به‌نام
دانای آشکار و نهان



فصلنامه علمی ـ پژوهشی علوم و مهندسی خوردگی،
چاپ انجمن خوردگی ایران،
از کلیه اندیشمندان، صاحبنظران، پژوهشگران و دانشجویان گرامی
برای ارسال نتایج مطالعات خود دعوت به‌عمل می‌آورد.

مجله علمی ـ پژوهشی
علوم و مهندسی خوردگی

شماره ۶ (پیاپی ۱۶ ـ سال پنجم)، تابستان ۱۳۹۴، ISSN:۲۲۵۱-۶۴۱۷

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

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

هیئت تحریریه (به ترتیب حروف الفبا):
دکتر سعیدرضا اله کرم، استاد دانشکده مهندسی متالورژی و مواد دانشگاه تهران
دکتر کوروش جعفرزاده، دانشیار دانشگاه صنعتی مالک اشتر
دکتر میرقاسم حسینی، استاد دانشکده شیمی دانشگاه تبریز
دکتر ابراهیم حشمت دهکردی، دانشیار پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای ایران
دکتر تقی شهرابی فراهانی، استاد دانشکده فنی و مهندسی دانشگاه تربیت مدرس تهران
دکتر منصور فرزام، دانشیار دانشگاه صنعت نفت
دکتر روحا کسرای کرمانشاهی، استاد دانشکده میکروبیولوژی دانشگاه الزهرا(س)
دکتر جابر نشاطی، استادیار پژوهشگاه صنعت نفت

مشاورین (به‌ترتیب حروف الفبا):
دکتر شاهرخ آهنگرانی، مهندس احمدرضا بحرانی، مهندس حمید امیدوار، دکتر محمود پیکری، دکتر ابراهیم حشمت‌دهکردی، دکتر فرشته رضایی، دکتر هادی عادل‌خانی، مهندس محمدرضا قدیمی، مهندس سیدمحمود کثیریها، مهندس کاظم کوزه‌کنانی

سرپرست اجرایی : عاطفه دانشور
گرافیک و صفحه آراء: حجت عباسیان

همکاران اجرایی: احسان حسینخانی، نجمه سخنور، مجید شاه‌میرزالو، نجمه عظیم‌زاده

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

نشانی دفترفصلنامه: تهران، خیابان انقلاب، خیابان شهیدعباس موسوی (فرصت)، کوچه بهبهان، پلاک ۱۱، واحد۳
تلفن: ۸۸۳۴۴۲۸۷-۸ و ۸۸۳۲۷۳۲۴ نمابر:۸۸۳۴۷۷۴۹
پایگاه اینترنتی: www.ica.ir, www.jcse.ica.ir
پست الکترونیک:corrosionengineering@ica.ir
شمارگان: ۵۰۰ نسخه
قیمت: ۵۰/۰۰۰ ریال

سیاستهای‌فصلنامه:
فصلنامه علمی ـ 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 قبلا در نشریه ای چاپ شده و یا در حال بررسی برای چاپ باشد.
فصلنامه در ویرایش علمی و ادبی مقالات آزاد است. نظرات و دیدگاه‌های مطرح‌شده در مقالات لزوما به معنای تایید آنها از سوی انجمن خوردگی ایران نخواهد بود.
اقتباس و نقل مطالب مندرج در فصلنامه با ذکر ماخذ بلامانع است.

مجله علمی- پژوهشی
علوم و مهندسی خوردگی

شماره ۶ (پیاپی ۱۶ ـ سال پنجم)، تابستان ۱۳۹۴، ISSN:۲۲۵۱-۶۴۱۷

عناوین مقاله‌ها و نویسندگان:	صفحه
بررسی رفتار خوردگی و خواص سطحی پوشش ایجاد شده به روش نیتروژن دهی پلاسمایی با توری فعال بر روی فولاد ابزار گرم کار H11 *حسین تارقلی زاده، کیانوش طاهرخانی، خیرا... محمدی*	۷
مطالعه اثر فلفل سیاه به‌عنوان یک بازدارنده طبیعی خوردگی مس در محلول اسیدی *هادی عادل‌خانی، افسانه مجتهدزاده اصل، خدیجه دیده‌بان افشرد*	۱۹
ارزیابی یک مایع یونی برپایه نمک ایمیدآزولی به عنوان بازدارنده خوردگی فولاد نرم در محیط اسید سولفوریک *علی پورقاسمی هنزا، رضا نادری محمودی، الهه کوثری، مصباح سایبانی*	۲۷
شناسایی مکانیزم خوردگی آلیاژهای مس باستانی مدفون در محیط خاک در محوطه هفت تپه خوزستان *امید عودباشی، پرویز دوامی*	۳۷
ترسیب الکتروشیمیایی و بررسی رفتار خوردگی پوششهای نانو کامپوزیتی Co-W-PCTFE *میر قاسم حسینی، احمد فتحی تاچین آباد، محمد شکری، مهدی عبدالملکی*	۵۷
بررسی اثر افزودنی سدیم سیترات بر خواص خوردگی پوششهای نانوکامپوزیتی اکسیداسیون پلاسمایی الکترولیتی آلیاژ آلومینیم ۱۰۱۰ *علی ابوالحسنی، سید سعید فرهادی، محمود علی اف خضرایی، علی رضا صبور روح اقدم*	۶۷
مطالعه تاثیر مد جریان جوشکاری بر رفتار خوردگی ناحیه جوشکاری شده از فولاد زنگ نزن ۳۲۱ *مهرداد احمدی، مسعود مصلایی پور، محمود حاجی صفری*	۷۹

بررسی رفتار خوردگی و خواص سطحی پوشش ایجاد شده به روش نیتروژن دهی پلاسمایی با توری فعال بر روی فولاد ابزار گرم کار H11

حسین تارقلی زاده[۱]، کیانوش طاهرخانی*[۲]، خیرالله محمدی[۳]

[۱] دکتری، گروه فیزیک، دانشگاه صنعتی مالک اشتر، تهران، ایران
[۲] دانشجوی دکتری، مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه علم و صنعت ایران
[۳] استادیار، گروه فیزیک، دانشگاه صنعتی مالک اشتر، تهران، ایران

* نویسنده مسئول: k_taherkhani@metaleng.iust.ac.ir

تاریخ دریافت: ۱۳۹۴/۰۲/۱۷ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۴/۰۶/۱۰

چکیده

نیتروژن‌دهی پلاسمایی به روش توری فعال یک پدیده جدید در مهندسی سطح بوده که به تازگی توسعه یافته و ضمن بر طرف نمودن مشکلات نیتروژن‌دهی پلاسمایی متداول، پیشرفت‌های زیادی را نیز در این زمینه ارائه نموده است. این مقاله به بررسی تاثیر پارامتر های مهم نیتروژن‌دهی پلاسمایی بر روی قطعات هندسه‌های متفاوت می‌پردازد. نمونه‌های تهیه شده با ابعاد هندسی متفاوت تحت اتمسفر حاوی N_2 ٪۸۰ - H_2 ٪۲۰، در دمای ۵۲۰°C، در چرخه‌های کاری ۳۰٪، ۵۰٪ و ۸۰٪ و فرکانس ۸ کیلوهرتز به مدت ۶ ساعت نیتروژن‌دهی پلاسمایی شدند. سپس ساختار و همچنین رفتار خوردگی توسط این فولاد پس از عملیات نیتروژن‌دهی پلاسمایی با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی، پراش اشعه ایکس و آزمون خوردگی مورد ارزیابی قرار گرفت. نتایج آزمایشات نشان داد که سطح کلیه نمونه‌های نیتروژن‌دهی پلاسمایی شده بوسیله ذرات نیتریدی هگزاگونالی پوشیده شده است. تشکیل این ذارات نیتریدی هگزاگونالی شکل ناشی از باز رسوب ذرات کنده شده از طوری بروی روی فولاد طی فرایند می‌باشد. با افزایش پهنای شیار و چرخه‌کاری، زبری سطوح افزایش می‌یابد. هم چنین ریز سختی سطح با افزایش پهنای شیار و چرخه‌کاری افزایش می‌یابد که علت آن افزایش درصد رسوبات نیتریدی تشکیل شده در سطح می‌باشد. نتایج نشان داد که استفاده از نیتروژن‌دهی پلاسمایی موجب بهبود مقاومت به خوردگی نمونه‌های فولادی مورد استفاده در این تحقیق شده است نتایج آنالیز تفرق اشعه ایکس نشان داد که در سطح کلیه نمونه‌ها فازهای $\gamma':Fe_4N$ و $\varepsilon: Fe_{2-3}N$ تشکیل می‌شود.

کلمات کلیدی: نیتروژن‌دهی پلاسمایی با توری فعال، خوردگی، چرخه‌کاری، فولاد ابزارگرم کار AISI H11

Investigation Corrosion behavior and surface properties of the coating produced by Active Screen plasma nitrating on Hot Work Tool Steel H11

H. Targholizadeh[1], K. Taherkhani[2]*, Kh. Mohammadi[3]

[1] PhD, Department of Physics, Affiliation Malek-Ashtar University of Technology, Iran, Tehran.
[2] PhD Student, School of Metallurgy and Materials Engineering, Iran University of science and Technology, Iran, Tehran.
[2] Assistant Professor, Department of Physics, Affiliation Malek-Ashtar University of Technology, Iran, Tehran.

*** Corresponding Author: k_taherkhani@metaleng.iust.ac.ir**

Submission: 2015, 05, 07 Acceptance: 2015, 09, 01

Abstract
Active Screen plasma nitriding is a new process that has recently developed surface engineering. Also while the elimination of the problems the conventional plasma nitriding, many developments in this field has provided. In this research, the effects of plasma nitriding parameters investigated on samples with different geometry. Samples were prepared were nitrided under the atmosphere content of 20%H_2-80%N_2, at the temperature of 520 C°, the duty cycles of 30%, 50% and 80% and with the frequencies of 10 kHz for 6 hours. Then the property of grooves surfaces and the behavior of corrosion investigate by experiments of the SEM, XRD, Roughness Micro Hardness measurement and test corrosion. The results of the experiments showed that the surface of the plasma nitriding samples are covered by Hexagonal form of the particles that the formation of this particles in plasma nitriding samples are due to sputtering of active screen and deposition on the surface during the process. With increasing thickness of the groove, frequency and duty cycle, roughness of surfaces raise. Also micro hardness rise with increasing the thickness of the groove and the duty cycle resulting from the increase in percent of deposition particle nitride. Hollow cathode phenomena occurred in sample with 2mm groove and 80% duty cycle in CPN. This will result in over heating of the sample which leads to a decrease hardness of the surface and an increasing in the Roughness of the surface. Also the results of the experiments XRD showed that, in the surface all of the samples form of γ': Fe_4N and ε: $Fe_{2-3}N$ phases.

Keywords: Active Screen Plasma Nitriding, Corrosion, Duty Cycle, Hot Work Steel AISI H11.

۱- مقدمه

نیتروژن‌دهی پلاسمایی یکی از فرایندهای اصلاح ساختار سطوح فلزات می‌باشد که موجب بهبود مقاومت سایشی، خوردگی و خستگی قطعات صنعتی شده و در نتیجه منجر به افزایش عمر و کارایی بهتر آن‌ها می‌شود [۱]. به عبارت دیگر این روش یکی از فرایندهای مهم مهندسی سطح بوده که به کمک تخلیه تابان در دما و ترکیب مناسب از گاز نیتروژن و هیدروژن، نیتروژن جذب سطح شده و در عمق مورد نظر نفوذ می‌کند و بدین ترتیب موجب بهبود سختی سطح و مقاومت به سایش انواع مختلف مواد مهندسی به ویژه فولاد های ابزار می‌شود[۲].

عملیات نیتروژن دهی فولادها به طور سنتی هنوز هم توسط یکی از روش‌های گازی یا مایع انجام می‌پذیرد. اما استفاده از پلاسما در عملیات نیتروژن دهی با کنترل بهتر فاز های سطحی تشکیل شونده و کیفیت بهتر سطوح قطعات، سبب کاهش مصرف گاز، کاهش انرژی مصرفی و همین طور کاهش خطرات زیست محیطی می‌شود. در روش سنتی نیتروژن دهی به دلیل این که تشکیل لایه نیتریدی تنها با فرایند نفوذ همراه است، انجام عملیات نیاز به دمای بالا و زمان زیادی دارد. اما در روش نیتروژن‌دهی پلاسمایی با توجه به حضور یون‌ها و ذرات فعال نیتروژن، امکان انجام عملیات در دماهای پایین‌تر و زمان‌های کمتر نیز وجود دارد[۳].

در این فرایند نیتروژن به داخل فولاد نفوذ کرده سپس با آهن و عناصر آلیاژی ترکیب می‌شود و توزیع مناسبی از نیترید های فلزی را تشکیل می‌دهد. در نتیجه یک لایه نازک از نیترید های آهن که شامل فازهای نیتریدی $\gamma':Fe_4N$ و $\varepsilon: Fe_{2-3}N$ است در سطح فولاد تشکیل می‌شود. این لایه به لایه سفید و یا لایه ترکیبی معروف است [۴،۵]. خواص قطعات فولادی نیتروژن دهی شده به وسیله استحکام هسته، خصوصیات ساختاری لایه های ترکیبی و نفوذی تعیین می‌شود [۶،۷].

در حال حاضر نیتروژن دهی پلاسمایی متداول بیشترین استفاده را در نیتروژن دهی فولاد دارد. با وجود تمام مزایایی که روش نیتروژن دهی پلاسمایی متداول (CPN) نسبت به روش‌های سنتی نیتروژن دهی دارد. مشکلاتی از قبیل: نگهداری و حفظ یکنواختی دما در محفظه ورودی قطعه، محدودیت انجام عملیات روی قطعات با اشکال پیچیده، ایجاد لایه غیر یکنواخت در سطح قطعه، خطر آسیب قوس و پدیده کاتد توخالی در طی انجام فرایند دیده می‌شود. پدیده کاتد توخالی در اثر هم پوشانی پلاسما در دو طرف شیار یا حفره بوجود می آید که باعث جلوگیری از ورود پلاسما به داخل حفره یا شیار می شود که به این اثر کاتد تو خالی (Hallow Cathode)گفته می شود [۸،۹]. تلاش‌هایی که به منظور بر طرف کردن معایب این روش صورت گرفته، ضمن اینکه منجر به توسعه روش نیتروژن‌دهی پلاسمایی متداول و ابداع روش نیتروژن دهی پلاسمایی با توری فعال شده است. اساس روش کار عملیات نیتروژن دهی پلاسمایی با توری فعال (ASPN) همانند روش نیتروژن دهی پلاسمایی متداول است، با این تفاوت که در روش نیتروژن دهی پلاسمایی به روش توری فعال، با وصل شدن توری به قطب منفی و تشکیل پلاسما روی سطح توری نه روی سطح قطعه کار وظیفه تولید اجزای فعال نیتریدی و هم چنین گرم کردن نمونه‌ها که نسبت به کاتد در پتانسیل خنثی قرار دارد، بر عهده توری فعال است [۱۰،۱۱].

