۷	۴۲۹/۹۲	۰/۸۸	۴۹/۹۲	۴/۵۸	۲۰/۹۳	۴۴۸/۷۲	۰/۹۸
-۰/۱	۱/۸۴	۱۹۲/۶۵	۰/۸۱	۳/۳۸	۳۵۸/۲۵	۰/۹۵	۱۰/۸۱	۴/۴۲	۶۸/۴۳	۱۲۱/۰۳	۰/۸۹
۰/۰	۱/۹۹	۲۱۷/۵۳	۰/۸۳	۵/۸۱	۳۱۶/۹۷	۰/۸۸	۴/۰۴	۴/۴۱	۸۳/۱۶	۱۲۹/۸۹	۰/۹۱
۰/۱	۲/۰۱	۲۷۶/۱۳	۰/۸۱	۸/۲۰	۲۴۳/۰۱	۰/۸۵	۲/۶۵	۵/۰۴	۱۲۵/۰۵	۸۱/۴۲	۰/۹۶
۰/۲	۲/۱۶	۳۱۴/۷۱	۰/۸۹	۹/۶۹	۱۹۲/۹۵	۰/۸۵	۱/۹۳	۴/۹۶	۱۵۹/۸۲	۶۶/۵۳	۰/۹۷
۰/۳	۲/۲۲	۳۳۱/۰۲	۰/۸۸	۲۸/۷۲	۹۶/۸۵	۰/۸۸	۱۰/۲۱	۴/۶۴	۱۶۰/۱۷	۵۹/۶۹	۰/۹۷
۰/۴	۲/۲۸	۳۶۵/۷۶	۰/۸۶	۴۲/۲۸	۸۲/۳۹	۰/۹۴	۱/۲۱	۳/۹۷	۱۷۲/۱۳	۵۶/۸۰	۰/۹۸
۰/۵	۲/۳۸	۳۸۳/۶۶	۰/۸۴	۴۸/۸۳	۷۸/۱۴	۰/۹۰	۱/۷۰	۴/۱۴	۱۸۶/۳۹	۵۴/۸۳	۰/۹۸
۰/۶	۱/۱۵	۸۶/۴۴	۰/۸۹	۹۵/۵۱	۲۷/۹۹	۰/۹۴	۱/۰۹	۳/۸۶	۱۷/۷۵	۱۳۴/۲۹	۰/۹۴
۰/۷	۱/۱۱	۶۵/۶۳	۰/۸۵	۷۴/۰۳	۳۲/۲۰	۰/۹۲	۱/۰۵	۳/۹۰	۲۴/۱۸	۴۷۴/۶۷	۰/۹۷
۰/۸	۱/۲۸	۹۸/۶	۰/۸۷	۱۰/۰۲	۹۱/۷۹	۰/۸۶	۲/۱۰	۳/۸۶	۵۴/۳۱	۵۳۲/۵۷	۰/۹۵

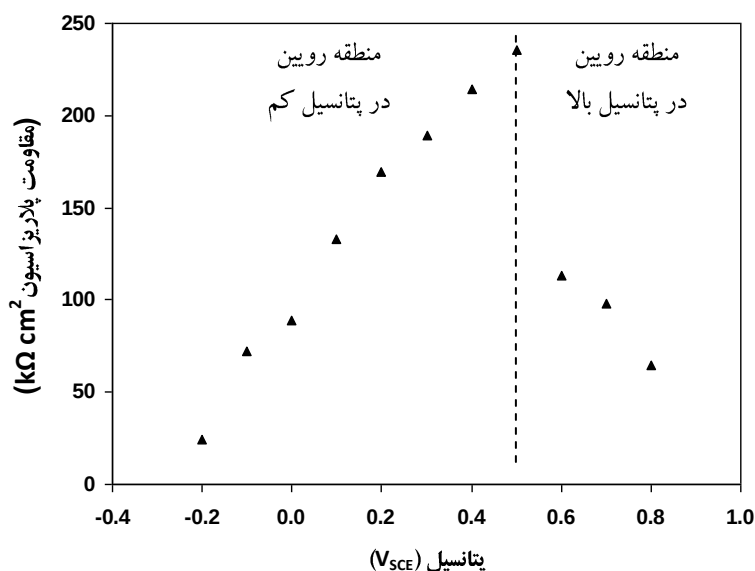
۴- نتیجه گیری

به ترتیب حاصل جمع امپدانس‌های فصل مشترک فولاد / لایه رویین، لایه رویین و لایه رویین / محلول در نظر گرفته شده است. همچنین در امپدانس لایه رویین، به انتقال عیوب یونی و الکترونی در درون لایه و در نتیجه به مشارکت امپدانس

از بین مدار معادل‌ها، تنها مدار معادلی که بر اساس اصول مدل عیوب نقطه‌ای بنا شده بود، بهترین برازش نسبت به سایر مدار معادل‌ها را دارا است. در این مدار معادل، امپدانس کل

کاتیون کروم شش ظرفیتی و افزایش نرخ انحلال Cr_2O_3 به عنوان لایه محافظ علت کاهش مقاومت پلاریزاسیون و افزایش چگالی جریان است.

آنها نیز توجه شده است. در منطقه رویین در محدوده پتانسیل ۰/۲- تا ۰/۵ ولت، رشد لایه رویین باعث کاهش چگالی جریان و افزایش مقاومت پلاریزاسیون می‌شود. در حالی که در پتانسیل بالاتر، اکسیداسیون کاتیون کروم سه ظرفیتی به



شکل ۱۱: تاثیر پتانسیل تشکیل لایه رویین بر مقاومت پلاریزاسیون فولاد زنگ نزن ۳۱۶ L در محلول اسید سولفوریک ۰/۵ مولار.

مراجع

1. Macdonald, D.D., "On the Existence of our metals-based civilization I. phase-space analysis," *Journal of the Electrochemical Society*, Vol. 153, pp. B213-B224, 2006.
2. Zhang Y., Macdonald D.D., Urquidi-Macdonald M., Engelhardt G.R., and Dooley R.B., "Passivity breakdown on AISI Type 403 stainless steel in chloride-containing borate buffer solution," *Corrosion Science*, Vol. 48, 3812-3823, 2006.
3. Vázquez G., and González I., "Diffusivity of anion vacancies in WO_3 passive films," *Electrochimica Acta*, Vol. 52, pp. 6771-6777, 2007.
4. Fonseca I.T.E., Lima N., Rodrigues J.A., Isabel M., Pereira S., Salvador J.C.S., and Ferreira M.G.S., "Passivity breakdown of Al 2024-T3 alloy in chloride solutions: a test of the point defect model," *Electrochemistry Communication*, Vol. 4, pp. 353-357, 2002.
5. Krishnamurthy B., White R.E., and Ploehn H.J., "Non-equilibrium point defect model for time-dependent passivation of metal surfaces," *Electrochimica Acta*, Vol. 46, pp. 3387-3396, 2001.
6. Liu J., and Macdonald D.D., "The passivity of iron in the presence of ethylene diamine tetra acetic acid II. the defect and electronic structures of the barrier layer," *Journal of the Electrochemical Society*, Vol. 148, pp. 425-430, 2001.
7. Macdonald D.D., Sun A., Priyantha N., and Jayaweera P., "An electrochemical impedance study of Alloy-22 in NaCl brine at elevated temperature: II. Reaction mechanism analysis," *Journal of Electroanalytical Chemistry* Vol. 572, pp. 421-431, 2004.
8. Gregori J., García-Jareño J.J., Giménez-Romero D., and Vicente F., "Growth of passive layers on nickel during their voltammetric anodic dissolution in a weakly acid medium," *Electrochimica Acta*, Vol. 52, pp. 658-664, 2006.

9. Metikoš-Huković M., and Grubač Z., "The growth kinetics of thin anodic WO₃ films investigated by electrochemical impedance spectroscopy," *Journal of the Electrochemical Society*, Vol. 556, pp. 167-178, 2003.
10. Macdonald D.D., and Sun A., "An electrochemical impedance spectroscopic study of the passive state on alloy-22," *Electrochimica Acta*, Vol. 51, pp. 1767-1779, 2006.
11. Zhang Y., Macdonald D.D., Urquidi-Macdonald M., Engelhardt G.R., and Dooley R.B., "Passivity breakdown on AISI Type 403 stainless steel in chloride-containing borate buffer solution," *Corrosion Science*, Vol. 48, pp. 3812-3823, 2006.
12. Fattah-alhosseini, A., Saatchi, A., Golozar M.A., and Raeissi, K., "The transpassive dissolution mechanism of 316L stainless steel," *Electrochimica Acta*, Vol. 54, pp. 3645-3650, 2009.
13. Fattah-alhosseini, A., Golozar M.A., Saatchi, A., and Raeissi, K., "Effect of solution concentration on semiconducting properties of passive films formed on austenitic stainless steels," *Corrosion Science*, Vol. 52, pp. 205-209, 2010.
14. Macdonald, D.D., "The history of the Point Defect Model for the passive state: A brief review of film growth aspects," *Electrochimica Acta*, Vol. 56, pp. 1761-1772, 2011.
15. Macdonald D.D., "Passivity- the key to our metals-based civilization," *Pure Applied Chemistry*, Vol. 71, pp. 951-978, 1999.
16. Ameer M.A., Fekry A.M., and El-Taib H.F., "Electrochemical behavior of passive films on molybdenum-containing austenitic stainless steels in aqueous solutions," *Electrochimica Acta*, Vol. 50, 43-49, 2004.
17. Ningshen S., Mudali U.K., Amarendra G., Gopalan P., Dayal R.K., and Khatak H.S., "Hydrogen effects on the passive film formation and pitting susceptibility of nitrogen containing type 316L stainless steels," *Corrosion Science*, Vol.48, 1106-1121, 2006.
18. Lee J.B., "Effects of alloying elements, Cr, Mo and N on repassivation characteristics of stainless steels using the abrading electrode technique," *Materials Chemistry and Physics*, Vol. 99, 224-234, 2006.
19. Jamnik J., Maier J., and Pejovnik S., "A powerful electrical network model for the impedance of mixed conductors," *Electrochimica Acta*, Vol. 44, 4139-4145, 1999.
20. Ge H.H., Zhou G.D., and Wu W.Q., "Passivation model of 316 stainless steel in simulated cooling water and the effect of sulfide on the passive film," *Applied Surface Science*, Vol. 211, 321-334, 2003.
21. Priyantha N., Jayaweera P., Macdonald D.D., and Sun A., "An electrochemical impedance study of alloy 22 in NaCl brine at elevated temperature. I. corrosion behavior," *Journal of Electroanalytical Chemistry* Vol. 572, 409-419, 2004.
22. Hamadou L., Kadri A., and Benbrahim N., "Characterisation of passive films formed on low carbon steel in borate buffer solution (pH 9.2) by electrochemical impedance spectroscopy," *Applied Surface Science*, Vol. 252, 1510-1519, 2005.
23. Bojinov M., Fabricius G., Laitinen T., Makela K., Saario T., and Sundholm G., "Coupling between ionic defect structure and electronic conduction in passive films on iron, chromium and iron-chromium alloys," *Electrochimica Acta*, Vol. 45, 2029-2048, 2000.
24. Qu D., *Electrochimica Acta*, Vol. 48, pp. 1675-1684, 2003.
25. Hamadou L., Kadri A., Benbrahim N., and Petitb J-P., "Characterization of thin anodically grown oxide films on AISI 304L stainless steel," *Journal of the Electrochemical Society*, Vol. 154, No.12, pp. G291-G297, 2007.
26. Sikora. E., and Macdonald. D.D., "Nature of the passive film on nickel," *Electrochimica Acta*, Vol. 48, pp. 69-77, 2002.
27. Macdonald D.D., "On the tenuous nature of passivity and its role in the isolation of HLNW," *Journal of Nuclear Materials*, Vol. 379, pp. 24-32, 2008.

رفتار خوردگی داغ و اکسیداسیون کامپوزیت $Ti-Al/Al_2O_3$ تولید شده به روش سنتز احتراقی

ابوالفضل حیدری^۱، مریم احتشام زاده^{۱*}، مصطفی علیزاده^۲

^۱ دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه شهید باهنر کرمان

^۲ مرکز بین المللی علوم و تکنولوژی پیشرفته و علوم محیطی، پژوهشکده مواد، کرمان

* نویسنده مسئول: ehtesham@uk.ac.ir

تاریخ دریافت: ۱۳۹۰/۰۴/۱۰ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۰/۰۶/۱۲

چکیده

در این تحقیق رفتار اکسیداسیون و خوردگی داغ کامپوزیت‌های $Ti-Al/Al_2O_3$ تولید شده به روش سنتز احتراقی با شرایط متفاوت تولید و در معرض پوشش نمکی Na_2SO_4 در دمای ۸۰۰ درجه سانتیگراد در اتمسفر هوا، مطالعه شد. محصولات خوردگی داغ و اکسیداسیون تحت بررسی میکروسکوپی SEM و EDX و آنالیز XRD قرار گرفتند. نتایج نشان داد که سینتیک خوردگی داغ برای نمونه‌ها از قانون رشد پسته اکسیدی سهمی پیروی می‌کند. در نمونه‌های در معرض پوشش نمکی حفره‌ها و حمله شدید خوردگی داغ مشاهده شد. پوشش اکسیدی ایجاد شده، Al_2O_3 و روتایل است. با افزایش درصد Al در کامپوزیت‌های تولیدی مقاومت بهتری در برابر خوردگی داغ مشاهده شد.

کلمات کلیدی: خوردگی داغ، اکسیداسیون، کامپوزیت، آلومینید تیتانیم.

Hot Corrosion and Oxidation Behavior of Ti-Al/Al₂O₃ Composites Prepared from Combustion Synthesis Method

Abolfazl Heydari¹, Maryam Ehteshamzadeh^{*1}, Mostafa Alizadeh²

¹. Faculty of Materials Engineering, Shahid Bahonar University of Kerman

². Department of Materials, International Center for science, High Technology and Environmental Sciences, Kerman

* Corresponding Author: ehtesham@uk.ac.ir

Submission: July 1, 2011 Acceptance: September 20, 2011

Abstract

Oxidation & hot corrosion behavior of Ti-Al/Al₂O₃ composites produced by combustion synthesis method with different conditions of production (exposed to salt coating Na₂SO₄), was studied in air at 800°C. Electron microscopy and X-ray diffraction (XRD) tests were used to study the morphology and compositions of the corrosion products. The hot corrosion kinetics approximately follows a parabolic rate law. In the samples exposed to salt, holes and severe corrosion attack were observed. The oxide scales formed on the composites were predominantly rutile and Al₂O₃. Addition of more aluminum in the produced composites leads to a reduction in oxide scale thickness, i.e. the oxidation resistance of the oxide scale has generally improved.

Keywords: Hot corrosion, oxidation, composites, Titanium aluminide.

۱- مقدمه

آلومینیدهای تیتانیم پتانسیل توسعه قابل توجهی به عنوان مواد دما بالا، به علت دارا بودن دانسیته پایین، استحکام بالا و مقاومت خوب در برابر اکسیداسیون در دمای بالا دارند [۱] و مهمترین گروه از ساختارهای محتمل جهت کاربرد در ساختارهای مواد دما بالا برای صنایع هوافضا هستند [۳-۱]. روش های مختلفی برای تولید ترکیبات آلومینید تیتانیم وجود دارد، همچون ریخته گری و روش های متالورژی پودر. به هر حال به علت کاربرد این گروه از کامپوزیت ها و با توجه به اینکه نمونه های کامپوزیتی مقاومت بهتری به علت چسبندگی خوب پوسته اکسیدی نسبت به نمونه های ریختگی نشان داده اند [۴]. جذابیت تولید این مواد به سمت روش های متالورژی پودر است. یکی از انواع روش های تولید این کامپوزیت ها روش سنتز احتراقی است و از میان انواع مختلف سنتز احتراقی، بیشترین توجه به روش سنتز دما بالای خودپیشرونده به علت دارا بودن مزایای بالقوه ای همچون هزینه تولید پایین، بازدهی انرژی و نرخ تولید بالا، معطوف شده است [۵].

به هر حال با مطالعه و بررسی رفتار اکسیداسیون و خوردگی داغ این مواد می توان باعث پیشرفت و بهبود روش های تولید این کامپوزیت ها شد. مطالعات نشان دهنده این است که محتوی بیشتر Al و تک فاز γ یک نقش مهم را در ایجاد لایه اکسید غنی از Al با توانایی حفاظت بهتر بازی می کنند [۶]. سنتز در جا با ذرات TiB باعث افزایش مقاومت اکسیداسیون در کامپوزیت های بین فلزی آلومینید تیتانیم و چسبندگی فصل مشترک بین تقویت کننده ها و آلیاژ پایه تیتانیم می شود. سینتیک اکسیداسیون از قانون سهمی پیروی می کند [۷].

۲- مواد و روش تحقیق

کامپوزیت های Ti-Al/Al₂O₃ تولید شده به روش سنتز احتراقی که مشخصات آنها از نظر تولید در جدول ۱ آورده شده است، پس از زیتربینگ در محیط تحت گاز آرگون، با کاغذ سنباده SiC تا گرید ۲۵۰۰ سنباده زده و سپس پولیش نهایی

شدند. سپس با الکل و استون شسته شدند. نمونه ها در کوره در دمای ۱۵۰ درجه سانتیگراد به مدت یک ساعت کاملاً خشک شدند. ابعاد نمونه ها با دقت 10^{-5} متر اندازه گیری شد. همچنین وزن نمونه ها به وسیله یک ترازوی الکتریکی با دقت 10^{-4} گرم اندازه گیری شد. نمونه ها جهت اعمال پوشش نمکی برای تست خوردگی داغ در کوره در دمای ۲۰۰ درجه سانتیگراد به مدت نیم ساعت پیشگرم شدند و سپس با استفاده از یک قلم مو، یک پوشش یکنواخت از محلول نمک فوق اشباع Na₂SO₄ بر روی نمونه اعمال شد. نمونه ها پس از خشک شدن برای انجام آزمایشهای اکسیداسیون و خوردگی داغ برای زمان های معین تحت هوا در دمای ۸۰۰ درجه سانتیگراد قرار گرفتند و بعد از خارج شدن از کوره با آب داغ شسته و در هوای گرم خشک و سپس وزن شدند. محصولات اکسیداسیون و خوردگی داغ به وسیله اشعه X تحت بررسی قرار گرفتند. همچنین سطح نمونه ها توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی و EDX بررسی شد.

۳- نتایج و بحث

معمولاً سینتیک اکسیداسیون های هم دما به شکل کلی به صورت:

$$\Delta m^n = K_n t \quad (1)$$

نوشته می شود که در این رابطه، Δm ، t و n به ترتیب جرم در واحد سطح، زمان، شاخص واکنش و ثابت سرعت واکنش هستند. مقدار n از معکوس شیب منحنی لگاریتمی Δm بر t برای تعدادی از داده های واکنش که همخوانی دارند به دست می آید [۸].

برای دو نمونه A و C برای گروهی از داده ها که بهترین تطبیق لگاریتمی در منحنی Δm بر t را نشان داد، مقدار n تقریباً ۲ به دست آمد که با توجه به رابطه (۱) قانون رشد از قانون رشد سهمی پیروی می کند. برای نمونه های گروه B نیز مانند دو گروه دیگر، از قانون رشد سهمی پیروی می کند، با این تفاوت که با توجه به شکل ۱ منحنی Δm بر t برای این گروه به شکل قابل مقایسه ای پایین تر از دو گروه دیگر است

از سنتز نمونه‌های گروه C در ماکروویو مخلوطی از ترکیبات بین فلزی $TiAl$ و Ti_3Al و همچنین Ti و Al_2O_3 به دست آمد. الگوی تفرق اشعه X برای سه گروه نمونه بعد از ۱۰۰ ساعت اکسیداسیون در دمای ۸۰۰ درجه سانتیگراد در معرض هوا (شکل ۲b) نشان داده شده است. همانطور که در شکل نیز مشاهده می‌شود محصول اکسیداسیون، روتایل و اکسید آلومینیوم است.

الگوی تفرق اشعه X برای سه گروه نمونه بعد از ۱۰۰ ساعت خوردگی داغ در دمای ۸۰۰ درجه سانتیگراد در معرض اتمسفر هوا با یک پوشش نمکی Na_2SO_4 نشان می‌دهد (شکل ۲c) که علاوه بر روتایل و اکسید آلومینیوم دارای اکسیدهای آلومینیوم سدیم و سدیم نیز می‌باشد که محصول فلاکس بازی در جریان خوردگی داغ است.

همانطور که در تحلیل‌های تفرق اشعه X از نمونه‌های B نیز مشاهده شد فازهای Al_3Ti و Al_2Ti نیز در تفرق نمونه‌ها بعد از اکسیداسیون وجود داشت و این دلیلی بر نفوذ کمتر لایه‌های اکسید و نشان دهنده مقاومت خوب به اکسید شدن است

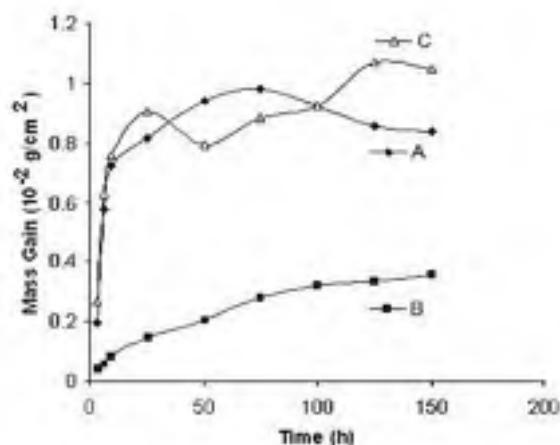
که نشان دهنده مقاومت و رفتار بهتر در برابر خوردگی داغ است.

دو گروه A و C رفتار نسبتاً مشابهی را نشان می‌دهند، با این تفاوت که در گروه A به شکل واضحی که در منحنی Δm بر حسب t آن نیز مشاهده می‌شود، با افزایش زمان در معرض بودن تحت خوردگی داغ (۱۰۰ ساعت به بعد)، افزایش جرم بر اثر ایجاد لایه اکسیدی به شکل ثابت در آمده است. در گروه C در این بازه زمانی یک کاهش جرم و به دنبال آن افزایش جرم را نشان می‌دهد که احتمال دارد به علت کنده شدن پوسته اکسیدی و یا ترک خوردن باشد.

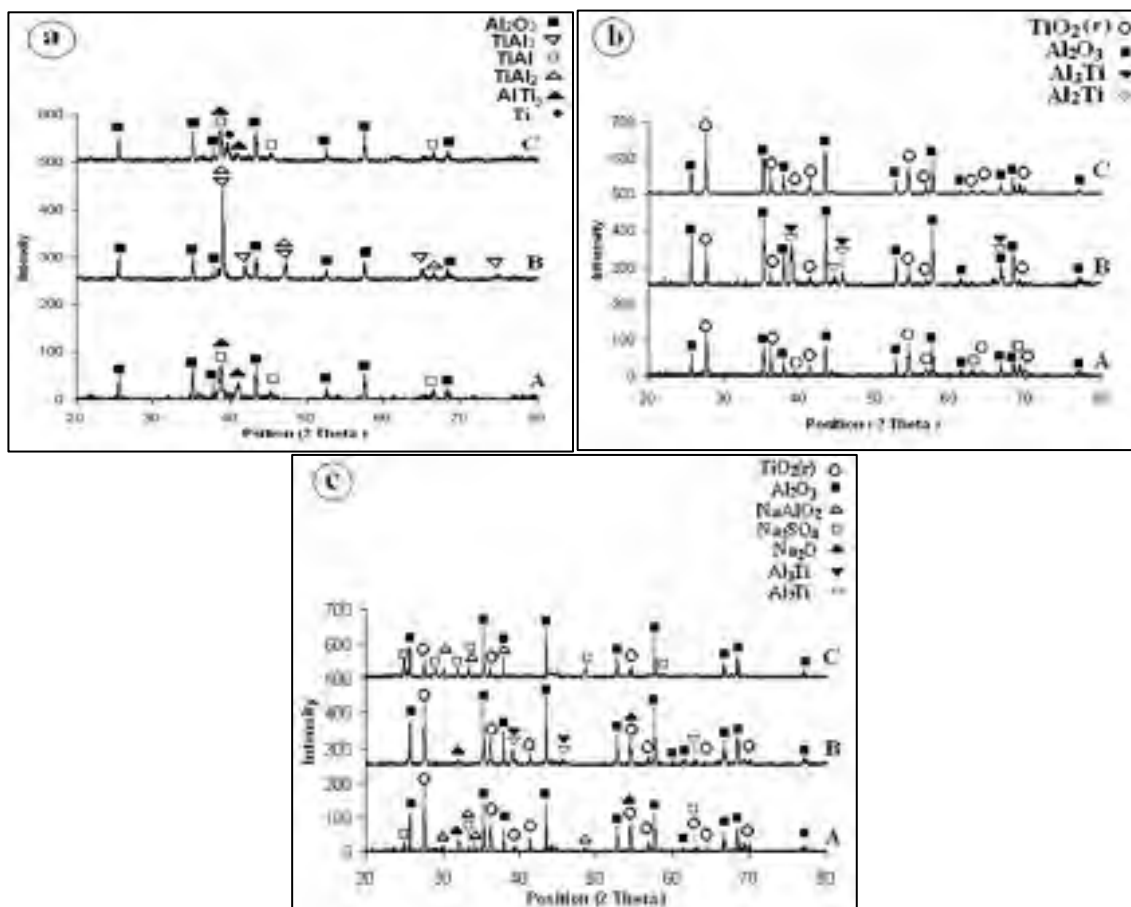
در شکل ۲ الگوی تفرق اشعه X برای سه گروه نمونه اشاره شده در جدول ۱ بعد از تولید و سنتز و بعد از در معرض بودن اکسیداسیون آورده شده است. بعد از سنتز نمونه‌های گروه A در کوره در دمای ۸۰۰ درجه سانتیگراد مخلوطی از ترکیبات بین فلزی $TiAl$ و Ti_3Al و همچنین Al_2O_3 به دست آمد. همچنین بعد از سنتز نمونه‌های گروه B در کوره در دمای ۸۰۰ درجه سانتیگراد مخلوطی از ترکیب بین فلزی $TiAl_3$ و $TiAl_2$ و همچنین Al_2O_3 به دست آمد. بعد

جدول ۱: مشخصات نمونه‌های ساخته شده از نظر شرایط تولید

گروه	نسبت TiO_2 به Al	شرایط سنتز
A	۳ به ۷	سنتز در دمای ۸۰۰°C در کوره تحت گاز محافظ آرگون
B	۳ به ۱۵	سنتز در دمای ۸۰۰°C در کوره تحت گاز محافظ آرگون
C	۳ به ۷	سنتز در ماکروویو



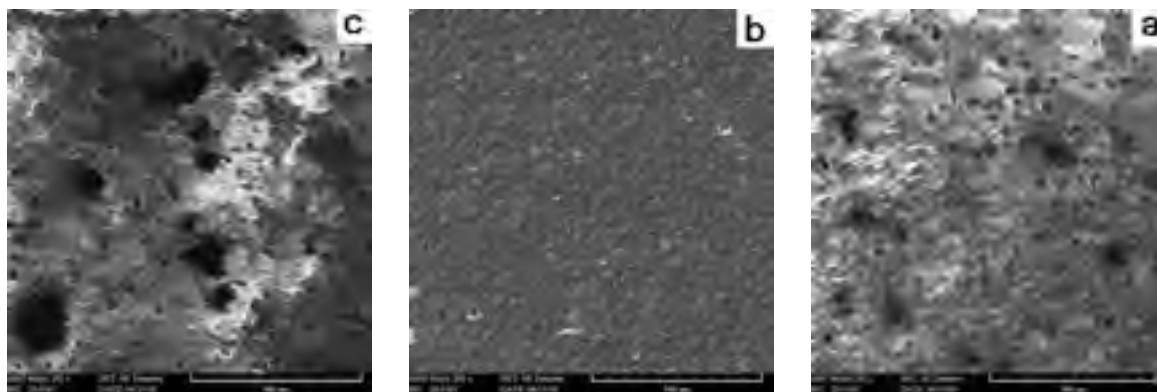
شکل ۱: منحنی افزایش جرم - زمان برای سه گروه کامپوزیت بعد از خوردگی داغ در دمای ۸۰۰°C



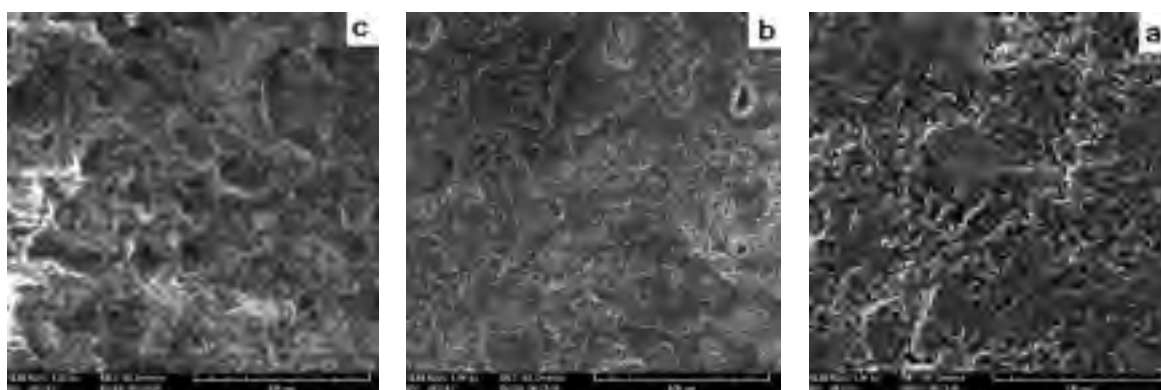
شکل ۲: الگوی تفرق اشعه X برای سه گروه نمونه، (a) نمونه ها بعد از سنتز، (b) نمونه ها بعد از ۱۰۰ ساعت اکسیداسیون در دمای ۸۰۰°C، (c) نمونه ها بعد از ۱۰۰ ساعت خوردگی داغ تحت پوشش نمکی در دمای ۸۰۰°C

استوکیومتری ۳ به ۷ قبل از تست های اکسیداسیون و خوردگی داغ و بعد از ۱۰۰ ساعت تست اکسیداسیون در دمای ۸۰۰ درجه سانتیگراد و بعد از ۱۰۰ ساعت در معرض خوردگی داغ در دمای ۸۰۰ درجه سانتیگراد نشان داده شده است. همچنین در شکل ۵ تصویر میکروسکوپ الکترونی از نمونه سنتز شده در ماکروویو با نسبت استوکیومتری ۳ به ۷ قبل از تست های اکسیداسیون و خوردگی داغ و بعد از ۱۰۰ ساعت تست اکسیداسیون در دمای ۸۰۰ درجه سانتیگراد و بعد از ۱۰۰ ساعت در معرض خوردگی داغ در دمای ۸۰۰ درجه سانتیگراد نشان داده شده است. همانطور که در این دو شکل مشاهده می شود در هر دو نمونه با محیط سنتز مختلف، اکسیداسیون و خوردگی داغ سطح نمونه را مورد تهاجم قرار داده اند که در هر دو نمونه حمله خوردگی داغ شدیدتر از اکسیداسیون در هوا است.

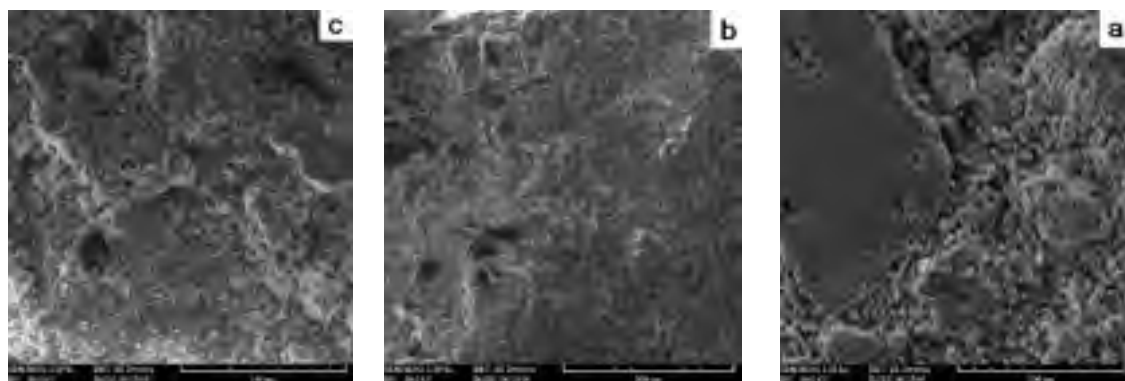
و پهنای و ضخامت لایه اکسید کمتر از دو سری نمونه دیگر است که در تفرق اشعه X محصول اکسیداسیون آنها کامپوزیت پایه مشاهده نشد و فقط محصولات اکسیداسیون و خوردگی داغ مشاهده شد. همانطور که در شکل ۳ مشاهده می شود در دو نمونه تولید شده با استوکیومتری ۳ به ۷ TiO_2 به Al در کوره (A) و در ماکروویو (C) سنتز شده بعد از ۱۰۰ ساعت خوردگی داغ تحت پوشش نمکی در دمای ۸۰۰ درجه سانتیگراد دارای حفره هایی هستند که در نمونه با استوکیومتری ۳ به ۱۵ در کوره (B) سنتز شده، مشاهده نمی شود. همچنین حفره ها در نمونه گروه C بزرگتر و عمیق تر از گروه A است. در نمونه های بدون پوشش نمکی حفره مشاهده نمی شود که این نشان دهنده تأثیر حمله پوشش نمک است. در شکل ۴ تصویر میکروسکوپ الکترونی از نمونه سنتز شده در کوره با نسبت



شکل ۳: تصویر میکروسکوپ الکترونی از سه نمونه بعد از ۱۰۰ ساعت خوردگی داغ تحت پوشش نمکی در دمای ۸۰۰ درجه سانتیگراد، (a) نمونه گروه A، (b) نمونه گروه B، (c) نمونه گروه C.



شکل ۴: نمونه سنتز شده در کوره با نسبت استوکیومتری ۳ به ۷، (a) قبل از تست های اکسیداسیون و خوردگی داغ، (b) بعد از ۱۰۰ ساعت تست اکسیداسیون در دمای ۸۰۰ درجه سانتیگراد، (c) بعد از ۱۰۰ ساعت در معرض خوردگی داغ در دمای ۸۰۰ درجه سانتیگراد.



شکل ۵: نمونه سنتز شده در ماکروویو با نسبت استوکیومتری ۳ به ۷، (a) قبل از تست های اکسیداسیون و خوردگی داغ، (b) بعد از ۱۰۰ ساعت تست اکسیداسیون در دمای ۸۰۰ درجه سانتیگراد، (c) بعد از ۱۰۰ ساعت در معرض خوردگی داغ در دمای ۸۰۰ درجه سانتیگراد.

و آنالیز نقطه P2 بر حسب درصد وزنی به صورت:
 Ti 24.03 wt% ، 4.39 wt% Al ، 52.29 wt% O
 2.33 wt% S و wt% Na
 است. همانگونه که در شکل‌های ۶ و ۷ برای دو گروه نمونه A و C مشاهده می‌شود در لایه‌های اکسید، یون‌های سولفور و سدیم حضور دارند که این مطلب با توجه به الگوی تفرق اشعه X نیز تصدیق می‌شود. همچنین نقاط P1 و P2 در دو گروه نمونه از نظر مورفولوژی تفاوت دارند که می‌تواند به دلیل تفاوت در درصد حضور Al و Ti در دو نقطه و تفاوت در درصد حضور اکسیدهای آلومینیوم و روتایل در این دو نقطه باشد. در شکل ۸ آنالیز EDX نمونه گروه B، بعد از ۱۰۰ ساعت خوردگی داغ در معرض دمای ۸۰۰ درجه سانتیگراد برای نقطه P آورده شده است. برای نقطه P آنالیز بر حسب درصد وزنی به صورت:
 57.37 wt% O ، 37.56 wt% Ti ، 5.07 wt% Al است.