در عملیات نیتروژن دهی پلاسمایی، از طریق کنترل پارامترهای نیتروژن دهی نظیر ترکیب مخلوط گازی، دما و زمان عملیات، می‌توان ساختار سطحی نمونه را بر اساس کاربرد مورد نیاز کنترل کرد. در این شرایط بعد از عملیات نیتروژن دهی، تشکیل سطحی که فقط شامل یک ناحیه نفوذی باشد و یا سطحی که در برگیرنده یک لایه ترکیبی و یک لایه نفوذی باشد امکان پذیر خواهد بود [۱۲]. تحقیقات نشان داده است که استحکام و مقاومت به خستگی نمونه‌ها پس از عملیات نیتروژن دهی عمدتاً وابسته به خصوصیات ساختاری ناحیه نفوذی بوده [۱۳،۱۴]. افزایش مقاومت به خوردگی سطوح نیتروژن دهی شده عموماً ناشی از تشکیل یک لایه ترکیبی بر سطح نمونه ها می‌باشد که حاوی نیتریدهای فشرده $\gamma':Fe_4N$ و $\varepsilon: Fe_{2-3}N$ است. در این مورد، نیترید ε به جهت ساختار کریستالی آن و همچنین مقدار نیتروژن بیشتر، مقاومت به خوردگی بهتری را در مقایسه با نیترید γ' از خود نشان می‌دهد [۱۵]. بنابراین مقاومت به خوردگی سطح نیتروژن دهی شده وابسته به نوع نیتریدهای تشکیل شده در لایه ترکیبی می‌باشد. به‌طور کلی به غیر از فولادهای زنگ نزن (با بیش از ۱۲ درصد کُرم) که پس از عملیات نیتروژن دهی در دماهای بالای ۴۶۰ درجه سانتیگراد، کُرم مفید آنها به‌صورت تشکیل رسوب های نیترید کُرم (CrN) کاهش یافته و موجب کاهش مقاومت به خوردگی آنها می‌گردد [۱۶]، تشکیل یک لایه فشرده ترکیبی پس از عملیات نیتروژن دهی موجب بهبود مقاومت به خوردگی در طیف وسیعی از فولادها می‌گردد [۱۶،۱۷]. با این حال در برخی موارد تشکیل یک لایه شکننده و متخلخل ترکیبی، مقاومت به خوردگی این دسته از فولادها را تحت تاثیر قرار داده و موجب محدودیت در استفاده از این روش می‌گردد [۱۸].

هدف اصلی از این پژوهش مطالعه و بررسی و مقایسه تأثیر پارامتر، چرخه کاری (Duty Cycle) در روش نیتروژن پلاسمایی پالسی به روش توری فعال بر قطعات با هندسه پیچیده از جنس فولاد گرم کار H 11 می‌باشد. پس ارزیابی خواص سطحی پوشش در فرایند نیتروژن دهی به روش توری فعال، رفتار خوردگی فولاد گرم کار H 11 عملیات نیتروژن دهی پلاسمایی شده مورد بررسی قرار خواهد گرفت.

۲- مواد و روش تحقیق

ابتدا نمونه های مکعبی با ابعاد ۳۰×۴۰×۶۰ میلی متر مکعب با استفاده از عملیات ماشین کاری از جنس فولاد گرم کار AISI H11 با ترکیبی مطابق جدول (۱) تهیه شد. سپس در نمونه های آماده شده به شکل مکعب مستطیل از جنس فولاد کربنی معمولی شیارهایی با ارتفاع ثابت ۴۰ میلی متر و عرض ثابت ۲۰ میلی متر و با پهناهای ۲، ۴، ۶، ۸ و ۱۰ میلی متر که در شکل (۱) با (T) نشان داده شده در آن ایجاد شد.

دلیل استفاده از نمونه‌هایی با عمق های شیار مختلف به نوعی شبیه سازی قالب‌های اکستروژن و دایکست که شکل هندسی پیچیده ای دارند و دارای حفره های با ابعاد متفاوت هستند که باید در معرض عملیات نیتروژن دهی پلاسمایی قرار گیرند، می‌باشد. هم چنین به منظور کنترل دقیق درجه حرارت در حین فرآیند نیتروژن دهی پلاسمایی، درون نمونه‌ها محلی برای تعبیه ترموکوپل در نظر گرفته شد که در شکل (۱) با پیکان نشان داده شده است. شکل (۱) شمایی از نمونه تهیه شده را نشان می‌دهد. سطح مورد بررسی در این پژوهش سطح قسمت مشخص شده در قسمت (ب) شکل (۱) از جنس AISI H11 می‌باشد. بعد از آماده شدن نمونه‌ها، آن‌ها را در دمای ۱۰۵۰°C به مدت ۱ ساعت آستنیته کرده و بلافاصله در روغن کوئنچ شدند. جهت جلوگیری از هر گونه تغییر در ساختار فولاد هنگام نیتروژن دهی پلاسمایی، دمای تمپر بالاتر از دمای نیتروژن دهی در نظر گرفته شد و نمونه‌ها در دمای ۵۳۰°C به مدت ۱ ساعت تمپر شدند. سختی نمونه‌ها ۵۴-۵۷ راکول سی شد. سپس تمامی سطوح نمونه‌ها با استفاده از روش‌های متالوگرافی به منظور ایجاد سطوح صاف برای عملیات نیتروژن دهی، سنباده و پولیش شدند.

جهت انجام عملیات نیتروژن‌دهی پلاسمایی به روش معمولی و توری فعال، از دستگاه نیتروژن‌دهی پلاسمایی متداول پاسی استفاده شد شکل (۲). نمونه‌ها تحت اتمسفر حاوی ۲۰٪N_2 -۸۰٪N_2 در دمای ۵۲۰°C با فرکانس ۸ کیلو هرتز، در چرخه های کاری ۳۰٪، ۵۰٪ و ۸۰٪ برای مدت زمان ۶ ساعت نیتروژن‌دهی پلاسمایی شدند. برای عملیات نیتروژن دهی پلاسمایی به روش توری فعال، ورق مشبکی از جنس فولاد ساده کربنی به ضخامت ۰/۸ میلی متر که حاوی سوراخ‌های با توزیع یکنواخت به قطر ۸ میلی متر به صورت استوانه ای تهیه شد. درپوش مورد استفاده نیز از همان ورق تهیه شد. نمونه‌ها بر روی میز کار که یک عایق سرامیکی آن را از پتانسیل منفی (کاتد) جدا می کند قرار داده شدند شکل (۳).

سپس توری ساخته شده روی سکوی موجود در محفظه دستگاه قرار گرفت. در روش نیتروژن‌دهی پلاسمایی به روش توری فعال، با وصل شدن توری به قطب منفی (کاتد) پلاسما روی سطح توری تشکیل می‌شود. هم چنین تولید اجزای فعال نیتریدی و هم چنین گرم کردن نمونه‌ها بر عهده توری فعال می‌باشد. در نهایت جهت بررسی ریز ساختار سطوح و مقاطع برش خورده شیارهای نمونه‌های نیتروژن‌دهی شده، از تصاویرمیکروسکوپ الکترونی روبشی و برای اندازه‌گیری ضخامت لایه ترکیبی از میکروسکوپ نوری و برای اندازه‌گیری ریز سختی نمونه‌ها از روش سختی سنج ویکرز با بار اعمال شده ۵۰ گرم استفاده شد. به منظور بررسی فازهای ایجاد شده در سطح شیار، از دستگاه تفرق سنجی اشعه ایکس استفاده شد. تفرق به دست آمده حاصل از پرتو Cu kα با ولتاژ ۴۰ کیلو ولت، جریان ۳۰ میلی آمپر در زاویه (۲θ) بین ۳۰ درجه (شروع) تا ۹۰ درجه (پایان) بوده است. همچنین برای بررسی رفتار خوردگی از یک دستگاه ثبت پتانسیل خوردگی (Autolab-PGSTATE30) به کار گرفته شد. برای انجام این آزمون یک دایره به قطر ۰۵/cm و مساحت ۰/۱۹۶ سانتی‌متر مربع از سطح نمونه‌ها انتخاب شد. از سل الکتروشیمیایی سه الکترودی استاندارد EG&G شامل الکترود مرجع کالومل (RE)، الکترود کمکی پلاتین (AE)، الکترود کاری (WE) و محلول ۳ درصد وزنی نمک طعام استفاده شد.آزمون خوردگی پلاریزاسیون توسط دستگاه پتانسیواستات EG&G مدل 273A انجام شد. سرعت روبش معادل ۱ میلی ولت بر ثانیه بود. نمونه‌ها در ابتدا به مدت ۱۰۰۰ ثانیه در محلول قرار گرفت تا پتانسیل آنها به ثبات برسد. پس از آن آزمون پلاریزاسیون در بازه‌ی پتانسیل ۸۰۰- تا ۱۰۰۰mV انجام شد. همچنین برای تحلیل نمودارهای پلاریزاسیون از آنالیز Quick نرم‌افزار Soft Corr III استفاده شد. این نرم‌افزار با در نظر گرفتن شیب بهینه‌ی نواحی کاتدی و آندی مقادیر پتانسیل، سرعت و چگالی جریان خوردگی را محاسبه کرد.

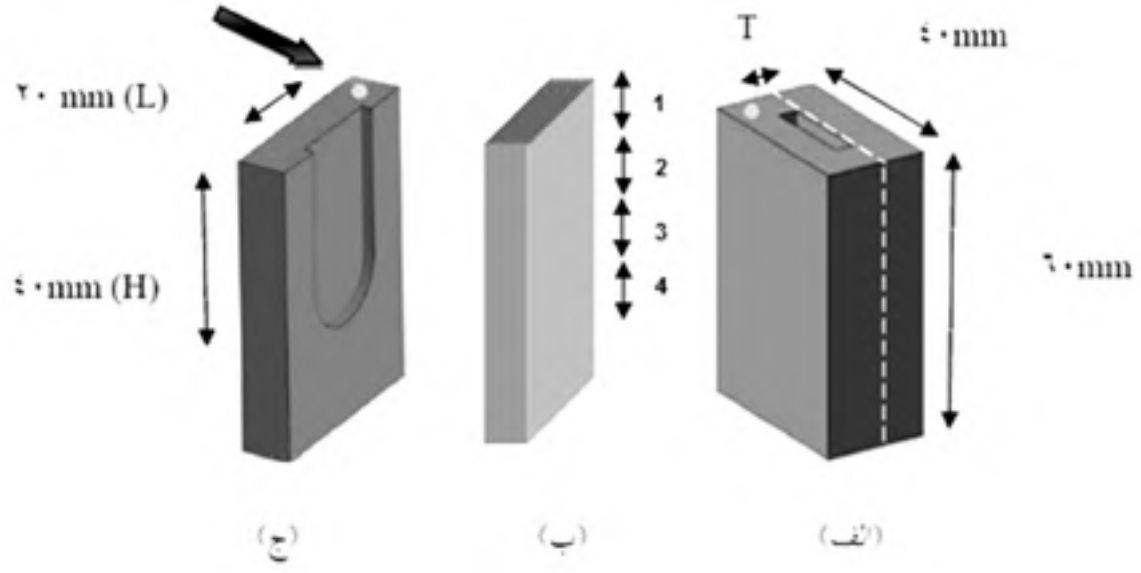
بعد از عملیات نیتروژن دهی نمونه‌های عملیات شده را از لبه شیار تا ته شیار به فاصله ۱ سانتی متر جدا کرده و به ترتیب از بالا مناطق را ۱،۲،۳،۴ نام‌گذاری کرده و در این گزارش نتایج مربوط به منطقه۱ نزدیک لبه شیار برای پراش پرتو ایکس و تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی و تست های خوردگی گزارش شده است.

۳- بحث و نتایج

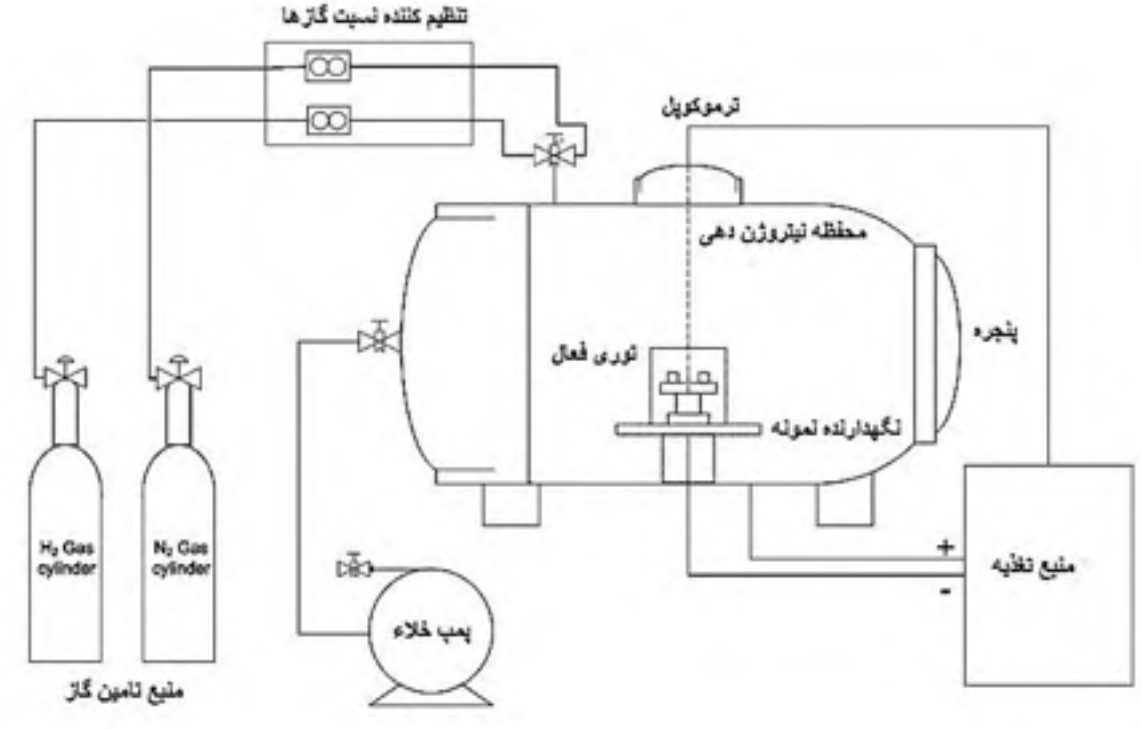
شکل (۴) نتایج زبری سنجی سطوح شیار ها که به روش توری فعال نیتروژن دهی پلاسمایی شده‌اند را نمایش می‌دهد. مشاهده می‌شود که با افزایش ضخامت شیار از ۲ به ۱۰ میلی متر زبری سطح نمونه ها افزایش پیدا می کند. دلیل آن می‌تواند حضور بیشتر نیتروژن، در نتیجه برخورد یون‌های پر انرژی موجود در محیط پلاسما با سطح توری پیرامون نمونه، ابتدا اتم‌های آهن از سطح توری کندوپاش می‌شوند، سپس به علت برخورد یون‌های آهن

جدول ۱- در صد ترکیب فولاد گرم کار AISI H11 (Wt/.).

عناصر	Fe	V	Mo	Cr	Ni	Si	S	P	Mn	C	دیگر عناصر
Wt. %	۹۲/۳۱	۰/۲۸	۰/۸۶	۳/۴۱	۰/۱۳۶	۰/۲۵	۰/۰۰۶۵	۰/۰۰۵	۰/۳۳	۰/۳	۲/۱۱



شکل ۱- شمایی از (الف) مجموعه نمونه عملیات نیتروژن دهی پلاسمایی شده متشکل از (ب) سطح مورد آزمایش از جنس AISI H11 و) ج) سطح شیار دار که با پیچ و مهره به هم وصل شده‌اند، پیکان محل استقرار ترموکوپل را نمایش می‌دهد.



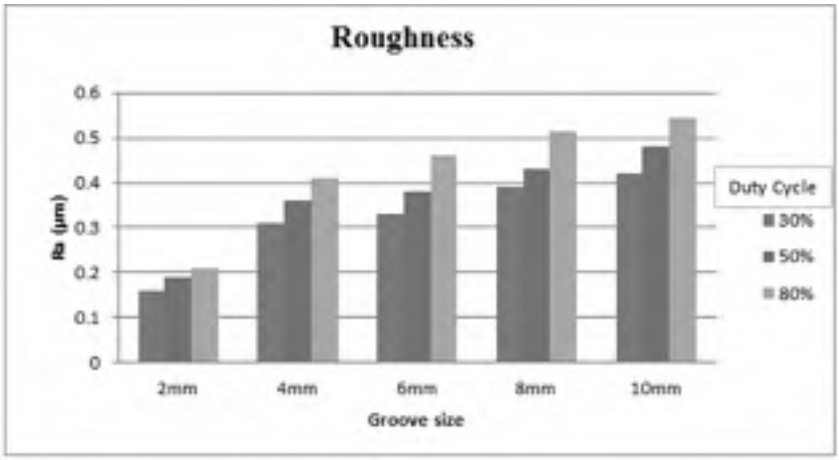
شکل ۲- طرح شمای از سیستم نیتروژن دهی پلاسمایی مورد استفاده در این پژوهش.