آنالیز EDX نمونه گروه A، بعد از ۱۰۰ ساعت خوردگی داغ در معرض دمای ۸۰۰ درجه سانتیگراد برای دو نقطه P1 و P2 در شکل ۶ آورده شده است. برای نقطه P1 آنالیز بر حسب درصد وزنی به این صورت است:

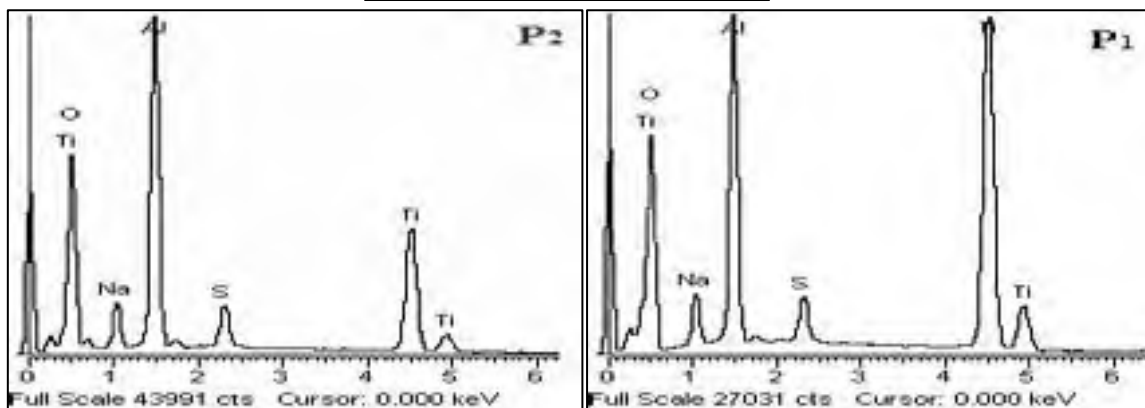
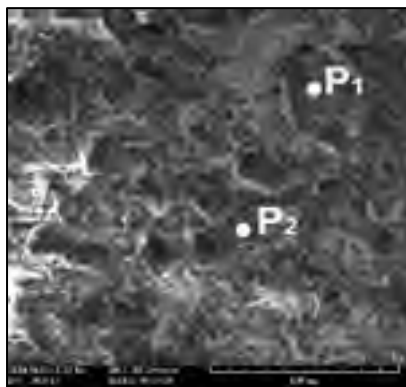
56.10 wt% O ، 12.86 wt% Al ، 25.72 wt% Ti ، 3.64 wt% Na و 1.68 wt% S

و آنالیز نقطه P2 بر حسب درصد وزنی به صورت:

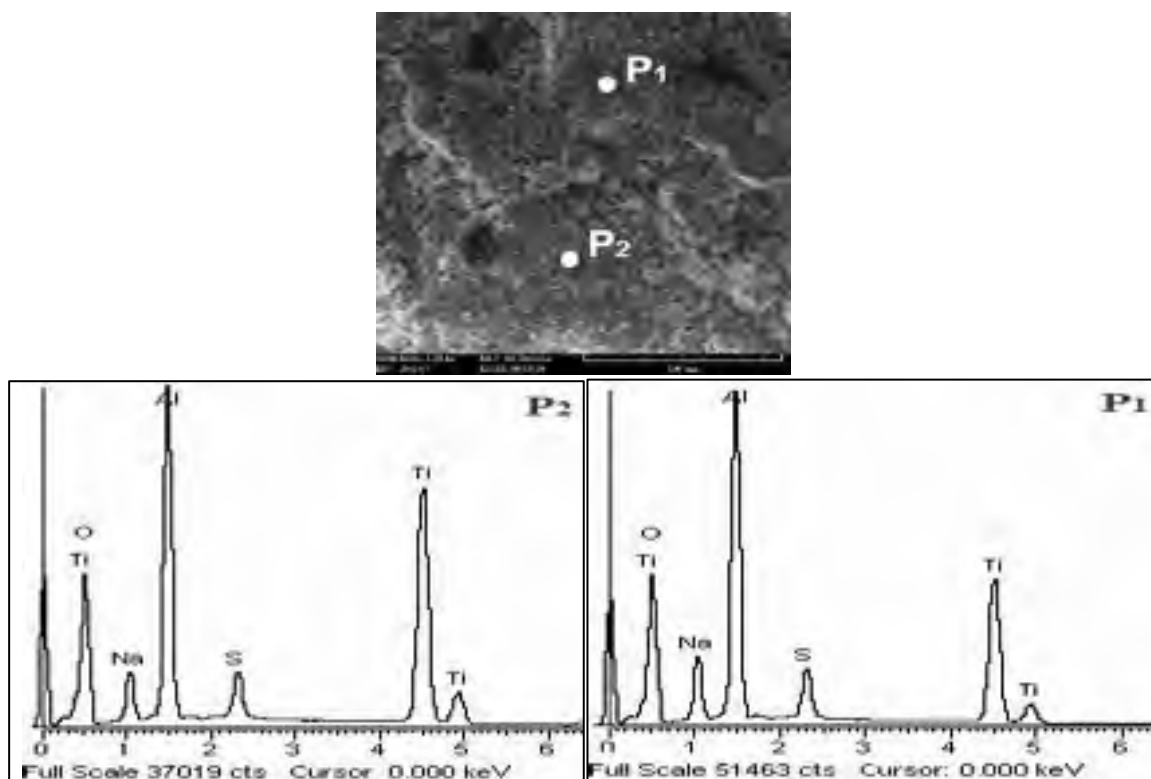
57.67 wt% O ، 19.92 wt% Al ، 15.14 wt% Ti ، 4.70 wt% Na و 2.50 wt% S

است. آنالیز EDX نمونه گروه C ، بعد از ۱۰۰ ساعت خوردگی داغ در معرض دمای ۸۰۰ درجه سانتیگراد برای دو نقطه P1 و P2 در شکل ۷ آورده شده است. برای نقطه P1 آنالیز بر حسب درصد وزنی به این صورت است:

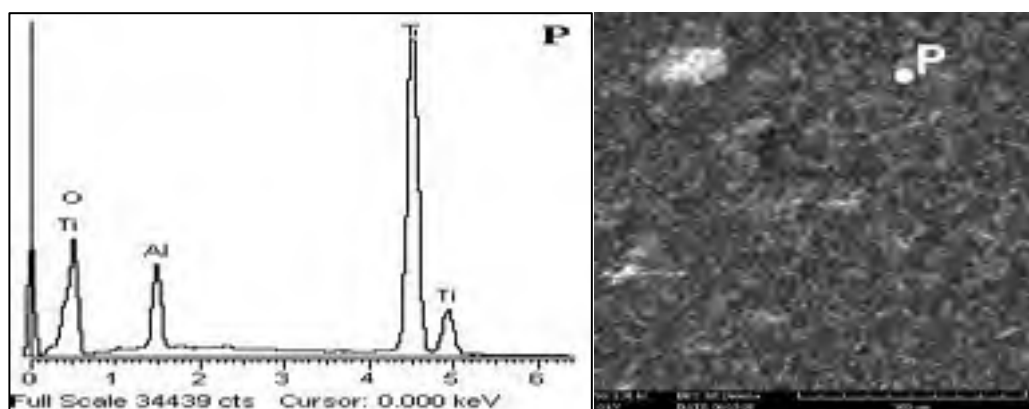
52.50 wt% O ، 20.40 wt% Al ، 17.73 wt% Ti ، 6.36 wt% Na و 3.01 wt% S



شکل ۶: آنالیز EDX نمونه گروه A، بعد از ۱۰۰ ساعت خوردگی داغ در معرض دمای ۸۰۰ درجه سانتیگراد.



شکل ۷: آنالیز EDX نمونه گروه C، بعد از ۱۰۰ ساعت خوردگی داغ در معرض دمای ۸۰۰ درجه سانتیگراد.



شکل ۸: آنالیز EDX نمونه گروه B، بعد از ۱۰۰ ساعت خوردگی داغ در معرض دمای ۸۰۰ درجه سانتیگراد.

۴- نتیجه گیری

✓ برای تمام نمونه‌ها سینتیک خوردگی داغ از قانون رشد سهمی پیروی می‌کند، با این تفاوت که برای نمونه‌های گروه B منحنی Δm بر حسب t برای این گروه به شکل قابل مقایسه‌ای پایین‌تر از دو گروه دیگر است که نشان‌دهنده مقاومت و رفتار بهتر در برابر خوردگی داغ است.

به هر حال در نقطه P در شکل ۸ یون مهاجم سولفور ناشی از خوردگی داغ مشاهده نشد که می‌تواند به علت درصد بیشتر آلومینیوم در گروه B باشد که علاوه بر اینکه باعث انجام زیست‌رنگ بهتر این گروه نمونه‌ها در پروسه تولید شد، در مرحله رشد لایه اکسید، اکسید غالب Al_2O_3 خواهد بود که یک لایه اکسید محافظ است و باعث مقاومت به اکسیداسیون ماده خواهد شد.

✓ خوردگی داغ باعث حفره دار شدن دو گروه A و C شد، ولی در نمونه B حفره دیده نشد.

✓ در نمونه‌های گروه B، درصد آلومینیوم بالا علاوه بر اینکه باعث انجام زیترینگ بهتر این گروه نمونه‌ها در پروسه تولید شد، در مرحله رشد لایه اکسید، اکسید غالب Al_2O_3 خواهد بود که یک لایه اکسید محافظ است و باعث مقاومت به اکسیداسیون ماده خواهد شد.

✓ برای هر سه گروه نمونه محصول اکسیداسیون روتایل و اکسید آلومینیوم است و برای هر سه گروه نمونه محصول خوردگی داغ در دمای ۸۰۰ درجه سانتیگراد در معرض اتمسفر هوا با یک پوشش نمکی Na_2SO_4 ، علاوه بر روتایل و اکسید آلومینیوم، دارای اکسیدهای آلومینیوم سدیم و سدیم نیز است که محصول فلاکس بازی در جریان خوردگی داغ است.

مراجع

1. F. H. Froes, C. Suryanarayana, and D. Eliezer, "Synthesis, properties and application of titanium aluminides," J. Mat. Sci., 27, 1992, 5113-5140.
2. D. M. Dimiduk, "Gamma titanium aluminide alloys an assessment within the competition of aerospace structural materials," Mat. Sci. Eng., 1999, A263, 281-299.
3. W. Smarsly and L. Singheiser, "Potential of intermetallics to replace super alloys for advanced operating conditions in gas turbines," J. Mat. Adv. Power Eng., 1994, Part 11, 1731-1756.
4. T. Shimizu, T. Ikubo and S. Isobe, "Cyclic Oxidation Resistance of an intermetallic compound TiAl", Mat. Sci. Eng., 1992, 602-607.
5. C. Leyens, M. Peters and W. A. Kaysser, "Influence of Microstructure on Oxidation Behavior of Near-Alpha Titanium Alloys", Mat. Sci. and Technol., 1996, 213-218.
6. Kai Zhang, Zhengwei Li, Wei Gao, "Hot corrosion behavior of Ti-Al based intermetallics", Mat. Letters 57, 2002, 834-843.
7. Yexia Qin & et al, "Oxidation behavior of in situ synthesized TiB/Ti-Al composite", J. Mat. Sci. 40, 2005, 6553-6558.
8. Yexia Qin et al, "Oxidation behavior of in situ synthesized (TiB+TiC)/Ti6242 composites", Oxidation of Metals 66, 2006, 253-268.

سنتز و بررسی خواص سد کنندگی نانو کامپوزیت‌های پلی آنیلین - کلی به عنوان رنگدانه کمکی در آستری اتیل سیلیکات غنی از روی

اسمعیل اکبری نژاد^{۱*}، مرتضی ابراهیمی^۲، فرهاد شریف^۲، محمدرضا محمدزاده عطار^۲، ایرج گل بابایی^۱

^۱ پژوهشگاه صنعت نفت، مرکز تحقیقات پوشش

^۲ دانشگاه صنعتی امیرکبیر، دانشکده مهندسی پلیمر و تکنولوژی رنگ

* نویسنده مسئول: akbarinezhade@ripi.ir

تاریخ دریافت: ۱۳۹۰/۰۵/۲۴ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۰/۰۶/۱۲

چکیده

در این مقاله با استفاده از روش پلیمریزاسیون اکسیداسیون شیمیایی و تحت شرایط اتمسفریک، نانو کامپوزیت‌های مختلف پلی آنیلین-کلی بر پایه پلی آنیلین دوپ نشده و دوپ شده با اسید کلریدریک ساخته شد. روش تصویر برداری میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) جهت مشاهده مورفولوژی و اندازه ذرات نانو کامپوزیت‌ها استفاده شد. جهت شناسایی ساختار شیمیایی نانو کامپوزیت‌ها، طیف‌های FTIR آنها بررسی و با یکدیگر مقایسه شد. نانو کامپوزیت‌های سنتز شده به صورت جداگانه به فرمولاسیون یک نمونه آستری اتیل سیلیکات غنی از روی تجاری افزوده شدند تا با این روش خواص سد کنندگی پوشش بهبود داده شود. پوشش‌های حاصله با ضخامت‌های یکسان بر روی ورقه‌های فولادی اعمال شد و خواص حفاظتی آنها از طریق اندازه‌گیری تغییرات پتانسیل مدار باز و اسپکتروسکوپی امپدانس الکتروشیمیایی (EIS) در طول ۹۰ روز غوطه‌وری در محلول کلرید سدیم ۳/۵ درصد بررسی و با یکدیگر مقایسه شدند. نتایج حاصله حاکی از آن است که با استفاده از نانو کامپوزیت بر پایه پلی آنیلین دوپ نشده بهترین خواص سد کنندگی حاصل می‌شود، اما به دلیل غیر هادی بودن این نانو کامپوزیت، عملکرد حفاظت کاتدیك پوشش می‌تواند دچار اختلال شود. استفاده از نانو کامپوزیت بر پایه پلی آنیلین دوپ شده نیز باعث بهبود خواص سد کنندگی پوشش شده در عین حال بر عملکرد کاتدیك پوشش نیز تاثیر منفی ندارد.

کلمات کلیدی: پلی آنیلین، نانو کلی، پوشش، غنی از روی، خوردگی.

Synthesize and Evaluating Barrier Effects of Polyaniline-Clay Nanocomposites as a Barrier Pigment in Zinc Rich Ethylsilicate Primer

Esmail Akbarinezhad^{1,2*}, Morteza Ebrahimi²,
Farhad Sharif², Mohamadreza M. Attar², Iraj Golbabaee¹

¹. Coating Research Center, Research Institute of Petroleum Industry (RIPI)

². Polymer Engineering and color technology Department, Amirkabir University of Technology

* Corresponding Author: akbarinezhade@ripi.ir

Submission: August 15, 2011 Acceptance: September 3, 2011

Abstract

This paper presents the works done to synthesize undoped and HCL doped polyaniline/clay nanocomposite (PANI/CN) by chemical oxidative polymerization of aniline monomers in the presence of Cloisite 30B nano-clay powders. Scanning electron microscopy (SEM) was used to characterize the morphology and particle size of as-synthesized nanocomposites. FTIR analysis was used for characterizing and comparing the chemical structure of nanocomposites. The nanocomposites were added to a commercial zinc rich ethyl silicate primer to modify its barrier properties. Unmodified and modified primers were applied with the same dry film thickness on the carbon steel panels, separately. The corrosion protection performances of different primers were evaluated via determining open circuit potential (OCP) and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) during immersing in 3.5% sodium chloride solution for a period of 90 days. Results revealed that although undoped modified primer showed the highest barrier properties, non-conducting nature of this nanocomposite affect onto the cathodic protection properties of modified primer. On the other hand, HCL doped nanocomposite modified primer showed good barrier properties and this conductive nanocomposite did not have negative effect onto the cathodic protection mechanism of the primer.

Keywords: Polyaniline, Nano clay, Coating, Zinc Rich Primer, Corrosion.

۱- مقدمه

پوشش‌های غنی از روی از دهه ۱۹۳۰ میلادی جهت حفاظت از فولاد در برابر خوردگی استفاده شده‌اند و مکانیزم عملکرد آنها به دو روش حفاظت کاتدیک و روش سدکنندگی می‌باشد [۱]. جهت دستیابی به عملکرد حفاظت کاتدیک بایستی پوشش قابلیت هدایت جریان الکتریکی داشته باشد. ایده‌ال این است که بایندر مورد استفاده در ساخت این پوشش‌ها هادی باشد. هر دو نوع بایندر آلی و معدنی که معمولاً در ساخت این پوشش‌ها استفاده می‌شوند غیر هادی می‌باشند. بنابراین در این پوشش‌ها نیاز به استفاده از درصد بالای پودر روی می‌باشد تا این ذرات با یکدیگر و با سطح زیرآیند فولادی تماس الکتریکی داشته باشند و امکان برقراری جریان الکتریکی ایجاد گردد. درصد پودر روی استفاده شده در این پوشش‌ها معمولاً بالاتر از ۹۰ درصد وزنی می‌باشد تا امکان برقراری جریان الکتریکی باشد [۲]. استفاده از درصد بالای پودر روی باعث کاهش چسبندگی پوشش به زیرآیند و نیز ایجاد منافذ در پوشش می‌شود که امکان عبور مواد خوردنده را تسریع می‌کند [۲]. بنابراین در مراحل اولیه غوطه‌وری این پوشش‌ها، عوامل خوردنده به راحتی به سطح زیرآیند رسیده و با توجه به عملکرد گالوانیک روی در تماس با فولاد، پودر روی سریعاً خورده شده تا از خورده شدن فولاد جلوگیری شود. با گذشت زمان و تشکیل اکسید روی، عملکرد کاتدیک پوشش کاهش یافته و به دلیل بسته شدن منافذ پوشش، نفوذ عوامل خوردنده به سطح با سرعت کمتری انجام شده و مکانیزم سدکنندگی نیز وارد عمل می‌شود [۱].

بهبود عملکرد حفاظتی این پوشش‌ها به دو روش ممکن است. در روش اول سعی می‌شود با استفاده از مواد هادی جریان الکتریکی به عنوان رنگدانه کمکی در این پوشش‌ها هدایت الکتریکی را بهبود داده و باعث بهبود عملکرد حفاظت کاتدیک شد. در روش دوم نیز سعی می‌شود خواص سدکنندگی پوشش افزایش داده شود. H. Marcheobis و همکارانش سعی کرده‌اند با استفاده از کربن بلالک در فرمولاسیون پوشش غنی از روی هدایت الکتریکی پوشش را

بهبود دهند [۳]. نتایج این تحقیق نشان داده است که افزایش ۵ درصد کربن بلالک به پوشش پودری غنی از روی سبب افزایش مقاومت پوشش در شرایط غوطه‌وری از ۱۵ روز به ۵۰ روز شده است. J.R.Vilche و همکارانش تاثیر مورفولوژی و درصد پودر روی را بر خواص حفاظتی پوشش غنی از روی بررسی کرده‌اند [۴]. نتایج این تحقیق نشان داده است که در صورت استفاده از پودر روی ورقه‌ای می‌توان میزان پودر روی لازم را کاهش داد. استفاده از پودر روی ورقه‌ای به همراه کربن بلالک به منظور کاهش میزان تخلخل فیلم و بهبود خواص سدکنندگی پوشش پودری غنی از روی توسط S.Touzain و A. Meroufel گزارش شده است [۲]. S.Touzain و همکارانش در مقاله جالب دیگری استفاده از پلی آنیلین هیدروکلراید را به منظور بهبود عملکرد کاتدیک و خاصیت سدکنندگی پوشش پودری غنی از روی گزارش کرده‌اند [۵]. طبق بررسی‌های انجام گرفته توسط S.Touzain و همکارانش، استفاده از پلی آنیلین هیدروکلراید به میزان ۲/۱ درصد وزنی در فرمولاسیون پوشش پودری غنی از روی باعث حفظ قابلیت عملکرد حفاظت کاتدیک پوشش غوطه‌ور در محلول کلرید سدیم ۳ درصد وزنی تا ۱۰۰ روز شده است. علاوه بر این مقادیر امپدانس بالای پوشش حاصل نشان‌دهنده خواص سدکنندگی خوب آن می‌باشد [۵]. مطالعات انجام شده توسط S.Touzain و همکارانش [۵] حاکی از آن است که استفاده از پلی آنیلین به همراه پودر روی سبب پسیو شدن سطح ذرات پودر روی در تماس با پلی آنیلین و تشکیل اکسید روی غیر استوکیومتری ($Zn_{1+x}O$) می‌شود، ولی با توجه به اینکه درصد پلی آنیلین نسبت به پودر روی پایین است قسمت اعظم ذرات پودر روی همچنان فعال بوده و پوشش حاوی پلی آنیلین، عملکرد حفاظت کاتدیک خود را در حین غوطه‌وری حفظ می‌کند. در این مقاله برای اولین بار ایده استفاده از نانو کامپوزیت پلی آنیلین-کلی به‌عنوان رنگدانه کمکی جهت بهبود خاصیت سدکنندگی آستری اتیل سیلیکات غنی از روی مطرح شد. برای این منظور ابتدا نانو کامپوزیت‌های پلی آنیلین-کلی مختلف

نگهداری شد تا فرآیند تورم و نفوذ منومر بین لایه‌های نانو کلی صورت گیرد. محلول حاوی ۱۵/۳۲ گرم آمونیم پرسولفات در ۱۵۰ میلی لیتر آب دیونیزه تهیه شد و پس از تنظیم دمای آن در ۵۰ درجه سانتیگراد سریعاً به پراکنه قبل اضافه شد. مخلوط حاصل به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۵۰ درجه سانتیگراد توسط همزن مغناطیسی همزده شد تا فرآیند پلیمریزاسیون کامل شود. محصول پلی آنیلین نانو-کلی حاصله به ۵۰۰ میلی لیتر آب دیونیزه اضافه شد و سپس فیلتر شده، چندین مرحله با آب دیونیزه شستشو داده شد. پودر نانو کامپوزیت به مدت ۲۴ ساعت داخل آون خلاء در دمای ۵۰ درجه سانتیگراد قرار گرفت تا کاملاً خشک شود.

نمونه‌های نانو کامپوزیت سنتز شده به صورت جداگانه و به میزان ۲ درصد وزنی نسبت به پودر روی، به یک نمونه آستری اتیل سیلیکات غنی از روی اضافه شدند (جدول ۱). نمونه آستری‌های تهیه شده با استفاده از اسپری هوا و با ضخامت یکسان ($DFT=70\pm10 \mu m$) بر روی ورقه‌های فولادی بلاست شده تادرجه‌تمیزی ۱ SSPP-SP5/NACENo. 1 (طبق استاندارد ASTM D7055-04) و زبری ۲۰ تا ۳۰ میکرون اعمال شدند. ورقه‌ها به مدت ۲ ساعت در محیط آزمایشگاه قرار گرفتند تا خشک سطحی انجام شود و سپس به مدت ۲۴ ساعت در کابین رطوبت صددرد در دمای ۳۸ درجه سانتیگراد قرار گرفتند تا عملیات خشک شدن کامل شود. از یک سل شیشه‌ای سه الکترودی جهت بررسی‌های الکتروشیمیایی استفاده شد (مطابق روش استاندارد ASTM G5-94).

نمونه فولادی پوشش‌دار به عنوان الکترود کار، گرافیت میله‌ای به عنوان الکترود کمکی و الکترود کالومل اشباع به عنوان الکترود مرجع استفاده شد. اسپکتروسکوپی امپدانس الکتروشیمیایی با اعمال پتانسیل ۵ میلی‌ولت در محدوده پتانسیل مدار باز و در فرکانس بین ۱۰ کیلو هرتز تا ۱۰ میلی هرتز انجام گرفت (مطابق روش استاندارد ASTM G102-89).

دوپ شده با هیدروکلریک اسید (DPaniCN) و دوپ نشده (UPaniCN) تحت شرایط اتمسفری سنتز و در فرمولاسیون پوشش غنی از روی بکار گرفته شدند.

۲- روش تحقیق

۲-۱- مواد

در این پژوهش از آنیلین، آمونیم پرسولفات (APS) واسید هیدروکلریک ساخت کمپانی Merck و نانو-کلی از نوع Cloisite 30B ساخت کمپانی Southern استفاده شد. منومر آنیلین قبل از مصرف تقطیر و استفاده شد. سایر مواد مصرفی بدون آمایش خاص و به همان صورت خریداری شده، مورد استفاده قرار گرفتند.

۲-۲- دستگاهها

حمام اولتراسونیک مدل Starsonic 18-35 جهت بازکردن نانو ذرات کلی و قراردادن مونومر آنیلین بین لایه‌های نانو ذرات استفاده شد. جهت تعیین هدایت الکتریکی نمونه‌ها از مولتی متر مدل (Philips PM 2519) استفاده گردید. از دستگاه ضخامت سنج فیلم خشک مدل Mini Test 2000 جهت تعیین ضخامت فیلم خشک^۱ نمونه‌ها و دستگاه پتانسیواستات-گالوانواستات مدل EG&G 273 جهت بررسی‌های الکتروشیمیایی استفاده شد.

۲-۳- روش‌ها

پلیمریزاسیون آنیلین به روش اکسیداسیون شیمیایی و با استفاده از آمونیم پرسولفات به عنوان عامل اکسیدکننده انجام شد. پراکنه حاوی ۰/۵ گرم نانو-کلی در ۱۰۰ میلی لیتر آب تهیه و داخل حمام اولتراسونیک در دمای ۵۰ درجه سانتیگراد قرار گرفت. بعد از گذشت ۲ ساعت ۵ گرم مونومر آنیلین (برای سنتز نانو پلی آنیلین-کلی دوپ نشده UPaniCN, یا آنیلین هیدروکلراید (برای سنتز نانو پلی آنیلین-کلی دوپ شده DPaniCN) به این پراکنه اضافه شد و به مدت ۲ ساعت دیگر داخل حمام اولتراسونیک

¹Dry film thickness (DFT)

جدول ۱: فرمولاسیون انواع مختلف پوشش‌های مورد ارزیابی

محتوی پودر نانو کامپوزیت (درصد وزنی)		محتوی پودر روی (درصد وزنی)	نمونه پوشش
UPAniCN	DPAAniCN		
۰	۰	۸۰	آستری غنی از روی تجاری
۲	۰	۷۸	آستری غنی از روی اصلاح شده با نانو کامپوزیت دوپ نشده
۰	۲	۷۸	آستری غنی از روی اصلاح شده با نانو کامپوزیت دوپ شده

۳- نتایج و بحث

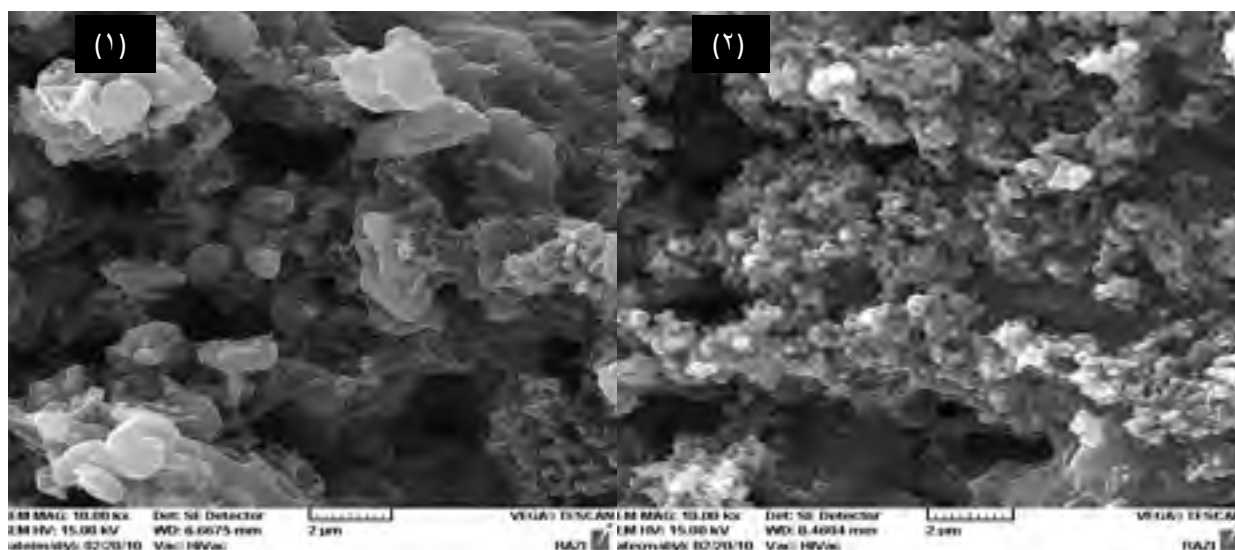
۳-۱- بررسی‌های میکروسکوپی و شناسایی نانو کامپوزیت‌ها

شکل ۱ تصاویر میکروسکوپ الکترونی دو نمونه نانو کامپوزیت سنتز شده را نشان می‌دهد. چنانکه در این شکل مشاهده می‌شود استفاده از عامل دوپ‌کننده اسید کلریدریک باعث کاهش اندازه ذرات پلی آنیلین شده است. در نمونه دوپ‌نشده ذراتی با اندازه‌های مختلف مشاهده می‌شود و شکل ذرات نیز از نوع صفحه‌ای و اسفنجی می‌باشد، در صورتیکه در نمونه دوپ‌شده ذرات تقریباً دارای اندازه‌های مشابه بوده و اسفنجی می‌باشند.

علاوه بر این در مورد هر دو نمونه نانو کامپوزیت می‌توان مشاهده کرد که صفحات نانو کلی به یکدیگر چسبیده و نفوذ

پلیمر آنیلین در لابلای صفحه‌ها و افزایش فاصله بین صفحات انجام نشده است، بلکه پلی آنیلین بر روی صفحه‌ها تشکیل شده است.

شکل ۲ طیف مادون قرمز نانو کامپوزیت‌های سنتز شده و نانو کلی اولیه را نشان می‌دهد. در مورد نمونه نانو-کلی پیک‌های جذبی شاخص به ترتیب در 3426cm^{-1} (مربوط به گروه‌های OH)، 2925 و 2853cm^{-1} (مربوط به گروه‌های اتیلن) و 1049cm^{-1} (مربوط به گروه‌های Si-O) مشاهده می‌شود که با آنچه در مراجع گزارش شده است همخوانی خوبی دارد [۶]. در طیف FTIR نمونه‌های نانو کامپوزیت نیز پیک‌های جذبی شاخص مربوط به باند دو گانه کربن-کربن ($\text{C}=\text{C}$)



شکل ۱: تصاویر میکروسکوپ الکترونی نمونه‌های نانو کامپوزیت سنتز شده،
(۱) دوپ نشده، (۲) دوپ شده با اسید هیدروکلریک.

$$R = \rho \frac{l}{A} \quad (1)$$

$$\rho = R \frac{A}{l} \quad (2)$$

$$\sigma = \frac{1}{\rho} = \frac{l}{AR} \quad (3)$$

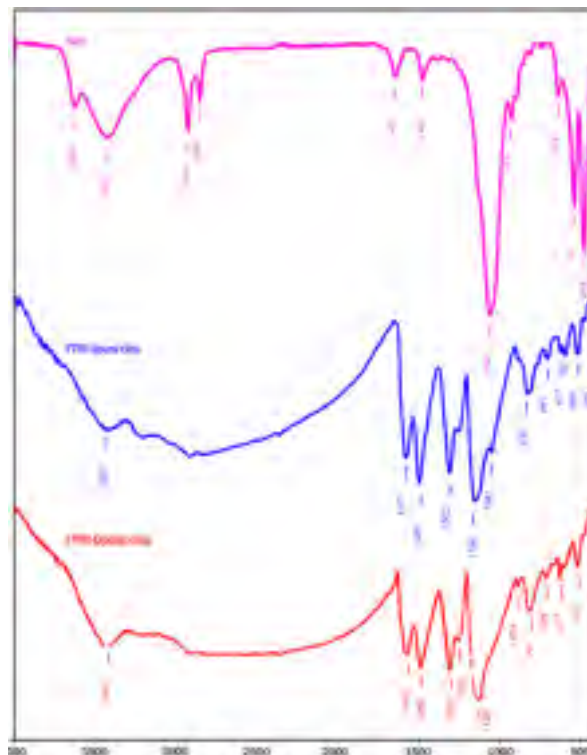
در رابطه‌های فوق l : ضخامت قرص بر حسب سانتیمتر (cm)،
 A : مساحت سطح قرص بر حسب سانتیمتر مربع (cm^2)،
 R : مقاومت الکتریکی بر حسب اهم (Ω) و σ : هدایت
 الکتریکی بر حسب زیمنس بر سانتیمتر (S/cm) می‌باشد.

۳-۲- بررسی خواص ضد خوردگی

به منظور بررسی و تعیین میزان عملکرد حفاظت کاتدی پوشش‌های ساخته شده، تغییرات پتانسیل مدار باز^۲ ورقه‌های فولادی پوشش‌شده با نمونه‌های مختلف در حین غوطه‌وری در محلول کلرید سدیم ۳/۵ درصد به مدت ۹۰ روز اندازه‌گیری شد. چنانکه در شکل ۳ مشاهده می‌شود مقادیر پتانسیل مدار باز پوشش‌های اصلاح شده از پوشش اصلاح‌نشده بزرگتر می‌باشند. طبق آنچه در مراجع اشاره شده است برای نمونه فولادی غوطه‌ور در محلول کلرید سدیم ۳/۵ درصد، محدوده پتانسیل ایمن پایینتر از ۰/۸۶- ولت نسبت به الکتروود مرجع کالومل اشباع می‌باشد [۱۰]. بنابراین با توجه به نتایج ارائه شده در شکل ۳ می‌توان نتیجه گرفت که هر سه نمونه پوشش مورد مطالعه در فاصله زمانی ۹۰ روز غوطه‌وری در محدوده ایمن قرار داشته‌اند، اما چنانکه در شکل نیز مشخص است پتانسیل نمونه اصلاح شده با نانو کامپوزیت دوپ نشده بزرگتر از نمونه اصلاح شده با نانو کامپوزیت دوپ شده می‌باشد و این بدان معنی است که در مورد نمونه اصلاح شده با نانو کامپوزیت دوپ نشده ریسک عبور از محدوده ایمن بیشتر است. نتایج ارائه شده توسط سایر محققان نیز حاکی از آن است که پتانسیل نمونه‌های فولادی پوشش داده شده با پلی آنیلین نسبت به نمونه‌های بدون پوشش بین ۱۰۰ تا ۵۰۰ میلی ولت بالاتر است [۱۴-۱۱].

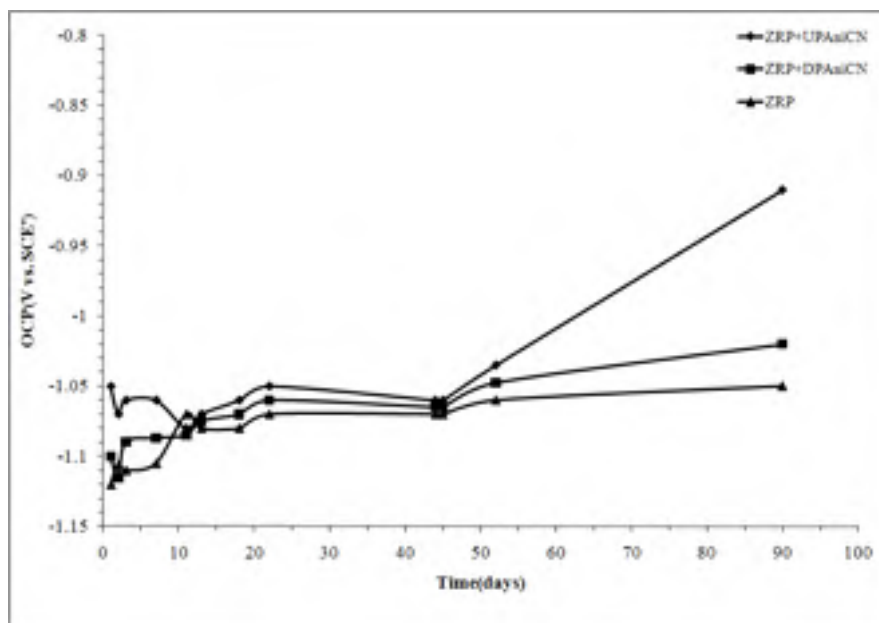
کینونوئیدی و بنزنوئیدی به ترتیب در اعداد موجی برابر ۱۵۷۸ و ۱۴۸۷ و پیک جذب باند C-N مربوط به آمین نوع دوم در ۱۳۰۲ و باند C-H در ۱۱۴۲ برای هر دو نمونه مشاهده می‌شود. وجود دو پیک با شدت مشابه در ۱۴۸۷ و ۱۵۷۸ نشان‌دهنده ساختار امرالدین می‌باشد [۷]. طیف مادون قرمز نانو کامپوزیت‌ها با آنچه توسط سایر محققان گزارش شده است همخوانی خوبی دارد [۹-۷].

جهت تعیین هدایت الکتریکی نانو کامپوزیت‌های سنتز شده، قرص‌هایی به قطر ۱۳ میلی‌متر و ضخامت بین ۰/۲-۰/۳ میلی‌متر تهیه و پس از اندازه‌گیری مقاومت الکتریکی آنها و طبق فرمول‌های زیر هدایت الکتریکی نمونه DPaniCN برابر $10^{-6} \times 6/28$ زیمنس بر $10^{-4} \times 1/3$ و نمونه UPaniCN برابر $10^{-6} \times 6/28$ زیمنس بر سانتیمتر تعیین شد. هدایت الکتریکی نمونه‌های DPani و UPani سنتز شده به روش مشابه به ترتیب برابر $10^{-4} \times 2/5$ و $10^{-6} \times 8/89$ زیمنس بر سانتیمتر تعیین شد. بنابراین می‌توان نتیجه‌گیری کرد که افزایش نانو کلی به پلی آنیلین باعث کاهش هدایت الکتریکی شده است.



شکل ۲: طیف FTIR نمونه‌های نانو-کلی و نانو کامپوزیت‌های سنتز شده.

² Open circuit potential (OCP)



شکل ۳: تغییرات پتانسیل مدار باز پوشش‌ها در زمان‌های مختلف غوطه‌وری در محلول کلرید سدیم ۳/۵ درصد.

کامپوزیت‌های سنتز شده پایین می‌باشد، افزایش آنها به پوشش مرجع باعث کاهش هدایت الکتریکی پوشش نهایی و در نتیجه افزایش مقاومت الکتریکی اندازه‌گیری شده می‌شود. نمونه اصلاح شده با UPanICN دارای حداکثر مقاومت الکتریکی می‌باشد که با توجه به هدایت الکتریکی پایین نانو کامپوزیت UPanICN قابل پیش بینی می‌باشد. با گذشت ۱ روز از غوطه‌ور سازی نمونه‌ها مقاومت نمونه‌های اصلاح شده، کاهش یافته است. کاهش مقاومت این پوشش‌ها را می‌توان به پراکنش ضعیف و عدم باز شدن نانو ذرات Cloisite 30B در بستر نانو کامپوزیت و پوشش نهایی نسبت داد. پراکنش ضعیف نانو کامپوزیت در پوشش، باعث بروز حفره و منافذ ریز در پوشش و نفوذ آب و مواد خوردنده به داخل فیلم پوششی و در نتیجه افت مقاومت پوشش می‌شود.

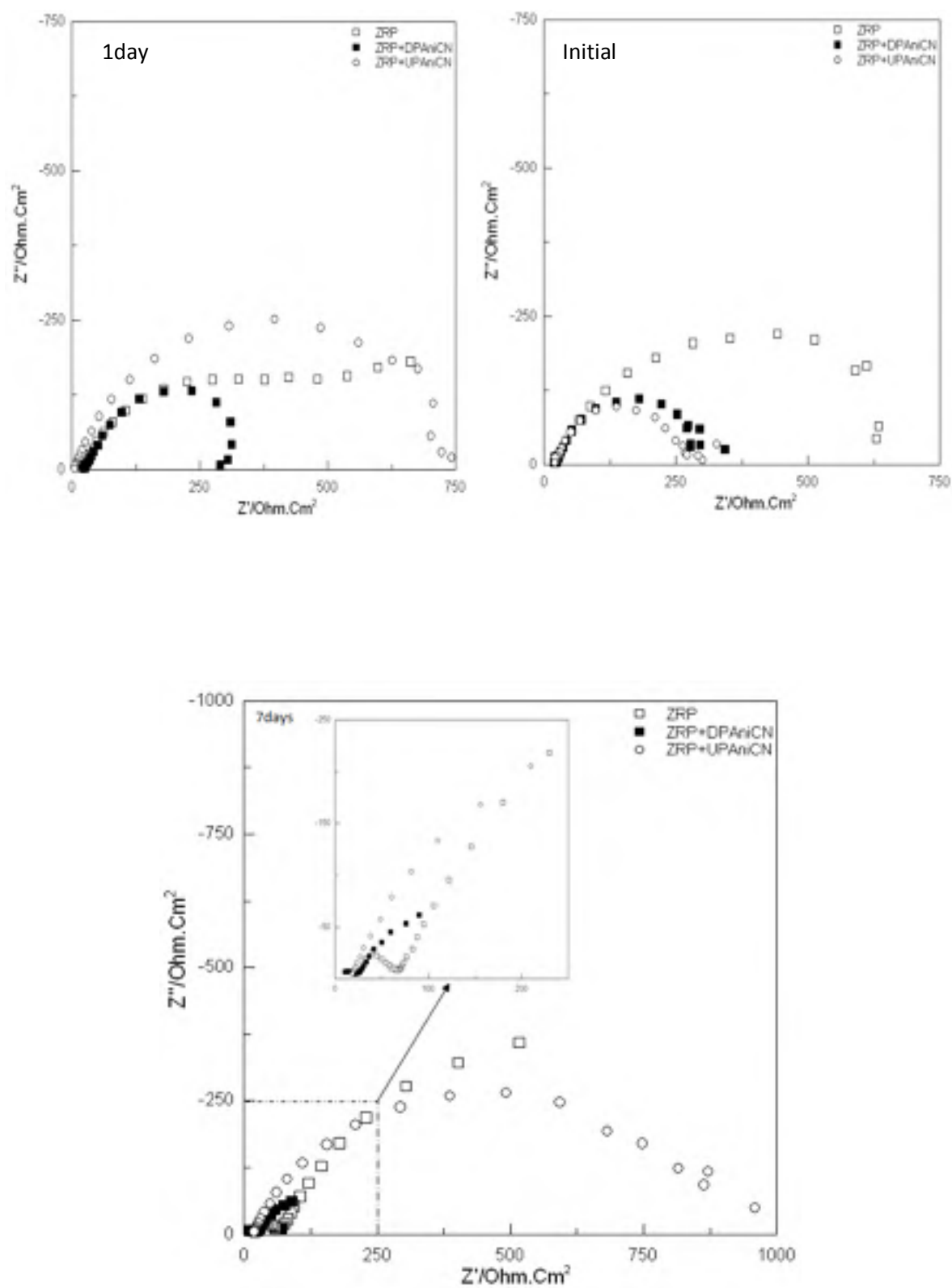
با ادامه مدت زمان غوطه‌وری و با تشکیل اکسید روی که سبب بسته شدن منافذ موجود در پوشش‌ها می‌شود، مقاومت افزایش می‌یابد. در مراحل اولیه غوطه‌وری، مقاومت پوشش‌ها به علت نفوذ مواد خوردنده و آب و انحلال ذرات پودر روی کاهش می‌یابد، اما در ادامه با تشکیل اکسید روی

در ارزیابی‌های اسپکتروسکوپی امپدانس الکتروشیمیایی^۳ دو نیم‌دایره در منحنی‌های نایکوئیست مشاهده شد (شکل ۴). نیم‌دایره اول و یا نیم دایره‌ای که در فرکانس‌های بالا مشاهده می‌شود نشان دهنده رفتار الکتروشیمیایی پوشش است و نیم‌دایره دوم (نیم‌دایره تشکیل شده در فرکانس‌های پایین) مشخص‌کننده واکنش‌هایی است که در زیر فیلم پوششی اتفاق می‌افتد [۱۶]. تحت این شرایط اصطلاحاً گفته می‌شود دو ثابت زمانی در منحنی‌های نایکوئیست ظاهر شده است. جهت مدلسازی رفتار الکتروشیمیایی نمونه‌های دارای دو ثابت زمانی از مدار معادل فیلم‌های دارای تخلخل^۴ استفاده می‌شود (شکل ۵).

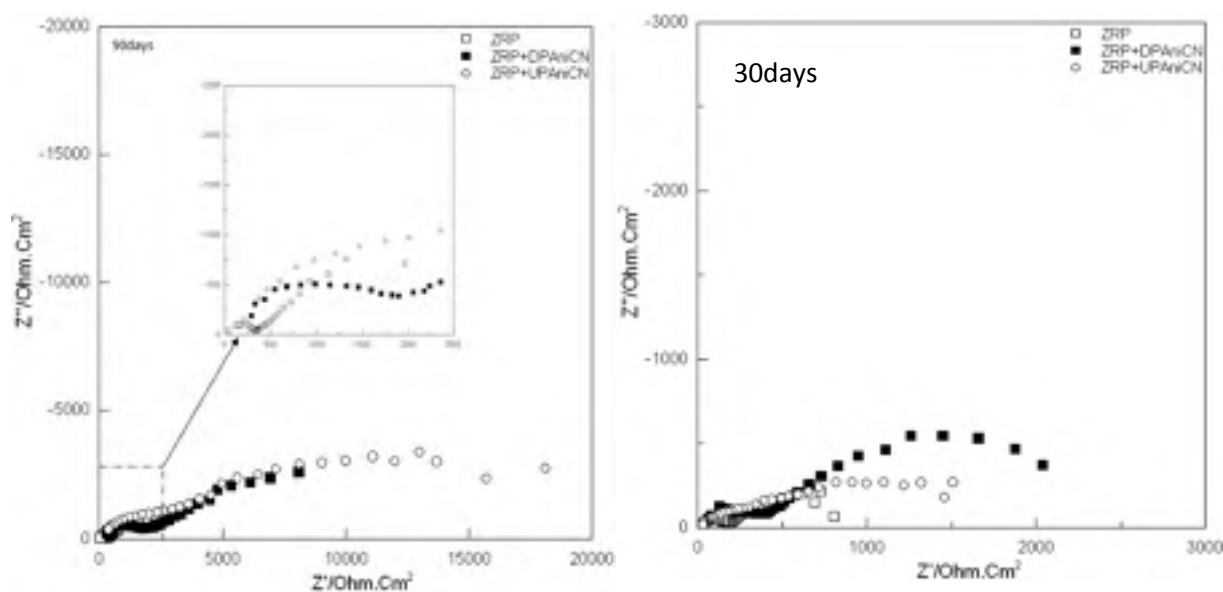
در جدول ۲ پارامترهای امپدانس نمونه‌ها در زمان‌های مختلف غوطه‌وری ارائه شده است. با توجه به نتایج ارائه شده در جدول ۲ می‌توان اینگونه نتیجه‌گیری نمود که در لحظه شروع غوطه‌وری مقاومت پوشش‌های اصلاح شده بیشتر از پوشش مرجع می‌باشد. در لحظه شروع غوطه‌وری، آب داخل پوشش نفوذ نکرده است و می‌توان مقادیر اندازه‌گیری شده را به فیلم خشک نسبت داد. با توجه به اینکه هدایت الکتریکی نانو

³ Electrochemical impedance spectroscopy (EIS)

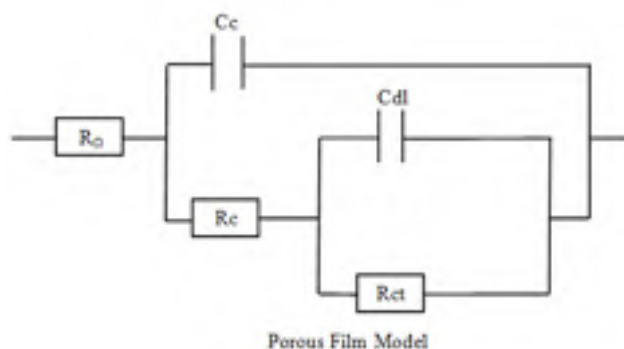
⁴ Porous film model



شکل ۴: منحنی‌های نایکوئیست پوشش‌ها در زمان‌های مختلف بعد از غوطه‌وری در محلول کلرید سدیم ۳/۵ درصد.



شکل ۴: (۱۵۱مه)



شکل ۵: مدار معادل استفاده شده جهت مدلسازی رفتار الکتروشیمیایی پوشش‌ها در زمان‌های مختلف غوطه‌وری.

جدول ۲: پارامترهای امپدانس پوشش‌ها در زمان‌های مختلف غوطه‌وری درمحل کلرید سدیم بر حسب اهم سانتیمتر مربع

پوشش اصلاح شده با DPAniC		پوشش اصلاح شده با UPAniC		پوشش اصلاح نشده		زمان (روز)
Rct	Rc	Rct	Rc	Rct	Rc	
۲۸۴.۱	۲۳.۵۳	۲۷۳.۱	۲۵.۳۵	۶۶۰.۸	۷.۲۹	۰
۲۸۲.۱	۱۲.۷۹	۶۷۷.۴	۶.۴۴	۱۲۳۱	۲۱.۷	۱
۲۲۴.۹	۲۳.۵۱	۸۷۳.۸	۱۸.۳۹	۱۲۴۳	۶۱.۲	۷
۱۳۲۱	۶۲.۳۳	۱۰۷۲	۲۰.۵	۹۱۴.۷	۱۴۶.۱	۱۴
۲۲۶۷	۴۰۳.۵	۱۰۵۹	۷۲۵.۷	۹۸۲.۹	۱۵۹.۴	۳۰
۱۹۴۸۰	۱۶۸۵	۲۷۶۰۰	۱۸۷۱	۴۸۳۱	۳۰۷	۹۰

✓ سنتر پلی آنیلین نانو-کلی در شرایط اتمسفری منجر به تولید نانو کامپوزیت‌های جدا شده فازی گردیده که صفحات نانو کلی به یکدیگر چسبیده و نفوذ پلیمر آنیلین در لابلای صفحه ها و افزایش فاصله بین صفحات انجام نشده است.

✓ افزایش نانو کلی به پلی آنیلین باعث کاهش هدایت الکتریکی شده است.

✓ با استفاده از نانو کامپوزیت‌های پلی آنیلین-کلی در فرمولاسیون آستری غنی از روی بر پایه اتیل سیلیکات می توان خواص نفوذ پذیری پوشش را بهبود داد، به گونه ای که مقاومت نهایی پوشش‌های اصلاح شده حدود ۵ تا ۶ برابر افزایش یافته است.

✓ استفاده از نانو کامپوزیت پلی آنیلین-کلی بر پایه پلی آنیلین دوپ شده با اسید کلریدریک به علت هادی بودن علاوه بر بهبود خواص نفوذ پذیری پوشش و افزایش مقاومت پوشش نهایی تاثیر منفی بر عملکرد حفاظت کاتدیک پوشش نهایی ندارد.

که سبب بسته شدن منافذ موجود در پوشش می شود، مقاومت پوشش افزایش می یابد. در پوشش‌های اصلاح شده، حضور ذرات نانو-کلی باعث کاهش نفوذ پذیری پوشش و در نتیجه به تاخیر افتادن فرآیند نفوذ آب و اکسیژن به داخل پوشش می شود. بعد از نفوذ اکسیژن و آب و رسیدن آنها به سطح زیرآیند فولادی، پلی آنیلین می تواند از طریق انجام واکنش‌های اکسیداسیون-احیا (Redox) باعث اکسید شدن آهن و تولید اکسید آهن فرو و فریک شود. در این فرآیند ابتدا پلی آنیلین به فرم لوکو احیا می شود و سپس در اثر واکنش اکسیداسیون با اکسیژن تبدیل به فرم امرالدین شده و این واکنش ها دائما در حال تکرار خواهند بود. این واکنش ها باعث تشکیل لایه اکسیدی روئین در سطح فولاد شده و در نتیجه مقاومت پوشش افزایش می یابد.

۴- نتیجه گیری

✓ استفاده از عامل دوپ کننده اسید کلریدریک باعث کاهش اندازه ذرات پلی آنیلین در مقایسه با پلی آنیلین دوپ نشده می گردد.

مراجع

1. X. G. Zhang, Corrosion and electrochemistry of Zinc. New York : Plenum, 1996. pp. 337-348.
2. A. Meroufel, S. Touzain, Prog. Org. Coat. , 59(2007)197.
3. H. Marchebois, S. Touzain, S. Joiret, J. Bernard, C. Savalla, Prog. Org. Coat., 45(2002) 415.
4. J. R. Vilche, E. C. Bucharsky, C. A. Giudice, Corrosion Science , 44(2002) 1287.
5. A. Meroufel, C. Deslouis, S. Touzain, Electrochim. Acta, 53(2008) 2331.
6. A. R. Ramadan, A. M.K. Esawi, A. A. Gawad. 2010, Applied Clay Science, 47(2010) 196.
7. Y. Shao, H. Huang, T. Zhang, G. Meng, F. Wang, Corrosion Science, 51 (2009) 2906.
8. C. Zhang, G. Li, H. Peng, Mater. Lett., 63(2009)592.
9. Q. Tang, X. Sun, Q. Li, J. Wu, J. Lin, M. Huang, Mater. Lett., 63(2009) 540.
10. A. Meroufel, C. Deslouis, S. Touzain, Electrochim. Acta, 53(2008) 2331.
11. S. Sathiyarayanan, S. Syed Azim, G. Venkatachari, Electrochim Acta, 52(2007) 2068.
12. A. Talo, P. Passiniemi, O. Forsen, S. Ylasaari, Synth. Met., 85(1997)1333.
13. J. R. Santos Jr., L.H.C. Mathoso, A.J. Motheo, Electrochim. Acta, 43(1998) 309.
14. A. A. Pud, G. S. Shapoval, P. Kamarchilk, N. A. Ogurtsov, V. F. Gromovaya, I. E. Myronyuk, Y. V. Kontsur, Synth. Met., 107(1999)111.
15. B. R. Hinderliter, S.G. Croll, D.E. Tallman, Q. Su, G.P. Bierwagen, Electrochim. Acta 51 (2006) 4505.
16. E. Akbarinezhad, M. Ebrahimi, F. Sharif, M. M. Attar, H. R. Faridi, Prog. Org. Coat., 70(2011) 39.

اعمال پوشش نانوساختار کاربید تیتانیوم (TiC) با روش پلاسما CVD پالسی و مطالعه رفتار خوردگی آن در محیط ۳/۵ درصد NaCl

علی شانقی^۱، علیرضا صبور روح اقدم^۱، شاهرخ آهنگرانی^{۲*}، تقی شهبابی فراهانی^۱

^۱ گروه مهندسی مواد، دانشگاه تربیت مدرس

^۲ بخش مواد پیشرفته و انرژی‌های تجدید پذیر، سازمان پژوهشهای علمی و صنعتی ایران

* نویسنده مسئول: Sh.ahangarani@gmail.com

تاریخ دریافت: ۱۳۹۰/۰۴/۰۵ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۰/۰۷/۱۷

چکیده

امروزه پوشش کاربید تیتانیوم به دلیل دارا بودن نقطه ذوب و سختی بالا، مقاومت به خوردگی و فرسایشی خوب، به میزان زیادی در صنایع مختلف مورد استفاده قرار گرفته است. در این تحقیق با استفاده از روش پلاسما CVD پالسی پوشش نانو ساختار کاربید تیتانیوم (TiC) در دماهای مختلف ۴۷۰، ۴۹۰ و ۵۱۰ (به عنوان عامل ترمودینامیکی - سینتیکی) بر روی زمینه فولادی (H_{11}) اعمال گردیده و سپس خواص فازی، ساختاری و خوردگی پوشش بوسیله XRD، XPS، طیف سنجی، SEM، پلاریزاسیون و امپدانس مورد بررسی قرار گرفته است. نتایج نشان دهنده تشکیل یک لایه همگن، یکنواخت با اندازه ذرات حدود ۷ نانومتر و مقاومت به خوردگی بالا، با پتانسیل مدار باز ۱۰ میلی ولت نسبت به الکتروود مرجع SCE و چگالی جریان خوردگی $۴۳ \mu A/cm^2$ در دمای ۴۹۰ درجه سانتیگراد است.

کلمات کلیدی: پوشش نانو ساختار، کاربید تیتانیوم (TiC)، فرایند پلاسما CVD پالسی، رفتار خوردگی.

Applied Titanium Carbide Nanostructure Coating by Pulsed Plasma CVD and Study its Corrosion Behavior in 3.5% NaCl Solution

Ali Shanaghi¹, Alireza Sabour Rouh-Aghdam¹, Shahrokh Ahangarani^{*2}, Taghi Shahrabi Farahani¹

¹. Faculty of Materials Engineering, Tarbiat Modarres University

². Iranian Research Organization for Science and Technology (IROST)

* Corresponding Author: Sh.ahangarani@gmail.com

Submission: June 26, 2011 Acceptance: October 9, 2011

Abstract

TiC_x coatings are well known for a very high melting point, high hardness, good corrosion and wear resistance, so, these properties have made them of particular interest for a broad range of application industries. In this research, nanostructured TiC was coated onto H11 hot-working steel at three different operating temperatures, such as 470, 490 and 510 (as a thermodynamic- kinetic parameter), by the pulsed DC plasma-assisted chemical vapor deposition (PACVD) method. The phase and structure properties and corrosion behavior of thin film were studied by X-Ray direction, X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), raman spectroscopy, SEM, Polarization test and EIS. The results indicate that coating which was applied at 490 °C shows the formation of a homogeneous and uniform layer with particle size of about 7 nm and high corrosion resistance, and its corrosion behaviors possessed the positive open circuit potential (OCP) of about 10 mV vs. Standard calomel electrode (SCE) and lowest current density of about 0.43 (μA/Cm-2) in 3.5% NaCl solution.

Keywords: Nanostructured coating, Titanium carbide (TiC), Pulsed plasma CVD, Corrosion behavior.

۱- مقدمه

کاربید فلزات انتقالی همانند کاربید تیتانیوم (TiC)، نیتريد تیتانیوم (TiN)، کربونیتريد تیتانیوم (TiCN) و دیگر لایه‌های سخت به عنوان مواد جدید و نو در میکروالکترونیک، صنایع فضایی، صنایع هوافضا و نیمه هادی‌ها بکار می‌روند و این به خاطر خواص بی نظیر آنها همانند سختی، مدول یانگ بالا، ضریب اصطکاک پایین، مقاومت به خوردگی عالی، هدایت حرارتی خوب، هدایت الکتریکی و دمای ذوب بالا است [۴-۱].

در این میان کاربید تیتانیوم به دلیل در برداشتن خواص ویژه‌ای همانند سختی، نقطه ذوب، هدایت الکتریکی و حرارتی بالا، خواص نسوز و مقاومت به خوردگی عالی در محدوده وسیعی از کاربردهای تکنولوژیکی همانند مواد ساینده، پوشش‌های مقاوم در برابر اکسیداسیون دما بالا و محیط‌های شدیداً خورنده همانند پمپ‌های انتقال مواد فلزی مورد استفاده قرار گرفته است [۵-۱۱].

ایجاد پوشش نانو ساختار کاربید تیتانیوم (TiC) به دلیل نیمه پایدار بودن از لحاظ انرژی و همچنین موثر بودن درصد کربن موجود در زمینه بر روی فاز نهایی و همچنین خواص نهایی پوشش اعمالی (خواص سایشی و خواص خوردگی) پیچیده است. فرایند رسوب شیمیایی از فاز بخار پلاسمایی (پلاسما CVD) به طور گسترده‌ای در زمینه تولید پوشش‌های لایه‌های نازک بر روی سطوح گوناگون مورد استفاده قرار گرفته است. در روش پلاسما CVD به دلیل پیچیده بودن فعل و انفعالات و واکنشهای شیمیایی انجام شده در محفظه پلاسما، همواره سعی بر آن است تا با کنترل فاکتورهای کمیتی، همانند دمای پوشش دهی، خواص مطلوب سایشی و یا خوردگی را بدست آید [۱۲-۱۳].

بنابراین در این تحقیق تاثیر دمای پوشش دهی بر روی خواص فازی، ساختاری و مورفولوژی پوشش و همچنین رفتار خوردگی پوشش نانو ساختار کاربید تیتانیوم (TiC) اعمال شده با روش پلاسما CVD پالسی، مورد بررسی قرار گرفته است.

۲- روش تحقیق

با توجه به مقالات ارائه شده [۱۶-۱۴] و بررسی تاثیر پارامترهای مختلف بر روی خواص نهایی پوشش کاربید تیتانیوم (TiC)، پارامترهای پوشش دهی همانند دمای کاری، ولتاژ، میزان فشار محفظه و چرخه کاری متناسب با توانایی سیستم پلاسما CVD پالسی موجود، مطابق جدول ۱ تعیین گردیده و سه دمای کاری ۴۷۰، ۴۹۰ و ۵۱۰ درجه سانتیگراد با توجه به رفتار ترمودینامیکی و سینتیکی واکنش‌ها انتخاب گردیده است.

نمونه‌های استوانه‌ای شکل فولاد گرم کار H₁₁ با قطر ۱۰ میلیمتر و ارتفاع ۵ میلیمتر تهیه گردیده و جهت ایجاد ساختار بینیتی-مارتنزیتی متداول فولادهای ابزار، تحت عملیات حرارتی قرار گرفته‌اند که عبارت است از:

الف) عملیات آستینیت کردن در دمای ۱۰۵۰ درجه سانتیگراد و نگهداری در این دما به مدت ۳۰ دقیقه و سپس سرد کردن در حمام روغن،

ب) عملیات بازگشت در دمای ۵۵۰ درجه سانتیگراد و نگهداری به مدت ۴۵ دقیقه و سپس سرد کردن در هوا [۱۷]. در ادامه بعد از آماده سازی از طریق سنباده زنی با استفاده از محلول آلومینا حاوی ذرات با اندازه ۱ تا ۳ میکرون تحت پولیش قرار گرفته و نهایتاً در محلول الکل و استون به مدت ۵ دقیقه اولتراسونیک شده‌اند. بعد از آماده سازی، نمونه‌ها را در محفظه قرار داده و با استفاده از روش پلاسما CVD پالسی پوشش کاربید تیتانیوم بر روی زمینه فولادی اعمال گردیده، سپس خواص فازی، ساختاری، مورفولوژی پوشش با استفاده از XRD، XPS، طیف سنجی و SEM ارزیابی شده است.

رفتار خوردگی پوشش بوسیله آزمایشهای الکتروشیمیایی همانند پلاریزاسیون و امپدانس نمونه‌ها در سل شیمیایی حاوی محلول ۳/۵ درصد NaCl شامل سه الکترومد مرجع (SCE)، الکترومد کمکی پلاتین و الکترومد کاری (نمونه پوشش داده شده)، بوسیله دستگاه EG&G A273 مورد ارزیابی قرار گرفته است. جهت پایداری پتانسیل، نمونه‌ها قبل از انجام آزمایشهای الکتروشیمیایی به مدت ۱ ساعت در محلول ۳/۵ درصد NaCl غوطه‌ور گردیده‌اند. منحنی

¹ Chemical Vapor Deposition (CVD)

پلاریزاسیون خوردگی در محدوده ۲۵۰- تا ۱۰۰۰ میلی ولت نسبت به پتانسیل مدار باز (OCP) با سرعت اسکن ۱ mV/s و منحنی امیدانس نیز در محدوده فرکانس ۱۰۰ mHz تا ۱۰۰ kHz در پتانسیل مدار باز بدست آمده و سپس داده‌های بدست آمده بوسیله نرم افزار Power suit و برنامه Zview مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفته‌اند.

۳- نتایج و بحث

عامل‌های سینتیکی- ترمودینامیکی، همانند دمای پوشش‌دهی در اعمال پوشش‌های نانوساختار با روش پلاسما CVD پالسی از اهمیت قابل توجهی برخوردار هستند، بطوریکه تغییرات دمایی اندک در هنگام پوشش‌دهی منجر به تغییر قابل توجهی در مورفولوژی و نوع رشد پوشش می‌گردد، بنابراین اعمال پوشش نانو ساختار کاملاً همگن و یکنواخت کاربید تیتانیوم (TiC) بر روی زیر لایه فولادی اهمیت بسزایی در رفتار خوردگی پوشش دارد.

۳-۱- بررسی خواص فازی و ساختاری

در شکل ۱ تصاویر XRD پوشش کاربید تیتانیوم اعمال شده در دماهای ۴۷۰، ۴۹۰ و ۵۱۰ درجه سانتیگراد نشان داده شده، فاز کاربید تیتانیوم (TiC) مطابق با استاندارد ICDD-JCPDS با شماره کارت ۱۴۰۰-۳۱ شناسایی شده است. در این شکل با

افزایش دمای پوشش‌دهی از ۴۷۰ تا ۵۱۰ درجه سانتیگراد فاز کاربید تیتانیوم (TiC) مشخص‌تر و نمایان‌تر گردیده و نکته قابل توجه، افزایش شدت صفحه کریستالی (۲۰۰) نسبت به صفحات (۱۱۱) و (۲۲۰)، همزمان با افزایش دمای پوشش‌دهی از ۴۷۰ تا ۵۱۰ درجه سانتیگراد می‌باشد. از آنجائیکه مطابق مقالات ارائه شده [۷-۸]، صفحه کریستالی (۲۰۰) در شرایط پایدار ترمودینامیکی و سینتیکی حاصل می‌شود، بنابراین می‌توان گفت که افزایش دمای پوشش‌دهی منجر به ایجاد شرایط پایدار جهت اعمال پوشش نانو ساختار کاربید تیتانیوم (TiC) در فرایند پلاسما CVD می‌گردد، اما نکته قابل توجه، حضور فاز اکسید تیتانیوم در دماهای ۴۷۰ و ۵۱۰ درجه سانتیگراد و عدم حضور آن در دمای ۴۹۰ درجه سانتیگراد است.

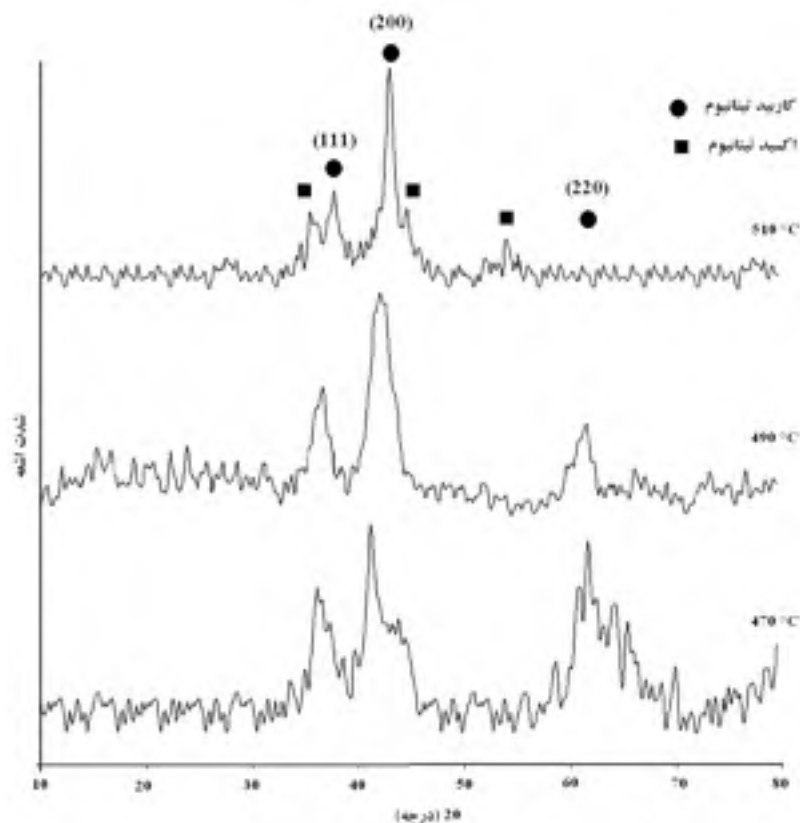
اندازه دانه ذرات پوشش نانو ساختار کاربید تیتانیوم (TiC) با استفاده از رابطه (۱)، رابطه دمای شرر بدست آمده [۱۸] و در جدول ۲ نشان داده شده است. در رابطه (۱):

$$d = 0.9\lambda / \beta \cos\theta \quad (1)$$

d اندازه ذرات پوشش نانو ساختار کاربید تیتانیوم، λ طول موج اشعه ایکس = ۰.۵۴۰۵۶ nm، β پهنای پیک در نصف ارتفاع و θ زاویه پراش می‌باشد.

جدول ۱: محدوده کاری پارامترهای مورد استفاده در اعمال پوشش نانو ساختار کاربید تیتانیوم با روش PACVD

پارامترهای فرایند	دامنه تغییرات
ولتاژ (V)	۵۹۰
زمان (h)	۲
Duty cycle (%)	۳۳
گاز TiCl_4 (NI/min)	۰.۱
گاز CH_4 (NI/min)	۰.۴-۰.۱
گاز H_2 (NI/min)	۱.۶
گاز Ar (NI/min)	۰.۰۵
دما ($^{\circ}\text{C}$)	۵۱۰-۴۹۰-۴۷۰
فشار محفظه (mbar)	۵



شکل ۱: منحنی XRD پوشش نانو ساختار کاربید تیتانیوم در دماهای مختلف ۴۷۰، ۴۹۰ و ۵۱۰ درجه سانتیگراد.

تیتانیوم (TiC) در دمای ۵۱۰ درجه سانتیگراد نسبت به دمای ۴۹۰ درجه سانتیگراد افزایش یافته است. در شکل ۲ منحنی XPS پوشش نانوساختار کاربید تیتانیوم (TiC) اعمال شده در دماهای ۴۷۰، ۴۹۰ و ۵۱۰ درجه سانتیگراد نشان داده شده که در آن حضور پیک $C1s$ در باند انرژی $281/6\text{ eV}$ و پیک $Ti2p$ در باندهای انرژی $455/2$ و $460/8\text{ eV}$ بیانگر تشکیل کاربید تیتانیوم و حضور پیک $Ti2p$ در باند انرژی $458/4\text{ eV}$ به همراه پیک $O1s$ در باند انرژی $530/4\text{ eV}$ بیانگر تشکیل فاز اکسید تیتانیوم در پوشش می باشد [۱۹-۲۳].