با نیتروژن در فضای اطراف سطح توری فاز نیترید آهن تشکیل می‌گردد. بخشی از این فاز های نیتریدی تشکیل شده به صورت رسوب مجدد بر روی سطح توری قرار می‌گیرند و بخشی دیگر از سوراخ‌های موجود در توری استوانه ای و در پوشش مشبک عبور کرده و بر روی سطح نمونه مورد عملیات رسوب می‌کنند، بیشتر می‌شود. هم چنین با حضور بیشتر نیتروژن، ذرات نیتریدی بزرگ‌تر شده و زبری سطح بیشتر می‌شود [۹]. هم چنین مشاهده می‌شود که مقدار زبری برای چرخه کاری ۵۰٪ و ۸۰٪ نسبتاً بالا و برای ۳۰٪ نسبتاً پایین می‌باشد. از طرفی زبری سطح با افزایش چرخه کاری افزایش می‌یابد. همچنین با افزایش فرکانس نیز زبری سطح افزایش می‌یابد. بر طبق گزارشات افزایش اتم‌های طبیعی و مولکول‌های پایدار اتم نیتروژن سبب تشدید بمباران یونی، نفوذ سریع نیتروژن و کندوپاش بیشتر می‌شود. در نتیجه با افزایش چرخه کاری، زبری سطوح افزایش می‌یابد[۲۰]. همان‌گونه که در شکل (۵) مشاهده می‌شود با افزایش پهنای شیار از ۲ به ۱۰ میلی‌متر سختی سطح شیار در همه نمونه‌ها افزایش می‌یابد.

از آنجایی که غلظت نیتروژن درون شیار با ضخامت ۱۰ میلی‌متر، بیشتر است. در صد نیترید های تشکیل شده در آن بیشتر می‌شود. این موجب افزایش سختی سطح در ضخامت ۱۰ میلی متر می‌شود[۲۱]. هم‌چنین مشاهده می‌شود که با افزایش چرخه کاری از ۳۰٪ به ۸۰٪ سختی سطح افزایش می‌یابد. به دلیل این که با افزایش چرخه کاری انرژی یون‌ها و فعالیت آن‌ها بیشتر می‌شود و ضریب نفوذ نیتروژن افزایش پیدا می‌کند. هم چنین با افزایش ضریب نفوذ، نیتروژن تا عمق بیشتری از سطح نفوذ کرده و باعث می‌شود نیترید

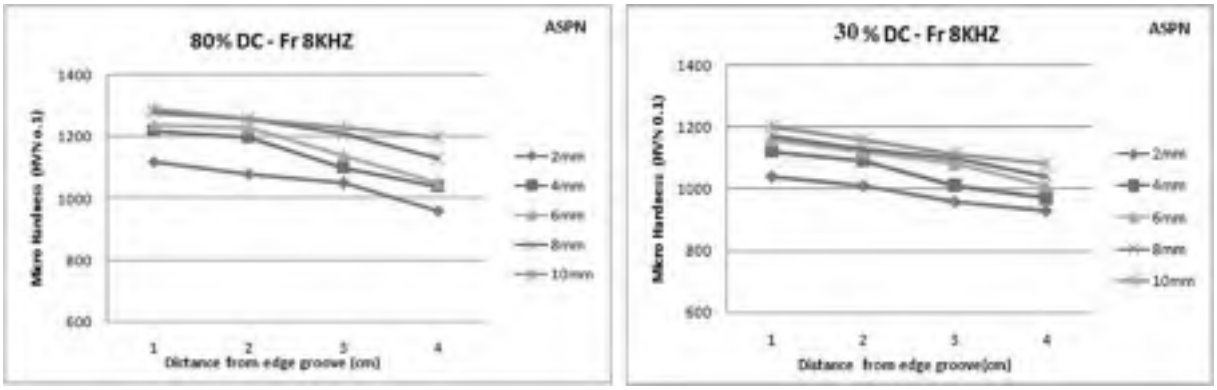


شکل ۳- نمایی از تجهیزات توری، درپوش، پایه و عایق سرامیکی مورد استفاده در این پژوهش.

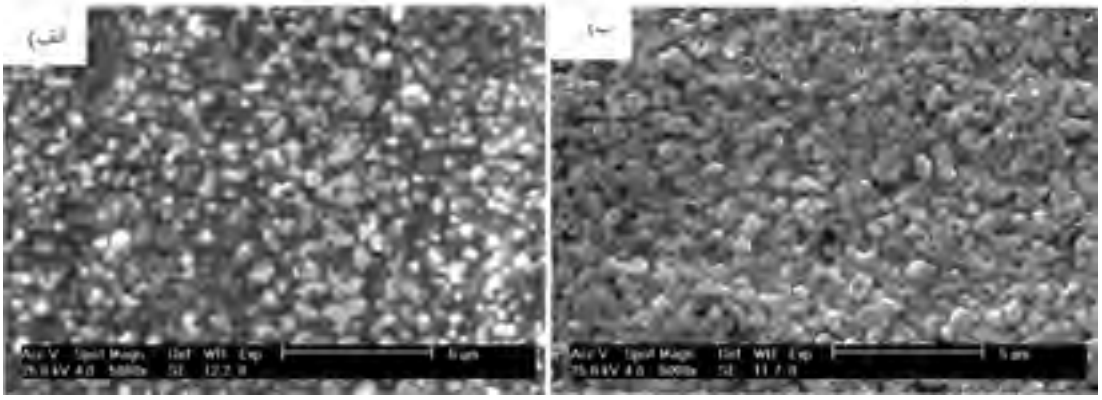


شکل ٤- نتایج زبری سطوح نمونه های عملیات شده به روش نیتروژن دهی پلاسمایی با توری فعال ASPN.

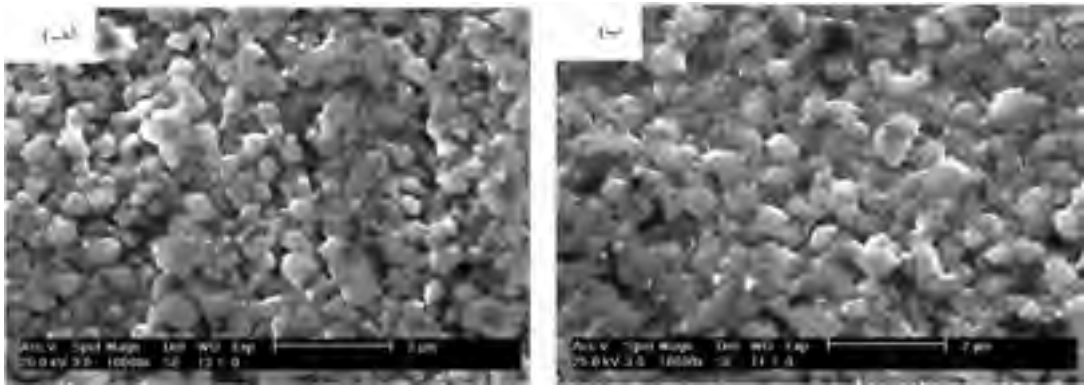
در شکل (۶) و (۷) می‌توان مشاهده کرد که سطح نمونه‌های نیتروژن دهی پلاسمایی شده به روش توری فعال با ذرات نیتریدی هگزاگونالی پوشیده شده است. با افزایش چرخه کاری ذرات نیتریدی درشت‌تر، سطح فلز نا هموارتر و زبرتر می‌شود. هم چنین با کاهش آن سطح هموار تر و ذرات نیتریدی کوچک‌تر می‌شود. مشاهده می‌شود که سطوح نیتروژن دهی شده به روش نیتروژن دهی پلاسمایی با توری فعال هموار و یکنواخت می باشد. در شکل (۶) که تصاویر SEM در بزرگنمایی پایین از شیار ۴ میلی‌متر و در شکل (۷) تصاویر SEM با بزرگنمایی بالا از شیار ۱۰ میلی‌متر دربزرگنمایی‌های بالاترگرفته شده است. با مقایسه این دو شکل مشاهده می‌شود که تاثیر چرخه کاری در شیار ۱۰ میلی‌متر کمتر می‌باشد و اندازه ذرات نیتریدی هگزاگونالی در شیار ۱۰ میلی‌متر بزرگتر می باشد [۲۲،۲۳].



شکل۵- نتایج سختی سطح نمونه‌های نیتروژن دهی شده با توری فعال از لبه شیار تا ته شیار در فرکانس۸ کیلو هرتز در دمای ۵۲۰ درجه سانتی‌گراد و زمان ۶ ساعت و در چرخه کاری الف) ٪۳۰ و ب) ٪۸۰.



شکل۶- تصاویر SEM با بزرگنمایی ۵۰۰۰ گرفته شده از سطح نمونه های نیتروژن دهی پلاسمایی شده با توری فعال در شیار ٤ میلی متر، فرکانس ۸ کیلو هرتز، دمای۵۲۰ درجه سانتی‌گراد و در چرخه کاری الف)٪۳۰ و ب) ٪۸۰.



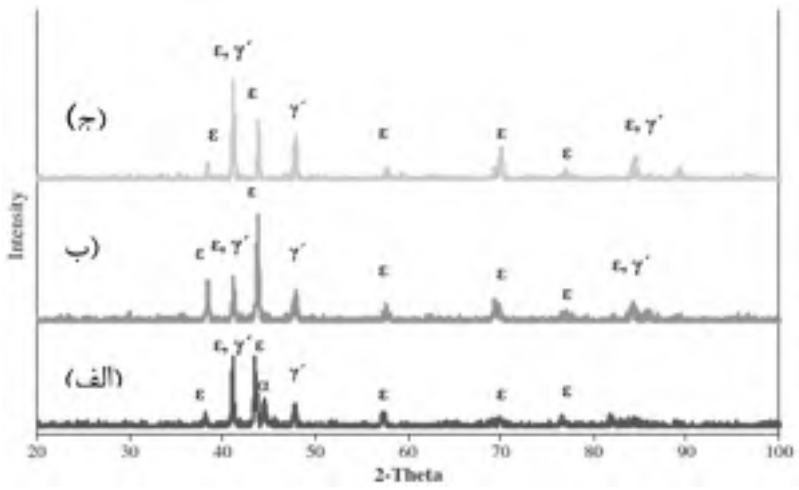
شکل۷- تصاویر SEM با بزرگنمایی ۱۰۰۰۰ گرفته شده از سطح نمونه های نیتروژن دهی پلاسمایی شده با توری فعال در شیار ۱۰ میلی متر، فرکانس ۸ کیلو هرتز، دمای۵۲۰ درجه سانتی‌گراد و در چرخه کاری الف)٪۳۰ و ب) ٪۸۰.

آهن و عناصر آلیاژی بیشتری تشکل شود که موجب زیاد شدن سختی می‌شود. لذا با افزایش فرکانس سختی سطوح به طور ناچیزی کاهش می‌یابد[۷].

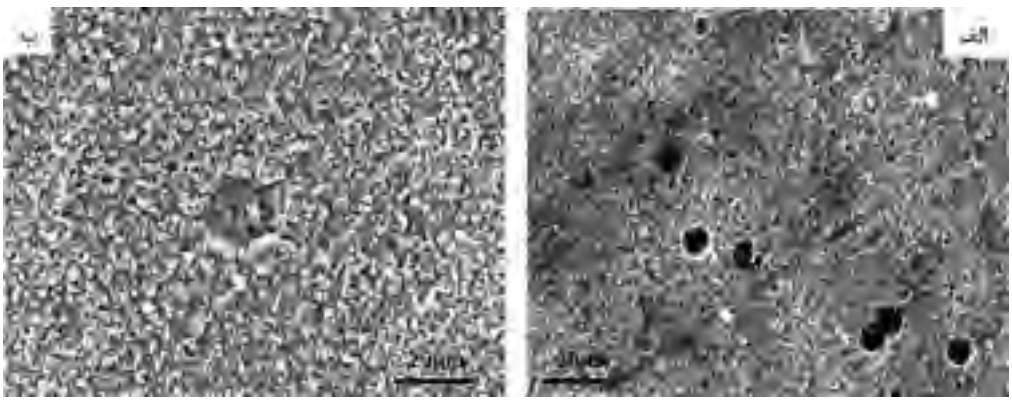
شکل (۸) نتایج پراش پرتو ایکس نمونه های نیتروژن دهی پلاسمایی شده به روش توری فعال در دمای ۵۲۰°C، زمان ۶ ساعت، فرکانس ۸ کیلوهرتز را در چرخه کاری ۳۰٪، ۵۰٪ و ۸۰٪ نمایش می‌دهند. در سطح همه نمونه‌ها فازهای γ':Fe_4N و ε: $Fe_{2-3}N$ تشکیل می‌شود [۲۴،۲۵]. هم چنین با مقایسه نتایج پراش پرتو ایکس نمونه‌های نیتروژن‌دهی شده به روش توری فعال مشاهده می‌شود که شدت فاز ε در روش توری فعال در چرخه کاری ۸۰٪ از همه بیشتر و در ۳۰٪ از همه کمتر می باشد. علت این امر حضور بیشتر نیتروژن و بمباران بیشتر در چرخه کاری بالاتر می باشد وجود پیک‌های مربوط به آهن α در نمونه‌ی نیتروژن‌دهی شده در ۵۲۰°C و زمان ۶ ساعت مربوط به زیرلایه است که بدلیل نازک بودن لایه‌ی پوشش در چرخه کاری ۳۰٪ شناسایی شده است.

با انجام آزمایش خوردگی و مشاهده‌ی سطح خورده شده در شکل (۹) مشخص شد که خوردگی حفره‌ایی در سطح هر دو نمونه‌ی مرجع بدون عملیات نیتروژن دهی پلاسمایی و نمونه نیتروژن‌دهی پلاسمایی شده در دمای ۵۲۰ به مدت ۶ ساعت در چرخه کاری ۵۰٪ اتفاق افتاده است. در مقایسه با نمونه‌ها نیتروژن‌دهی شده، حفره‌های ایجاد شده در سطح نمونه‌ی مرجع کوچک‌تر و تعداد بیشتری وجود دارد.

نتایج حاصل از برازش منحنی‌های آزمون پلاریزاسیون پتانسیل متغیر در جدول (۲) مشاهده می‌شود. نتایج نشان می‌دهد نمونه‌ی فولادی بدون عملیات براحتی در محلول NaCl خورده می‌شود. اما با نیتروژن‌دهی این نمونه مقاومت به خوردگی افزایش می‌یابد که می‌تواند بدلیل تشکیل یک لایه‌ی نیتریدی فشرده در سطح آن باشد. از بین نمونه‌های نیتروژن‌دهی شده، بیشترین مقاومت به خوردگی مربوط به دمای ۵۲۰°C در چرخه کاری ۸۰٪ می باشد. زیرا در این نمونه مقدار زیادی $Fe_{2-3}N$ تشکیل شده است و به



شکل ۸- الگوی XRD نمونه های فولاد H11 نیتروژن دهی شده در چرخه های کاری الف)۳۰٪، ب)۸۰٪ و ج)۵۰٪.



شکل ۹- تصویر میکروسکوپی الکترونی روبشی از سطح خورده شده ی نمونه های الف) فولاد H11 بدون عملیات و ب) فولاد نیتروژن دهی شده در ۵۲۰°C در چرخه کاری ۵۰٪.