منحنی های XPS به خوبی بیانگر تشکیل پوشش استوکیومتری TiC در دماهای مختلف پوشش دهی همانند ۴۷۰، ۴۹۰ و ۵۱۰ درجه سانتیگراد می باشد و شناسایی فاز اکسید تیتانیوم توسط منحنی های XPS در سطح پوشش نانوساختار کاربید تیتانیوم ناشی از آلودگی های سطحی و حضور لایه های نانومتری

در جدول شماره ۲، با افزایش دما از ۴۷۰ درجه سانتیگراد به ۴۹۰ درجه سانتیگراد، اندازه ذرات پوشش کاربید تیتانیوم (TiC) کاهش یافته و این امر می تواند به دلیل ایجاد پلاسمای کاملاً یکنواخت و پایدار بر روی زمینه فولادی H_{11} در دمای ۴۹۰ درجه سانتیگراد و همچنین واکنش سریع تر ما بین اتم های تهیج شده و رادیکال های آزاد تیتانیوم و کربن با یکدیگر باشد، که در نهایت منجر به ایجاد یک پوشش همگن، یکنواخت و نانوساختار بر روی زمینه فولادی H_{11} گردیده است. در واقع محیط پایدار پلاسما، سرعت جوانه زنی و تعداد جوانه های ترکیبات کاربید تیتانیوم (TiC) بر روی زمینه را افزایش داده و منجر به کاهش اندازه دانه ذرات در دمای ۴۹۰ درجه سانتیگراد گردیده است. اما با افزایش دما از ۴۹۰ به ۵۱۰ درجه سانتیگراد، درصد و میزان شدت پایداری محیط پلاسما دوباره کاهش یافته و منجر به کاهش سرعت و تعداد جوانه زنی بر روی زمینه فولادی H_{11} گردیده، بنابراین اندازه دانه ذرات پوشش نانو ساختار کاربید

جدول ۲: اندازه دانه ذرات پوشش نانو ساختار کاربید تیتانیوم (TiC) بر حسب دمای پوشش دهی

اندازه دانه ذرات (nm)	نوع صفحه کریستالی	دمای پوشش دهی (°C)
۱۳	(۲۰۰)	۴۷۰
۷	(۲۰۰)	۴۹۰
۹	(۲۰۰)	۵۱۰

که مطابق تصاویر SEM پوشش نانو ساختار کاربید تیتانیوم (TiC)، مکانیزم تشکیل پوشش غالباً بر اساس رشد جزیره‌ای (رشد گل کلمی) می‌باشد که هر کدام از این جزیره‌ها از جزیره‌های کوچکتری تشکیل شده‌اند [۱۴ و ۱۱]. اندازه جزیره‌های کاربید تیتانیوم در دمای ۴۷۰ درجه سانتیگراد حدود ۱۰۰ تا ۱۵۰ نانومتر می‌باشد و با افزایش دمای پوشش دهی از ۴۷۰ تا ۴۹۰ درجه سانتیگراد اندازه جزیره‌ها به حدود ۲۵۰ تا ۳۵۰ نانومتر افزایش یافته و سپس با تغییر دما از ۴۹۰ تا ۵۱۰ درجه سانتیگراد اندازه جزیره‌ها به حدود ۲۰۰ تا ۲۵۰ نانومتر کاهش یافته است.

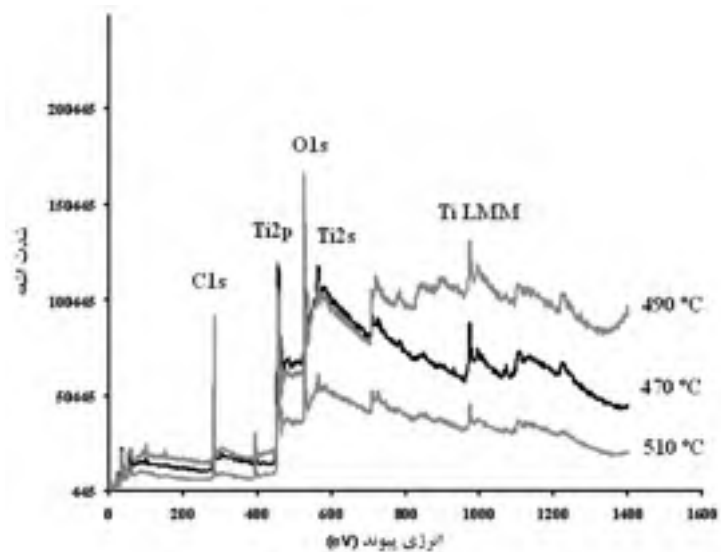
۲-۳- بررسی رفتار خوردگی

بعد از بررسی خواص فازی و ساختاری پوشش نانو ساختار کاربید تیتانیوم (TiC)، رفتار خوردگی پوشش بوسیله پلاریزاسیون Tafel نشان داده شده در شکل ۵، مورد بررسی قرار گرفت و نتایج آن به صورت خلاصه در جدول ۳ ارائه شده است. مطابق شکل ۵ و جدول ۳، پوشش نانو ساختار اعمال شده در دمای ۴۹۰ درجه سانتیگراد دارای کمترین چگالی جریان خوردگی و مثبت ترین پتانسیل مدار باز نسبت به الکتروود SCE است. البته قابل ذکر است که در حین انجام آزمایش، نمودار پتانسیل - چگالی جریان پوشش، به صورت خطی عمودی و تغییرات پتانسیل بسیار اندک بوده است، اگرچه طراحی آزمایش پلاریزاسیون از ۲۵۰ میلی ولت تا ۱۰۰۰ میلی ولت نسبت به پتانسیل مدار باز می‌باشد. بنابراین نتایج بیانگر تشکیل یک لایه کاملاً فشرده، همگن و عاری از نواقص بر روی سطح فولاد گرم کار H₁₁ است، اگرچه مطابق نتایج حاصل از منحنی های XPS و طیف سنجی به ترتیب در شکل های ۲ و ۳ حضور ترکیبات کربنی در کنار

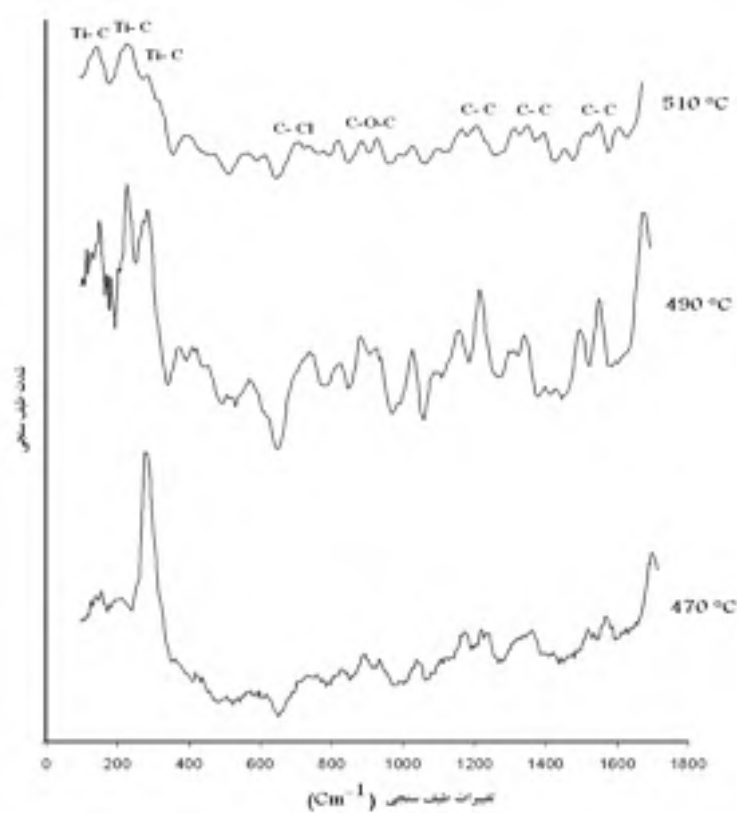
(تقریباً ۱۰ الی ۲۰ نانومتری) اکسید تیتانیوم در هنگام خروج نمونه از محفظه خلا دستگاه پلاسما CVD می‌باشد.

در شکل ۳ منحنی طیف سنجی پوشش نانو ساختار کاربید تیتانیوم (TiC) در چرخه کاری ثابت ۳۳ درصد بر حسب دمای پوشش دهی ۴۷۰، ۴۹۰ و ۵۱۰ درجه سانتیگراد نشان داده شده است. در این شکل علاوه بر بررسی وجود پیوند Ti-C، پیوندهای C-C، C-O و C-Cl نیز مورد بررسی قرار گرفته‌اند. در منحنی طیف سنجی همه ارتعاشات مهم مربوط به Ti-C در منطقه $700-250\text{ cm}^{-1}$ ظاهر شده‌اند. پیک تیز و مشخص در این محدوده مربوط به گروه های Ti-C می‌باشد. پیکهای مشاهده شده در محدوده $760-700\text{ cm}^{-1}$ مربوط به گروه های C-Cl و همچنین پیکهای در محدوده $1200-800\text{ cm}^{-1}$ نشانگر گروه های C-O-C موجود در ساختار پوشش نانو ساختار کاربید تیتانیوم (TiC) و پیکهای مشاهده شده در محدوده $1700-1200\text{ cm}^{-1}$ نشانگر گروه های C-C با پیوند یگانه و یا دوگانه می‌باشند [۲۴-۲۵]. بر خلاف منحنی XRD، در تمام دماهای ۴۷۰، ۴۹۰ و ۵۱۰ درجه سانتیگراد فاز Ti-O-Ti شناسایی شده، اما پیوند O-O تنها در دمای ۴۷۰ درجه سانتیگراد شناسایی شده است. نکته قابل توجه اینکه با توجه به منحنی های XPS و طیف سنجی حضور انواع ترکیبات کربنی همانند C-C، C-Cl و C-O-C با شدت مناسب در کنار ترکیب Ti-C در دمای ۴۹۰ درجه سانتیگراد است، که احتمالاً بیانگر کامپوزیت کربن - کاربید تیتانیوم (C-TiC) است.

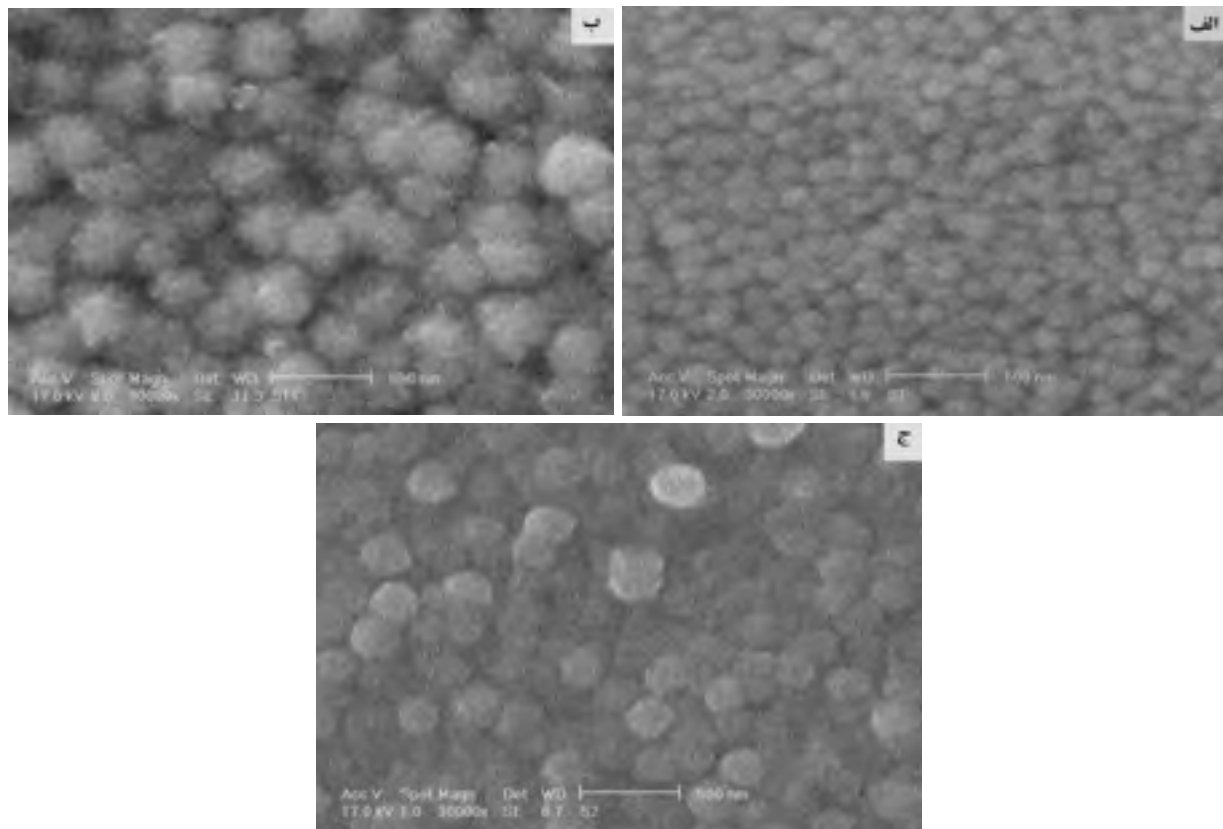
در شکل ۴ تصاویر SEM پوشش نانو ساختار کاربید تیتانیوم (TiC) در دماهای ۴۷۰، ۴۹۰ و ۵۱۰ درجه سانتیگراد نشان داده شده است. دو نوع رشد جزیره ای و لایه ای برای رشد لایه های نازک (میکرومتری و نانومتری) تعریف شده،



شکل ۲: منحنی XPS پوشش نانو ساختار کاربید تیتانیوم (TiC) در دماهای مختلف ۴۷۰، ۴۹۰ و ۵۱۰ درجه سانتیگراد.



شکل ۳: منحنی طیف سنجی پوشش نانو ساختار کاربید تیتانیوم در دماهای مختلف ۴۷۰، ۴۹۰ و ۵۱۰ درجه سانتیگراد.



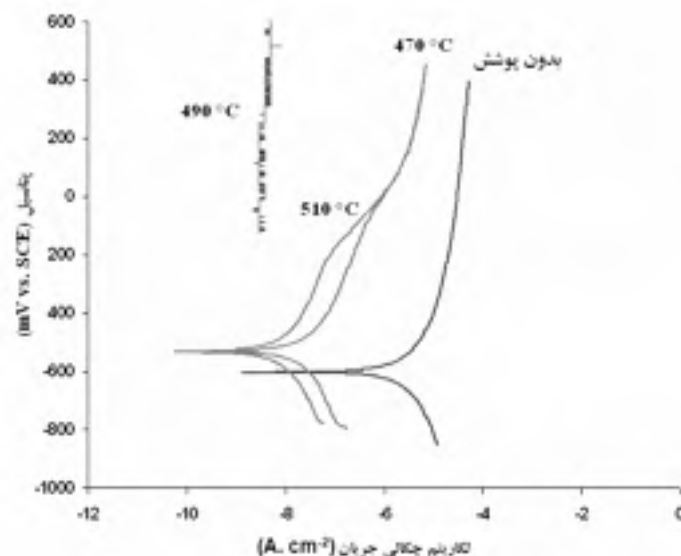
شکل ۴: تصویر SEM پوشش نانوساختار کاربید تیتانیوم در دماهای مختلف پوشش دهی، الف) ۴۷۰، ب) ۴۹۰ و ج) ۵۱۰ درجه سانتیگراد.

منحنی نایکوئیست پوشش نانو ساختار کاربید تیتانیوم (TiC) نشان داده شده در شکل ۶، بیانگر بزرگتر بودن حلقه تشکیل شده در دمای ۴۹۰ درجه سانتیگراد نسبت به دماهای ۴۷۰ و ۵۱۰ درجه سانتیگراد می باشد، بطوریکه منحنی های امپدانس پوشش در دمای ۴۷۰ و ۵۱۰ درجه سانتیگراد قابل تشخیص نیستند.

ذرات کاربید تیتانیوم (TiC) می تواند عامل اصلی متفاوت بودن رفتار خوردگی پوشش اعمالی در دمای ۴۹۰ درجه سانتیگراد نسبت به دماهای ۴۷۰ و ۵۱۰ درجه سانتیگراد باشد. مطابق شکل ۵، رفتار پوشش اعمالی در دمای ۴۷۰ و ۵۱۰ درجه سانتیگراد (از لحاظ شکل ظاهری، پتانسیل مدار باز و میزان کاهش شدت جریان خوردگی) تقریباً یکسان است.

جدول ۳: پارامترهای الکتروشیمیایی منحنی پلاریزاسیون فولاد خام H₁₁ و پوشش نانو ساختار کاربید تیتانیوم بعد از ۱ ساعت غوطه وری در محلول ۳/۵ درصد NaCl.

نمونه	دمای پوشش دهی (°C)	$\bar{I}_{corr}$ ($\mu A/Cm^{-2}$)	E_{corr} (mV)	β_c (mV/dec)	β_a (mV/dec)	R_p (Ω/Cm^{-2})
فولاد H ₁₁		۶۲	-۶۰۲	۱۴۷	۱۱۴	۴۵۰
پوشش نانوساختار	۴۷۰	۰.۸۱	-۵۱۳	۱۴۲	۱۶۸	۴۱۱۵
کاربید تیتانیوم	۴۹۰	۰.۴۳	+۱۰			
	۵۱۰	۰.۵۴	-۵۲۰	۱۹۳	۲۰۸	۵۱۶۹



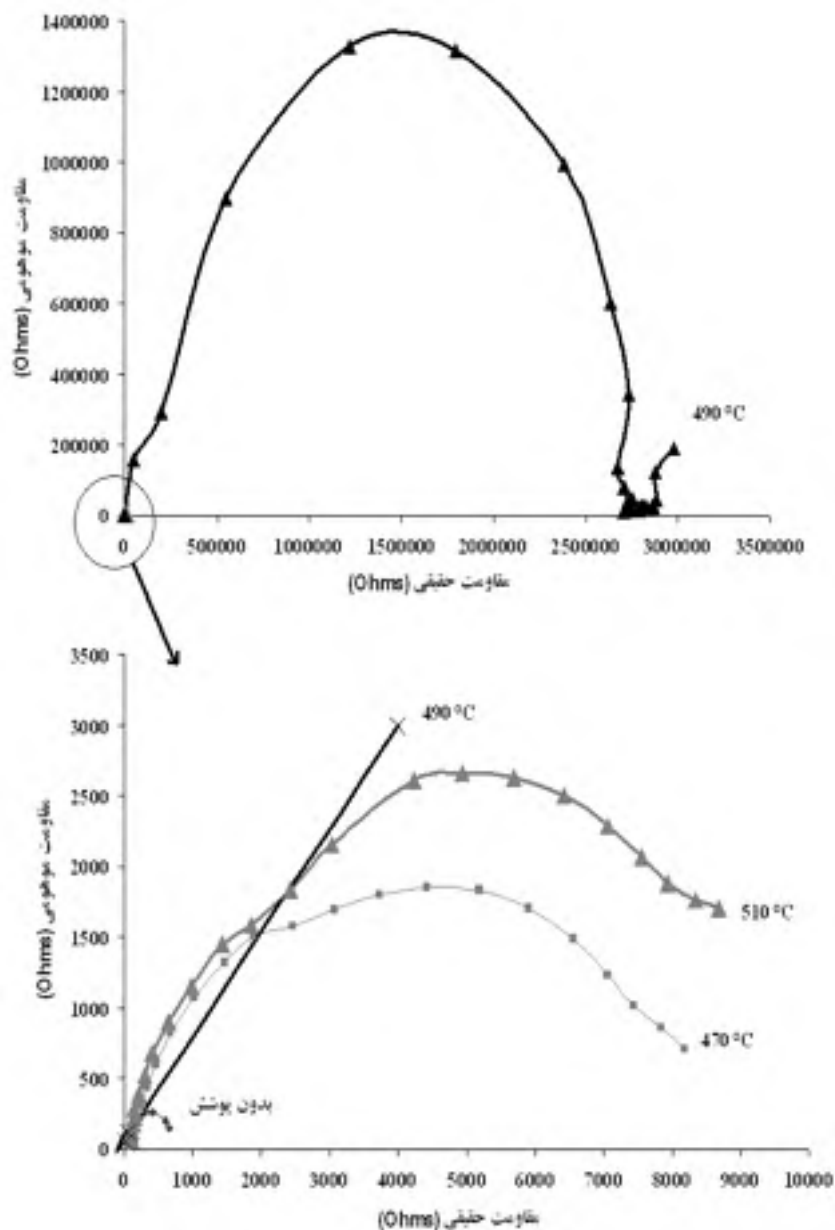
شکل ۵: منحنی پلاریزاسیون تافلی پوششهای نانوساختار کربید تیتانیوم (TiC) در دماهای ۴۷۰، ۴۹۰ و ۵۱۰ درجه سانتیگراد، بعد از ۱ ساعت غوطه‌وری در محلول ۳/۵ درصد NaCl.

الکتروشیمیایی بصورت خلاصه در جدول ۴ آورده شده است. مطابق شکل ۷-الف، واکنشهای شیمیایی در حال انجام شدن در فصل مشترک پوشش-الکترولیت هستند، که در واقع علاوه بر مقاومت (Rcoat) و ظرفیت خازنی (CPE coat) پوشش نانوساختار کربید تیتانیوم (TiC)، مقاومت (R dl) و ظرفیت خازنی (CPE dl) لایه دوگانه نیز نشان داده شده، اما همانطور که در شکل ۶-الف مشاهده می‌گردد و منحنی نایکوئیست پوشش اعمالی در دمای ۴۹۰ درجه سانتیگراد نیز شامل دو حلقه می‌باشد که حلقه ایجادشده در فرکانسهای پایین بسیار بزرگتر از حلقه ایجادشده در فرکانسهای بالا است.

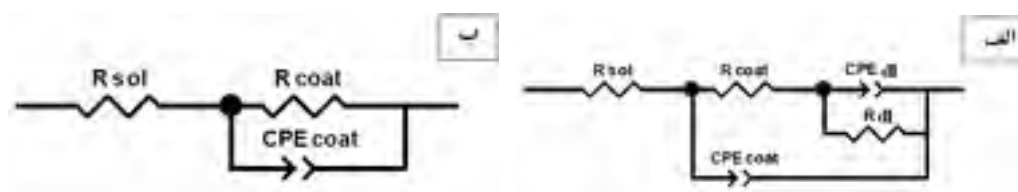
تشکیل حلقه بسیار بزرگ در دمای ۴۹۰ درجه سانتیگراد، در واقع نشان دهنده مقاومت بسیار بالای پوشش تشکیل شده، عاری و بدون نقص بودن و همچنین دارای خاصیت عایقی بودن پوشش می‌باشد. مطابق منحنی‌های نایکوئیست، رفتار خوردگی پوشش اعمال شده در دمای ۴۷۰ و ۵۱۰ درجه سانتیگراد کاملاً مشابه می‌باشد، با این تفاوت که مقاومت به خوردگی پوشش در دمای ۵۱۰ درجه سانتیگراد اندکی بیشتر از دمای ۴۷۰ درجه سانتیگراد است. بطور کلی رفتار خوردگی پوشش نانو ساختار کربید تیتانیوم در دماهای مختلف بصورت مدارهای معادل نشان داده شده در شکل ۷ توصیف شده و نتایج حاصل از آنالیز پارامترهای

جدول ۴: نتایج حاصل از آنالیز پارامترهای الکتروشیمیایی مدارهای معادل پوشش نانو ساختار کربید تیتانیوم (TiC)

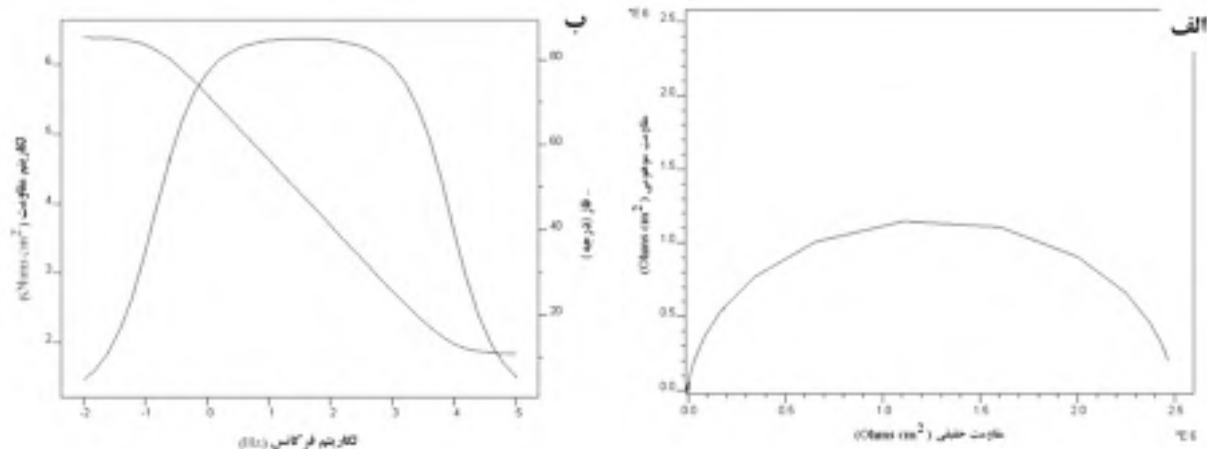
نمونه	دمای پوشش دهی (°C)	Rs (Ω Cm ²)	Rp (Ω Cm ²)	CPE _{coat} (μF Cm ⁻²)	n _c	Rct (Ω Cm ²)	CPEdl (μF Cm ⁻²)
فولاد H ₁₁		۴۷	۸۴۹			۱۸۲۴	۰.۱
پوشش نانوساختار	۴۷۰	۸۳	۷۸۶۴	۱۳۸۷	۰.۸۸	۲۹۵۳	۳.۵۶
کربید تیتانیوم	۴۹۰	۶۸	۲۵۰۰۰۰	۰.۲۱۱	۰.۹۵		
	۵۱۰	۱۰۷	۹۲۶۱	۹.۴۲	۰.۹۱	۴۳۵۷	۲.۳۷



شکل ۶: منحنی نایکوئیست پوشش نانو ساختار کاربید تیتانیوم (TiC) اعمال شده در دماهای مختلف ۴۷۰، ۴۹۰ و ۵۱۰ درجه سانتیگراد بعد از ۱ ساعت غوطه‌وری در محلول ۳/۵ درصد NaCl.



شکل ۷: مدار معادل پوشش نانو ساختار کاربید تیتانیوم (TiC)، دماهای ۴۷۰ و ۵۱۰ درجه سانتیگراد و (ب) دمای ۴۹۰ درجه سانتیگراد.



شکل ۸: منحنی برازش پوشش نانو ساختار کاربید تیتانیوم اعمال شده در دمای ۴۹۰ درجه سانتیگراد، الف) منحنی نایکوئیست و ب) منحنی بد - فاز.

کاربید تیتانیوم و بررسی تاثیر آن بر روی رفتار خوردگی انتخاب شده که نتایج بدست آمده، عبارتند از:

✓ تشکیل بافت کریستالی پایدار (۲۰۰) نسبت به بافت‌های کریستالی (۱۱۱) و (۲۲۰) با افزایش دمای پوشش‌دهی مرجح‌تر است. بطوریکه افزایش دمای پوشش‌دهی شرایط سینتیکی و ترمودینامیکی جهت تشکیل فاز کاربید تیتانیوم را بهبود بخشیده و همگن‌ترین و یکنواخت‌ترین ترکیب کاربید تیتانیوم در دمای ۴۹۰ درجه سانتیگراد حاصل شده است.

✓ افزایش دمای پوشش‌دهی منجر به کاهش اندازه ذرات کاربید تیتانیوم گردیده و کمترین اندازه ذرات در دمای ۴۹۰ درجه سانتیگراد، حدود ۷ نانومتر بدست آمده است. در واقع ایجاد پلاسمای کاملاً یکنواخت و پایدار و همچنین واکنش سریع‌تر ما بین اتمهای تهیج شده و رادیکالهای آزاد تیتانیوم و کربن در دمای ۴۹۰ درجه سانتیگراد، منجر به افزایش سرعت جوانه زنی و تعداد جوانه‌ها، و نهایتاً کاهش اندازه دانه ذرات گردیده است.

✓ پوشش اعمالی در دمای ۴۹۰ درجه سانتیگراد دارای بیشترین پتانسیل مدار حدود ۱۰ میلی ولت نسبت به الکتروود مرجع SCE و کمترین چگالی جریان خوردگی حدود $0.43 \mu A / cm^2$ می باشد.

✓ رفتار خوردگی پوشش‌های اعمالی در دمای ۴۷۰ و ۵۱۰ درجه سانتیگراد تقریباً مشابه است، اگرچه مقاومت به

با این حال حلقه اول در مقایسه با دمای ۴۷۰ و ۵۱۰ درجه سانتیگراد بسیار بزرگتر می باشد، بطوریکه در شکل ۶-الف منحنی نایکوئیست دماهای ۴۷۰ و ۵۱۰ درجه سانتیگراد محو گردیده است. بنابراین برای منحنی نایکوئیست پوشش اعمال شده در دمای ۴۹۰ درجه سانتیگراد می‌توان دو نوع مدار معادل در نظر گرفت:

الف) مدار معادل نشان داده شده در شکل ۷-الف همانند پوششهای ۴۷۰ و ۵۱۰ درجه سانتیگراد

ب) مدار معادل نشان داده شده در شکل ۷-ب مطابق با منحنی برازش نشان داده شده در شکل ۸

بنابراین برای بررسی دقیق و آنالیز بهتر پوشش اعمال شده در دمای ۴۹۰ سانتیگراد، در این تحقیق مدار نشان داده شده در شکل ۷-ب در نظر گرفته شده، که بیانگر تشکیل یک پوشش سرامیکی کاملاً همگن، فشرده و عاری از نواقص کاربید تیتانیوم است.

۴- نتیجه گیری

در فرایند پلاسما CVD عامل ترمودینامیکی و سینتیکی دمای پوشش‌دهی تاثیر بسزایی در تشکیل پوشش نیمه پایدار کاربید تیتانیوم (TiC) دارد. بنابراین در این تحقیق سه دمای ۴۷۰، ۴۹۰ و ۵۱۰ درجه سانتیگراد جهت اعمال پوشش نانو ساختار

✓ در دمای ۴۹۰ درجه سانتیگراد، به دلیل حضور پوشش سرامیکی کاملاً همگن، فشرده و عاری از نواقص کاربید تیتانیوم و بافت بسیار پایدار (۲۰۰)، پوشش همانند یک عایق نسبت به پوشش اعمالی در دماهای ۴۷۰ و ۵۱۰ درجه سانتیگراد عمل نموده است.

خوردگی پوشش در دمای ۵۱۰ درجه سانتیگراد، اندکی بیشتر از دمای ۴۷۰ درجه سانتیگراد است. در واقع رفتار خوردگی در دمای ۴۷۰ و ۵۱۰ درجه سانتیگراد، علاوه بر خواص پوشش نانوساختار کاربید تیتانیوم، تابع واکنشهای انجام شده در فصل مشترک پوشش و الکترولیت نیز می باشد.

مراجع

1. Frisk, K., 2003, A revised thermodynamic description of the Ti-C system, CALPHAD 27: 367-373.
2. Dumitrescu, L., Hillert, M., Sundman, B., Reassessment of Ti-CN based on a critical review of available assessments of Ti-N and Ti-C, Metallkd. 90 (1999) 534-541.
3. Liepack, H., Bartsch, K., Arnold, B., Bauer, H.-D., Liu, X., Knupfer, M., Leonhardt, A., Characteristics of excess carbon in PACVD TiC-amorphous carbon layers, Dia. Rela. Mater. 13 (2004) 106-110.
4. Askari, S. J., Lu, F., Characteristics of a well-adherent nanocrystalline diamond thin film grown on titanium in Ar/CH₄ microwave CVD plasma, Vacuum. 82 (2008) 673-677.
5. Mathew, M.T., Ariza, E., Rocha, L.A., Fernandes, A.C., Vaz, F., TiC_xO_y thin films for decorative applications: Tribocorrosion mechanisms and synergism, Tribology Inter. 41 (2008) 603-615.
6. Hultman, L., Sundgren, J. E., Greene, J. E., Bergstrom, D. B., Petrov, I. J., Enhanced lifetime through microstructure control during layer growth, Appl. Phys. 78(9) (1995) 5395.
7. Vogelzang, E., Sjollem, J., Boer, H. J., De Hosson, J. T. M., Optical absorption in TiN_xO_y compounds, J. Appl. Phys. 61 (1987) 4606.
8. Galvan, D., Pei, Y.T., De Hosson, J. T. M., TEM characterization of a Cr/Ti/TiC graded interlayer for magnetron-sputtered TiC/a-C:H nanocomposite coatings, Acta Materialia. 53 (2005) 3925-3934.
9. Cullity, B.D., Elements of X-ray Diffraction., second ed., AddisonWesley, 1987.
10. Thomsen, N.B., Hornewell, A., Mogensen, K.S., Eskildsen, S.S., Mathiasen, C., Büttiger, J., Residual stress determination in PECVD TiN coatings by X-ray diffraction: a parametric study, Thin Solid Films. 333 (1998) 50-59.
11. Mogenson, K. S., Thomsen, N. B., Eskildsen, S. S., A parametric study of the microstructure, mechanical and tribological properties of PACVD TiN coating, Surf. Coat. tech. 99 (1998) 140-146.
12. Ren, Y.J., Zeng, C.L., Corrosion protection of 304 stainless steel bipolar plates using TiC films produced by high-energy micro-arc alloying process, J. Power Sources 171 (2007) 778-782.
13. Cheng, Y., Zheng, Y.F., Characterization of TiN, TiC and TiCN coatings on Ti-50.6 at.% Ni alloy deposited by PIII and deposition technique, Surf. Coat. Tech. 201 (2007) 4909-4912.
14. In, C. B., Kim, S. P., Chun, J. S., Corrosion behavior of TiN films obtained by plasma assisted chemical vapour deposition, J. mater sci. 29 (1994) 1818-1824.
15. Dumitrescu, L., Hillert, M. and Sundman, B., Reassessment of Ti-CN based on a critical review of available assessments of Ti-N and Ti-C. Z. Metallkd. 90 (1999) 534-541.
16. Holmberg, K., Matthews, A., Coatings tribology, properties, techniques and applications in surface engineering, Elsevier, 1998.
17. Molinari, A., Pellizzari, M., Straffellini, G., Pirovano, M., Corrosion behaviour of a surface-treated AISI H11 hot work tool steel in molten aluminium alloy, Surf. Coat. Technol. 126 (2000) 31-38.
18. B. D. Cullity, Elements of X-ray Diffraction, 2nd ed., Addison Wesley, 1978.
19. Zhender, T., Schwaller, P., Munnik, F., Mikhailov, S., Patscheider, J., Nanostructural and mechanical properties of nanocomposite TiC/a-C:H films deposited by reactive unbalanced magnetron sputtering, J. Appl. Phys. 95 (2004) 4327.

20. Gulbiński, W., Mathur, S., Shenb, H., Suszkoa, T., Gilewicz, A., Warcholiński, B., Evaluation of phase, composition, microstructure and properties in TiC/a-C:H thin films deposited by magnetron sputtering, *Appl. Surf. Sci.* 239 (2005) 302.
21. Stüber, M., Leiste, H., Ulrich, S., Holleck, H., Schild, D., Microstructure and properties of low friction TiC-C nanocomposite coatings deposited by magnetron sputtering, *Surf. Coat. Technol.* 150 (2002) 218.
22. El Mel, A.A., Angleraud, B., Gautron, E., Granier, A., Tessier, P.Y., XPS study of the surface composition modification of nc-TiC/C nanocomposite films under in situ argon ion bombardment, *Thin Solid Films*. 519 (2011) 3982–3985.
23. Mani, A., Aubert, P., Mercier, F., Khodja, H., Berthier, C., Houdy, P., Effects of residual stress on the mechanical and structural properties of TiC thin films grown by RF sputtering, *Surf. Coat. Technol.* 194 (2005) 190.
24. Vitu, T., Polcar, T., Cvrcek, L., Novak, R., Macak, J., Vyskocil, J., Cavaleiro, A., Structure and tribology of biocompatible Ti-C:H coatings, *Surf. Coat. Technol.* 202 (2008) 5790–5793.
25. Polychronopoulou, K., Rebholz, C., Baker, M.A., Theodorou, L., Demas, N.G., Hinder, S.J., Polycarpou, A.A., Domanidis, C.C., Böbel, K., Nanostructure, mechanical and tribological properties of reactive magnetron sputtered TiCx coatings, *Dia. Relat. Mater.* 17 (2008) 2054–2061.