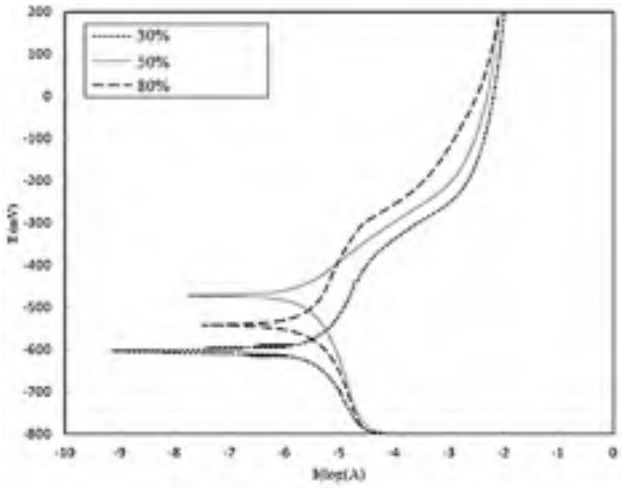
جدول ۲- نتایج حاصل از برازش منحنی‌های پلاریزاسیون پتانسیل متغیر برای نمونه‌های ذکر شده.

چگالی جریان خوردگی ($\mu A/cm^2$)	پتانسیل خوردگی (mV)	سرعت خوردگی (mpy)	
۳۹/۶۸۰	-۶۰۲/۵	۱۴/۵۱	Reference
۱۲/۷۹۹	-۴۶۴/۸	۶/۴۴۰	ASPN 520 °C -6 h-80%DC
۲۴/۰۳۸	-۶۱۱/۳	۱۲/۴۳	ASPN 520 °C -6 h-30%DC
۱۸/۸۸۴	-۴۵۹/۱	۹/۲۱	ASPN 520 °C -6 h-50%DC

نظر می‌رسد این فاز خواص خوردگی بهتری دارد. همچنین این نتایج نشان می‌دهد با نیتروژن‌دهی پلاسمایی در چرخه کاری ۳۰٪ در مقاومت به خوردگی نمونه‌ی فولادی نیتروژن دهی شده تغییر چندانی حاصل نمی‌شود. زیرا لایه‌ی تشکیل شده در این حالت ضخامت کمی دارد.

الکترود استاندارد کالومل یا الکترود کالومل اشباع یکی از چند گونه الکترود مرجع است. پایه کار این الکترود واکنش جیوه و کلرید جیوه (Hg_2Cl_2) یا همان کالومل است. فاز آبی که بین این دو ارتباط برقرار می‌کند، کلرید پتاسیم اشباع در آب است. الکترود شاهد، الکترودی با پتانسیل معلوم می‌باشد که برای تعیین پتانسیل سایر الکترودها مورد استفاده قرار می‌گیرد. پتانسیل الکترود استاندارد، اساس تعیین پتانسیل سایر الکترودها می‌باشد (پتانسیل صفر).

اثر افزایش چرخه کاری در نیتروژن‌دهی پلاسمایی بر بهبود خواص خوردگی را می‌توان با مقایسه‌ی منحنی‌های پلاریزاسیون شکل (۱۰) مشاهده کرد. با افزایش چرخه کاری در روش نیتروژن‌دهی پلاسمایی با توری فعال مطابق با شکل (۸) مقدار فاز نیتریدی تشکیل شده در سطح بیشتر می‌شود. این نتیجه با نتایج بدست آمده از تحقیقات گذشته مطابقت دارد [۲۶ و۲۷]. این امر موجب بهبود خواص خوردگی بدلیل وجود فازهای مقاوم به خوردگی در سطح می‌شود. همچنین مشاهده می شود که افزایش چرخه کاری در روش نیتروژن‌دهی پلاسمایی با توری فعال موجب پوشیده شدن بهتر دانه‌های کاربیدی و مرز آنها می‌شود که این مطلب نیز به افزایش مقاومت به خوردگی کمک می‌کند. با در نظر گرفتن مقادیر ذکر شده در جدول (۲) و شکل‌های (۱۰) می‌توان نتیجه گرفت بیشینه‌ی چرخه کاری در روش نیتروژن‌دهی پلاسمایی، باعث کاهش سرعت خوردگی به کمترین مقدار و بیشترین افزایش در مقاومت به خوردگی نمونه می‌شود. بطوری که با انجام عملیات نیتروژن‌دهی پلاسمایی در ۵۲۰°C به مدت ۶ ساعت در چرخه

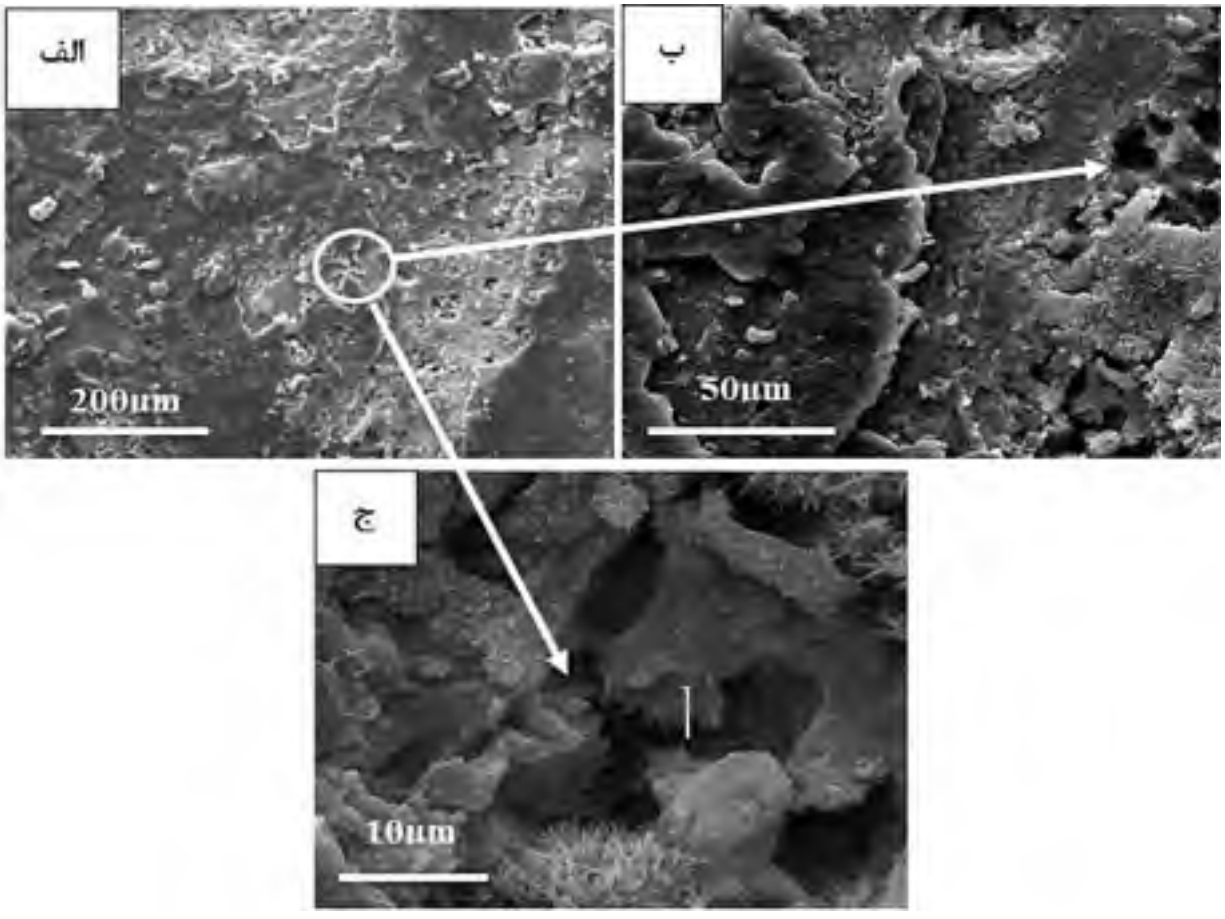


شکل -۱۰ منحنی پلاریزاسیون پتانسیل متغیر برای نمونه های نیتروژن دهی پلاسمایی شده در دمای ۵۲۰°C و زمان ۶ ساعت در چرخه های کاری ٪۳۰، ٪۵۰ و ٪۸۰.

فولاد مورد استفاده در این تحقیق حداکثر مقدار کُرم آن در حدود ۳/۴ درصد می‌باشد. به این جهت، قبل از عملیات نیتروژن دهی پلاسمایی مقاومت به خوردگی این فولاد در محیط‌های حاوی یون کلر در مقایسه با فولادهای زنگ نزن بسیار پایین بوده و به لحاظ عدم تشکیل لایه‌های پسیو و محافظت کننده بر سطح آنها، در این نوع از محیط‌های خورنده، شدیداً در معرض حملات حفره‌ای قرار می‌گیرند. شایان ذکر است که فولادهای زنگ‌نزن با بیش از ۱۲ درصد کرم در بسیاری از محیط‌های خورنده، از یک سطح پسیو برخوردار می‌باشند که موجب بهبود مقاومت به خوردگی آنها می‌گردد.

توری فلزی پیرامون نمونه‌ها در حین عملیات نیتروژن دهی از کندوپاش مستقیم سطح نمونه جلوگیری نموده و ذرات نیترید آهن رسوب یافته بر روی سطح، به‌صورت یکنواختی جذب سطح داغ نمونه گردیده و با نفوذ یکپارچه نیتروژن از سطح نیتریدهای فوق به داخل سطح نمونه، نیتریدهای پایداری نظیر ε و γ' در

عمق آن تشکیل می‌گردد. سطح نمونه های نیتروژن دهی شده بیانگر تشکیل یک سطح کاملاً یکنواخت و بدون عیب در فرایند ASPN نسبت به فرایند CPN می‌باشد. بنابراین احتمال تشکیل مناطق تخریب شده‌ای که موجب خوردگی موضعی سطح نمونه‌ها گردد، بسیار کم بوده و ردیابی حفره‌هایی با مشخصاتی مشابه آنچه که در مورد نمونه‌های نیتروژن دهی شده در عملیات CPN گفته شد، نسبتاً دشوار به نظر می‌رسد. با این حال، بررسی های انجام شده نشان داد که این نمونه ها نیز پس از تماس با محیط خورنده دستخوش خوردگی می‌گردند. منشاء ظهور خوردگی در این نمونه‌ها به‌طور محتمل ناشی از دو عامل مهم در نحوهٔ شکل گیری لایه ترکیبی در حین عملیات ASPN می باشد. توزیع ذرات هگزاگونالی نیتریدی با جهت گیری کاملاً اتفاقی در محورهای آنها، می‌تواند موجب منافذی با ابعاد مختلف جهت نفوذ عوامل خورنده به داخل سطح باشد. یون‌های خورنده می‌توانند از این منافذ وارد شده و تا سطح لایه زیرین این ذرات نفوذ کنند. تحقیقات نشان داده است که این ذرات عمدتاً از نوع نیتریدهای ε بوده و لایه زیرین آنها می‌تواند بسته به نوع پارامترهای فرایند (دمای عملیات، زمان نیتروژن دهی، مخلوط گازی و پارامترهای مربوط به سیستم توری) از نوع γ' و یا $\gamma' + \alpha - Fe$ باشد [۲۸]. در این شرایط احتمالاً اختلاف ترکیب بین این ذرات با لایه زیرین و یا اختلاف ترکیب این ذرات با یکدیگر می‌تواند در مجاورت محیط خورنده، موجب تشکیل میکروپیل‌های گالوانیکی گردیده و با اتصال این مناطق با یکدیگر و گسترش آنها، سطح نمونه به‌صورت ظاهراً یکنواختی دچار خوردگی گردد. شکل (۱۱)، سطح یکنواختی از لایه ترکیبی موجود بر روی سطح را نشان می‌دهد که پس از آزمایش خوردگی به‌صورت یکنواختی خورده شده و حفره های ریزی با تعداد کم و فاصله خیلی زیاد از یکدیگر در سطح آن پدیدار گردیده است. برخی از حفره ها در اثر نفوذ یون‌های خورنده از مسیرهای متصل به هم زیر ذرات، به یکدیگر متصل شده و چاله‌های درشت‌تری را به‌صورت پلکانی بر سطح نمونه ایجاد نموده‌اند.



شکل ۱۱- تصاویر میکروسکوپ الکترونی از نمونه های نیتروژن دهی شده از طریق توری فعال.

نتیجه گیری

۱- در سطح کلیه نمونه‌ها فاز های $\gamma':Fe_4N$ و $\varepsilon: Fe_{2-3}N$ تشکیل شده است. با افزایش ضخامت شیار شدت فاز ε به γ' افزایش می‌یابد. در سطح نمونه عملیات شده با توری فعال با عمق شیار ۲ میلی‌متر فقط فاز α مشاهده می‌شود. با افزایش پهنای شیار و کاهش چرخه کاری نسبت ε به γ' افزایش می‌یابد.

۲- زبری سطح در روش نیتروژن دهی پلاسمایی با افزایش پهنای شیار و چرخه کاری به دلیل کندوپاش بیشتر سطح و درشت شدن رسوبات تشکیل شده بیشتر می‌شود.

۳- در نیتروژن دهی پلاسمایی به روش توری فعال اثر پدیده کاتد توخالی در شیار های باریک و نازک با چرخه کاری بالا مشاهده نمی‌شود.

۴- در روش نیتروژن‌دهی پلاسمایی با توری فعال سختی سطح شیارها با افزایش پهنای شیار و افزایش چرخه کاری بیش‌تر می‌شود زیرا غلظت نیتروژن درون شیارها و درصد نیتریدهای تشکیل شده نیز بیشتر شده که این موجب افزایش سختی سطح می‌شود.

۵- در مقایسه کیفی نمونه‌ها نیتروژن‌دهی شده با نمونه‌های بدون عملیات شده، حفره‌های ایجاد شده در سطح نمونه‌ی مرجع کوچک‌تر بوده و نیز دارای تعداد بیشتری می باشد.

۶- با نیتروژن‌دهی پلاسمایی مقاومت به خوردگی فولاد H11 افزایش می‌یابد که می‌تواند بدلیل تشکیل یک لایه‌ی نیتریدی فشرده در سطح آن باشد. از بین نمونه‌های نیتروژن‌دهی شده، بیشترین مقاومت به خوردگی مربوط به دمای ۵۲۰°C در چرخه کاری ۸۰ ٪ می‌باشد.

مراجع

[1] 1. M. Olzon-Dionysio, M. Campos, M. Kapp and S.DE. Souza, Influences of plasma nitriding edge effect on properties of 316 L stainless steel, Surface and Coatings Technology, Vol. 204, 2010, Pp. 3623-3628.

[2] M. Berg, C.V. Budtz, H.Reitz, K.O. Schweitz, and J. Chevallier, on Plasma nitriding of steels, Surface and Coating Technology,Vol. 124, 2000, Pp. 25-31.

[3] K. Ozbaysal, and O.T. Inal, Structure and properties of ion nitrided stainless steel, Material Science and Engineering, Vol. 21, 1986, Pp. 4318-4326.

[4] E.A. Ochoa, D. Wisnivesky, T. Minea, M. Ganciu, C. Tauziede, P. Chapon and F. Alvarez, Microstructure and properties of the compound layer obtained by pulsed plasma nitriding in steel gear, Surface and Coatings Technology, Vol. 1203, 2009, Pp. 157-1461.

[5] S.Y. Sirin, K. Sirin and E. Kaluc, Effect of the ion nitriding surface hardening process on fatigue behavior of AISI 4340 steel, Material Characterization,Vol. 59, 2008, Pp. 351-358.

[6] Ashrafizade, F., "Influence of plasma and gaz nitriding on fatigue resistance of plain carbon steel", Surface and Coatings Technology, Vol. 173-174, 2003, Pp. 1196-1200.

[7] B.Y. Jeong and M.H. Kim, Effect of pulse frequency and temperature on the nitride layer and surface characteristics of plasma nitrided stainless steel, Surface and Coatings Technology, Vol. 137, 2001, Pp. 249-254.

[8] Kaijie Lin , Xiaoying Li, Yong Sun, Xia Luo, Hanshan Dong, Active screen plasma nitriding of 316 stainless steel for the application of bipolar plates in proton exchange membrane fuel cells, International Journal of Hydrogen Energy, Vol. 39, Issue 36, 2014, Pp. 21470–21479.

[9] CZ. Li and T. Bell, Principals mechanisms and applications of active screen plasma nitriding, Heat Treatment of Metal, Vol. 30, 2003, Pp. 1-7.

[10] L. Shen, L. Wang and J. Xu, Plasma nitriding of AISI 304 austenitic stainless steel assisted with hollow cathode effect, Surface & coatings Technology, Vol. 228, 2013, Pp. 456-459.

[11] J. Gorges, TC plasma nitriding, Plasma Metal, proceeding of 12th IFHTSE Congress, Melbourne, Australia, International Federation of Heat Treating and Surface Engineering, Vol. 3, 2000, Pp. 225-229.

[12] K. Nikolov, K. Köster, P. Kaestner, G. Bräuer, C.-P. Klages, Strip hollow cathode method for plasma thermochemical treatment for surface modification of thin metal strips: Plasma nitriding of austenitic stainless steel sheets for bipolar plates, Vacuum, Vol. 102, 2014, Pp. 31–37.

[13] DH. Jack, S. Winnik, Effect of process variables on the fatigue resistance of nitrided steels, In Proceeding of the Heat Treatment, Birmingham, The Metals Society, Vol. 79, 1979, Pp.169-177.

[14] JP. Alves, C. Giacomelli, AN. Klein, JLR. Muzart, A. Spinelli, Characterization of a sintered and sintered/ plasma-nitrided Fe-1.5%Mo alloy by SEM, X-ray diffraction and electrochemical techniques Mater Res, 2002, Pp.165–172.

[15] D. Oliveira, P. Tschiptschin and E. Pinedo, Simultaneous plasma nitriding and ageing treatments of precipitation hardenable plastic mould steel, Materials and Design, 2006.

[16] A. Chala, C. Nouveau, M.A. Djouadi, P. Steyer, J.P. Millet, C. Saied, M.S. Aïda and M. Lambertin, Effect of duplex treatments by plasma nitriding and triode sputtering on corrosion behaviour of 32CDV13 low alloy steel, Surface & Coatings Technology, Vol. 200, 2006, Pp. 6568–6571.

[17] L.A. Espitia , Hanshan Dong, Xiao-Ying Li, C.E. Pinedo, A.P. Tschiptschin,Cavitation erosion resistance and wear mechanisms of active screen low temperature plasma nitrided AISI 410 martensitic stainless steel, Wear, Vol. 332–333, 2015, Pp. 1070–1079.

[18] A. Alsaran, H. Altun, M. Karakan and A. Celik, Effect of post-oxidizing on tribological and corrosion behaviour of plasma nitrided AISI 5140 steel, Surface and Coatings Technology, Vol. 176, 2004, Pp. 344–348.

[19] Z. Soltani Asadi and F. Mahboubi, Effect of Component Geometry on the Plasma Nitriding Behavior of AISI 4340, Materials and Design, 2011, Pp. 1-6.

[20] G. Jeong, M. Hwang, Y. Jeong, M. Hokim and C. Lee, Effect of the Duty Factor on the Surface Characteristics of the Plasma Nitride and Diamond-Like Carbon Coated High-Speed Steel, Surface and Coatings Technology, Vol. 124, 2000, Pp. 222-227.

[21] SH. Ahangarani, F. Mahboubi and AR.Sabour, Effect of Various Nitriding Parameters on Active Screen Plasma Nitriding Behavior of a Low-Alloy Steel, Vacuum, Vol. 1032 , 2006, Pp. 1-7.

[22] C. Zaho, CX. Li, H. Dong and T. Bell, Study on the Active Screen Plasma Nitriding and it is Nitriding Mechanism, Surface and Coatings Technology, Vol. 201, 2006, Pp.15-20.

[23] SH. Ahangarani, AR. Sabour and F. mahboubi, Surface Modification of 30 Cr Ni Mo8 Low-Alloy Steel by Active Screen Step and Conventional Plasma Nitriding Metods, Surface and Coatings Technology, Vol. 254, 2007, Pp. 27-35.

[24] A. Nishimoto, K. Nagatsuka, R. Narita and K. Akamatsu, Effect of the distance between screen and sample on active screen plasma nitriding properties, Surface and Coatings Technology, Vol. 205, 2010, Pp. 365-368.

[25] F. Mahboubi, M. Samandi, D. Dunne, A. Bloyce and T. Bell, Plasma nitriding of microalloyed steel, Surface and Coatings Technology, Vol. 71, 1995, Pp. 135-141.

[26] R.L.O Basso, R.J. Candal, C.A. Figueroa, D. Wisnivesky, F. Alvarez, Influence of microstructure on the corrosion behavior of nitrocarburized AISI H13 tool steel obtained by pulsed DC plasma, Surface and Coating technology, Vol. 203, 2009, Pp. 1293-1297.

[27] M. Keshavarz Hedayati, F. Mahboubi, T. Nickchi, Comparison of conventional and active screen plasma nitriding of hard chromium electroplated steel, Vacuum, Vol. 83, 2009, Pp. 1123-1128.

[28] H.L. Cao, C.P. Luo, J.W. Liu, C.L. Wub and G.F. Zoua, Formation of a nanostructured CrN layer on nitrided tool steel by low-temperature chromizing, Scripta Materialia, Vol. 58, 2008, Pp.786–789.

مطالعه اثر فلفل سیاه به‌عنوان یک بازدارنده طبیعی خوردگی مس در محلول اسیدی

هادی عادل‌خانی*[۱]، افسانه مجتهدزاده اصل[۲]، خدیجه دیده‌بان افشرد[۲]

[۱] **تهران، پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای، پژوهشکده چرخه سوخت هسته‌ای**
[۲] **تهران، دانشگاه پیام نور، مرکز تهران شرق**

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

تاریخ دریافت: ۱۳۹۴/۰۳/۳۰ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۴/۰۵/۲۷

چکیده

در این پژوهش، نحوه عملکرد فلفل سیاه به عنوان بازدارنده خوردگی مس در محلول اسید سولفوریک بررسی شده است. خوردگی و مورفولوژی نمونه‌ها به ترتیب با کمک آزمون پتانسیودینامیک و میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) انجام شده است. جهت تعیین ساختار ماده فعال موجود در فلفل سیاه و تعیین گروه‌های عاملی موثر در آن، از روش طیف سنجی تبدیل فوریه فروسرخ (FTIR) استفاده شده است. فلفل سیاه با تاثیر بر شاخه کاتدی و آندی منحنی پلاریزاسیون به‌عنوان یک ماده بازدارنده عمل کرده و باعث کاهش سرعت خوردگی مس در محیط اسیدی می شود. حضور فلفل سیاه بر شاخه کاتدی منحنی پلاریزاسیون تاثیر بیشتری را نشان می‌دهد. در بررسی تاثیر غلظت فلفل سیاه بر بازدهی باز دارندگی، مشخص گردید که با افزایش غلظت، میزان بازدهی افزایش می یابد به طوری که در غلظت ۵۴۸ mg/L، بازدهی ۸۶٪ بدست آمده است. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نشان می دهد که فلفل سیاه به عنوان یک بازدارنده طبیعی، باعث جلوگیری از خوردگی موضعی مس شده است.

کلمات کلیدی: خوردگی، بازدارنده طبیعی، فلفل سیاه، منحنی پلاریزاسیون

Study of Black Pepper Effect as Natural Corrosion Inhibitors for Copper in Acidic Solution

H. Adelkhani[1]*, A. Mojtahedzade [2], Kh. Didehban [2]

[1] Nuclear Fuel Cycle Research School, NSTRI, Tehran, Iran.
[2] Department of Chemistry, Payame Noor University, Tehran, Iran.

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

Submission: 2015, 06, 20 Acceptance: 2015, 08, 18

Abstract
In this study, the influence of black pepper on the corrosion behavior of copper samples in sulfuric acid has been investigated. The corrosion test and morphology study were carried out by potentiodynamic polarization and Scanning Electron Microscopy (SEM) respectively. Fourier Transform Infrared (FTIR) technique was used for determination function groups in black pepper. The black pepper, as inhibitor, decreased corrosion rate of Cu in acidic media by affected cathodic and anodic polarization curves. The present of black pepper has shown more effect on the cathodic polarization curve. The results showed that Inhibition Efficiency (IE) increased when the black pepper concentration increased and become highest IE=86% at 548 mg/L. the SEM image confirmed that the black pepper as natural inhibitor prevented localized corrosion of copper.

Keywords: Corrosion, Natural inhibitors, Black pepper, Polarization curve.

۱- مقدمه

کنترل خوردگی از نظر اقتصادی و زیست محیطی اهمیت زیادی دارد. استفاده از مواد بازدارنده به عنوان یک روش کارآمد در کاهش سرعت خوردگی و جلوگیری از خسارات ناشی از خوردگی شناخته شده است. در انتخاب مواد بازدارنده علاوه بر توجه به عملکرد مناسب در بازدارندگی از خوردگی و حداقل غلظت مورد استفاده، نکته مهم دیگر این است که این ماده دوستدار محیط زیست باشد. بنابراین ماده بازدارنده علاوه بر کاهش سرعت خوردگی، باید دارای کمترین اثرات جانبی را بر محیط زیست داشته باشد. از این‌رو در سالیان اخیر به استفاده از مواد طبیعی به عنوان بازدارنده توجه ویژه‌ای شده است. به بیان دیگر اثرات زیان‌بار زیست محیطی اکثر بازدارنده‌های آلی و معدنی باعث توسعه پژوهش و استفاده از مواد طبیعی ارزان، غیرسمی و سازگار با محیط زیست به‌عنوان بازدارنده خوردگی شده است. بازدارنده ها طبیعی زیر مجموعه بازدارنده‌های سبز (Green corrosion inhibitors) شناخته می‌شوند. بازدارنده‌های سبز بازدارنده های هستند که فاقد فلزات سنگین (heavy metals) یا مواد سمی (toxic compounds) بوده و به‌راحتی در محیط زیست تجزیه می‌شوند. در جدول ۱، تعدادی از مواد طبیعی که به عنوان بازدارنده طبیعی در جلوگیری از خوردگی برای فلزات مختلف بکار رفته، ارائه شده است [۸-۱].

اگر چه برای سازه‌هایی از جنس مس یا آلیاژهای مس (برنج و برنز) استفاده مواد بازدارنده معدنی (کرومات و مولیبدات‌ها) امکان‌پذیر است، اما بیشترین مواد بازدارنده مورد استفاده برای این سازه‌ها بر پایه ترکیبات آلی شامل آزول‌ها (azoles)، آمین‌ها (amines) و آمینو اسیدها است. این دسته از مواد، به دلیل وجود هتروواتم‌های نیتروژن، گوگرد، اکسیژن و یا فسفر، در سطح مس جذب شده و به عنوان یک بازدارنده جذبی عمل می‌کنند [۱۰-۹].

در مورد بازدارنده‌های طبیعی نتایج آزمون پلاریزاسیون نشان داده که این بازدارنده‌ها در مکانیسم عمل کرد خود با ایجاد تاثیر بر واکنش‌های آندی و کاتدی، باعث تغییر شرایط خوردگی می‌شوند. به بیان دیگر این نوع بازدارنده‌ها از نوع مختلط (آندی-کاتدی) هستند که با جذب روی سطح فلز و مسدود کردن نقاط فعال باعث کاهش واکنش‌های آندی و کاتدی می‌شوند. بر این اساس مطالعات در زمینه ایزوتروم‌های جذب و عوامل ترمودینامیکی جذب نیز انجام شده است [۸-۷].

استفاده از ظروف مسی برای پخت غذا بسیار معمول است و در قریب به اتفاق غذاهای ایرانی از رب و فلفل به عنوان مواد افزودنی استفاده می‌شود. در صنعت تولید رب، قوام (معیار مقاومت یک سیال به حرکت) بیشتر نشان دهنده کیفیت بهتر رب است. ایجاد قوام در رب با تغییرات pH توسط اسیدسولفوریک، اسیدارتو ومتاپیروفسفریک یا اسید هیدروکلریک انجام می شود [۱۱]. بنابراین می‌توان گفت که ظروف مسی که برای پخت غذای حاوی رب مورد استفاده قرار می‌گیرند، در معرض محیط اسیدی قرار می‌گیرند. هدف این مقاله بررسی نحوه عملکرد فلفل سیاه به عنوان بازدارنده‌های خوردگی برای قطعات مسی است، تا به این سئوال پاسخ داده شود که حضور فلفل علاه بر تاثیر بر طعم غذا، آیا تاثیر بر رفتار خوردگی مس دارد یا خیر؟ به این منظور با انجام آزمون خوردگی در محیط اسیدسولفوریک یک مولار به همراه فلفل سیاه (با غلظت‌های مختلف)، حضور و عدم حضور

جدول ۱ - مواد طبیعی بکار رفته به عنوان بازدارنده خوردگی فلزات.

ماده طبیعی	فلز/آلیاژ	مرجع
زرد چوبه، روناس، دارچین و حنا	مس و فولاد	۱
متیونین	فولاد	۲
عسل و رزماری	مس	۳
عصاره گیاه وسمه	فولاد	۴
فلفل سیاه	فولاد	۵
فلفل	فولاد	۶

و هم چنین تاثیر غلظت فلفل سیاه بر منحنی‌های پلاریزاسیون و مورفولوژی سطح نمونه‌ها بررسی شده است.

۲- مواد و روش تحقیق

نمونه‌های مسی با ابعاد cm ۱× ۱ از یک ورقه مسی انتخاب و عملیات شستشوی اولیه و چربی زدایی در محلول استون انجام شده است. آزمایش های خوردگی بر اساس استاندارد ASTM G5 انجام گردید[۱۲]. این آزمون با استفاده از یک الکترود کار (نمونه‌ها با سطح cm^2 ۲)، یک الکترود کالومل اشباع (SCE) و یک الکترود کمکی پلاتین و سرعت روبش mV/s ۱ به کمک دستگاه گالوانواستات-پتانسیواستات اتولب (AuotLab) انجام شد. آزمون خوردگی برای الکترولیت حاوی اسید سولفوریک (M ۱) با غلظت‌های مختلف فلفل سیاه انجام شده است.

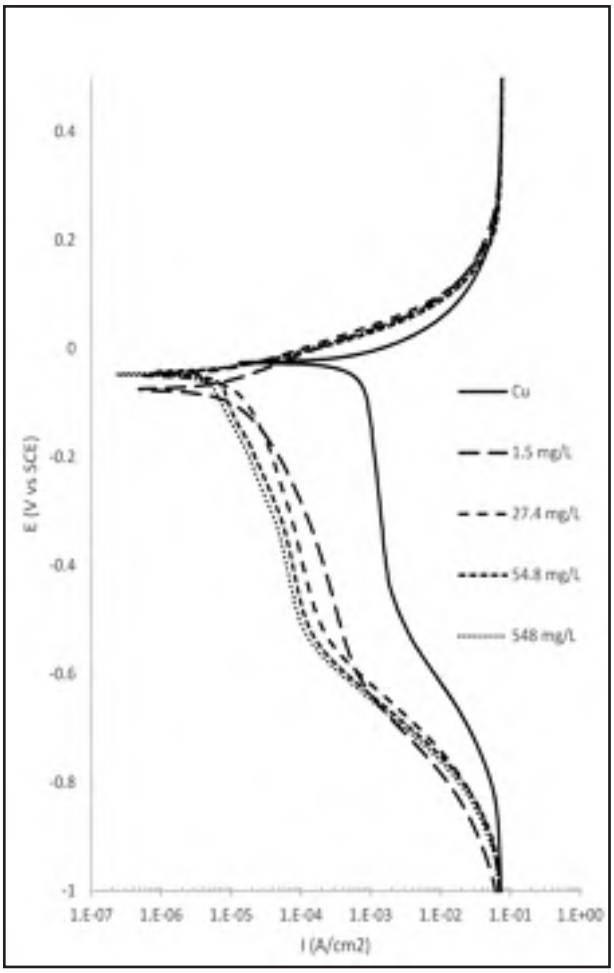
قبل از شروع آزمون نمونه‌ها به مدت ۱ ساعت در الکترولیت خوردگی قرار گرفتند تا حالت پایدار ایجاد شود. آزمون‌های خوردگی برای هر نمونه سه بار تکرار شد و برای بدست آوردن جریان خوردگی و پتانسیل خوردگی از آن‌ها میانگین‌گیری شد. مطالعات مورفولوژی به کمک میکروسکوپ روبشی الکترونی مدل Seron Technology-AIS2100 انجام شد. طیف‌سنجی تبدیل فوریه-مادون قرمز (FT-IR) با دستگاه Shimadzu IR Prestige21 انجام شده است.