بررسی رفتار خوردگی، سایشی و مقاومت در برابر حفره دار شدن پوشش های نانو کریستالی کبالت-تنگستن حاصل از جریان مستقیم

زهرا غافری*^۱، کیوان رئیسی^۱، محمدعلی گلزار^۱، شهریار شرفی^۲

^۱ دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی اصفهان

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

* نویسنده مسئول: ghaferi_z@yahoo.com

تاریخ دریافت: ۱۳۹۰/۰۴/۰۵ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۰/۰۷/۱۷

چکیده

پوشش های نانو کریستالی کبالت-تنگستن به روش رسوب الکتریکی بر زیر لایه مسی رسوب داده شد. پوشش های به دست آمده همگی محلول جامد تک فاز بود و اندازه دانه آنها با تغییر چگالی جریان تقریباً ثابت ماند. نتایج نشان داد که مورفولوژی این پوشش ها کروی شکل بوده و با افزایش چگالی جریان پوشش دهی تعداد ترک ها و برآمدگی های سطحی افزایش یافت. در چگالی جریان بالاتر، پوشش با بیشترین مقاومت به خوردگی به دست آمد که علت این امر حداقل بودن چگالی جریان تبادل احياء آب در حضور اکسیژن گزارش شده است. نتایج آزمون پلاریزاسیون سیکیلی در محیط ۳/۵ درصد وزنی کلرید سدیم نشان داد که این پوشش ها در محیط های حاوی یون کلر موصون از خوردگی حفره ای هستند. مشاهده شد که با افزایش چگالی جریان درصد تنگستن پوشش کاهش یافت. این امر به مشکل تر بودن شرایط نفوذ برای کمپلکس های حاوی تنگستن نسبت داده شد که عامل اصلی کاهش سختی و مقاومت به سایش این پوشش ها در چگالی جریان های بالاتر شناخته شد.

کلمات کلیدی: پوشش، کبالت-تنگستن، مقاومت به خوردگی، سایش.

An Investigation of Corrosion, Pitting Corrosion and Wear Behaviour of Nanocrystalline Co-W Coating Obtained by Direct Current

Zahra Ghaferi^{*1}, Keyvan Raeissi¹, Mohammad Ali Golozar¹, Shahriar Sharafi²

¹. Department of material science and engineering, Isfahan university of technology

². Department of material science and engineering, shahid bahonar university of Kerman

* Corresponding Author: ghaferi_z@yahoo.com

Submission: June 26, 2011

Acceptance: October 9, 2011

Abstract

In the present study nanocrystalline Co-W coating was deposited on copper substrate at different current densities. All coatings were single phase solid solution with constant grain size. These coatings showed spherical nodular structure. By increasing the current density, the number of nodules and microcracks increased. The coating produced at higher current density showed more corrosion resistance. This could be due to the lower exchange current density of water reduction in the present of oxygen on this coating. According to cyclic polarization in 3.5% NaCl solution, these coatings were resistant against pitting corrosion in the present of ionic chloride. It was seen that by increasing the current density, the tungsten content of coating decreased. This is probably due to the low diffusion of tungsten ion complexes. It was assumed that lower microhardness and wear resistance was related to lower tungsten content at higher current densities.

Keywords: coating, cobalt-tungsten, corrosion resistance, wear.

۱- مقدمه

پارامترهایی هستند که می توانند بر مقدار تنگستن رسوب کرده تاثیر گذار باشند [۸-۱۰]. از آنجا که اطلاعات محدودی در ارتباط با خواص پوشش های کبالت-تنگستن به روش رسوب دهی الکتریکی وجود داشته و این پوشش ها بیشتر به روش الکترولس تولید می شوند، هدف از انجام این پژوهش تولید پوشش های مذکور به روش رسوب دهی الکتریکی و ارزیابی خواص این پوشش هاست.

۲- مواد و روش تحقیق

از مس با سطح مقطع ۰/۸۵ سانتیمتر مربع به عنوان زیرلایه استفاده شد. زیرلایه به صورت مکانیکی تا سنباده ۶۰۰ پولیش شد و سپس عملیات الکتروپولیش در محلول ۶۵٪ اسید فسفریک در ولتاژ ۱/۴ ولت به مدت ۱۵ دقیقه انجام شد [۱۱]. رسوب گذاری در حمامی که ترکیب آن در جدول ۱ آمده است صورت گرفت، مقدار بار الکتریکی عبور کرده ثابت و برابر ۳۶ کولن در نظر گرفته شد. این امر منجر به ضخامت تقریباً ثابت ۱۳ میکرون در تمامی پوشش ها گردید. پوشش دهی با کمک الکترو پلاتین به عنوان آند انجام شد. با استفاده از سود و اسیدسولفوریک، pH حمام روی ۷/۵ ثابت نگه داشته شد. تغییرات پتانسیل نسبت به چگالی جریان پس از نیم ساعت غوطه وری نمونه ها در محلول ۳/۵٪ کلرید سدیم با استفاده از الکترو پلاتین به عنوان الکترو د کمکی و الکترو د کالومل اشباع به عنوان مرجع ثبت شد. برای این منظور از دستگاه پتانسیواستات (AMETEK (parstat مدل ۲۲۷۳ استفاده شد. نرخ روبش در این آزمون ها ۱ mV/s انتخاب شد. برای بررسی مورفولوژی پوشش ها از میکروسکوپ الکترونی روبشی مدل Philips XL30 استفاده شد. به منظور بررسی میزان تنگستن رسوب کرده نیز از دتکتور متصل به دستگاه فوق استفاده شد. اندازه دانه پوشش های فوق با الگوی حاصل از دستگاه پراش اشعه ایکس مدل (Philips X'pert) محاسبه شد. برای تعیین دقیق اندازه دانه ها از میکروسکوپ الکترونی عبوری

آلیاژهای کبالت به دلیل داشتن خواص مغناطیسی در ساخت حافظه های مغناطیسی استفاده می شوند. افزودن تنگستن به این آلیاژها سبب پایداری حرارتی این آلیاژها می شود [۱]. گزارش شده که رسوب تنگستن از محلول های آبی به تنهایی امکان پذیر نیست. بسیاری از محققین عقیده دارند که تنگستن را همراه با فلزات هم گروه آهن می توان از محلول های آبی رسوب داد. بدین صورت که ابتدا اکسید تنگستن واسطه تشکیل می شود و سپس توسط هیدروژن اتمی جذب شده بر سطح کبالت احیاء می شود. در این حالت فلزات هم گروه آهن به عنوان کاتالیست عمل می کنند. مکانیزم دیگری که برای احیاء تنگستن در نظر گرفته شده است عبارتست از تشکیل کمپلکس تنگستن همراه با فلزات هم گروه آهن در داخل محلول که احیاء این کمپلکس ها سبب رسوب تنگستن می شود [۲]. از این آلیاژها می توان به عنوان المان در راکتورهای هسته ای استفاده کرد [۳]. تنگستن آلیاژهای سختی با کبالت می سازد که خواص مطلوبی از جمله سختی و استحکام بالا و مقاومت به خوردگی خوب را می توان برشمرد. این آلیاژها به دلیل مقاومت به سایش عالی در ساخت والوها، ابزارهای برش، توربین های گازی، موتورهای جت و همچنین به عنوان پوشش محافظ بر روی قطعاتی نظیر پیستون های موتور احتراق، ابزارهای جنگی و قالب های تزریقی استفاده می شود [۴-۵]. از این آلیاژها می توان در ساخت قطعات میکروالکترونیک به عنوان پوشش برای جلوگیری از اکسیداسیون مس در دماهای بالا و نفوذ آن به درون SiO₂ استفاده کرد [۶]. از طرفی استفاده از پوشش هایی با هدف جایگزین کردن با پوشش های کرم سخت که عموماً از حمام های کرم شش ظرفیتی حاصل می شوند و سمی هستند سبب تولید این دسته از پوشش های آلیاژی شده است [۷]. به دلیل آن که مقدار تنگستن بر خواص پوشش ها تا حد زیادی تاثیر گذار است تحقیقات زیادی در رابطه با کنترل مقدار تنگستن در رسوب صورت گرفته است. گزارش شده که مقدار یون سیترات، غلظت یون تنگستات و کبالت، دمای رسوب گذاری، چگالی جریان پوشش دهی و اسیدیته حمام

جدول ۱: ترکیب شیمیایی حمام مورد استفاده برای پوشش دهی

مقدار (گرم بر لیتر)	ترکیب شیمیایی
۴۰/۲۴	سولفات کبالت
۵۱/۲۲	تنگستات سدیم
۲۶/۷۴	کلرید آمونیوم
۱۴/۳۴	پرمید سدیم
۱۷۸/۵۸	سپترات سدیم

نسبت داد [۱۲]. شکل ۱ تصاویر مربوط به نقشه توزیع تنگستن را نشان می دهد. همان طور که قبلا ذکر شد با افزایش چگالی جریان پوشش دهی تعداد نقاط که بیانگر تنگستن در پوشش هستند کاهش می یابد.

۲-۳- تأثیر چگالی جریان بر اندازه دانه

الگوی پراش پرتو ایکس پوشش های نانو ساختار ایجاد شده در چگالی جریان های مختلف در شکل ۲ آمده است. گرچه آلیاژهای حاصل از روش رسوب دهی الکتریکی نیز فازهای موجود در نمودار تعادلی را دارا هستند، اما در این میان استثنائاتی نیز وجود دارد. گزارش شده که به کمک این روش می توان آلیاژ Co-25%W را به صورت محلول جامد تکفاز در دمای اتاق به وجود آورد، در حالی که طبق نمودار تعادلی انحلال تنگستن در کبالت تا ۳٪ ممکن است، بنابراین انتظار بر این است که فازهای بین فلزی نیز تشکیل شود [۱۳] و [۱۴]. با توجه به شکل ۲ الگوهای مورد نظر مربوط به محلول جامد تکفاز تنگستن در کبالت بوده و بیانگر فوق اشباع بودن چنین ساختاری است. شکل ۲ نشان می دهد که با افزایش چگالی جریان پیک های کبالت به میزان کمی به سمت راست انتقال می یابند. این پدیده به تغییر در میزان تنگستن حل شده در شبکه کبالت مربوط می شود.

مدل Philips CM120 با طول موجی معادل با ۰/۰۳۷ آنگسترم و ولتاژ ۱۰۰ kV استفاده شد. برای به دست آوردن لایه بسیار نازک پوشش های به دست آمده توسط جسم نوک تیز از زیرلایه مسی جدا شدند. ریزسختی پوشش های نانو کریستالی کبالت-تنگستن با استفاده از دستگاه ریز سختی سنج Leitz با بار اعمالی ۵ گرم مورد ارزیابی قرار گرفت. رفتار سایشی نمونه ها نیز با استفاده از آزمون سایش پین بر روی دیسک بررسی شد. در این حالت از فولاد بلبرینگ ۵۲۱۰۰ با سختی معادل با RC ۶۴ و قطر ۵ میلیمتر به عنوان پین استفاده شد. بار اعمالی ۳ نیوتن و مسافت طی شده معادل با ۳۰۰ متر انتخاب شدند. در این آزمون سرعت چرخش دستگاه ۶۰ دور در دقیقه و شعاع چرخش ۶/۷ میلیمتر بود. این آزمون در دمای ۲۸ درجه سانتیگراد و رطوبت ۳۰٪ در غیاب روان کار انجام شد.

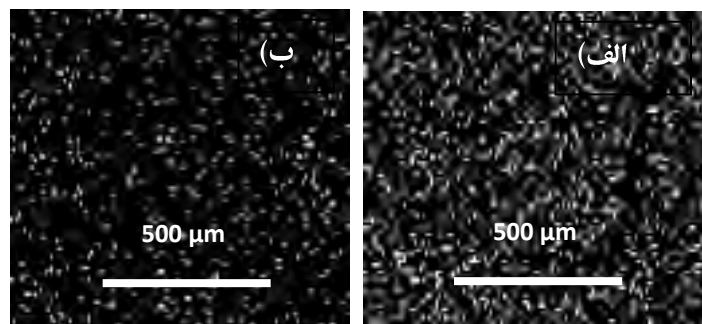
۳- نتایج و بحث

۱-۳- تأثیر چگالی جریان بر درصد تنگستن پوشش

برای تعیین درصد تنگستن در پوشش از آنالیز EDS استفاده شد. نتایج مربوط به این آنالیز در جدول ۲ آورده شده است. مشاهده می شود که با افزایش چگالی جریان مقدار تنگستن کاهش می یابد. این رفتار را می توان به مشکل تر بودن نفوذ کمپلکس های حاوی تنگستن در ناحیه تحت کنترل غلظتی

جدول ۲: روند تغییرات اندازه دانه و درصد تنگستن پوشش ها برای چگالی جریان های مختلف پوشش دهی

اندازه دانه (نانومتر)	درصد تنگستن (درصد وزنی)	چگالی جریان پوشش دهی (میلی آمپر بر سانتیمتر مربع)
19 ± 3	۳۷٪	۲/۵
14 ± 2	۲۵٪	۵۰



شکل ۱: تصاویر مربوط به نقشه توزیع تنگستن (الف) چگالی جریان ۲/۵، (ب) ۵۰ میلی آمپر بر سانتیمتر مربع.

تنش های داخلی در رسوب گزارش شده است. علت اصلی ایجاد تنش حضور تنگستن در رسوب و احیاء هیدروژن شناخته شده است [۸ و ۱۶]. با افزایش چگالی جریان راندمان پوشش دهی کاهش می یابد. مشخص است که در طی فرایند رسوب گذاری در چگالی جریان های بالا آزادسازی هیدروژن تشدید می شود [۱۷]. با توجه به اینکه با افزایش چگالی جریان ترک های سطحی بیشتر می شوند می توان نتیجه گرفت که مکانیزم غالب برای ایجاد ترک های سطحی در چگالی جریان های بالا آزادسازی هیدروژن خواهد بود.

۳-۴- ارزیابی رفتار خودگی و مقاومت در برابر حفره دار شدن

نمودار پتانسیل نسبت به چگالی جریان در شکل ۵ نشان داده شده است. فیلم پسیو تشکیل شده به دلیل تشکیل اکسید در طی پروسه خوردگی دیده می شود [۱۸]. جدول ۳ پارامترهای به دست آمده از نمودار پتانسیل بر حسب چگالی جریان را با کمک روش برون یابی تافل (شکل ۵) نشان می دهد. مطابق با این جدول بیشترین مقاومت به خوردگی (۵/۶ میکروآمپر بر سانتیمتر مربع) در بالاترین چگالی جریان پوشش دهی به دست آمد.

چگالی جریان تبدیلی احیاء آب در حضور اکسیژن کمترین مقدار خود ($10^{-9} \times 1/6$ آمپر بر سانتیمتر مربع) را در این پوشش دارد، این به معنی آن است که پوشش به دست آمده در چگالی جریان ۵۰ میلی آمپر بر سانتیمتر مربع کمترین

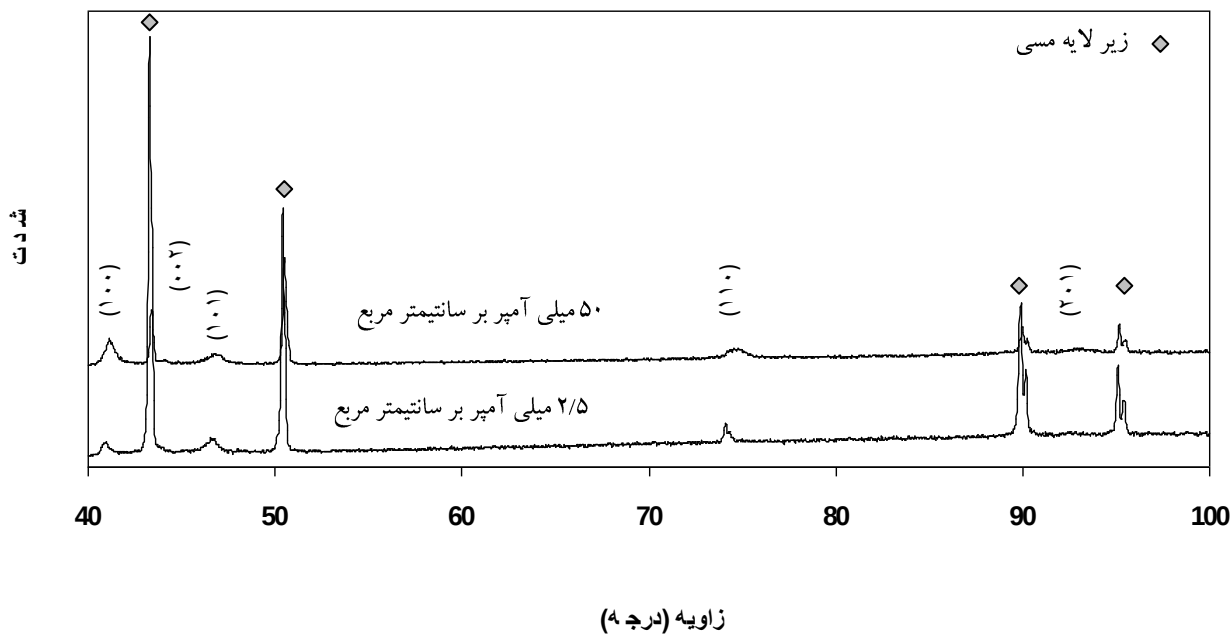
اندازه دانه پوشش های به دست آمده به کمک الگوهای پراش پرتو ایکس در چگالی جریان های مختلف با استفاده از رابطه ۱ و پیک (۱۰۰) کبالت، در جدول ۲ آورده شده است [۱۵]، در جائیکه α ، β و λ به ترتیب زاویه پراش، پهنای پیک در نیمه ارتفاع و طول موج اشعه ایکس هستند.

$$d = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos \alpha} \quad (1)$$

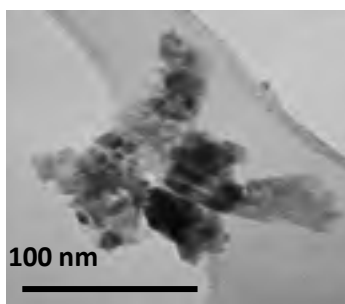
برای این کار از نرم افزار سیگما پلات استفاده شد و معادله گوسین چهار پارامتری برای برازش منحنی مطابق با پیک مورد نظر استفاده شد. قبل از محاسبه اندازه دانه ها بایستی خطای مربوط به پهن شدگی پیک ها در دستگاه با استفاده از محاسبه عرض پیک ها با یک قرص سیلیکون حذف شود. این کار با استفاده از روش گوسین-کوئچی انجام شد. با توجه به جدول ۲ دیده می شود که پوشش های به دست آمده دارای ساختار نانو هستند. این مطلب توسط تصاویر حاصل از میکروسکوپ الکترونی عبوری که در شکل ۳ آورده شده نیز تایید شده است.

۳-۳- مورفولوژی پوشش ها

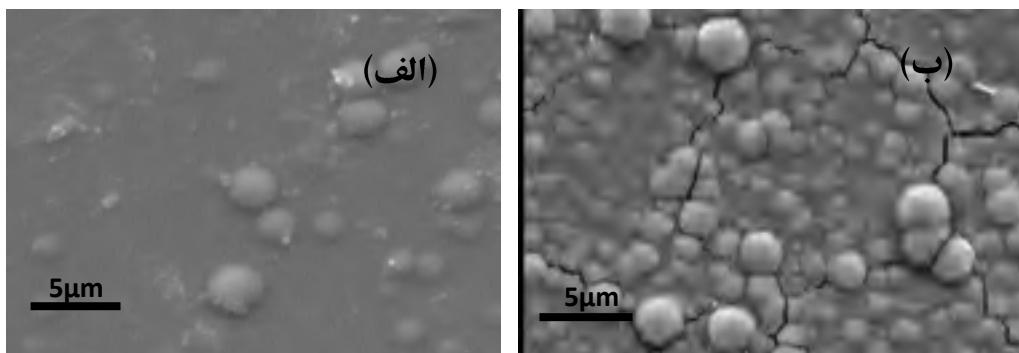
شکل ۴ تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی پوشش های رسوب الکتریکی کبالت-تنگستن را در چگالی جریان های مختلف نشان می دهد. با توجه به شکل ۴ دیده می شود که مورفولوژی پوشش ها گنبدی شکل بوده و با افزایش چگالی جریان پوشش دهی چگالی برآمدگی ها و ترک های سطحی افزایش می یابد. علت این امر حضور



شکل ۲: الگوهای پراش پرتو ایکس نمونه های پوشش داده شده در چگالی جریان های مختلف پوشش دهی.



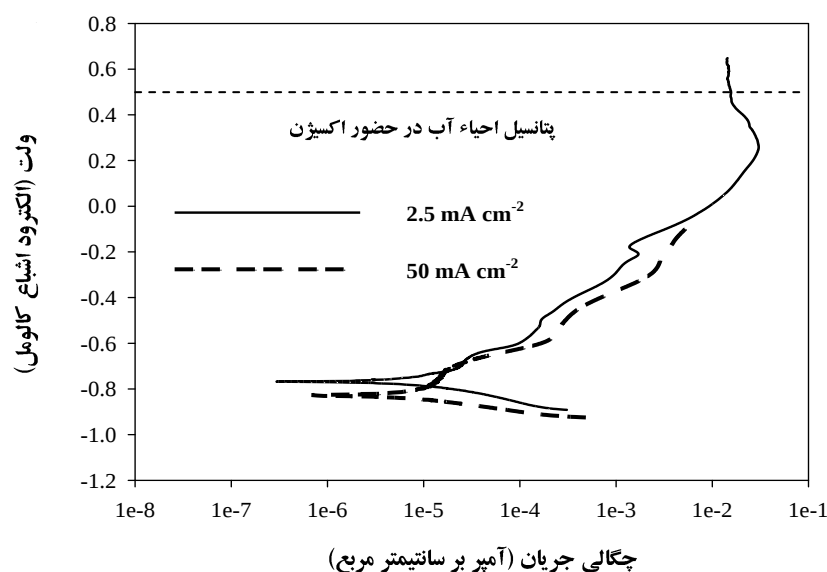
شکل ۳: تصویر میدان روشن میکروسکوپی الکترونی عبوری حاصل از پوشش ایجاد شده در چگالی جریان ۲/۵ میلی آمپر بر سانتیمتر مربع.



شکل ۴: تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی پوشش های کبالت-تنگستن در چگالی جریان های الف) ۲/۵، ب) ۵۰ میلی آمپر بر سانتیمتر مربع.

آزمون پلاریزاسیون سیکلی در محیط ۳/۵٪ وزنی کلرید سدیم بر روی نمونه های پوشش داده شده صورت گرفت. به علت تشابه در نتایج به دست آمده، نتایج مربوط به یکی از چگالی جریان ها آورده شده است. با توجه به شکل ۶ مشاهده می شود که پوشش های نانو کریستالی کبالت-تنگستن رسوب الکتریکی بر روی زیرلایه مس در محیط ۳/۵٪ وزنی کلرید سدیم توانایی تشکیل فیلم روئین را دارند. با افزایش پتانسیل و ورود به منطقه روئین گذرا، به دلیل بازگشت نمودار از پشت منحنی پلاریزاسیون امکان حفره دار شدن پوشش وجود ندارد. پس مانند منفی قابل مشاهده در منحنی پلاریزاسیون سیکلی، (شکل ۶) مویید این مطلب می باشد.

توانایی برای احیاء آب بر سطح خود را دارد و این منجر به مقاومت به خوردگی بهتر این پوشش می شود. همان طور که قبلا بیان شد، در چگالی جریان های بالامحدودیت برای احیاء تنگستن وجود دارد و این سبب کاهش درصد تنگستن خواهد شد. با توجه به جدول ۲ مقدار تنگستن رسوب کرده در چگالی جریان ۵۰ میلی آمپر بر سانتیمتر مربع حدود ۲۵ درصد وزنی است که کمترین مقدار را دارد. تنگستن می تواند به عنوان کاتالیست برای واکنش احیاء آب عمل کند [۱۹]. این به معنی آن است که تنگستن مقدار پتانسیل اضافی برای احیاء واکنش های کاتدی را کاهش می دهد. بنابراین در پوششی که تنگستن کمترین مقدار را دارد مقدار چگالی جریان تبدلی احیاء آب حداقل خواهد بود و این سبب بهبود مقاومت به خوردگی می شود.



شکل ۵: نمودارهای پلاریزاسیون تافل مربوط به پوشش ها در محلول ۳/۵ درصد وزنی کلرید سدیم.

جدول ۳: اطلاعات استخراج شده از نمودارهای تافل در شکل ۵

چگالی جریان پوشش دهی (میلی آمپر بر سانتیمتر مربع)	چگالی جریان خوردگی (میکرو آمپر بر سانتیمتر مربع)	پتانسیل خوردگی (میلی ولت)	چگالی جریان تبدلی احیاء آب ($\times 10^{-19}$)	شیب شاخه کاتدی (mV/dec)	شیب شاخه آنودی (mV/dec)
۲/۵	۱۲/۵	-۷۷۰	۶/۳	۱۱۰	۲۴۰
۵۰	۵/۶	-۸۵۰	۱/۶	۳۰۰	۲۸۰

۵-۳- بررسی تاثیر چگالی جریان بر ریز سختی پوشش ها

ریز سختی پوشش های به دست آمده در چگالی جریان های مختلف در شکل ۷ آورده شده است. یکی از ویژگی های پوشش های کبالت-تنگستن سختی بالای این پوشش هاست. مقدار سختی با کاهش اندازه دانه و افزایش مقدار تنگستن افزایش می یابد [۲۰]. طبق یافته های کپل و همکاران سختی پوشش های Co-53wt.%W قبل از عملیات حرارتی ۵۴۰ ویکرز گزارش شد، در حالیکه پس از ۲ ساعت عملیات آنیل در دمای ۶۰۰ درجه سانتیگراد مقدار سختی به ۱۲۰۰ ویکرز رسید. علت این امر متبلور شدن جزئی و تشکیل فازهای سخت گزارش شده است [۲۱]. همچنین میکروسختی پوشش های Co-30wt.%W حدود ۴۵۰ ویکرز گزارش شده است [۲۱]. با توجه به جدول ۲ دیده می شود که روند تغییرات ریزسختی منطبق با تغییرات درصد تنگستن پوشش است. علت کمتر بودن ریز سختی این پوشش ها در چگالی جریان های بالاتر علاوه بر کمتر بودن مقدار تنگستن، حضور ترک های سطحی شناخته شده است [۲۲].

۶-۳- ارزیابی رفتار سایشی پوشش ها

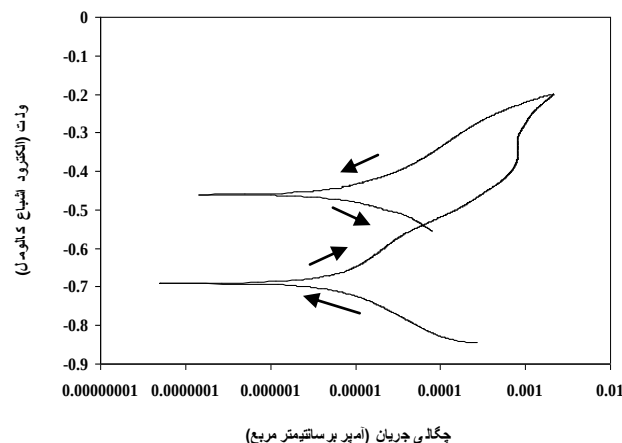
شکل ۸ مورفولوژی سطح سایش را در چگالی جریان های مختلف نشان می دهد. با توجه به شکل، آثاری از له شدگی و

کندگی بر سطح پوشش دیده می شود که بیانگر مکانیزم سایش چسبان است. بعلاوه نتایج آنالیز EDS در شکل ۹ نیز نشان دهنده حضور آهن (ناشی از حضور ذرات پین) در شیار سایش است که هر دو مطلب مکانیزم سایش چسبان را تایید می کنند.

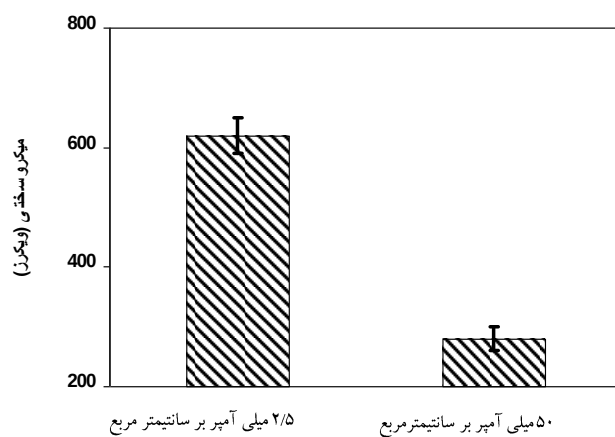
دیده شد که با افزایش چگالی جریان و کاهش درصد تنگستن مقاومت به سایش کاهش یافت این امر با توجه به نمودار کاهش وزن که در شکل ۱۰ آمده است قابل مشاهده است.

شکل ۱۱ تصاویر میکروسکوپی الکترونی سطح پین را پس از انجام آزمون سایش نشان می دهد. با توجه به نتایج قبلی انتظار بر این است که پوشش به دست آمده در چگالی جریان ۲/۵ میلی آمپر بر سانتیمتر مربع که حاوی مقدار بیشتری تنگستن است مقاومت به سایش بهتری از خود نشان دهد، در نتیجه در اثر درگیری بین پین و سطح نمونه، تخریب پین در این حالت بیشتر از پین دیگر بوده که با نتایج حاصل از تصاویر SEM مربوط به پین ها (شکل ۱۱) مطابقت دارد.

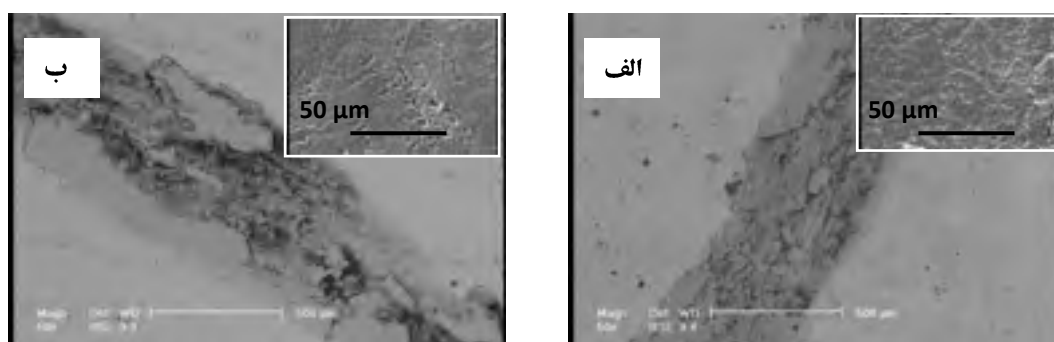
شکل ۱۲ ضریب اصطکاک پوشش های بدست آمده بر حسب مسافت پیموده شده را نشان می دهد. با توجه به شکل دامنه تغییرات ضریب اصطکاک زیاد بوده و این به معنای چسبندگی زیاد بین پین و سطح پوشش می باشد [۲۳].



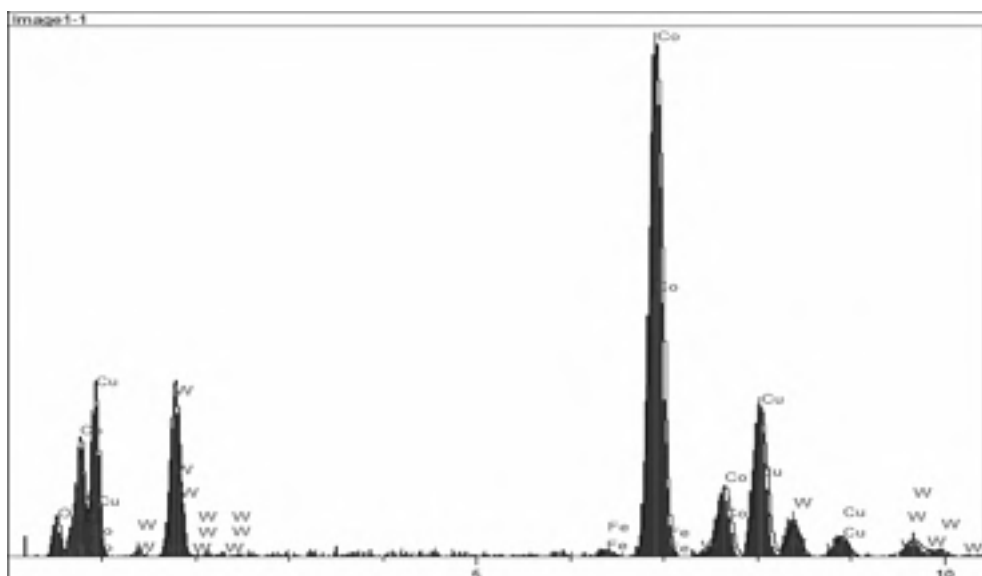
شکل ۶: آزمون پلاریزاسیون سیکی مربوط به پوشش نانوکریستال کبالت-تنگستن در چگالی جریان ۲/۵ میلی آمپر بر سانتیمتر مربع در محیط ۳/۵ درصد وزنی کلرید سدیم.



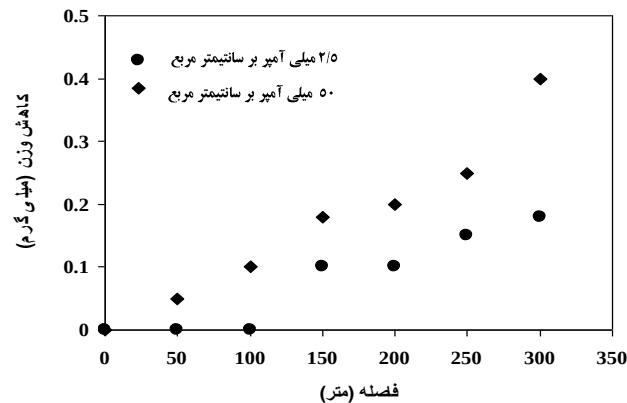
شکل ۷: ریزسختی پوشش های نانو کریستالی کبالت-تنگستن در چگالی جریان های مختلف پوشش دهی.



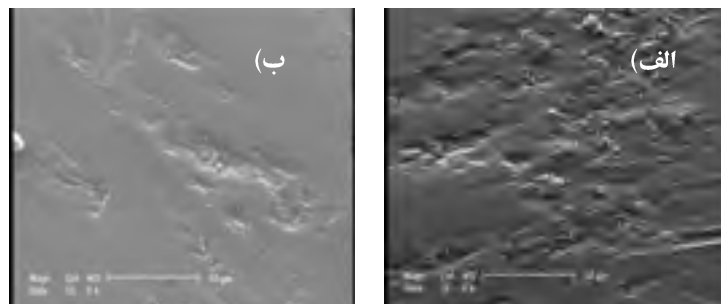
شکل ۸: تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی شیار سایش در چگالی جریان های الف (۲/۵)، ب (۵۰ میلی آمپر بر سانتیمتر مربع).