بازدهی بازدارندگی خوردگی فلفل سیاه (IE) بر اساس رابطه ۱ محاسبه شد. در این رابطه i و io به ترتیب جریان خوردگی در حضور و عدم حضور بازدارنده است.

$$IE = \frac{io-i}{i_o} \times 100 \qquad (۱)$$

۳- نتایج و بحث

در شکل ۱ منحنی‌های پلاریزاسیون نمونه‌های مسی در محیط اسیدسولفوریک، برای غلظت‌های مختلف فلفل سیاه به نمایش درآمده است.



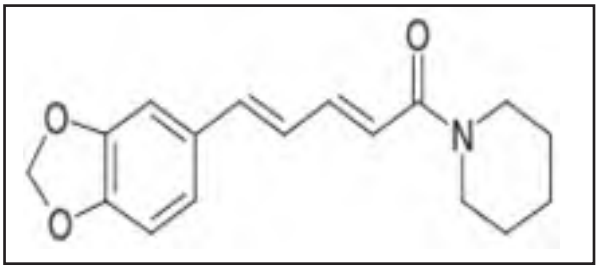
شکل ۱- منحنی پلاریزاسیون نمونه‌های مسی در محیط اسید سولفوریک (M ۱) با غلظت‌های مختلف فلفل سیاه

جدول ۲ - نتایج آزمون خوردگی مس در الکترولیت حاوی اسید سولفوریک (M ۱) و فلفل سیاه

غلظت فلفل سیاه (mg/L)	i_{corr} (A/cm^2)	E_{corr} (mV)	β_a (mV/decade)	β_c (mV/decade)	R_p (Ωcm^2)
0	7.84E-05	-26	155	43	148
1.5	6.23E-05	-76	146	45	165
27.4	4.02E-05	-48	157	48	218
54.8	3.55E-05	-42	150	87	375
548	1.06E-05	-47	173	117	576

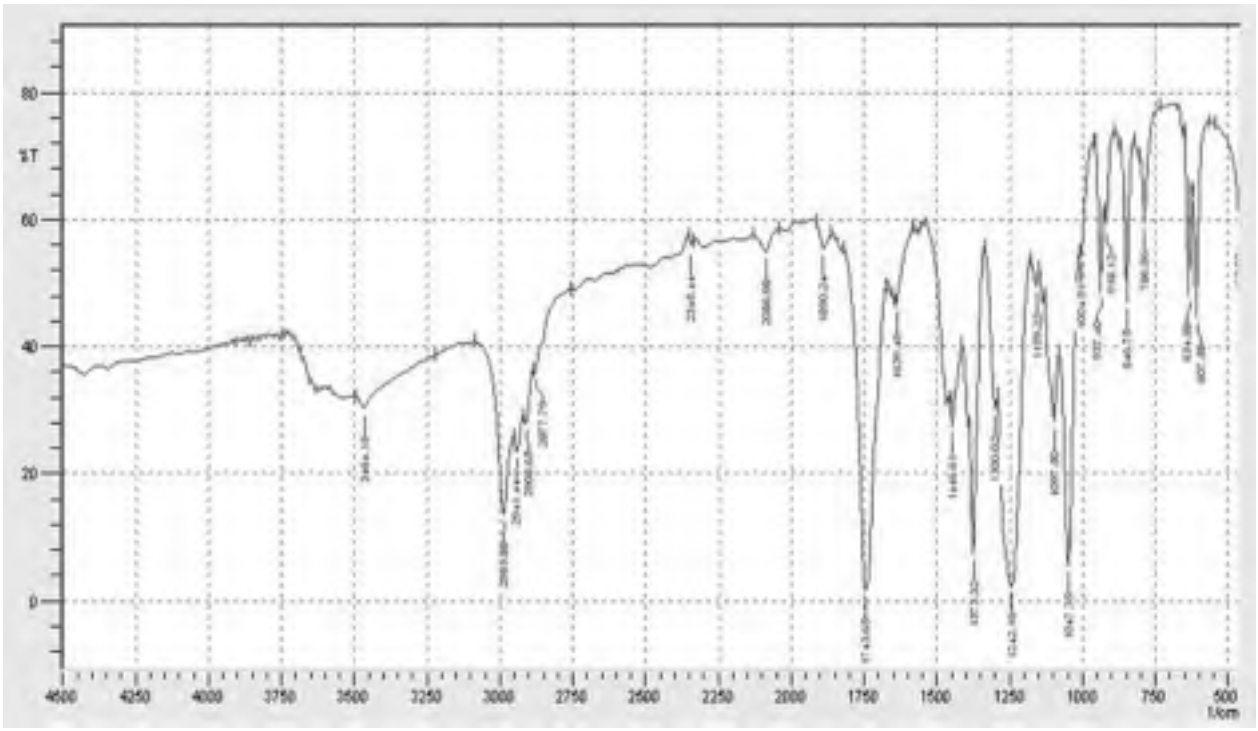
نتایج حاصل از منحنی های پلاریزاسیون شامل جریان خوردگی (i_{corr})، پتانسیل خوردگی (E_{corr})، شیب تافل کاتدی (β_c) و آندی (β_a) و مقاومت پلاریزاسیون (R_p) در جدول ۲ ارائه شده است. بر اساس این نتایج، مشاهده می شود که با افزایش غلظت فلفل به محیط، اثر بازدارندگی افزایش می یابد. نتیجه نهایی این رفتار افزایش مقاومت پلاریزاسون (R_p) در حضور فلفل و افزایش آن با افزایش غلظت فلفل سیاه است. این تاثیر بیشتر بر روی شاخه کاتدی است به‌طوری که در حضور فلفل سیاه شیب تافل منحنی کاتدی (β_c) دچار تغییرات بیشتری شده است. اما تغییر قابل ملاحظه‌ای در شیب تافل آندی (β_a) اتفاق نمی‌افتد. بر اساس شکل ۱ و نتایج حاصل از آن، اگر چه دو شاخه کاتدی و آندی تحت تاثیر حضور فلفل سیاه به عنوان بازدارنده قرار گرفته‌اند، اما این تاثیر بیشتر بر روی شاخه کاتدی بیشتر است. این رفتار نشان می دهد که فلفل سیاه می تواند به عنوان یک بازدارنده جذبی کاتدی عمل کند. این رفتار را می‌توان به ساختار مولکولی ماده اصلی سازنده فلفل سیاه مرتبط دانست. در شکل ۲ ساختار مولکولی ماده اصلی فلفل سیاه به نمایش در آمده است [۶].حضور هترو اتم‌های نیتروژن و اکسیژن در این ماده این انتظار را به وجود می‌آورد که فلفل سیاه بتواند به عنوان یک ماده بازدارنده جذبی از نوع کاتدی عمل کند[۹].

جهت تعیین گروه های عاملی موثر و موجود در فلفل سیاه در آن از روش طیف سنجی تبدیل فوریه فروسرخ (FTIR) استفاده شد که نتیجه آن در شکل ۳ به نمایش در آمده است. گروه‌های عاملی شاخص در این طیف عبارتند از گروه هیدروکسیل (OH) ناشی از ایجاد پیوند هیدروژنی در موقعیت $3460\ cm^{-1}$، پیوند کربن- هیدروژن (C-H) در محدوده $2850-2980\ cm^{-1}$، گروه کربونیل (C=O) در



شکل ۲ - ساختار مولکولی فلفل سیاه * [۶]

موقعیت $1750\ cm^{-1}$، پیوند دوگانه کربن-کربن (C=C) در محدوده $1600\ cm^{-1}$~ ، پیوند کربن- نیتروژن (C-N) در موقعیت $1250\ cm^{-1}$ و پیوند کربن-اکسیژن-کربن (O-C-O) در موقعیت $1050-1150\ cm^{-1}$. بر این اساس می توان گفت که این ماده توانایی جذب در سطح فلز از طریق جفت الکترون‌های غیر پیوندی اکسیژن (گروه‌های C=O و O-C-O) و یا الکترون های پیوند دوگانه مربوط به حلقه آروماتیک و الکنی را دارا است [۱۳].



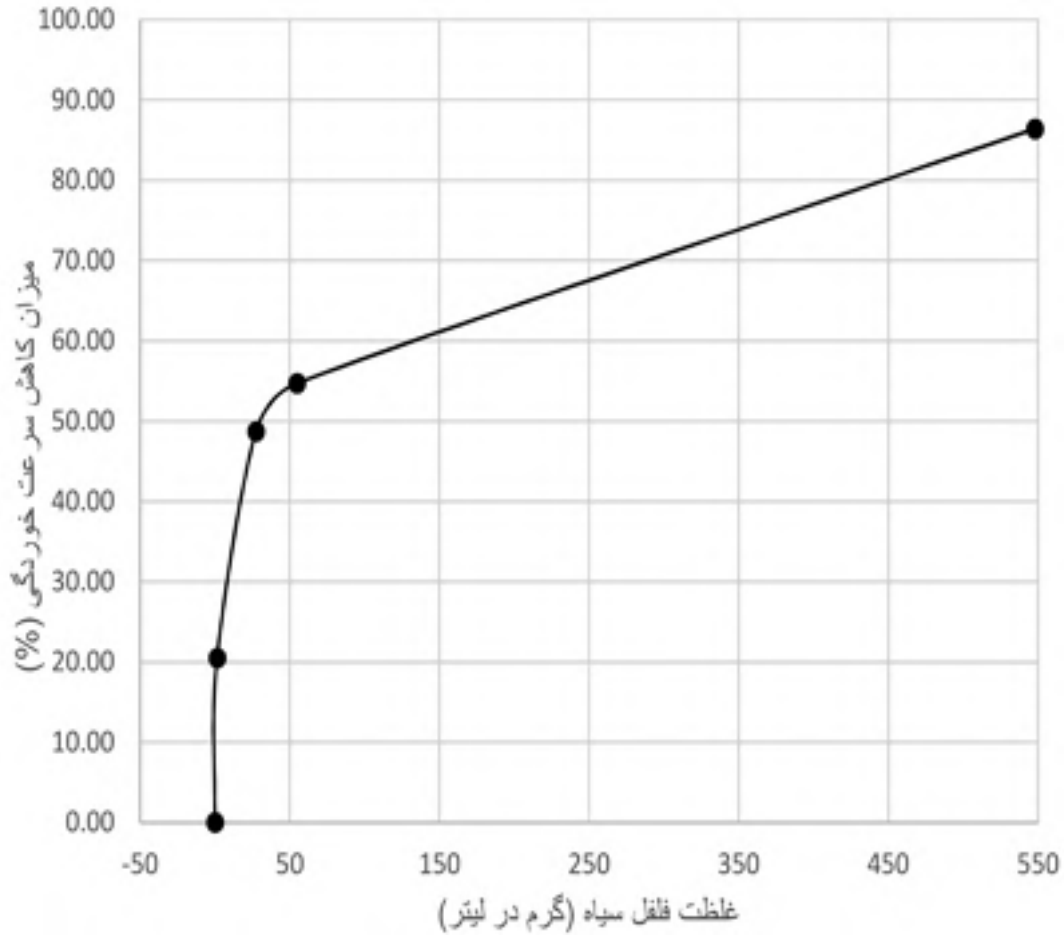
شکل ۳- طیف تبدیل فوریه فروسرخ (FTIR) فلفل سیاه

* 1-[5-(1,3-Benzodioxol-5-yl)-1-oxo-2,4-pentadienyl] piperidine

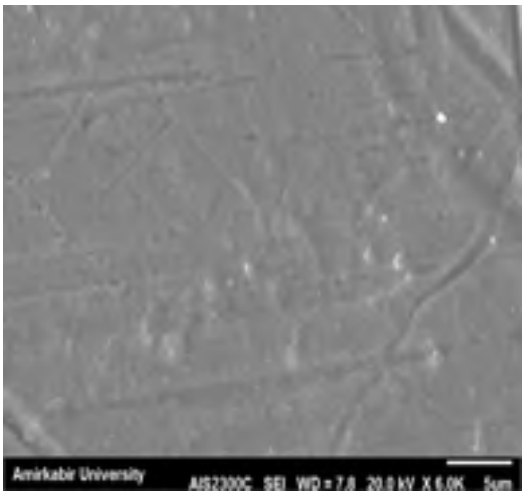
نحوه تغییر میزان کاهش سرعت خوردگی (بازدهی بازدارنده) بر حسب تغییر غلظت بازدارنده (فلفل سیاه) درشکل ۴ به نمایش در آمده است. مشاهده می شود که با افزایش غلظت میزان بازدهی بازدارنده افزایش یافته است و بعد از گذشتن از یک غلظت مشخص این اثر به صورت خطی در آمده است. این رفتار بسیار شبیه به رفتار یک بازدارنده جذبی است [۶]. بنابراین می‌توان گفت که هترو اتم‌های اکسیژن و نیتروژن موجود در ساختار فلفل سیاه این امکان را برای جذب این ماده بر سطح فلز مس فراهم نموده که نتیجه آن ایجاد یک لایه محافظ در برابر خوردگی است.

در شکل ۵، تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نمونه قبل از آزمون خوردگی (شکل ۵-الف)، بعد از آزمون خوردگی بدون حضور بازدارنده (شکل ۵-ب) و در حضور بازدارنده (شکل ۵-ج) به نمایش در آمده است. در شکل ۵-ب مورفولوژی سطح نمونه‌ها که در محیط خورنده بدون بازدارنده بوده اند به نمایش درآمده است. مشاهده می‌شود که تجمعی از محصولات خوردگی در سطح نمونه به وجود آمده است. هم‌چنین در بعضی نقاط از نمونه شدت خوردگی به صورتی است که حفره‌های در سطح ایجاد شده است. بنابراین می توان گفت که در این نقاط خوردگی موضعی به وجود آمده است.

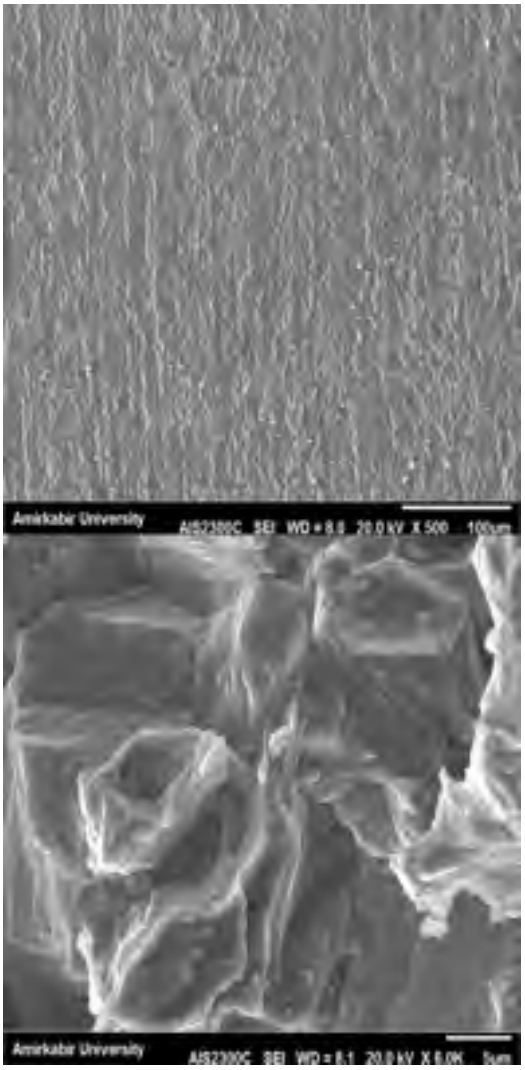
بر این اساس مشاهده می شود که در حضور بازدارنده (شکل ۵-ج) سطح نمونه به صورت یکنواخت محافظت شده که نشان دهنده جذب هموژن و یک دست ماده باز دارنده (فلفل سیاه) در سطح نمونه در طول آزمون خوردگی است. هم‌چنین در مقایسه این نمونه با نمونه بدون حضور بازدارنده (شکل ۵-ب) مشاهده می‌شود که در حالت حضور بازدارنده، در سطح نمونه هیچ گونه اثری از خوردگی موضعی (Local Corrosion) وجود ندارد. بنابراین می توان گفت که فلفل سیاه علاوه بر کاهش سرعت خوردگی، از ایجاد خوردگی موضعی نیز جلوگیری می کند.



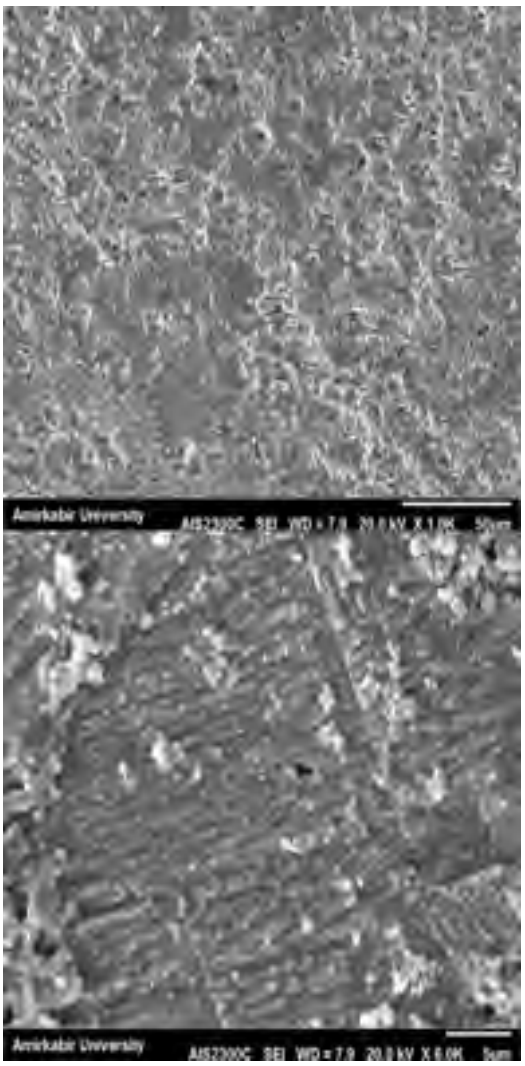
شکل ٤ - تغییرات میزان کاهش سرعت خوردگی (بازدهی بازدارنده) بر حسب تغییر غلظت بازدارنده (فلفل سیاه)



(الف)



(ج)



(ب)

شکل ۵- تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (الف) نمونه اولیه مسی (قبل از آزمون خوردگی)، (ب) نمونه مسی بدون حضور بازدارنده و (ج) نمونه مسی در حضور فلفل سیاه

نتیجه گیری

در این پژوهش فلفل سیاه به عنوان یک ماده بازدارنده طبیعی برای کاهش سرعت خوردگی مس در محیط اسیدی بکار گرفته شده است. نتایج نشان می دهد که فلفل سیاه همانند یک بازدارنده جذبی با تاثیر بر شاخه کاتدی منحنی پلاریزاسیون باعث کاهش سرعت خوردگی مس می‌شود. حضور هترو اتم‌های اکسیژن و نیتروژن در ساختار مولکولی فلفل سیاه عامل این رفتار تشخیص داده شده است.

مراجع

[1] میلاد سعیدیان، "بررسی اثر بازدارندگی مواد طبیعی همچون زرد چوبه، روناس، دارچین و حنا بر روی خوردگی مس و فولاد" پایان نامه کارشناسی ارشد، دانشگاه پیام نور همدان، (۱۳۹۰)

[2] H. Ashassi–Sorkhabi, E. Asghari, Effect of Hydrodynamic Conditions on the Inhibition Performance of L-Methionine as a Green Inhibitor J. Electrochim Acta.,Vol. 54, 2008, Pp. 162-167.

[3] غلامرضا وطن خواه، مهرناز کاظمی، ناهید توکلی، "مطالعه اثر بازدارندگی محصولات طبیعی (شامل عسل و رزماری) بر روی خوردگی مس" یازدهمین کنگره ملی خوردگی ایران . انجمن خوردگی ایران ۱۳۸۸

[4] شهرام خدامی، "ممانعت از خوردگی فولاد نرم در محلول‌های اسیدی با استفاده از بازدارنده‌های دوستدار محیط زیست حاصل از عصاره گیاهان طبیعی" پایان نامه کارشناسی ارشد، دانشگاه تربیت مدرس، (۱۳۹۳)

[5] M. A. Quraishi, D. K. Yadav, I. Ahamad, "Green Approach to Corrosion Inhibition by Black Pepper Extract in Hydrochloric Acid Solution," Open Corrosion Journal, Vol. 2, 2009, Pp. 56–60.

[6] M. Dahmani, S.S. Al-Deyab, A. Et-Touhami, B. Hammouti, A. Bouyanzer, R. Salghi, A. El Mejdoubi, "Investigation of Piperanine as HCl Ecofriendly Corrosion Inhibitors for C38 Steel" Int. J. Electrochem. Sci., 7 , 2012, P. 2513 – 2522.

[7] J Buchweishaija, Phytochemicals as Green Corrosion Inhibitors in Various Corrosive Media: A Review, Tanz. J. Sci. Vol. 35, 2009.

[8] B.E.A. Rani, B.B.J. Basu, "Green Inhibitors for Corrosion Protection of Metals and Alloys: An overview" International Journal of Corrosion 2012; article ID: 380217

[9] M. M. Antonijevic, M. B. Petrovic, "Copper Corrosion Inhibitors. A review" Int. J. Electrochem. Sci., Vol. 3, 2008, Pp. 1-28.

[10] وحید پورزرقان، حمید بخشنده فرد، غلام رضا وطنخواه، "مروری بر روش های حفاظتی در برابر بیماری برنز" فصل نامه تخصصی دانش مرمت و میراث فرهنگی، سال پنجم، شماره ۳، ۱۳۸۸، ۸۲-۹۰

[11] مصطفی مظاهری تهرانی ، سید علی مرتضوی ، فخری شهیدی ونصیری محلاتی، دوازدهمین کنگره ملی صنایع غذایی،تهران، ۱۳۸۱

[12] Standard Reference Test Method for Making Potentiostatic and Potentiodynamic Anodic Polarization Measurements, ASTM G5-94, 1999.

[13] M. G. Hosseini, M. R. Arshadi, T. Shahrabi, M. Ghorbani, "Synergistic influence of Benzoate ions on inhibition of corrosion of mild steel in 0.5M Sulphuric acid by benzotriazole" IJE Transactions B: Applications,Vol. 16, 2003, Pp. 255-264.

ارزیابی یک مایع یونی برپایه نمک ایمیدآزولی به عنوان بازدارنده خوردگی فولاد نرم در محیط اسید سولفوریک

علی پورقاسمی هنزا[۱]، رضا نادری محمودی*[۲]، الهه کوثری[۳]، مصباح سایبانی[۴]

[۱] دانشجوی کارشناسی ارشد خوردگی و حفاظت از مواد، دانشکده مهندسی معدن و متالورژی، دانشگاه صنعتی امیر کبیر، تهران
[۲] استادیار، دانشکده مهندسی متالورژی و مواد، پردیس دانشکده های فنی دانشگاه تهران
[۳] دانشیار، گروه مستقل شیمی، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران
[۴] استادیار، دانشکده مهندسی دریا، ، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران

* نویسنده مسئول: rezanaderi@ut.ac.ir

تاریخ دریافت: ۱۳۹۴/۰۴/۰۶ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۴/۰۶/۱۶

چکیده

یافته‌های تحقیقاتی در سالهای اخیر نشان داده اند که مایعات یونی می‌توانند به عنوان جایگزینی موثر برای بازدارنده‌های آلی مضر برای محیط زیست مورد استفاده قرار گیرند. در این مقاله تأثیر بازدارندگی یک مایع یونی برپایه نمک ایمیدآزولی (۴,۱-دی[۱' -متیلن-۳'متیل ایمیدازولیم بروماید]-بنزن) بر خوردگی فولاد نرم در محیط اسیدسولفوریک یک مولار توسط روش‌های الکتروشیمیایی اعم از پلاریزاسیون و طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی و هم‌چنین میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مورد مطالعه قرار گرفته است. شیب شاخه‌های آندی و کاتدی منحنی‌های پلاریزاسیون نشان داد که این بازدارنده از نوع مختلط می باشد. همچنین مقدار و روند پارامترهای مستخرج از منحنی‌های پلاریزاسیون و طیف‌های امپدانس حاکی از اثر قابل توجه غلظت بر عملکرد بازدارنده مذکور بود که نشان داده شد فرآیند جذب آن بر روی سطح فلز بر اساس ایزوترم لانگمویر می‌باشد.

کلمات کلیدی: فولاد نرم، بازدارنده خوردگی، مایع یونی، تکنیک‌های الکتروشیمیایی، آنالیز سطح.

Evaluation of an imidazolium based ionic liquid as corrosion inhibitor for mild steel in H_2SO_4

A. Pourghasemi Hanza[1], R. Naderi Mahmodi [2]*, E. Kowsari[3] , M. Sayebani[4]

[1] MSc of Corrosion & Protection of Materials, Faculty of Mining and Metallurgical Engineering, Amirkabir University of Technology, Tehran.
[2] Assistant Professor, School of Metallurgy and Materials Engineering, College of Engineering, University of Tehran.
[3] Associate Professor, Department of Chemistry, Amirkabir University of Technology, Tehran.
[4] Assistant Professor, Faculty of Marine Engineering, Amirkabir University of Technology, Tehran.

*** Corresponding Author: rezanaderi@ut.ac.ir**

Submission: 2015, 06, 27 Acceptance: 2015, 09, 07

Abstract

Recent research findings have indicated that ionic liquids can be used as effective alternatives for harmful organic inhibitors. In this paper, the effect of an imidazolium based ionic liquid (1,4 -di [1' –methylene- 3'- methyl imidazulim bromide]- benzene) on the corrosion of mild steel in 1M H_2SO_4 is studied through electrochemical impedance spectroscopy and polarization measurements as well as scanning electron microscopy. The slope of anodic and cathodic branches revealed that the compound is a mixed-type inhibitor. Moreover, the trend and magnitude of the parameters extracted from polarization curves and impedance spectra showed the significant impact of concentration on the performance of inhibitor adsorbing on the metal surface based on Langmuir isotherm.

Keywords: Mild Steel; Corrosion inhibitor; Ionic liquid; Electrochemical techniques; Surface analysis.

۱- مقدمه

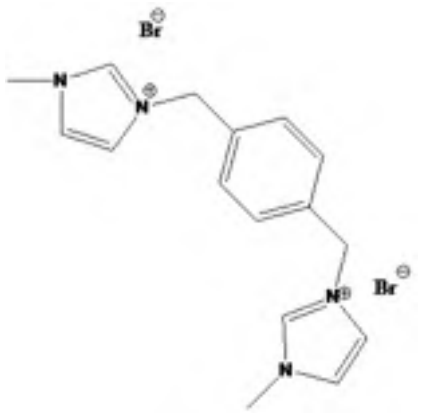
ازآنجایی که قطعات فولادی به‌طور گسترده‌ای تحت شرایط مختلف در بسیاری از صنایع از جمله شیمیایی، دریایی، نفت، گاز و پتروشیمی استفاده می‌شوند، مطالعه رفتار خوردگی آنها در محیط‌های گوناگون همچون محیط اسیدی امری ضروری به شمار می آید [۱] . از جمله کاربردهای مهم محلول‌های اسیدی در صنایع می‌توان به اسیدی کردن چاه‌های نفت، تمیزکاری بویلرها و مبدل‌های حرارتی، اسیدشویی و پوسته‌زدایی اشاره نمود [۲,۳]. یکی از موثرترین روش‌های حفاظتی در محیط‌های اسیدی استفاده از بازدارنده‌ها است که مطالعات گسترده‌ای بر روی عملکرد انواع مختلف آنها در محیط‌های گوناگون انجام شده است [۴]. بازدارنده‌ها موادی هستند که به میزان کمی به محیط اضافه شده و با تأثیر در فرآیندهای آندی و کاتدی، موجب کاهش یا جلوگیری از واکنش‌های بین فلز و محیط اطراف آن می‌شود و معمولاً با ایجاد یک سد فیزیکی بر روی سطح، فلز را از قرارگیری در معرض یون‌های مخرب حفظ کرده و باعث کاهش خوردگی می‌شود[۵]. بازدارنده‌ها در دسته‌های مختلفی اعم از آلی و معدنی قرار می‌گیرند. اما استفاده از اکثر بازدارنده‌های آلی به دلیل مشکلات زیست محیطی دارای محدودیت می‌باشد [۶].در سالهای اخیر تحقیقات زیادی برای جایگزینی بازدارنده‌های مضر برای محیط زیست با بازدارنده‌های سازگار با محیط زیست انجام شده است [۷,۸]. یکی از راهکارهای مناسب استفاده مایعات یونی (Ionic liquid) به عنوان بازدارنده موثر خوردگی می باشد. این ترکیبات نمک های آلی با نقطه ذوب کمتر از ۱۰۰°C هستند که دارای مزایای فیزیکی و شیمیایی زیادی نظیر هدایت یونی بالا و اشتعال ناپذیری در کنار پایداری شیمیایی و حرارتی می باشند [۹]. یکی از مشخصات مهم، فشار بخار جزیی آن‌هاست که موجب حذف آسیب‌های زیست محیطی می‌شود [۱۰,۱۱]. در سال‌های اخیر، تحقیقاتی بر روی خواص مایعات یونی به عنوان بازدارنده‌ی خوردگی صورت گرفته است. ژانگ (Zhang) و همکارانش نشان دادند که مایعات یونی آلکیل ایمیدآزولیوم به صورت فیزیکی بر روی سطح آلومینیوم جذب شده و رفتار بازدارندگی خوبی در محلول اسیدکلریدریک ارائه می‌دهند [۱۲]. ژنگ (Zheng) و همکارانش گزارش نمودند که مایعات یونی ایمیدآزولیوم به عنوان یک بازدارنده کاتدی بر روی سطح فولاد در محیط اسیدسولفوریک عمل می کنند [۱۳]. سندو (Scecdo) و همکارش اثر بازدارندگی یک مایع یونی ایمید آزولیوم را بر روی فلز مس در محلول کلر دار را بررسی کردند و نشان دادند که با افزایش غلظت بازدارنده، راندمان بازدارندگی افزایش یافته و ترکیب مذکور به صورت شیمیایی جذب سطح می‌شود [۱۴].

در این پژوهش، رفتار بازدارندگی یک مایع یونی برپایه نمک ایمیدآزولیوم بر روی خوردگی فولاد نرم در محیط اسیدسولفوریک از طریق آزمونهای الکتروشیمیایی اعم از پلاریزاسیون و طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی و همچنین میکروسکوپ الکترونی روبشی مورد مطالعه قرار گرفت.

۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد

ساختار شیمیایی مایع یونی مورد استفاده در این پژوهش با نام ۴,۱-دی[۱ -متیلن-۳ متیل ایمیدازولیم بروماید]-بنزن در شکل شماره ۱ آمده است.



شکل ۱- ساختار شیمیایی نمک مایع یونی مورد پژوهش.