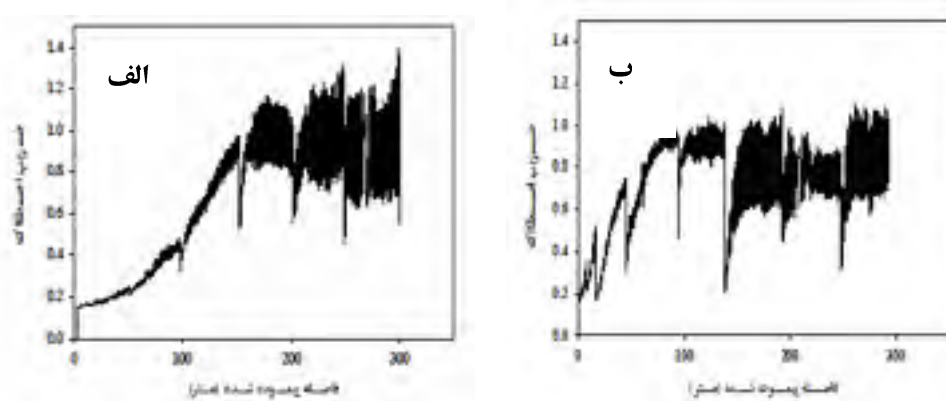
شکل ۹: نتایج آنالیز EDS مربوط به شیار سایش پوشش کبالت-تنگستن.



شکل ۱۰: نمودار مربوط به کاهش وزن پوشش ها بعد از آزمون سایش در چگالی جریان های مختلف.



شکل ۱۱: تصاویر مربوط به الکترون های ثانویه سطح پین دربار ۳۰۰ گرم در چگالی جریان های الف (۲/۵)، ب (۵۰ میلی آمپر بر سانتیمتر مربع).



شکل ۱۲: نمودار ضریب اصطکاک پوشش های کبالت-تنگستن بر حسب مسافت پیموده شده در چگالی جریان های الف (۲/۵)، ب (۵۰ میلی آمپر بر سانتیمتر مربع).

می تواند به عنوان روان کار سبب کاهش در مقدار ضریب اصطکاک شود.

از طرفی پس از هر بار توزین نمونه کاهش شدیدی در ضریب اصطکاک مشاهده شد که علت این امر تشکیل اکسیدهای سطحی بر روی نمونه مورد آزمایش بود. این لایه

۴- نتیجه گیری

برآمدگی ها و ترک های سطحی افزایش یافت. علت افزایش ترک های سطحی تشدید آزاد شدن هیدروژن در چگالی جریان های بالاتر است.

۴- پوشش حاصل از چگالی جریان پائین تر مقاومت به سایش و سختی بیشتری دارد. این امر به افزایش درصد تنگستن در پوشش حاصل از این چگالی جریان نسبت داده شد.

۵- در چگالی جریان بالاتر، پوشش با بیشترین مقاومت به خوردگی به دست آمد. علت این امر حداقل بودن چگالی جریان تبادل اِیاء آب در حضور اکسیژن گزارش شده است. این پوشش ها در محیط های حاوی یون کلر مِصون از خوردگی حفره ای هستند.

۱- با افزایش چگالی جریان پوشش دهی درصد تنگستن در پوشش کاهش یافت. این رفتار را می توان به مشکل تر بودن نفوذ کمپلکس های حاوی تنگستن در چگالی جریان های بالاتر نسبت داد.

۲- الگوی پراش پرتو ایکس پوشش های کبالت-تنگستن محلول جامد تکفاز تنگستن در کبالت را نشان داد که بیانگر فوق اشباع بودن چنین ساختاری است. نتایج نشان داد که با افزایش در چگالی جریان پوشش دهی اندازه دانه پوشش ها تقریباً ثابت ماند.

۳- مورفولوژی پوشش های کبالت-تنگستن کروی شکل بوده و با افزایش چگالی جریان پوشش دهی چگالی

مراجع

1. Santana R., Campos A., Medeiros E., Oliveira A., Silva L. and Prasad S., "Studies on electrodeposition and corrosion behaviour of a Ni-W-Co amorphous alloy", Journal of Materials Science, 42(2007) 9137-9144.
2. Akiyama T. and Fukushima H., "recent study on the mechanism of the electrodeposition of iron-group metal alloys", ISIJ International, 32 (1992) 787-798.
3. Donten M., Gromulski T. and Stojek Z., "The interface between metallic substrates and layers of electrodeposited Co-W amorphous alloys", Journal of Alloys and Compounds, 279(1998) 272-278.
4. Mayanna S., Ramesh L., Maruthi B. and Landolt D., "AES investigation of electrochemically deposited Co-W layers on copper", Journal of Materials Science Letters, 16(1997) 1305-1306.
5. Mizushima I., Tang P., Hansen H. and Somers M., "Residual stress in Ni-W electrodeposits", Electrochimica Acta, 51(2006) 6128-6134.
6. Dulal S., Jin Yun H., shin C. and Kim C., "Electrodeposition of CoWP film. Effect of pH and temperature", Electrochimica Acta, 53(2007) 934-943.
7. Chow K., Ng W. and Yeung L., "Interdiffusion of Cu substrate/electrodeposits for Cu/Co, Cu/Co-W, Cu/Co/Ni and Cu/Co-W/Ni systems", Surface and Coatings Technology, 99(1998) 161-170.
8. Moussa S., Ibrahim M. and Abd el rehim S., "Induced electrodeposition of tungsten with nickel from acidic citrate electrolyte", Journal of Applied Electrochemistry, 36(2006) 333-338.
9. Abdel Hamid Z., "Electrodeposition of cobalt-tungsten alloys from acidic bath containing cationic surfactants", Materials Letters, 57(2003) 2558-2564.
10. Ibrahim M., Abd el rehim S. and Moussa S., "Electrodeposition of noncrystalline cobalt-tungsten alloys from citrate electrolytes", Journal of Applied Electrochemistry, 33(2003) 627-633.
11. ASM Handbook, Vol. 9, Metallography and microstructure.
12. Obradovic M., Stevanovic R. and Despic A., "Electrochemical deposition of Ni-W alloys from ammonia-citrate electrolyte", Journal of Electroanalytical Chemistry, 552(2003) 185-196.
13. Lowengeim F., Modern electroplating, John Wiley & Sons, New York, 1973.
14. ASM Handbook, Vol. 3, Alloy phase diagrams.
15. Cullity B., Stock S.R, Stock S., Elements of x-ray diffraction, Addison-Wesley, London, 2001.
16. Santana R., Prasad S., Campos A., Araujo F., Da Silva G. and De Lima-Neto P., "Electrodeposition and corrosion behaviour of a Ni-W-B amorphous alloy", Journal of Applied Electrochemistry, 3(2006) 105-113.

17. Galikova Z., Chovancova M. and Danielik V., "Properties of Ni-W alloys coatings on steel substrate", Chem. Pap., 50(2006) 353-359.
18. Sriraman K., Ganesh Sundara Raman S. and Seshadri S., "Corrosion behaviour of electrodeposited nanocrystalline Ni-W and Ni-Fe-W alloys", Mat. Sci. Eng. 39(2007) 460-461.
19. Ma M., Donepudi V., Sandi G., Sun Y. and Prakash J., "Electrodeposition of nano-structured nickel 21% tungsten alloy and evaluation of oxygen reduction reaction in a 1% sodium hydroxide solution", Electrochim. Acta, 49 (2004) 4411-4416.
20. Schuh C., Nieh T. and Iwasaki H., "The effect of solid solution W additions on the mechanical properties of nanocrystalline Ni", Acta Materialia, 51(2003) 431-443.
21. Capel H., Shipway P. and Harris S., "Sliding wear behaviour of electrodeposited cobalt-tungsten and cobalt-tungsten-iron alloys", Wear, 255 (2003) 917-923.
22. Jin Yun H., Dulal S., shin C. and Kim C., "Characterization of electrodeposited Co-W-P amorphous coatings on carbon steel", Electrochimica Acta, 54(2008) 370-375.
23. Wang L., Yan G., Tao X. and Qunji X., "A comparative study on the tribological behavior of nanocrystalline nickel and cobalt coatings correlated with grain size and phase structure", Materials Chemistry and Physics, 99(2006) 96-103.

محافظت از خوردگی پوششهای نانوکامپوزیتی پلی آنیلین-اکسید روی بر روی آلومینیوم پیش تیمار شده با ارگانوسیلان

میرقاسم حسینی*، پریسا زرداری

دانشکده شیمی، دانشگاه تبریز

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

تاریخ دریافت: ۱۳۹۰/۰۴/۲۷ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۰/۰۷/۳۰

چکیده

در این کار پژوهشی نانوکامپوزیت پلی آنیلین با درصدهای متفاوتی از نانوذرات اکسید روی سنتز گردیده و با روش آنالیز FTIR و مورفولوژی سطحی SEM مطالعه گردید. برای بدست آوردن پوشش نانوکامپوزیتی صاف و هموار، از رزین اپوکسی به عنوان رنگپایه استفاده شد و ماتریکس حاصل به روش غوطه‌وری بر روی سابستریت آلومینیومی سری ۵۰۰۰ ترسیب گردید. برای افزایش چسبندگی پوششهای نانوکامپوزیتی پلی آنیلین-اکسید روی-اپوکسی (EP-ZnO) از روش‌های پیش تیماری آندایزینگ و فیلم‌های سیلانی استفاده شد. مقاومت از خوردگی پوششهای نانوکامپوزیتی با روش امپدانس الکتروشیمیایی (EIS) در محیط NaCl (۳/۵٪) و دمای ۶۵ درجه سانتیگراد بررسی شد. بررسی تغییرات مقاومت پوششهای EP-ZnO نسبت به زمان، بیانگر نحوه عملکرد ضد خوردگی بهتر پوشش (EP-ZnO(0.5% نسبت به سایر پوششها بود.

کلمات کلیدی: پلی آنیلین، اکسید روی، نانوکامپوزیت، آلومینیوم، خوردگی، ارگانوسیلان.

Corrosion Protection of Polyaniline-ZnO Nanocomposite Coatings on Aluminum Pretreated by Organosilane

Mirghasem Hosseini*, Parisa Zardari

Faculty of Chemistry, University of Tabriz

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

Submission: July 18, 2011 Acceptance: October 22, 2011

Abstract

Nanocomposite coatings containing polyaniline (PANI) and different concentration of zinc oxide (ZnO) as nano-additives dispersions were synthesized and studied by FTIR and SEM. Epoxy resin was used as a binder and nanocomposite coatings were deposited on aluminum 5000 series by dip-coating method. To improve the adhesion of epoxy-polyaniline-ZnO coatings, organosilane film and electrochemical anodizing pretreatment methods were used. In addition, the anticorrosive performance of the PANI-epoxy coatings were investigated in 3.5 wt.% NaCl solution at 65°C. The coating containing epoxy ZnO-PANI (0.5%) showed better corrosion resistance as compared to the other concentration of ZnO-PANI composites.

Keywords: Polyaniline, ZnO, Nanocomposite, Aluminum, Corrosion, organosilane.

۱- مقدمه

از بین رفتن فلزات در اثر واکنشهای شیمیایی و الکتروشیمیایی با محیط اطرافش، خوردگی نامیده می شود [۱] و سالیانه خسارات مالی چشمگیری را متوجه صنایع می نماید. بنابراین وظیفه کارشناسان خوردگی کاهش دادن این ضرر با در نظر گرفتن کلیه امکانات بوده و انجام تحقیقات و درک مسائل، از مهمترین نکات در کنترل خوردگی است. در مورد فلز آلومینیوم نیز وقتی سطح فلز در معرض هوا قرار می گیرد فیلم اکسیدی محافظ و چسبنده ای روی آن تشکیل می گردد. چنین فیلم اکسیدی در محیطهایی با خصلت خوردندگی بالا از بین می رود. در نتیجه فلز به طور مداوم دچار خوردگی می گردد. پوششهای آلی به عنوان اقتصادی ترین و معمول ترین روش برای حفاظت از خوردگی آلومینیوم در محیطهایی با قدرت خوردندگی بالا به حساب می آیند [۲]. پلیمرهای رسانا به دلیل کاربردهای تکنولوژیکی فراوان بسیار حایز اهمیت می باشند. به عنوان مثال پلی آنیلین (PANI) و مشتقات آن کاربرد زیادی در پوششهای ضد خوردگی دارند. این پلیمر به دلیل پایداری محیطی بالا و قیمت کم بسیار حایز اهمیت می باشد [۳].

در این پروژه از ویژگیهای ضد خوردگی PANI در پوششهای نانوکامپوزیتی استفاده شده است. با افزودن نانو ذراتی همچون ZnO به پلیمر پایه طی مرحله سنتز پلیمریزاسیون می توان به نانوکامپوزیت های PANI-ZnO دست یافت. با افزودن نانو ذرات به پایه پلیمری، پوششهای نانوکامپوزیتی فشرده و با مقاومت بالاتر بدست می آید [۴]. منطقی است که در پوششهای نانوکامپوزیتی، مسیر نفوذ ذرات خوردنده طولانی تر از پوششهای معمولی بوده و نحوه عملکرد ضد خوردگی این پوششها بهتر باشد. از طرف دیگر هر چه پوشش آلی محکمتر به سطح فلز اتصال یابد عملکردش بهتر خواهد بود. بنابراین از روشهای پیش تیماری متعددی برای افزایش چسبندگی پوششها به سطح فلز استفاده می گردد. برای افزایش چسبندگی پوشش بر روی سطوح فلزاتی همچون آلومینیوم، ایجاد زیر لایه های اکسیدی پایدار با آندایزینگ پیشنهاد می شود. یکی از روشهای موثر دیگر،

استفاده از پوشش تبدیلی کروماته است. مشکل عمده این روش سمیت بالا و سرطان زایی کرومیوم است، به طوری که استفاده از این پوشش تبدیلی در بسیاری از کشورها ممنوع شده است. امروزه در صنعت آبکاری فلزات، سیلان به عنوان پوشش مناسبی به جای استفاده از روش کروماته محسوب می گردد. در دو دهه اخیر استفاده از مولکولهای سیلانی با گروههای عاملی متفاوت برای افزایش چسبندگی پوششها مکرراً گزارش شده است [۵]. سیلان ساختار هیبریدی آلی- معدنی دارد که به عنوان عامل جفت کننده و چسبنده بین دو فاز آلی و معدنی به کار می رود. فرمول عمومی سیلان $R_3-Si-(CH_2)_n-Y$ می باشد که در آن R گروه قابل هیدرولیزی همچون الکوکی، آسیلوکی، هالوژن و یا آمینی و Y گروه آلی غیر قابل هیدرولیزی است که مسئولیت چسبندگی به رنگ فوقانی را دارد. پوششهای سیلانی توسط روشهای متفاوتی از قبیل غوطه وری، اسپری کردن و غلطک زنی بر روی سطوح ترسیب داده می شوند. ترسیب الکتریکی سیلان روش دیگری است که در مقایسه با روشهای قبلی میزان تخلخل کمتری دارد. ترسیب الکتریکی سیلان در حضور جریان الکتریکی بسته به ولتاژ بکار رفته که ثابت یا پالسی باشد صورت می گیرد. در سالهای اخیر تلاشهای زیادی انجام گرفته است تا خاصیت محافظتی فیلم سیلان را از طریق ترکیب کردن سیلان با نانو ذراتی همچون آلومینا، سیلیکا، اکسید تیتانیوم و ... یا بازدارنده های آلی و معدنی افزایش دهند. با افزودن نانو ذرات به پوششهای سیلانی ضخامت فیلم افزایش یافته و منافذ موجود در پوشش بلوکه می گردد. در نتیجه مقاومت پوشش فیلم سیلانی افزایش می یابد [۶]. در پوششهای سیلانی وقتی آب یا یونهای خوردنده به سطح فلز می رسند لایه های سیلانی دیگر قادر به بازدارندگی فعال نبوده و خوردگی در سطح زیرین پوشش اتفاق می افتد. بدین منظور برای افزایش خاصیت محافظتی فیلم سیلان تلاشهای مختلفی از قبیل افزودن نمک های سریم و لانتانیوم، نانو پودر CeO_2 ، LaO_2 ، نمک ها، کمپلکس ها و غیره انجام گرفته است [۵]. افزودن انواع

PARSTAT 2263) مجهز به نرم افزار Powersuite انجام گرفت. محدوده فرکانسی مورد استفاده از ۱۰۰ KHz تا ۰/۱ Hz بود. داده‌های بدست آمده با استفاده از نرم‌افزار ZView (II) آنالیز شدند.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- بررسی ساختار پلی آنیلین و نانوکامپوزیت های

پلی آنیلین-اکسید روی با استفاده از تکنیک FTIR

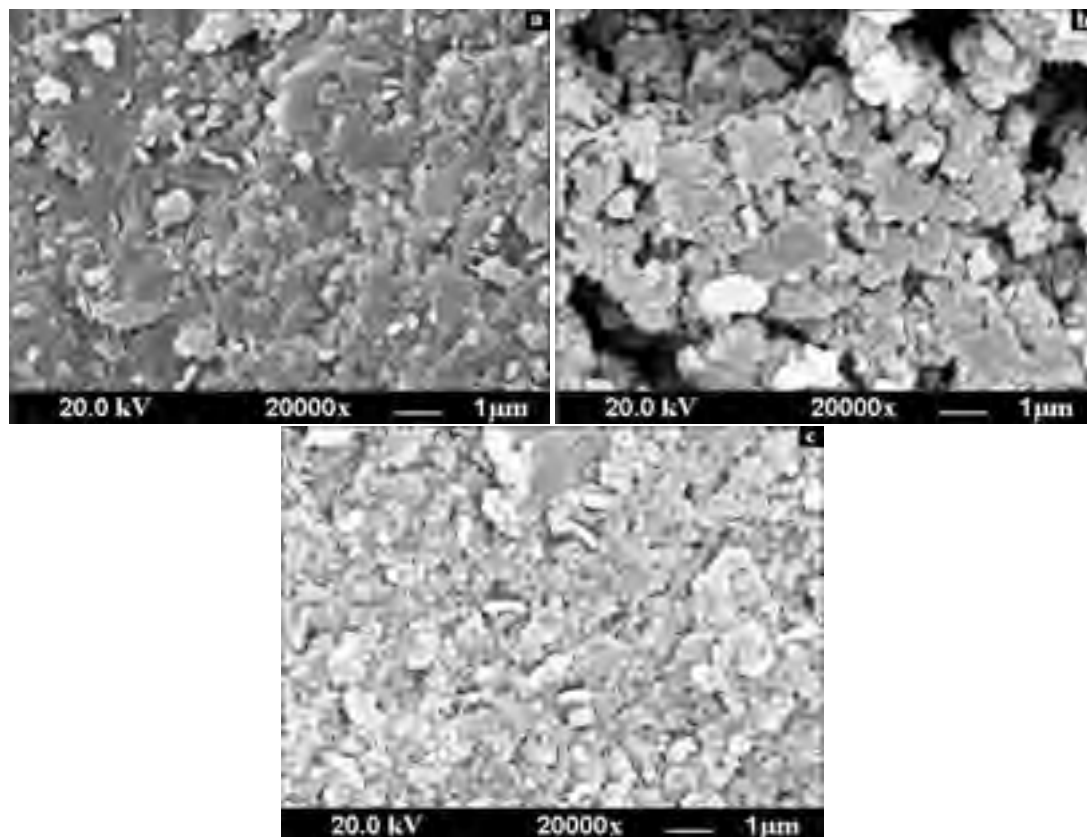
در شکل ۱ تصاویر SEM نانوکامپوزیت‌های PANI-ZnO با مقادیر متفاوت ۰/۵، ۱، ۲ و ۴ درصد از نانوذره نشان داده شده است. در تصاویر SEM ساختاری پیوسته با انباشتگی بسیار کم دیده می‌شود و نانوذرات به طور موفقیت‌آمیزی در داخل ماتریکس پلیمری PANI قرار گرفته‌اند. با استفاده از این تصاویر، سایز ذرات برفکی در حدود ۸۰-۷۰ nm تخمین زده می‌شود. تصاویر SEM نشان‌دهنده بالاتر بودن مقدار تجمع نانوذره در نانوکامپوزیت (۴/۱) PANI-ZnO است.

شکل ۲ طیف FTIR ترکیبات پودری PANI و PANI-ZnO سنتز شده در چهار درصد متفاوت را نشان می‌دهد. پیک‌های موجود در حوالی 800 cm^{-1} و 1110 cm^{-1} به ترتیب مربوط به ارتعاشات خمشی خارج از صفحه و درون صفحه پیوند C-H می‌باشد. پیک‌های موجود در حوالی 2850 cm^{-1} و 2920 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات کششی CH_2 و CH_3 می‌باشد. پیک تشخیصی ساختار کینونی در 1565 cm^{-1} و 1572 cm^{-1} و پیک تشخیصی ساختار بنزنوئیدی در 1478 cm^{-1} و 1474 cm^{-1} قابل مشاهده است. پیک‌های ظاهر شده در حوالی 1301 cm^{-1} و 1295 cm^{-1} نشان‌دهنده ارتعاشات کششی C-N در آمین نوع دوم آروماتیکی می‌باشد. پیک تشخیصی DBSA در حوالی 1043 cm^{-1} و 1011 cm^{-1} دیده می‌شود که حضور پیک 1036 cm^{-1} و 1032 cm^{-1} در نانوکامپوزیت‌های سنتز شده مربوط به حضور DBSA افزوده شده به عنوان سورفاکتانت می‌باشد [۸]. پیک‌های موجود در محدوده 3420 cm^{-1} و 3440 cm^{-1} مربوط به برهمکنش بین PANI و ZnO از طریق تشکیل پیوند هیدروژنی بین N-H و اتم اکسیژن موجود در روی نانوذره می‌باشد.

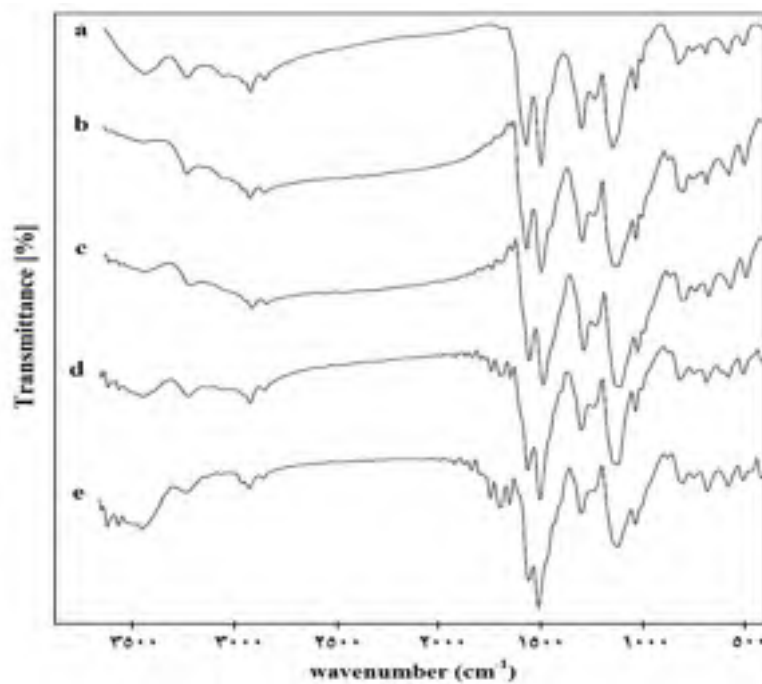
بازدارنده‌ها به پایه فیلم‌های سیلانی سبب بازدارندگی فعال در این پوششها می‌شود [۷].

۲- مواد و روش تحقیق

محلول ۵٪ حجمی از مونومر فنیل تری متوکسی سیلان (PTMS) در مخلوط متانول مطلق و آب مقطر تهیه شد. پس از ماند کردن فلز آلومینیوم، ترسیب الکتروشیمیایی محلول سیلانی به روش سه الکترودی انجام گرفت. توری پلاتینی به عنوان الکترود کمکی و الکترود کالومل اشباع به عنوان الکترود مرجع بکار گرفته شد. مقدار پتانسیل کاتدی $0.8\text{V}/\text{SCE}$ به الکترودهای آلومینیوم اعمال شد. سپس الکترودها در آون پخته شدند. روش آندایزینگ در محلول H_2SO_4 (۲۰٪) و با اعمال جریان 0.4 A.cm^{-2} به مدت ۱۲ دقیقه انجام گرفت. برای سنتز نانوکامپوزیتها مقدار ۰/۵ مول از آنیلین تقطیر شده با (۱ گرم) 0.03 mol از دودسیل بنزن سولفونیک اسید (DBSA) با ۲۰۰ میلی لیتر آب مقطر مخلوط و با درصد مشخصی از نانوذره مورد نظر حدود ۳-۴ ساعت به هم زده شد. ۵۰ میلی لیتر از محلول حاوی ۰/۴ مول آمونیوم پراکسی دی سولفات، به محلول فوق افزوده شد. پلیمریزاسیون شیمیایی به مدت ۳ ساعت در دمای صفر درجه سانتیگراد تحت به همزن شدید مغناطیسی انجام گرفت. رسوب مورد نظر پس از صاف کردن و شستشوی مکرر با آب مقطر خشک گردید. رسوب پس از صاف کردن خشک گردید. سپس 0.306 گرم از نانوکامپوزیت با تترااتیلین پنتاآمین مخلوط و ۱۲ ساعت همزده شد. 0.2 گرم از این ماتریکس با ۱ گرم اپوکسی مخلوط و ترکیب به روش غوطه‌وری، روی الکترودهای آماده سازی شده و بدون آماده‌سازی پوشش داده شد. پس از خشک شدن، الکترودها در محیط خورنده حاوی سدیم کلراید ۳/۵٪ و دمای ۶۵ درجه سانتیگراد غوطه‌ور شده و به مدت ۹۵ ساعت مورد بررسی الکتروشیمیایی قرار گرفتند. تستهای خوردگی الکتروشیمیایی توسط روش طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی (EIS) و توسط یک دستگاه پتانسیواستات/گالوانواستات پیشرفته (مدل EG&G



شکل ۱: تصاویر SEM نانوکامپوزیت‌های (a) PANI-ZnO(1%) (b) PANI-ZnO(1%) (c) PANI-ZnO(4%).



شکل ۲: طیف FTIR مربوط به (a) PANI (b) PANI-ZnO(0.5%) (c) PANI-ZnO(1%) (d) PANI-ZnO(2%) (e) PANI-ZnO(4%).

درون پوشش است، که در نهایت تماس ما بین الکترولیت و سطح فلز منجر به انجام فرایندهای الکتروشیمیایی در سطوح فلزی می گردد [۹]. پس از این مرحله غوطه‌وری، حفرات ایجاد شده در پوشش توسط محصولات فرایند خوردگی سبستريت آلومینیومی پر شده و مقدار مقاومت پوشش افزایش می یابد. نهایتاً پس از ۹۵ ساعت غوطه‌وری R_c دوباره کاهش می‌یابد. علت کاهش مقاومت پوشش در این مرحله انحلال مجدد محصولات خوردگی است.

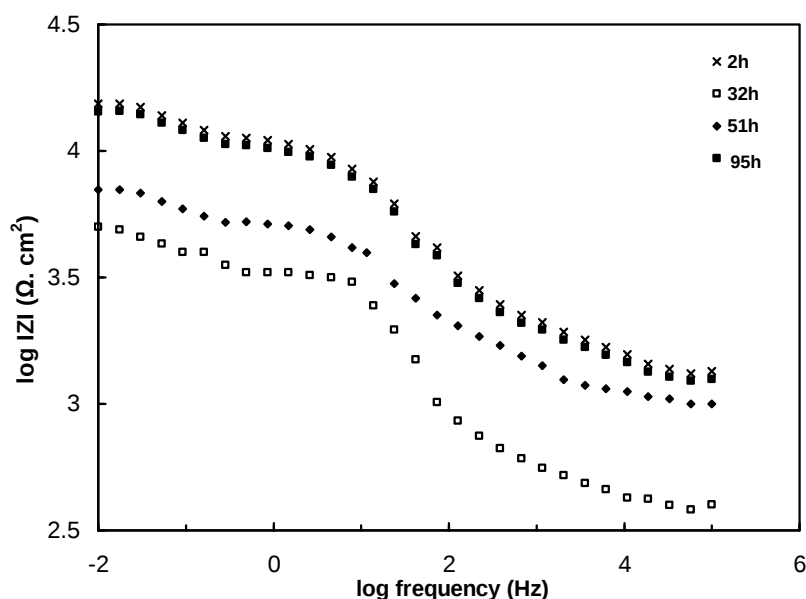
در شکل ۶ نمودارهای بد پوششهای اپوکسی-پلی آنیلین-اکسید روی (EP-ZnO) در چهار درصد متفاوت از نانوذره بر روی آلومینیوم آماده‌سازی شده به روش آستر سیلانی و در زمان های مختلف غوطه‌وری نشان داده شده است. مقادیر امپدانس پوششهای EP-ZnO(0.5%) نسبت به سایر پوششها بیشتر می باشد. بررسی تغییرات امپدانس پوشش EP-ZnO(0.5%) نسبت به زمان، بیانگر نحوه عملکرد ضد خوردگی مطلوب این پوشش نسبت به پوششهای دیگر است، به‌طوریکه در این پوشش، اولین مرحله نفوذ الکترولیت دیرتر اتفاق افتاده و مقاومت کلی این پوشش در روند گذشت زمان بزرگتر از مقاومت سایر پوششها می باشد.

همچنین پیک موجود در حوالی 3750 cm^{-1} مربوط به گروه OH می باشد که با افزایش درصد ماده بلندتر می گردد.

۳-۲- مطالعات الکتروشیمیایی پوششها بر روی آلومینیوم آماده سازی شده به روش آستر سیلانی

منحنی بد پوشش اپوکسی (E) بر روی آلومینیوم آماده‌سازی شده به روش آستر سیلانی و غوطه‌وری در محلول ۳/۵٪ NaCl در شکل ۳ نشان داده شده است. همانطور که مشاهده می شود، پوشش E در ۳۲ ساعت از غوطه‌وری، مقاومت ناچیزی از خود نشان می دهد، ولی با گذشت زمان اثر آماده سازی سطح باعث بهبود نسبی عملکرد پوشش می شود. رفتار الکتروشیمیایی این پوشش با استفاده از مدار معادل الکتریکی دو ثابت زمانی آنالیز می گردد (شکل ۴).

نمودارهای بد پوشش اپوکسی-پلی آنیلین (EP) روی آلومینیوم آماده سازی شده به روش آستر سیلانی و غوطه‌وری در شکل ۵ نشان داده شده است. نتایج نشان می‌دهد که مقادیر مقاومت پوشش EP پس از ۵۰ ساعت غوطه‌وری به مقدار $103 \times 2/9 \Omega \cdot \text{cm}^2$ کاهش یافته است. این مرحله کاهشی نشان دهنده شروع نفوذ الکترولیت به

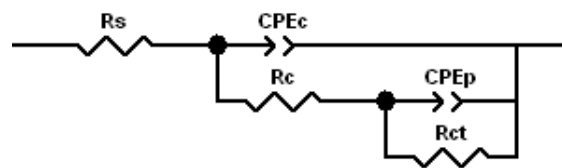


شکل ۳: نمودارهای بد پوشش E روی آلومینیوم آماده سازی شده با سیلان در زمان های مختلف غوطه‌وری.

فرایند انتقال الکترون و ذرات باردار را در عرض فیلم به تاخیر می اندازد و از جاری شدن الکترون یا یون ها در عرض پوشش ممانعت به عمل می آید [۱۰].

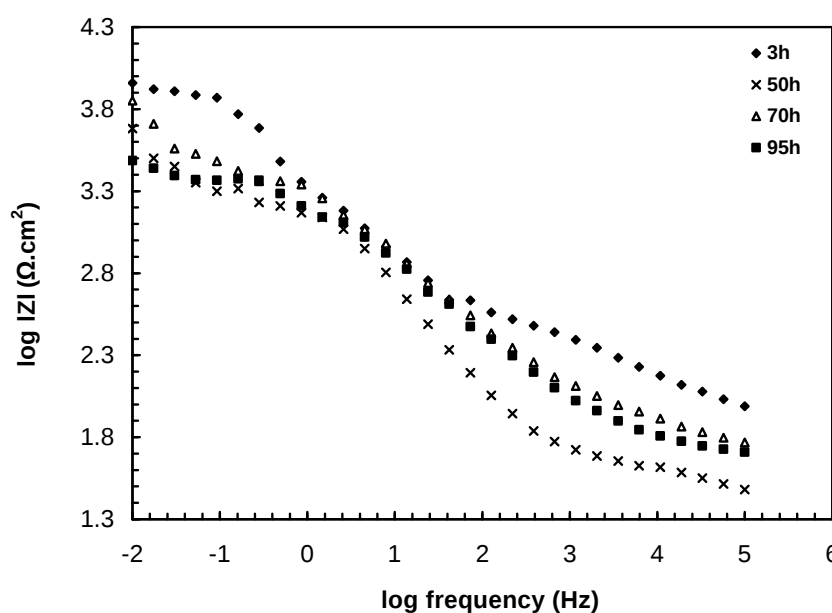
در شکل ۷ منحنی های نایکویست پوششهای EP-ZnO(0.5-4%) پس از ۹۵ ساعت غوطه وری در محیط ۳/۵٪ NaCl نشان داده شده است. شکل منحنی های نایکویست استفاده از مدار معادل دو ثابت زمانی (دو نیمدایره) را برای فیت کردن داده ها پیشنهاد می کند. مقادیر مقاومت پوششهای EP-ZnO(0.5%)، EP-ZnO(1%)، EP-ZnO(2%) و EP-ZnO(4%) به ترتیب برابر $7/6 \times 10^3 \Omega \cdot \text{cm}^2$ ، $12/1 \times 10^3 \Omega \cdot \text{cm}^2$ ، $13/2 \times 10^3 \Omega \cdot \text{cm}^2$ و $5 \times 10^3 \Omega \cdot \text{cm}^2$ بدست آمد. ترتیب افزایش مقاومت به خوردگی این سری از پوششها را می توان به صورت زیر در نظر گرفت:

EP-ZnO(0.5%) > EP-ZnO(1%) > EP-ZnO(2%) > EP-ZnO(4%) > EP > E
بنابراین پوشش EP-ZnO(0.5%) را می توان به عنوان یک ترکیب مناسب میان نانوکامپوزیت های سنتز شده توسط PANI و nano-ZnO در نظر گرفت.

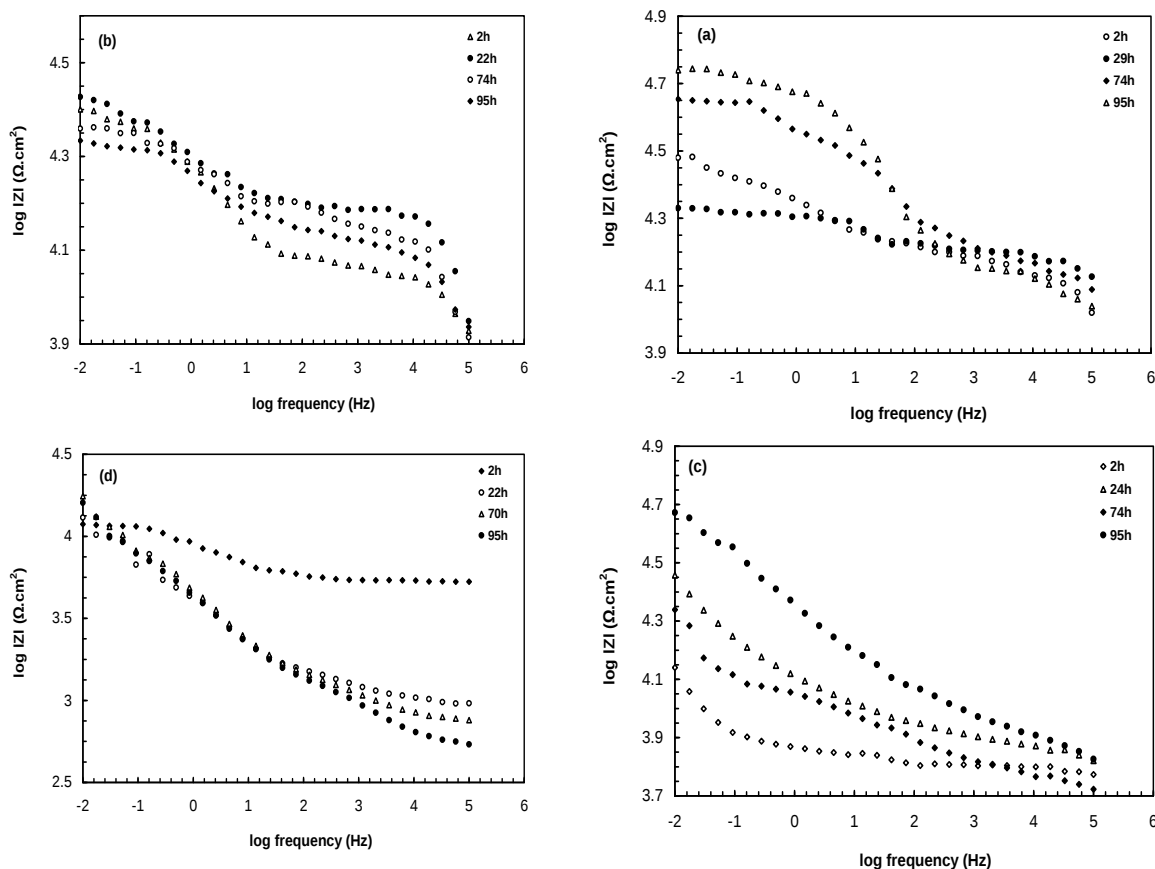


شکل ۴: مدار معادل الکتریکی دو ثابت زمانی.

دیرتر اتفاق افتادن نفوذ الکترولیت به داخل پوشش، بیانگر این واقعیت است که افزودن تنها ۰/۵٪ از نانو ZnO به ماتریکس پلیمری، برای بهبود خاصیت مقاومت به خوردگی پوششهای EP کافی است. به عبارت دیگر، ذرات ZnO و PANI بکار گرفته شده در این پوشش، هر دو در ابعاد نانومتری بوده و غلظت آنها در نانوکامپوزیت، پایین تر از حد تجمع (برای نانوذرات حد تجمع کمتر از ۲ درصد در نظر گرفته می شود) است. بنابراین، شبکه فشرده ای در فیلم کامپوزیتی ایجاد می کنند. از آن جایی که ZnO نیمه هادی از نوع n و PANI نیمه هادی از نوع p می باشد، شبکه اتصالی نانوکامپوزیت حاصل از این دو ذره به صورت اتصال p-n عمل کرده و الکترون در این شبکه اتصالی، به آسانی در یک مسیر مستقیم حرکت می کند. به عبارت دیگر، چنین اتصال p-n بین ZnO و PANI در نانوکامپوزیت EP-ZnO(0.5%)،



شکل ۵: نمودارهای بد پوشش EP روی آلومینیوم آماده سازی شده با سیلان در زمان های مختلف غوطه وری.



شکل ۳- نمودارهای بد پوششهای (a) EP-ZnO(0.5%)، (b) EP-ZnO(1%)، (c) EP-ZnO(2%)، (d) EP-ZnO(4%) روی آلومینیوم آماده سازی شده با سیلان، در زمان های مختلف غوطه وری.

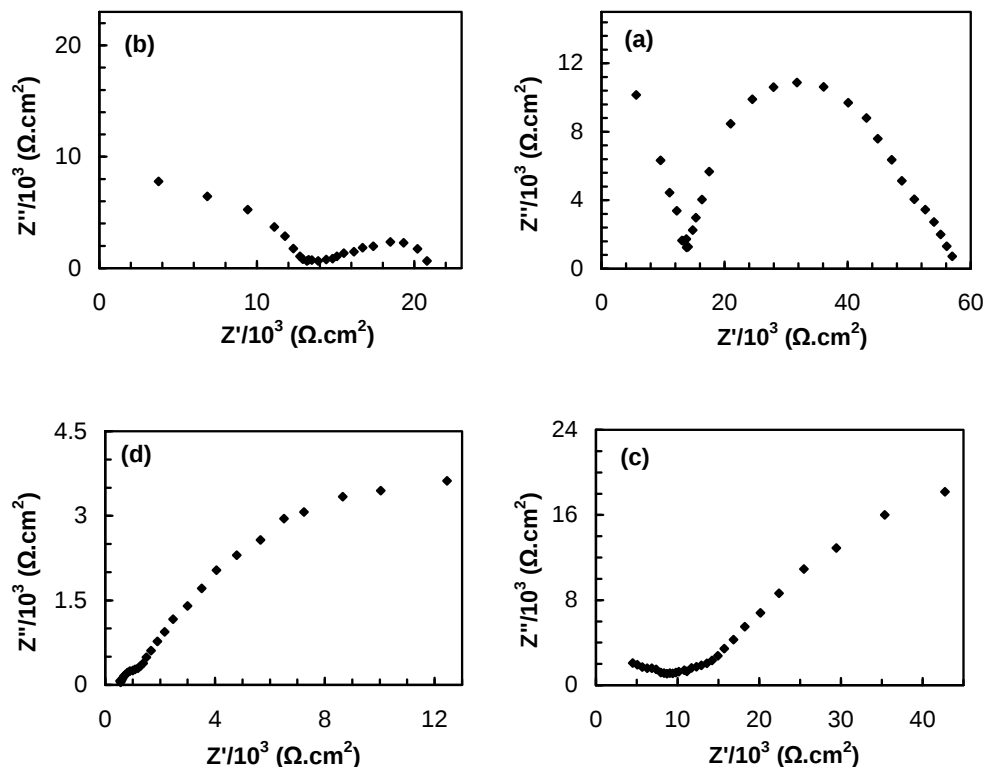
سبز و سالم ارگانوسیلانی با مقاومت نمونه های آندایز شده قابل مقایسه بوده و مقاومت ایجاد شده توسط این روش سالم بسیار بزرگتر از حالت بدون آماده سازی می باشد. در نتیجه در مواردی که امکان استفاده از روش آندایزینگ وجود نداشته باشد، پوشش سبز سیلانی جایگزین بسیار مناسبی محسوب شده و با اطمینان خاطر در صنایع مختلف قابل استفاده می باشد.

۴- نتیجه گیری

در بررسی پوششهای نانوکامپوزیتی نتایج نشان داد که در پوششهای نانوکامپوزیتی به دلیل استفاده همزمان از ماتریکس پلیمری و نانوذرات، این دسته از نانوکامپوزیت ها ویژگی های حفاظت از خوردگی خوبی را در مقایسه با پوشش اپوکسی و

۳-۳- تاثیر آماده سازی سطح بر روی مقاومت به خوردگی پوششها

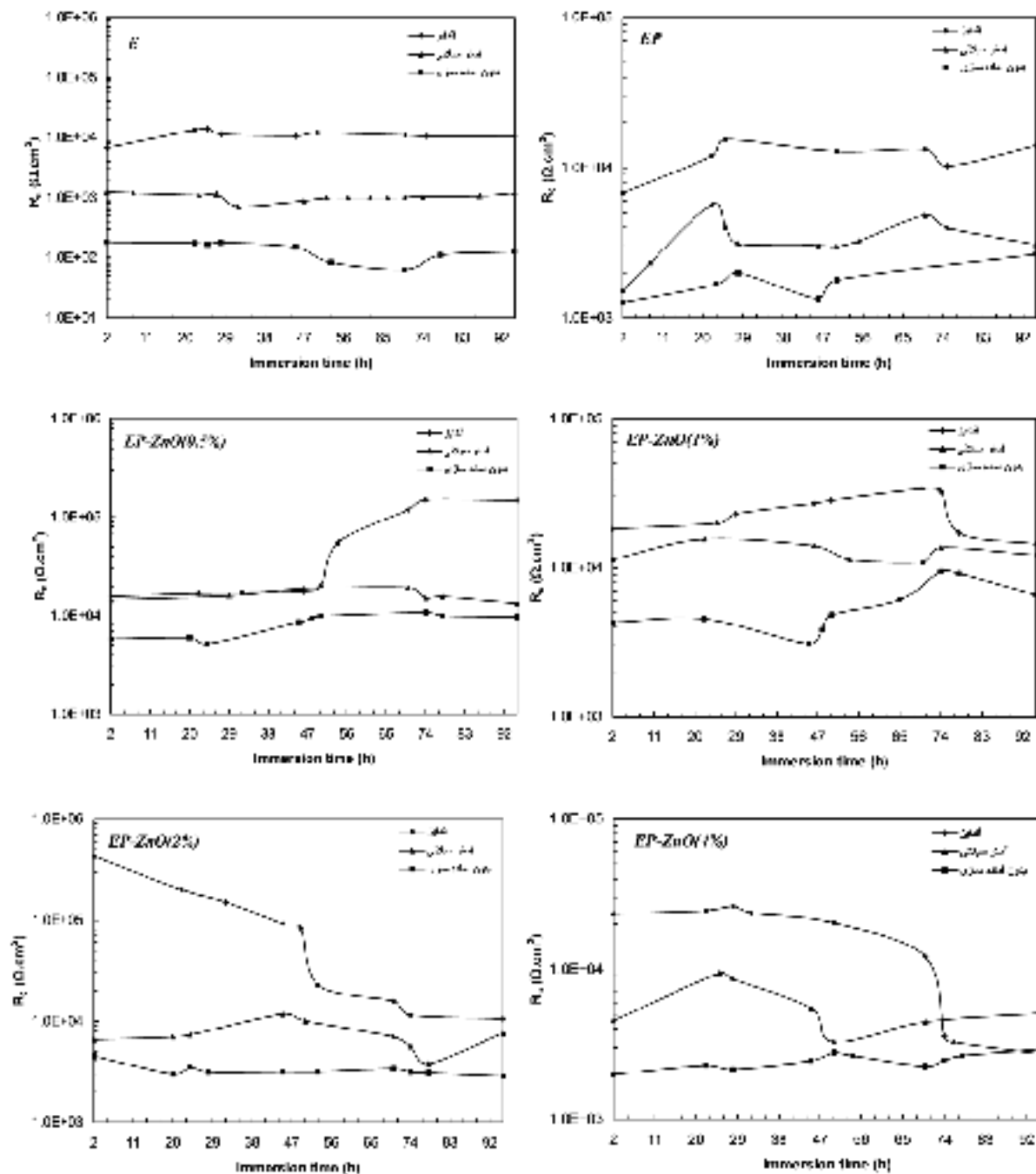
در شکل ۸ منحنی وابستگی زمانی پوششها بر روی سطوح مختلف پس از ۹۵ ساعت غوطه وری نشان داده شده است. در بررسی اثر آماده سازی سطوح نتایج نشان داد که پوششهای آلی بر روی سابسترهای آندایز شده دارای چسبندگی بهتری نسبت به سابسترهای آستر سیلانی و سابسترهای بدون آماده سازی می باشند. بطور کلی در سابسترهای آندایز شده لایه اکسید آلومینیوم هیدراته به عنوان یک لایه پسیو مقاوم در برابر خوردگی عمل می کند، به طوریکه حتی قرار گرفتن پوشش نانوکامپوزیتی بر روی آن یک چسبندگی عالی مابین پوشش و سابستر را فراهم می کند. از طرف دیگر مقاومت پوششهای آلی بر روی سطوح پوشیده از فیلم



شکل ۷: منحنی های نایکوئیست پوششهای (a) EP-ZnO(0.5%)، (b) EP-ZnO(1%)، (c) EP-ZnO(2%)، (d) EP-ZnO(4%) روی آلومینیوم آماده سازی شده با سیلان پس از ۹۵ ساعت غوطه وری.

پوشش تضعیف شده و مقدار مقاومت پوششها کاهش می یابد. اثر آماده سازی سطوح نشان داد که پوششهای آلی بر روی سابستریت های آندایز شده دارای مقاومت بهتری هستند. از طرف دیگر مقاومت پوششهای آلی بر روی آستر ارگانوسیلانی با مقاومت نمونه های آندایز شده قابل مقایسه بوده و بسیار بزرگتر از حالت بدون آماده سازی می باشد. در مواردی که امکان استفاده از روش آندایزینگ وجود نداشته باشد، می توان از پوشش سیلانی استفاده کرد.

اپوکسی- پلی آنیلین از خود نشان می دهند. بررسی تغییرات مقاومت پوششهای EP-ZnO نسبت به زمان، بیانگر نحوه عملکرد ضد خوردگی مطلوب پوشش EP-ZnO(0.5%) نسبت به پوششهای دیگر است. علت این امر را می توان در تجمع و انباشتگی نانوذرات ZnO جستجو کرد. با افزایش محتوای نانوذره ZnO افزوده شده به ماتریکس پلیمری، درصد انباشتگی نانوذرات افزایش یافته و پوشش حاصل متخلخل تر می گردد. در نتیجه نحوه عملکرد ضد خوردگی



شکل ۸: وابستگی زمانی پوششهای E و EP و EP-ZnO(0.5-4%) با روش های آماده سازی مختلف.

مراجع

1. D. A. Jones, "Principles and Prevention of Corrosion", 2nd Ed., Prentice-Hall, Inc, New Jersey, 1996, p. 6.
2. Naderi Zand, B., Mahdavian, M., Surface & Coatings Technology, 203 (2009) 1677.
3. Hosseini, M.G, Sabouri, M, Shahrabi, T., Materials and Corrosion 57 (2006) 407.
4. Hosseini, M.G, Bagheri, R, Najjar, R., Journal of Applied Polymer Science, 121 (2011) 3159.

5. Fedel, M., Olivier, M., Poelman, M., Deflorian, F., Rossi, S., Druart, M.E., Progress in Organic Coatings, 66 (2009) 118.
6. Phanasgaonkar, A., Raja, V.S., Surface & Coatings Technology, 203 (2009) 2260.
7. Voevodin, N.N, Grebasch, N.T, Soto, W.S, Arnold, F.E, Donley, M.S., Surface & Coatings Technology, 140 (2001) 24.
8. Gül Yavuz, A., Gök, A., Synthetic Metals, 157 (2007) 235.
9. Hosseini, M.G, Raghbi-Boroujeni, M, Ahadzadeh, I, Najjar, R, Seyed Dorraji, M.S, Prog. Org. Coat., 66 (2009) 321.
10. Patil, R.C., Radhakrishnan, S., Progress in Organic Coatings, 57 (2006) 332.

بررسی عملکرد خوردگی پوشش های پلیمری پلی یورتان پایه آبی با حضور نانوذرات Fe_2O_3

میلاذ محمدی^{۱*}، غلامرضا راشد^۱، داوود زارعی^۲، علی اشرفی^۳

^۱ دانشگاه صنعت نفت آبادان

^۲ دانشگاه آزاد اسلامی، واحد تهران جنوب

^۳ دانشگاه شهید چمران اهواز

* نویسنده مسئول: mohammady.milad@gmail.com

تاریخ دریافت: ۱۳۹۰/۰۵/۲۳ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۰/۰۸/۱۵

چکیده

در این مقاله، پوشش های نانو کامپوزیت پلی یورتان- نانو ذرات اکسید آهن، با روش پلیمریزاسیون درجا بر روی قطعه های فولاد کربنی در غلظت های مختلف اعمال شدند. هدف از این بررسی مقاومت به خوردگی پوشش های نانو کامپوزیتی پلی یورتان بوده است. در این راستا، جهت بهبود توزیع نانوذرات در ماتریس پلیمری و ایجاد برهمکنش مناسب بین نانوذرات و رزین پایه، عملیات اصلاح سطحی به وسیله عامل سیلانی ترا اتوکسی سیلیکات انجام گرفته است. مناسب بودن شرایط اصلاح سطحی، توسط آزمون FTIR مورد بررسی قرار گرفت. همچنین، اثر افزودن نانو ذرات اکسید آهن بر رفتار الکتروشیمیایی و مقاومت به خوردگی پوشش های نانو کامپوزیتی پلی یورتان به کمک آزمون های امپدانس الکتروشیمیایی و پلاریزاسیون در محلول ۳/۵٪ کلرید سدیم مورد بررسی قرار گرفت. میزان پخش شدگی و یکنواختی توزیع نانوذرات نیز توسط آزمون FESEM مورد ارزیابی قرار گرفت. بطور کلی، نتایج آزمون خوردگی نشان می دهد که استفاده از نانوذرات اکسید آهن در پوشش های پلی یورتان پایه آبی، سرعت خوردگی را نسبت به پوشش فاقد نانوذرات به شدت کاهش داده و این به دلیل خاصیت ممانعتی نانو ذرات اکسید آهن در برابر عوامل خوردنده و همچنین ایجاد چسبندگی بهتر پوشش به سطح زیرآیند می باشد.

کلمات کلیدی: نانو کامپوزیت، نانو اکسید آهن، پوشش های پلی یورتان.

Evaluation of Corrosion Performance of Waterbased Polyurethane Coating with Fe_2O_3 Nanoparticles

Milad Mohammadi^{1*}, Gholamreza Rashed¹, Davood Zaarei², Ali Ashrafi³

¹. Abadan Petroleum University of Technology

². Islamic Azad University, Tehran south branch

³. Shahid Chamran University of Ahvaz

* Corresponding Author: mohammady.milad@gmail.com

Submission: September 14, 2011 Acceptance: November 8, 2011

Abstract

Nanocomposite coatings were formed by addition of nano- Fe_2O_3 to specially developed polyurethane coatings by in situ polymerization method were applied on mild steel substrate in various concentrations of nanoparticles. In order to improve dispersion of iron oxide nanoparticles in polymer matrix and better chemical interactions between nanoparticles and polymer coating, the nanoparticles were surface modified with the Tetraethyloorthosilicate (TEOS) silane. Ensuring from Interaction of nano-particles with silane and suitability of surface modification was demonstrated using FTIR test. The effects of iron oxide nanoparticles addition on the electrochemical behavior and corrosion performance of coatings were studied using electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and polarization tests in 3.5% NaCl solution. The uniformity of coatings and dispersion of Fe_2O_3 nanoparticles in the polymer coatings were investigated FESEM. The results demonstrated that addition of modified iron oxide nanoparticles surprisingly reduced the corrosion rate of the nanocomposite coatings with respect to neat coating. Besides, coatings with high concentrations of nano- Fe_2O_3 particles (0.6 wt. % Fe_2O_3) showed better corrosion performance. This was as a result of properties of iron oxide nanoparticles interdiction against corrosive agents, as well as better adhesion of the coating to the substrate.

Keywords: Nanocomposite, Nano- Fe_2O_3 , polyurethane coatings.

۱- مقدمه

امروزه بهترین روش جهت کنترل خوردگی، استفاده از پوشش های محافظت کننده است که پوشش های آلی یکی از مشهورترین آنها به شمار می رود. این پوشش ها علاوه بر خواص منحصر به فرد فیزیکی و سهولت در اعمال، قابلیت بکارگیری دامنه وسیعی از انواع پیگمنت ها را داشته که نه تنها زیبایی پوشش را فراهم می کنند، بلکه در بهبود خواص بسیاری از جمله مقاومت در برابر نور خورشید، مقاومت در برابر خوردگی و بهبود خواص مکانیکی تاثیر گذار هستند. با این حال استفاده از این پیگمنت ها با اشکالات مختلفی از جمله کلوخه شدن، چسبندگی ضعیف، کاهش انعطاف پذیری و شفافیت پوشش در سیستم همراه است [۱،۲].

امروزه، فناوری نانو بسیاری از این مشکلات را با بهبود در خواص مواد برطرف کرده است. توزیع پیگمنت های غیر آلی در مقیاس نانو در یک پلیمر آلی به منظور تشکیل نانو کامپوزیت پلیمری در سال های اخیر بسیار مورد توجه محققین قرار گرفته است [۳]. استفاده از پیگمنت های ضد خوردگی که به صورت فیزیکی بر اثر مقاومتی پوشش می افزایند، تاثیر بسزایی در مقاومت به خوردگی پوشش های آلی دارند. این پیگمنت ها با افزایش مسیر عبور عوامل خورنده، موجب تاخیر در رسیدن رطوبت و یا الکترولیت به فصل مشترک پوشش و سطح قطعه می شوند. نانو ذرات اکسید آهن از این قبیل پیگمنت ها می باشند. اکسید آهن به عنوان پیگمنت های رنگی اولیه در پوشش ها استفاده شده است که علاوه بر ایجاد زیبایی در پوشش، از تخریب در برابر نور خورشید، آب و یا رطوبت هوا، اسیدها و بازها محافظت می کند [۴].

پوشش های پلی یورتان پر کاربردترین طبقه از پوشش های آلی هستند که امروزه به طور گسترده در جهان مورد استفاده قرار می گیرد. از جمله خصوصیات پلی یورتان های پایه آبی نسبت به پلی یورتان های پایه حلال می توان به عدم تولید آلودگی زیست محیطی و سمی نبودن آنها اشاره کرد [۵]. در این مطالعه، رفتار خوردگی پوشش نانو کامپوزیتی پلی یورتان پایه آبی/نانوذرات اکسید آهن اصلاح شده مورد

بررسی قرار گرفته است. لذا، این پوشش در غلظت های مختلف نانوذرات و به روش پلیمریزاسیون درجا تهیه گردید و رفتار خوردگی آن به وسیله آزمون های امپدانس الکتروشیمیایی و پلاریزاسیون تافل در محلول ۳/۵٪ کلرید سدیم مورد ارزیابی قرار گرفت. هدف اصلی از این کار نگاه عمیق تر به نقش نانوذرات اکسید آهن در افزایش مقاومت به خوردگی و بهبود عملکرد پوشش های پلی یورتان پایه آبی، به منظور برداشتن گامی موثر در جهت تکمیل و پیشرفت تحقیقات انجام شده است.

۲- روش تحقیق

۲-۱- مواد

ایزوپروپانول خالص (۹۹.۷٪)، اکتانول (1-Octanol)، محلول آمونیا (۲۵-۲۸٪ آمونیا) و کلرید سدیم از شرکت مرک (Merk) با خلوص بالا خریداری شدند. نانو ذرات اکسید آهن (Fe_2O_3) با اندازه ۲۰-۳۵ nm و سطح مخصوص $35-40 \text{ m}^2/\text{g}$ و تترائیل اورتوسیلیکات ۹۰٪ (TEOS, SiO_2 content, 28.5 wt%) از شرکت Sigma Aldrich خریداری شدند. رزین Bayhydrol XP 2592، که یک رزین پایه آبی پلی یورتان در تقریباً ۴۵٪ آب بوده و با اکسیداسیون خشک می شود نیز از شرکت رنگ و رزین Bayer تهیه شد.

۲-۲- اصلاح سطح نانو ذرات اکسید آهن با عامل سیلان

اصلاح سطحی نانو ذرات اکسید آهن به روش سل-ژل صورت پذیرفت، بدین صورت که میزان ۲ گرم از نانو ذرات اکسید آهن که در دمای 120°C درون آون به طور کامل خشک شده است، به یک بشر که حاوی ۳۰ گرم ایزوپروپانول می باشد اضافه می گردد و به مدت ۳۰ دقیقه تحت فرآیند سونیکیشن قرار می گیرد تا نانو ذرات به خوبی درون حلال پخش شوند. در یک بشر دیگر مقدار ۰/۸ گرم اصلاح کننده تترائتوکسی سیلیکات رابه ۳۰ گرم ایزوپروپانول و ۲ گرم آب اضافه کرده و با استفاده از آمونیاک محلول در

ضخامت سنج به مقدار ۳۰-۲۵ میکرومتر اندازه گیری شد.

۴-۲- بررسی خواص

به منظور بررسی گروه های عاملی و برهم کنش نانو ذرات اکسید آهن با عامل اصلاح کننده و اطمینان از تکمیل فرآیند اصلاح سطحی، از تکنیک طیف سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه (FTIR, Equinox 55, Bruker, Germn) استفاده شد. خواص الکتروشیمیایی نمونه های پوشش داده شده با قرار دادن پوشش در معرض مه نمک^۱، مورد مطالعه قرار گرفت. همچنین تأثیرات افزودن نانو ذرات اکسید آهن بر روی عملکرد خوردگی پوشش ها توسط آزمون های امپدانس الکتروشیمیایی و پلاریزاسیون تافل (Potentiostat, Autolab PGSTAT 302N) مورد ارزیابی قرار گرفت. همچنین نحوه توزیع و یکنواختی پخش نانو ذرات در ماتریس پلیمری توسط آزمون FESEM (JEOL field emission scanning electron microscope) مورد بررسی قرار گرفت.

۳- بحث و نتایج

۳-۱- آزمون FTIR

فرآیند اصلاح سطح نانوذرات اکسید آهن با عامل سیلانی ترا اتوکسی سیلیکات انجام گرفت. در شکل طیف FTIR مربوط به نانو ذرات اصلاح نشده نشان داده شده است. پیک های جذب 477 cm^{-1} و 562 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات پیوند Fe-O نانو ذرات Fe_2O_3 می باشند و پیک جذب در محدوده 3400 cm^{-1} می تواند مربوط به جذب آب و گروه های هیدروکسیل موجود در سطح نانو ذرات باشد [۶]. شکل ۲ طیف FTIR نانو ذرات اصلاح سطحی شده را در محیط بازی که در pH=9 انجام شد، نشان داده است. پیک جذب نسبتاً وسیع در عدد موجی 1181 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات پیوند Si-O-Si می باشد و دلیلی بر وجود سیلیکا بر روی سطح نانو ذرات و انجام گرفتن فرآیند اصلاح سطح است.

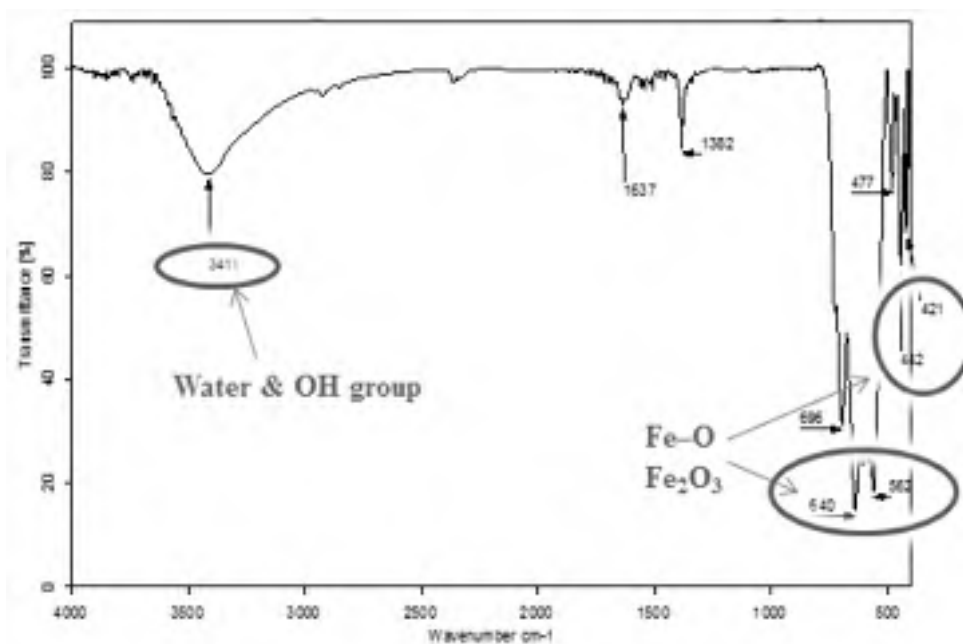
آب، pH محیط را به ۹ رسانده شد و به مدت یک ساعت بر روی همزن مغناطیسی در دمای محیط قرار داده شد تا واکنش صورت پذیرد. سپس محلول بشر حاوی اصلاح کننده قطره قطره به محتوای بشر حاوی نانو ذرات اکسید آهن اضافه گردید و به مدت ۲۴ ساعت بر روی همزن مغناطیسی در دمای محیط قرار داده شد تا فرآیند اصلاح سطح بطور کامل انجام گیرد. در پایان، محتوی حاصل از این فرآیند ۳ مرتبه با مخلوط آب و الکل سانتریفیوژ و شستشو داده شد تا سیلان های واکنش نداده از پودر جدا شوند و در نهایت پودر در دمای ۷۰ درجه به مدت ۱۰ ساعت درون آون خشک شد.

۳-۲- آماده سازی نانو کامپوزیت

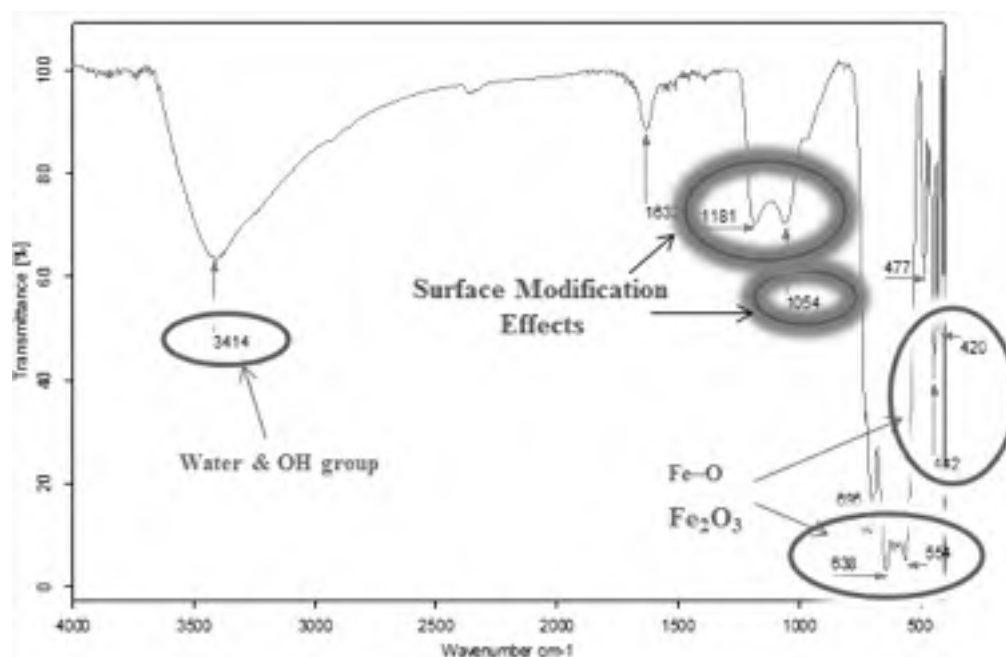
ابتدا سطح زیر آبندها که در این پروژه فولاد کربنی و در قطعات $8.5 \text{ cm} \times 8.5 \text{ cm} \times 0.5 \text{ cm}$ بوده، به منظور پاک کردن مواد خارجی و تمیز سازی با استن شستشو داده شد. سپس سطح فولاد با استفاده از کاغذ های سنباده نرم (SiC) با شماره های ۶۰۰ و ۴۰۰ به خوبی سنباده زده شد تا لایه های زنگ و اکسید جدا شوند و در ادامه سطح فولادها با استفاده از آب مقطر و صابون چربی زدایی شده و در نهایت توسط دستگاه التراسونیک تمیز کننده با محلول استن شستشو و درون دسیکاتور قرار داده شدند.

پوشش پلی یورتان پایه آبی (نسبت اختلاط رزین به حلال آب بصورت ۵۵ به ۴۵ می باشد) به عنوان ماتریس پایه جهت ساخت کامپوزیت های اکسید آهن استفاده شده است. در این پروژه، غلظت های مختلفی از نانوذرات اکسید آهن شامل ۰/۲٪، ۰/۴٪ و ۰/۶٪ به ماتریس پلیمری اضافه شد. این مقادیر از نانو ذرات اصلاح سطح شده، پس از خشک شدن کامل، درون مقدار معینی از رزین ریخته شد و توسط همزن مکانیکی با سرعت های بالا (۱۲۰۰ rpm) به مدت ۳۰ دقیقه، مخلوط شد و سپس به مدت ۶۰ دقیقه تحت فرآیند سونیکیشن قرار گرفت تا بطور کامل نانوذرات اکسید آهن در رزین توزیع گردند. در پایان، پوشش ها با فیلم کش ۶۰ میکرومتر اعمال و به مدت سه تا چهار هفته در دمای اتاق، خشک و سخت شدند که ضخامت فیلم خشک با استفاده از

¹ Salt-spray

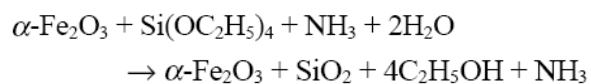


شکل ۱: طیف FTIR نانوذرات اصلاح نشده اکسید آهن.



شکل ۲: طیف FTIR نانوذرات اصلاح شده اکسید آهن در pH=9.

مطالعه بصورت زیر می باشد که سرعت انجام واکنش با تغییر غلظت عامل سیلانی تغییر می کند [۸].



پیک جذب 1054 cm^{-1} مربوط به پیوندهای Si-OH می باشد که احتمالاً مربوط به سیلان هایی هستند که واکنش شیمیایی نداده اند و از طریق حبس فیزیکی با نانوذرات اکسید آهن ارتباط دارند [۷]. واکنش شیمیایی اصلاح سطحی مورد

نتایج EIS از چهار نمونه بررسی شده (خالص، ۰.۲٪، ۰.۴٪، ۰.۶٪) برای زمان های مختلف غوطه‌وری (۱، ۳۰ و ۶۰ روز) در شکل ۴ نشان داده شده است. با توجه به نمودارهای نایکویست، پس از یک روز غوطه‌وری (شکل 4-a)، نمودار تمامی نمونه‌ها از مدار خازنی کامل تبعیت کرده است و مقادیر امپدانس پوشش‌های نانوکامپوزیتی بسیار بالاتر از پوشش خالص است که نشان‌دهنده مقاومت بهتر پوشش‌های نانوکامپوزیتی نسبت به پوشش خالص است.

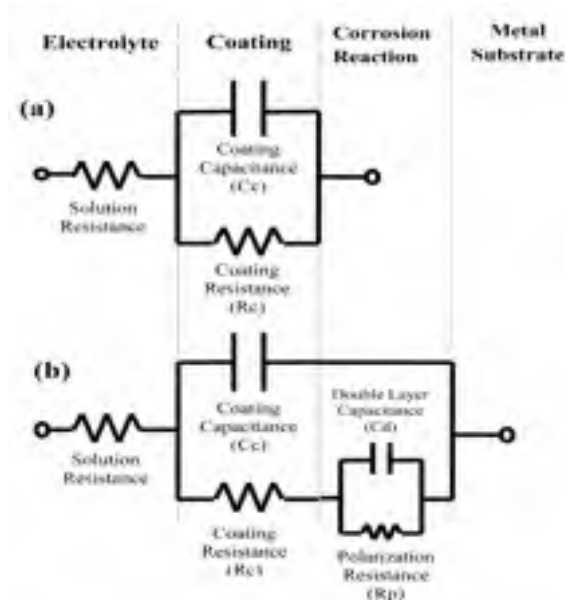
بررسی رفتار کلاسیک سیستم پوشش پلی‌یورتان، نشان داده است که در زمان‌های غوطه‌وری کم، تنها یک حلقه خازنی تشخیص داده شده و اندازه این حلقه‌ها با افزایش زمان غوطه‌وری کاهش می‌یابد [۱۳]. پس از ۳۰ روز غوطه‌وری، حلقه دوم در نمونه‌های پوشش خالص و ۰.۲٪ دیده شده است که نشان‌دهنده نفوذ الکترولیت و شروع فرآیندهای خوردگی است، (شکل 4-b). در این نمونه‌ها، مقادیر امپدانس و به عبارتی مقاومت پوشش بسیار کمتر از حالت اولیه آنها شده است که خود بیانگر نفوذ محلول و یون‌های خورنده به سطح مشترک فلز-پوشش می‌باشد [۱۴]. از طرف دیگر نمونه‌های ۰.۴٪ و ۰.۶٪ همچنان با یک حلقه خازنی، مقاومت در برابر محلول را نشان می‌دهند.

پس از ۶۰ روز غوطه‌وری، نفوذ الکترولیت در نمونه ۰.۴٪ نیز صورت گرفته و نمودار نایکویست آن، ظهور حلقه دوم و آغاز فرآیندهای خوردگی را بیان می‌کند، (شکل 4-c). همانطور که در نمودار مشاهده می‌شود نمونه ۰.۶٪ مقاومت بسیار بهتری را نسبت به سایر نمونه‌ها در برابر محیط خورنده نشان داده است و همچنان با $250 \Omega \cdot cm^2$ بصورت مدار خازنی عمل کرده که خود تاییدی بر عدم نفوذ و واکنش‌های خوردگی است. این رفتار ممکن است به ماهیت حفاظتی نانو ذرات مربوط شود که مسیر طولانی‌تری را در برابر عوامل خورنده جهت رسیدن به سطح فلز ایجاد می‌کند [۱۵]. همچنین نمودار نایکویست نمونه ۰.۶٪ در شکل (4-d) نشان داده شده است. همانطور که مشاهده می‌شود پس از ۹۰ روز نیز پوشش نانوکامپوزیتی ۰.۶٪ مقاومت در برابر محیط خورنده را حفظ کرده است.

۳-۲- آزمون های ارزیابی خواص ضد خوردگی

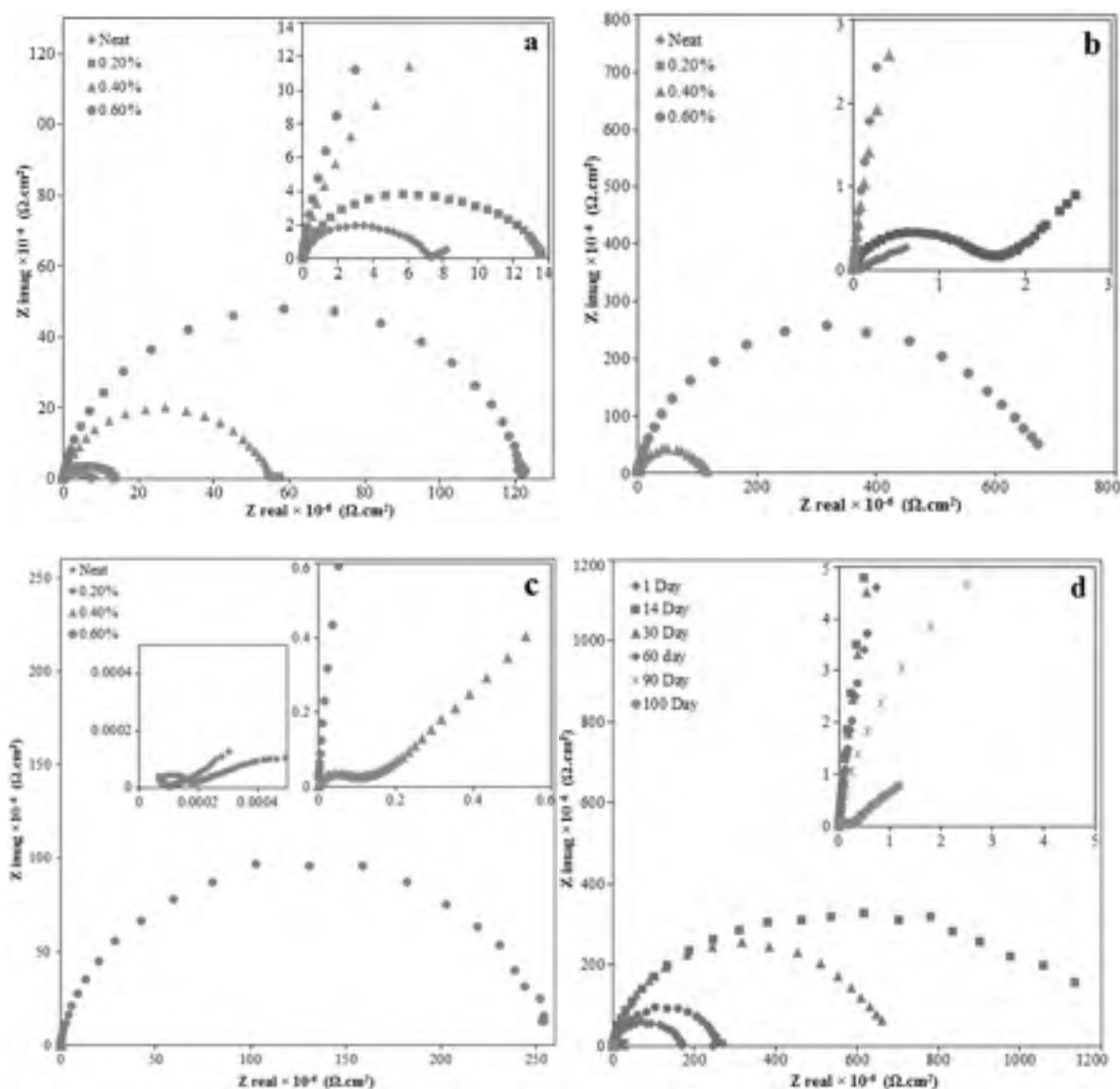
۳-۲-۱- آزمون امپدانس الکتروشیمیایی (EIS)

طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی (EIS) به منظور بررسی رفتار خوردگی پوشش با توجه به مدت زمان غوطه‌وری در محلول آبی ۳/۵٪ کلرید سدیم انجام شد. مدار معادلی که می‌تواند یک راه ساده به منظور درک سیستم الکتروشیمیایی پوشش ارائه کند، مدل پیل رندلز می‌باشد که در آن پوشش به عنوان خازن کامل عمل می‌کند [۹]، (شکل 3-a). با گذشت مدت زمان غوطه‌وری، امپدانس الکتروشیمیایی دستخوش تغییرات در ظرفیت خازنی پوشش می‌شود. در چنین شرایطی، مدار معادل پیچیده‌تر از مدار رندلز می‌باشد که قابلیت توصیف طیف امپدانس اندازه‌گیری شده برای یک پوشش آلی معیوب شده را خواهد داشت، (شکل 3-b) [۱۰]. در حقیقت این بیانگر شروع فرآیندهای جدید که به فرآیندهای فارادی و نفوذ مربوط می‌شود که در نهایت حمله خوردگی زیرپوشش پلی‌یورتان را در پی خواهد داشت [۱۱].



شکل ۳: مدل مدار معادل برای ارزیابی داده های EIS:

(الف) قبل از رسیدن الکترولیت به سطح فلز، (ب) پس از شروع فرآیند خوردگی به علت نفوذ الکترولیت [۱۲].



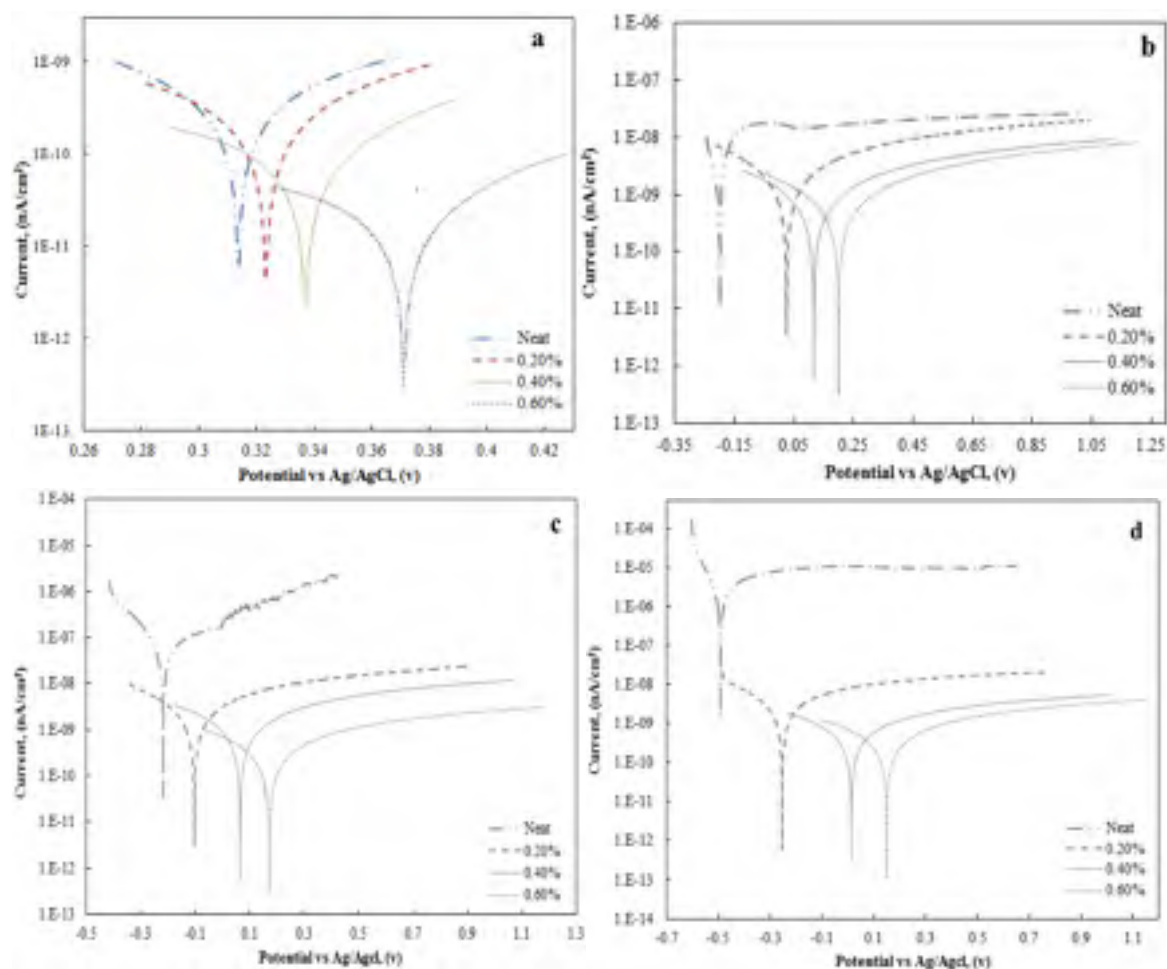
شکل ۴: نمودار امپدانس الکتروشیمیایی نمونه های پوشش داده شده در محلول ۳/۵٪ کلرید سدیم: (a) پس از ۱ روز، (b) پس از ۳۰ روز، (c) پس از ۶۰ روز، (d) نمونه ۰/۶٪ تا ۱۰۲ روز.

تعیین پتانسیل خوردگی (E_{corr})، مقاومت پوشش (R_p)، چگالی جریان خوردگی (i_{corr}) و نرخ خوردگی (R_{corr}) پس از غوطه‌وری نمونه‌های پوشش داده شده را در محلول آبی ۳/۵٪ کلرید سدیم انجام شده است. نمودارهای پلاریزاسیون تافل و داده‌های الکتروشیمیایی بدست‌آمده از اثر زمان و غلظت نانوذره، به ترتیب در شکل ۵ و جدول ۱ آورده شده است. شکل ۵ نمودار پلاریزاسیون نمونه‌های پوشش داده شده در زمان‌های مختلف غوطه‌وری می‌باشد که تاثیر غلظت نانو

سرانجام پس از ۱۰۲ روز غوطه‌وری در محلول آبی ۳/۵٪ کلرید سدیم، حلقه دوم در نمودار نایکوئیست ظاهر شده است که مقادیر امپدانس نیز موید عدم مقاومت موثر در برابر خوردگی و در نتیجه شروع واکنش‌های خوردگی در سطح مشترک فلز-پوشش می‌باشد.

۳-۲-۲ آزمون پلاریزاسیون تافل

آزمون پلاریزاسیون تافل به منظور ارزیابی خواص خوردگی پوشش‌های نانو کامپوزیتی پلی یورتان/اکسید آهن، با هدف



شکل ۵: نمودار پلاریزاسیون نمونه های پوشش داده شده در محلول نمک کلرید سدیم ۰/۳/۵: (a) پس از ۱ ساعت غوطه وری، (b) پس از ۱ هفته غوطه وری، (c) پس از ۳ هفته غوطه وری، (d) پس از ۵ هفته غوطه وری.

پتانسیل خوردگی بیانگر میزان تمایل ترمودینامیکی فلز به خوردگی است [۱۶]. همانطوری که در جدول ۱ آورده شده است، پوشش های نانوکامپوزیتی، مقادیر مثبت تری از E_{corr} را نسبت به پوشش خالص نشان داده اند و این مقادیر با افزایش غلظت نانو ذرات اکسید آهن، افزایش می یابند. همچنین با افزایش مدت زمان غوطه وری، پتانسیل خوردگی به سمت مقادیر منفی تر جابه جا گردیده است. دانسته جریان خوردگی، (i_{corr}) که به طور مستقیم با نرخ خوردگی R_{corr} متناسب است، به تدریج با افزایش غلظت نانو ذرات اکسید آهن تا ۰/۶٪ کاهش می یابد. همچنین، پتانسیل مدار باز، E_{ocp} ، پوشش های نانوکامپوزیتی با افزایش مقدار اکسید آهن افزایش یافته است. این نتایج نشان داد که نمونه ۰/۶٪ از نظر

ذرات Fe_2O_3 را بر روی پتانسیل (E_{corr}) و چگالی جریان خوردگی (i_{corr}) نشان می دهد.

با افزایش غلظت نانو ذرات، نمودارهای تافل، چه در ناحیه کاتدی و چه در ناحیه آنودی به سمت شدت جریان های پایین تر جابه جا گردیده است. شدت جریان خوردگی عاملی برای بیان نرخ تخریب سطح فلز در تماس با محیط خورنده می باشد [۱۶]. همچنین، همانگونه که در جدول ۱ آورده شده است، هر پوشش نیز با افزایش مدت زمان غوطه وری با افزایش نرخ تخریب همراه بوده است، چراکه با گذشت زمان، نفوذ مواد خورنده به پوشش و سطح فلز افزایش می یابد. مقاومت پلاریزاسیون که بیانگر میزان حفظ سلامت پوشش است نیز تغییرات شدت جریان را تایید می نماید.

خشک شدن و همچنین تحلیل و بررسی توزیع نانوذرات در ماتریس پلیمری توسط FESEM انجام گرفت [۱۸]. تصاویر FESEM سطوح پوشش هایی که در معرض الکترولیت قرار نگرفته اند در غلظت های مختلف نانوذرات در شکل ۶ نشان داده شده است. همانطور که مشاهده می شود (a-6) تصویر سطح پوشش حاوی ۰/۲٪، شامل تعداد زیادی حفره های ریز و درشت می باشد که حاکی از منافذ فراوان پوشش جهت نفوذ الکترولیت و شروع فرآیندهای خوردگی خواهد بود. نتایج آزمون نشان می دهد که با افزایش درصد نانو ذرات، حفره ها و مراکز هادی الکترولیت کاهش می یابد، بطوریکه در پوشش حاوی ۰/۶٪، عیوب یا حفرات به حداقل کاهش یافته است. شایان ذکر است ترک های موجود، ناشی از اعمال لایه طلا جهت انجام تست می باشد.

بنابراین با افزایش درصد نانوذرات اکسید آهن کیفیت پوشش ها افزایش می یابد، چراکه این حفره ها به صورت یک مسیر هادی الکترولیت و مواد خورنده در فیلم پوشش عمل کرده [۱۸] و لذا با کاهش این حفرات، حفاظت افزایش و

رفتار ترمودینامیکی باثبات تر بوده و کمترین تمایل به خوردگی را پس از ۳۵ روز غوطه وری نشان می دهد. این واقعیت بیانگر خواص ضد خوردگی فیلم پوشش های حاوی نانواکسید آهن، با توجه به ماهیت، اختلاط و توزیع مناسب این نانوذرات در رزین پایه می باشد. همچنین این تاثیر را می توان ناشی از افزایش پیچ و خم مسیر نفوذ مولکول های آب و اکسیژن و تاخیر در رسیدن الکترولیت به سطح فلز پوشش دانست [۱۵]. در حقیقت، این نانوذرات به دلیل ماهیت، شکل و اندازه کوچک و سطح بزرگ خود رزین بیشتری را به اطراف خود جذب کرده و به راحتی در خلل و فرج پوشش قرار می گیرند، لذا یک مانع فیزیکی را در برابر نفوذ مواد خورنده به سطح فلز ایجاد می نماید [۱۷]. تاثیر این امر به خوبی از جابه جایی نمودارهای تافل نشان داده شده در شکل ۴ قابل تایید است.

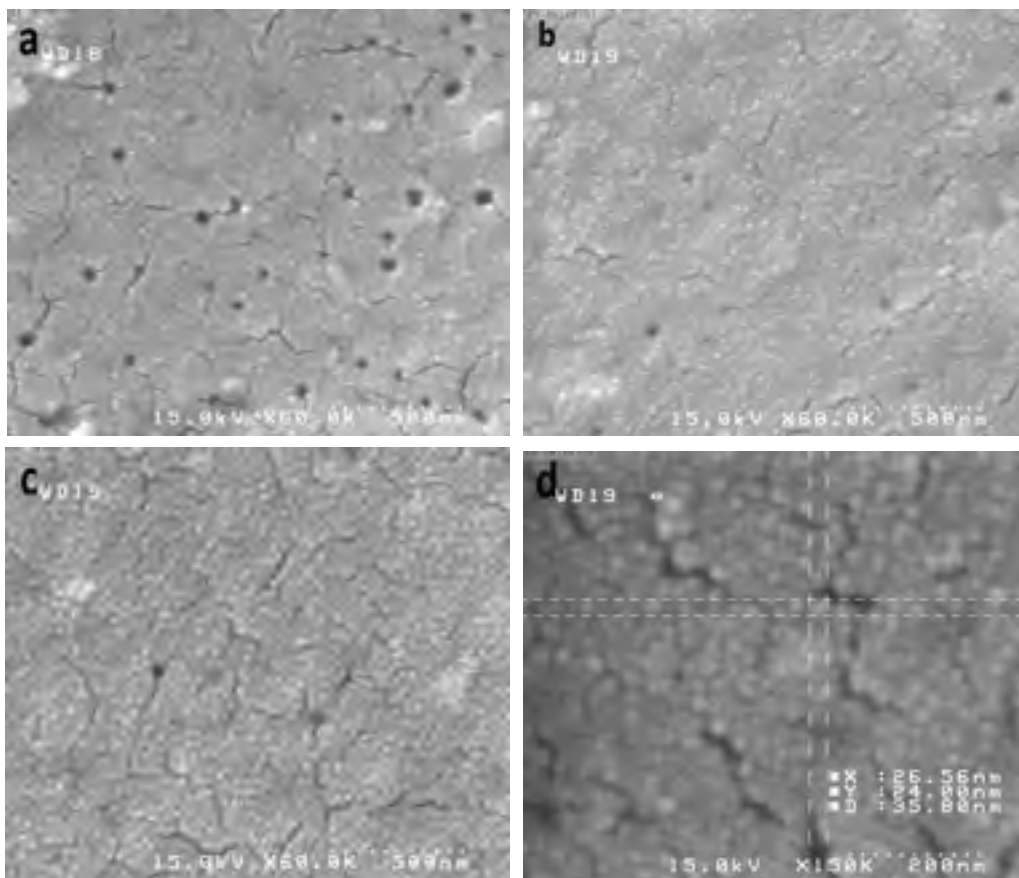
۳-۳-آزمون آنالیز میکروساختار

سطح پوشش های حاوی نانوذرات اکسید آهن به منظور بررسی حضور هر نوع عیوب احتمالی در حین اعمال و یا

جدول ۱: داده های الکتروشیمیایی بدست آمده از آزمون پلاریزاسیون در بررسی اثر مدت زمان

غوطه وری و درصد نانو ذره

Time of exposure	Samples	(OCP)	E_{corr} (mV)	I_{corr} (nA/cm ²)	R_p (M Ω .cm ²)	Corr. Rate (μ m/year)
1 hour	Neat	0.322	0.314	2.215	45.87	0.0260
	0.2%	0.332	0.323	0.911	66.51	0.0107
	0.4%	0.34	0.337	0.699	180.4	0.0082
	0.6%	0.377	0.371	0.066	770.2	0.0007
1 Week	Neat	0.007	-0.199	14.11	5.487	0.1657
	0.2%	0.042	0.025	8.436	38.2	0.0990
	0.4%	0.124	0.116	0.812	96.5	0.0095
	0.6%	0.209	0.199	0.504	117	0.0059
3 Week	Neat	-0.165	-0.218	163	0.625	1.915
	0.2%	-0.089	-0.104	10.05	30.88	0.118
	0.4%	0.073	0.065	1.649	74.94	0.019
	0.6%	0.178	0.172	0.817	261.5	0.009
5 Week	Neat	-0.352	-0.491	3965	0.0112	46.58
	0.2%	-0.234	-0.254	20.11	23.98	0.236
	0.4%	0.017	0.013	3.484	146.1	0.040
	0.6%	0.155	0.149	0.976	218.3	0.011



شکل ۶: تصاویر FESEM از سطح نمونه پوشش های حاوی نانوذرات اکسید آهن:

(a) ۲٪، (b) ۴٪، (c) ۶٪، (d) ۸٪ نانواکسید آهن، (e) ۱۰٪ نانواکسید آهن در ۶٪ درصد.

عامل اصلاح کننده بوده که خود نقش موثری در توزیع یکنواخت نانو ذرات در ماتریس پلیمری داشته است. ✓ آزمون امپدانس الکتروشیمیایی در زمان های مختلف نشان داد عملکرد خوردگی پوشش های نانوکامپوزیتی بسیار بهتر از پوشش خالص بوده است و با افزایش غلظت نانوذرات اکسید آهن میزان مقاومت به خوردگی پوشش نیز افزایش یافته است، بطوریکه پوشش های ۶٪، بیشترین مقاومت به خوردگی را از خود نشان داده است.

✓ نتایج آزمون پلاریزاسیون تافل بیان می کند که پس از ۳۵ روز غوطه وری، نمونه فاقد نانوذرات E_{corr} منفی تر و R_p بسیار کمتری از نمونه های حاوی نانوذرات دارند و با افزایش درصد نانوذرات، مقادیر R_p بشدت افزایش می یابد که خود نقش مثبت نانوذرات اکسید آهن و خاصیت مانع و محافظتی آنها را در بهبود عملکرد خوردگی پوشش اثبات می کند.

عملکرد خوردگی بهبود می یابد. همچنین تصاویر FESEM نه تنها هیچ تجمعی از نانوذرات را نشان نمی دهد، بلکه توزیع بسیار یکنواخت نانوذرات اکسید آهن نقش بسیار موثری را در بهبود عملکرد خوردگی و کارایی پوشش داشته است. تصویر (d-6) ابعاد نانوذرات را در بالاترین درصد نشان می دهد که تقریباً ۲۷ nm می باشد.

۴- نتیجه گیری

در این طرح، نانو ذرات اکسید آهن با موفقیت درون رزین پلی یورتان پایه آبی توزیع و نتایج حاصل از آن به شرح ذیل می باشد:

✓ بررسی نتایج حاصل از طیف سنجی FTIR، نشان می دهد که اصلاح سطح نانو ذرات اکسید آهن بطور کامل انجام گرفته است که خود حاکی از برهم کنش قوی نانوذرات با

✓ بررسی های FESEM توزیع یکنواخت نانوذرات در رزین پلیمری را نشان می دهد. همچنین نتایج حاصله نقش پرکنندگی و ممانعتی نانوذرات اکسید آهن را بیان می کند که با افزایش درصد نانوذرات میزان عیوب و حفرات کاهش یافته، در نتیجه نفوذ عوامل خوردنده به سطح مشترک فلز- پوشش به تاخیر می افتد.

مراجع

1. Xue-Yong Ma, Wei-De Zhang, Effects of flower-like ZnO nanowhiskers on the mechanical, thermal and antibacterial properties of waterborne polyurethane, *Polymer Degradation and Stability* 94 (2009) 1103–1109.
2. D.R. Baer, P.E. Burrows, A.A. El-Azab, Enhancing coating functionality using nanoscience and nanotechnology, *Prog. Org. Coat.* 47 (2003) 342–355.
3. R.H. Cayton, T. Sawitowski, *The Impact of Nano-Materials on Coating Technologies*, NSTI-Nanotech 2005, www.nsti.org, ISBN 0-9767985-1-4, vol. 2, 2005.
4. Shailesh K. Dhoke, A.S. Khanna, Effect of nano- Fe_2O_3 particles on the corrosion behavior of alkyd based waterborne coatings, *Corrosion Science* 51 (2009) 6–20.
5. Peter A. Lewis (Ed.), *Pigment Handbook*, vol. 1, Wiley Interscience, New York, 1988.
6. Mi Ah Lee & Bong Jun Park & In-Joo Chin, Polymer modified hematite nanoparticles for electrophoretic display, *J Electroceram* (2009) 23:474–477 .
7. Y. Wang, A. Muramatsu, T. Sugimoto, *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects* 134 (1998) 281.
8. Preparation and properties of uniform coated colloidal particles. VII. Silica on hematite, W Stöber, A Fink and E Bohn, *J. Colloid Interface Sci.* 26 (1968).
9. D. Ioveday, P. Peterson, B. Rodgers, Evaluation of Organic Coatings with Electrochemical Impedance Spectroscopy, *JCT Coat. Technol.* 10 (2004) 88–93.
10. M.C.S.S. Macedo, F.L. Fragata , Contribution to a better understanding of different behaviour patterns observed with organic coatings evaluated by electrochemical impedance spectroscopy, *Corros. Sci.* (2009), 51:1322-1327.
11. U. Rammelt, G. Reinhard, Characterization of active pigments in damage of organic coatings on steel by means of electrochemical impedance spectroscopy, *Prog. Org. Coat.* (1994), 24:309-322.
12. Q. Le Thu, H. Takenouti , S. Touzain, EIS characterization of thick flawed organic coatings aged under cathodic protection in seawater, *Electrochimica Acta* 51 (2006) 2491–2502.
13. Y. González-García, S. González, R.M. Souto, Electrochemical and structural properties of a PU coating on steel substrates for corrosion protection, *Corrosion Science* 49 (2007) 3514–3526.
14. A. Meroufel, S. Touzain, EIS characterisation of new zinc-rich powder coatings, *Progress in Organic coatings* 59 (2007) 197–205.
15. Y. W. Chen-Yang¹, H. C. Yang, Thermal and Anticorrosive Properties of Polyurethane/Clay Nanocomposites, *Journal of Polymer Research* 11: (2004) 275–283.
16. E. Poorqasemi, O. Abootalebi, M. Peikari, F. Haqdar, Investigating accuracy of the Tafel extrapolation method in HCl solutions, *Corros.Sci.* 51(2009) 1043–1054.
17. L.H. Yang, F.C. Liu, E.H. Han, Effects of P/B on the properties of anticorrosive coatings with different particle size, *Prog. Org. Coat.* 53 (2005) 91–98.
18. Shailesh K. Dhoke, A.S. Khanna, Electrochemical behavior of nano-iron oxide modified alkyd based waterborne coatings, *Materials Chemistry and Physics* 117 (2009).

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 ۱۶۰/۰۰۰ 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 شهید عباس موسوی (فرست)، 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:

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. همچنین، نباید در هیچ کنگره یا سمیناری (بصورت‌های ارائه شفاهی، پوستر یا درج در کتاب کنگره) ارائه شده باشد. البته، مقالاتی که بصورت چکیده در همایشهای دیگر پذیرفته شده باشند، در این فصلنامه قابل ارزیابی و چاپ هستند.
- ✓ تنها مقالات فارسی در این فصلنامه قابل چاپ هستند؛ هرچند، چکیده مقاله به زبان انگلیسی نیز باید ارائه شود.
- ✓ مسئولیت صحت مطالب چاپ‌شده به‌عهده 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 به‌منزله چاپ آن در فصلنامه بوده و نویسنده حق باز پس‌گیری مقاله خود را نخواهد داشت.
- ✓ پس از چاپ هر یک از مقالات ارسالی، به هر یک از نویسندگان، دو نسخه از اصل فصلنامه اعطا خواهد شد.
- ✓ استفاده از مندرجات فصلنامه با ذکر ماخذ مجاز است.

۳- آماده‌سازی مقاله

- ✓ متن مقاله باید در محیط نرم‌افزار Microsoft Word 2003-2010 به‌صورت یک خط در میان (Double-spaced) بر یک روی کاغذ A4 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 تیرها از قلم (Zar, Bold, 14)، برای مراجع انگلیسی، چکیده انگلیسی و هر لغت انگلیسی که در متن مقاله ظاهر می‌شود از قلم (Calibri, Regular, 12)، برای عنوان انگلیسی از قلم (Calibri, Bold, 14) و برای عناوین نویسندگان و مشخصات آنها به انگلیسی از قلم (Calibri, Regular, 10) استفاده شده و فاصله متن از لبه صفحه بر روی ۲.۵ سانتیمتر تنظیم شود. متن کامل مقاله به‌همراه چکیده‌های انگلیسی و فارسی نباید از ۱۵ صفحه تجاوز نماید.

- ✓ مقالات ارسالی باید دارای عنوان مقاله به فارسی و انگلیسی، چکیده مقاله به فارسی و انگلیسی، مقدمه، روش تحقیق، نتایج و بحث، نتیجه گیری و مراجع باشد. قراردادن بخشهای تقدیر و ضمایم به اختیار نویسنده است.
- ✓ عنوان مقاله باید گویا، دقیق و رسا بوده و دربرگیرنده محتوی اصلی تحقیق باشد. نام و نام خانوادگی نویسنده /نویسندگان، رتبه علمی و عنوان دانشگاهی، محل تحقیق، تاریخ ارسال و نشانی دقیق به همراه شماره تلفن، 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 و زیرنویس (برای شکلها) و بالانویس (برای جداول) 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. تاکید می شود که فصلنامه از دریافت مقالاتی با تصاویر و شکلهای بی کیفیت و مبهم معذور است.
- ✓ 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, 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- ارسال مقالات

نویسندگان محترم برای ارسال مقاله خود لازم است به نشانی www.isj.iup.ir (سامانه نشر مجلات علمی- پژوهشی کشور (سنم)) مراجعه کرده و پس از انتخاب نام فصلنامه "علوم و مهندسی خوردگی" از فهرست صفحه اول این پایگاه، نسبت به ورود به سامانه و ثبت نام در آن اقدام نمایند. پس از ثبت نام در سامانه و تایید و تکمیل ثبت نام از طریق مراجعه به پست الکترونیکی که نویسنده معرفی می کند، وارد صفحه خانگی خود شده و با انتخاب "نویسنده" از منوی سمت چپ، نقش خود را مشخص و سپس با استفاده از لینک "ارسال مقاله جدید" و پیگیری دقیق مراحل ارسال مقاله، نسبت به ارسال مقاله خود اقدام می نماید. نویسندگان باید کلیه مراحل دریافت نامه های مربوطه، دریافت نظرات داوران مقاله، اصلاح و ارسال مقاله اصلاح شده و سایر امور مربوط به چاپ مقاله را از طریق همین سامانه پیگیری کنند. تاکید می شود که ارسال مقاله توسط نویسندگان فقط از طریق همین سامانه مورد قبول است.

۵- فرآیند 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. شایان ذکر است مقالات استخراج شده از رساله کارشناسی ارشد یا دکتری تخصصی در اولویت داوری قرار می گیرند.

۶- اطلاعات تماس

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

تلفن: ۸۸۳۴۴۲۸۷-۸ و ۸۸۳۲۷۳۲۴

نمابر: ۸۸۳۴۷۷۴۹

پایگاه اینترنتی: www.jcse.ica.ir

پست الکترونیک: corrosionengineering@ica.ir

Titles & Authors	Page
Passivation Model of 316L Stainless Steel by Point Defects Model <i>Arash Fattah-alhosseini, Mohamad Ali Golozar, Ahmad Saatchi, Keyvan Raeissi</i>	7
Hot Corrosion and Oxidation Behavior of Ti-Al/Al₂O₃ Composites Prepared from Combustion Synthesis Method <i>Abolfazl Heydari, Maryam Ehteshamzadeh, Mostafa Alizadeh</i>	21
Synthesize and Evaluating Barrier Effects of Polyaniline-Clay Nanocomposites as a Barrier Pigment in Zinc Rich Ethylsilicate Primer <i>Esmail Akbarinezhad, Morteza Ebrahimi, Farhad Sharif, Mohamadreza M. Attar, Iraj Golbabaee</i>	31
Applied Titanium Carbide Nanostructure Coating by Pulsed Plasma CVD and Study its Corrosion Behavior in 3.5 % NaCl Solution <i>Ali Shanaghi, Alireza Sabour Rouh-Aghdam, Shahrokh Ahangarani, Taghi Shahrabi Farahani</i>	41
An Investigation of Corrosion, Pitting Corrosion and Wear Behaviour of Nanocrystalline Co-W Coatings Obtained by Direct Current <i>Zahra Ghaferi, Keyvan Raeissi, Mohammad Ali Golozar</i>	55
Corrosion Protection of Polyaniline-ZnO Nanocomposite Coatings on Aluminum Pretreated by Organosilane <i>Mirghasem Hosseini, Parisa Zardari</i>	67
Evaluation of Corrosion Performance of Waterbased Polyurethane Coating with Fe₂O₃ Nanoparticles <i>Milad Mohammadi, Gholamreza Rashed, Davood Zaarei, Ali Ashrafi</i>	79



Quarterly Journal of
Corrosion Sciences and Engineering

Vol. 1, No. 1, Nov. 2011, Serial No. 1, ISSN: 2251-6417

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

License Holder: Iranian Corrosion Association

Managing Director: Jaber Neshati, PhD

Editor-in-Chief: Mir Ghasem Hosseini, PhD

Editorial Board (In Persian alphabetical order):

Habib Ashassi Sorkhabi, Prof.,

Faculty of Chemistry, University of Tabriz

Mir Ghasem Hosseini, PhD,

Associate Prof., Faculty of Chemistry, University of Tabriz

Ebrahim Heshmat Dehkordi, PhD,

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

Changiz Dehghanian, Prof.,

Faculty of Metallurgy & Materials, University of Tehran

Ahmad Saatchi, Prof.,

Faculty of Materials Science & Eng., Isfahan University of Technology

Rouha Kasra Kermanshahi, Prof.,

Faculty of Microbiology, Al-zahra University

Jaber Neshati, PhD,

Assistant Prof., Research Institute of Petroleum Industry.

Executive Supervisor, Editor: Mehdi Mohammadi Sabet

Cover Design: Hojjat Abbassian

Executive Staff: Soroush Ameri, Najmeh Sokhanvar, Bahareh Mansouri,
Hamidreza Shah-Mirzalou, Habib Afshari

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.