نمونه‌های فولاد نرم با مشخصات جدول ۱ توسط کاغذ سمباده با درجات ۸۰ تا ۲۰۰۰ آماده سازی و ابتدا با آب مقطر و سپس با استون شستشو داده شدند. پشت و لبه‌های نمونه‌ها به کمک مخلوط بیزوکس و رزین کلوفونی عایق شد بطوریکه تنها سطحی به اندازه یک سانتی متر مربع برای انجام آزمون باقی ماند. مواد شیمیایی مورد استفاده شامل اسید سولفوریک و استون از شرکت مجللی تهیه شدند. جهت ساخت محلول‌های مورد نظر ابتدا اسید به کمک آب مقطر تا غلظت یک مولار رقیق شد. سپس محلول‌های حاوی ۵۰ppm و ۱۰۰ppm و ۲۰۰ppm ppm۲۰۰ از بازدارنده در اسید سولفوریک یک مولار تهیه گردید.

جدول ۱- ترکیب شیمیایی فولاد نرم مورد پژوهش بر حسب درصد وزنی

عناصر	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Fe
درصد وزنی	۰/۵۵	۰/۱۳	۰/۸۰	>۰/۰۳۵	>۰/۰۳۵	۰/۰۰۴	۰/۰۲	بالانس

۳- آزمون‌ها

بر روی تمام نمونه‌ها، آزمون پلاریزاسیون به کمک دستگاه Autolab PGstat 302 N انجام گرفت. آزمون پلاریزاسیون در پیل الکتروشیمیایی سه الکترودی شامل الکترود مرجع Ag/AgCl، الکترود کمکی پلاتینی و نمونه‌های فولادی آماده‌سازی شده به عنوان الکترود کاری انجام گرفت. منحنی‌های پلاریزاسیون در ناحیه روبش ۱۵۰± میلی ولت نسبت به پتانسیل خوردگی با نرخ روبش ۱میلی‌ولت بر ثانیه حاصل شدند. داده‌های مورد نیاز از این نمودارها توسط تقاطع خطوط تافل آندی و کاتدی در محدوده پتانسیل فراتر از ۳۰ میلی ولت توسط نرم‌افزار NOVA1.10 بدست آمد. برای انجام آزمون‌های طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی محدوده فرکانس ۱۰کیلو هرتز تا ۰/۱ هرتز و دامنه اغتشاش ۱۰میلی‌ولت نسبت به پتانسیل مدار باز استفاده شد. داده‌های بدست آمده از این آزمون‌ها توسط نرم‌افزار NOVA1.10 مورد پردازش قرار گرفتند. تمام آزمون‌ها پس از ۲ ساعت غوطه‌وری در درون محلول‌های مورد نظر انجام گرفت. برای اطمینان از تکرارپذیری آزمون‌ها برای همه غلظت‌ها، سه نمونه آماده شد. آنالیز سطح بر روی نمونه‌ها بعد از غوطه‌وری در محلول اسید سولفوریک یک مولار فاقد و حاوی ۲۰۰ppm بازدارنده با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مدل TESCAN MIRA 3 LMU انجام شد.

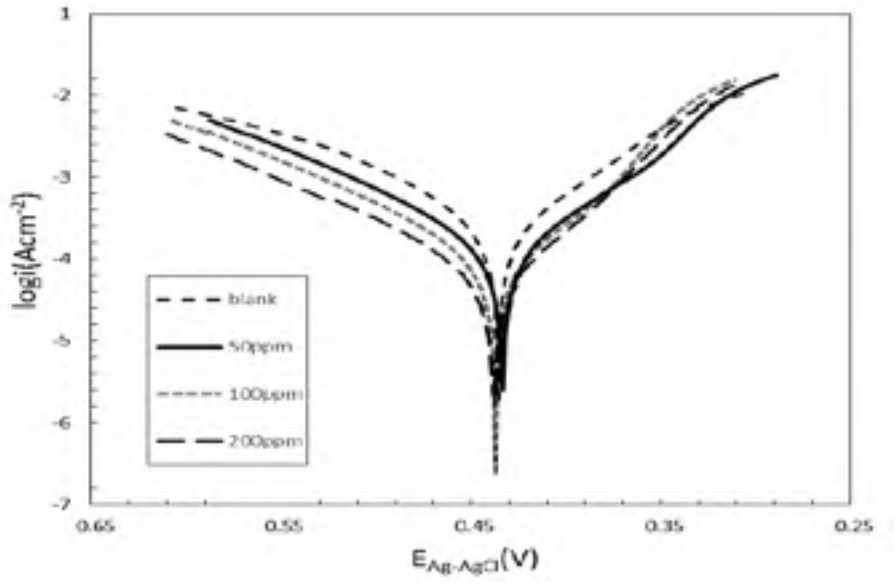
٤- نتایج و بحث

شکل ۲ منحنی های پلاریزاسیون برای فولاد نرم در محلول یک مولار اسیدسولفوریک در غیاب و حضور غلظت‌های مختلف بازدارنده را در دمای ۲۵ درجه سانتیگراد نشان می‌دهد. پارامترهای الکتروشیمیایی شامل دانسیته جریان خوردگی(i_{corr})، پتانسیل خوردگی(E_{corr}) و راندمان بازدارندگی مستخرج از منحنی پلاریزاسیون در جدول شماره ۲ به نمایش درآمده اند. دانسیته جریان خوردگی از برون‌یابی نمودار پلاریزاسیون و راندمان بازدارندگی طبق رابطه ۱ محاسبه شد [۱۵].

$$\eta = \frac{i^{\circ} - i_{inh}}{i^{\circ}} \times 100 \qquad (۱)$$

که در آن i° و i_{inh} دانسیته جریان خوردگی در غیاب و حضور بازدارنده در غلظت‌های مختلف می‌باشد. همان‌طور که در این جدول مشاهده می‌شود دانسیته جریان خوردگی در حضور بازدارنده کاهش می‌یابد که این امر نشانگر تاثیرگذار بودن بازدارنده مایع یونی بر روی کاهش نرخ خوردگی نمونه‌های فولادی در محلول اسیدی است. هم‌چنین داده‌های جدول ۲ نشان می‌دهد که راندمان بازدارندگی با افزایش غلظت بازدارنده افزایش پیدا کرده که دلیلی بر جذب بیشتر بازدارنده در غلظت‌های بالاتر بر روی فصل مشترک فلز- محلول می‌باشد.

همان‌گونه که در شکل ۲ مشاهده می‌گردد بطورکلی افزودن مایع یونی بر کنترل خوردگی فولاد نرم در محیط اسید سولفوریک موثر بوده است. با افزایش غلظت بازدارنده شاخه‌های آندی و کاتدی هر دو به سمت دانسیته جریان‌های کمتر شیفت پیدا می‌کنند. این مشاهدات نشان می‌دهد که حضور بازدارنده کاهش نرخ



شکل ۲- نمودار پلاریزاسیون نمونه‌های فولاد نرم غوطه‌ور در محلول اسید سولفوریک یک مولار بدون بازدارنده و دارای بازدارنده.

حل‌شدن فولاد و هم‌چنین به تعویق انداختن واکنش‌های کاتدی را به دنبال دارد. شیب شاخه های آندی و کاتدی و تغییر اندک پتانسیل خوردگی با افزایش غلظت بازدارنده احتمالا نشان‌دهنده‌ی حاکم بودن مکانیزم مختلط است[۱۶].

بخش‌های الف و ب شکل۳ به ترتیب نمودارهای نایکوئیست و باد مربوط به فولاد نرم در محلول یک مولاراسید سولفوریک بدون بازدارنده و در حضور غلظت‌های مختلف بازدارنده‌ی مایع یونی را نشان می‌دهد. با توجه به (شکل۳-الف) درتمام غلظت‌های بازدارنده تنها یک نیم دایره فشرده مشاهده می گردد که نشان‌دهنده رفتار یک خازن غیرایده‌آل در فصل مشترک فلز- محلول می باشد. ازطرفی با افزایش غلظت بازدارنده شعاع نیم‌دایره‌ها که نمادی از مقاومت پلاریزاسیون نمونه‌ها می‌باشد، بیشتر شده است. هم‌چنین نمودار باد-مدول (شکل۲-ب) با افزایش غلظت بازدارنده افزایش امپدانس درفرکانس‌های پایین را نشان می دهد که تأییدکننده افزایش مقاومت پلاریزاسیون در حضور بازدارنده می باشد.

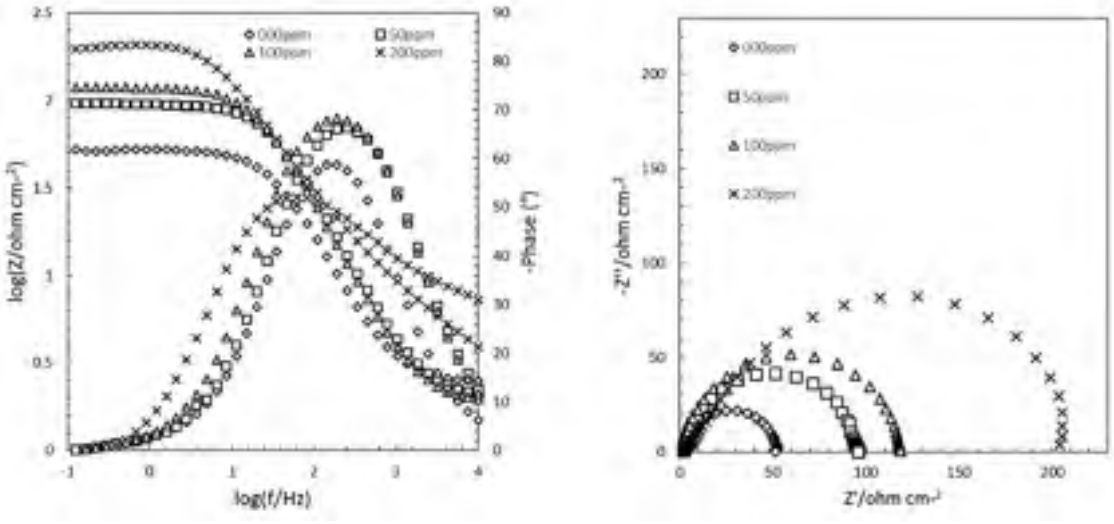
تحلیل داده‌های امپدانس به کمک نرم افزارNova1.10 و با برازش نقاط توسط مدارمعادل الکتریکی که در شکل۴ نشان داده شده است انجام گرفت. در شکل۴، R_s مقاومت محلول، R_{ct} مقاومت انتقال بار و CPE_{dl} المان ثابت فازی است که خود دارای دو پارامتر n و Y_0 می‌باشد. پارامتر Y_0 میزان ادمیتانس سیستم را نشان می دهد و n نیز پارامتر ناهمگنی لایه دوگانه است. مقدار n بین صفر تا یک است و هرچه به یک نزدیک‌تر می‌شود؛ رفتارالمان فازی ثابت بیشتر به رفتار خازن خالص نزدیک‌تر می شود. درجدول۳ پارامترهای حاصل از طیف های امپدانس و راندمان بازدارندگی گزارش شده است. روش محاسبه ظرفیت خازنی لایه دوگانه الکتریکی (C_{dl}) و میزان بازده بازدارندگی در رابطه های ۲و۳ آمده است [۱۵]:

$$\eta = \left(\frac{R_{ct} - R_{ct}^{*}}{R_{ct}} \right) \times 100 \qquad (۲)$$

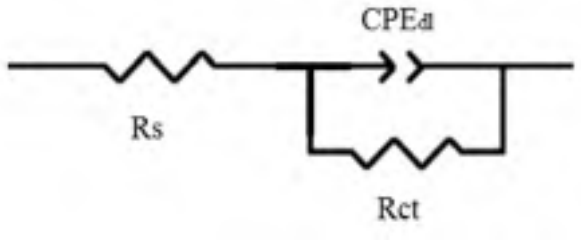
$$C_{dl} = Y_0 \left(2\pi f_{max} \right)^{n-1} \qquad (۳)$$

جدول ۲- داده‌های بدست آمده برای منحنی‌های پلاریزاسیون نمونه‌های فولاد نرم غوطه‌ور در محلول اسید سولفوریک یک مولار بدون بازدارنده و دارای بازدارنده.

غلظت (ppm)	i_{corr} ($\mu A/cm^2$)	E_{corr} ($mV_{Ag/AgCl}$)	R_p ($\Omega\ cm^2$)	η
۰	۲۸۰	-۴۴۳	۶۸	
۵۰	۱۶۰	-۴۳۵	۱۲۶	۴۳
۱۰۰	۱۰۲	-۴۳۷	۱۷۵	۶۴
۲۰۰	۶۴	-۴۳۸	۲۵۵	۷۷



شکل ۳- نمودارهای الف) نایکوئیست و ب) باد برای نمونه¬های فولاد نرم در محلول¬های حاوی بازدارنده و بدون بازدارنده.



شکل ٤- مدار معادل الکتریکی استفاده شده برای نمونه غوطه‌ور در محلول‌های حاوی بازدارنده و بدون بازدارنده.

در رابطه ۲ شاخص های R_{ct} و R°_{ct} به ترتیب نشان دهنده مقادیر مقاومت در حضور و غیاب بازدارنده می‌باشند. نتایج نشان می‌دهدکه افزایش غلظت بازدارنده‌ها کاهش ظرفیت خازن C_{dl} را به همراه دارد. تعویض مولکول‌های آب با مولکول‌های بازدارنده را می توان دلیل کاهش C_{dl} دانست چرا که مولکول های آب معمولا دارای ثابت دی الکتریک بالاتری نسبت به فیلم تشکیل شده برروی سطح فلز می‌باشند. از طرفی جذب مولکول‌های بزرگ بازدارنده به سطح فلز سبب افزایش ضخامت لایه دوگانه الکتریکی و کاهش ظرفیت خازن می‌گردد. نکته قابل توجه، راندمان بازدارندگی نسبتا یکسانی است که از داده‌های حاصل از آزمون های پلاریزاسیون و طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی حاصل شده است.

جهت به دست آوردن داده‌های ترمودینامیکی مربوط به جذب بازدارنده‌ها برروی سطح فلزات از ایزوترم های جذب استفاده می‌شود. دراین پژوهش مقدار θ (درجه پوشانندگی سطح) برای غلظت‌های مختلف بازدارنده در محلول یک مولار اسیدسولفوریک با استفاده از رابطه ۴ به دست آمده است [۱۷].

$$\theta = \frac{\eta}{100} \qquad (۴)$$

دراین رابطه η راندمان بازدارندگی محاسبه شده از آزمون پلاریزاسیون می‌باشد. داده‌های موجود را با مدل‌های ایزوترم مختلفی مانند لانگمیر، فروندلیخ و تمکین برازش کرده و بهترین ایزوترم که مولکول‌های بازدارنده برای جذب شدن روی سطح فلز از آن پیروی می‌کنند، ایزوترم لانگمیر انتخاب شد .ایزوترم لانگمیر از رابطه ۵ پیروی می کند [۱۸]. رابطه بین c/θ و غلظت بازدارنده در شکل ۵ مشاهده می‌شود.

$$C/\theta = 1/K_{ads} + C \qquad (۵)$$

در این رابطه K_{ads} ثابت جذب، C غلظت بازدارنده و θ درجه پوشانندگی سطح می باشد. رابطه ۶ بین ثابت جذب K_{ads} آزاد استاندارد و ΔG_{ads} را نشان می دهد[۱۸].

$$\Delta G_{ads} = RTLn55.5K_{ads} \qquad (۶)$$

که در آن ΔG^0_{ads} انرژی آزاد جذب، R ثابت گازها برابر ۸/۳۱۴ J/Kmol و T دما بر حسب کلوین برابر دمای آزمایش می‌باشد که ΔG^0_{ads} بیانگر ماهیت جذب فیزیکی و شیمیایی بازدارنده بر روی سطح فلز می‌باشد. . با توجه به مراجع [۱۹] اگر مقدار قدر مطلق ΔG_{ads} بیشتر از ۴۰ Kj/mol باشد جذب شیمیایی وکمتر از ۲۰ جذب فیزیکی و بین این دو عدد هر دو مکانیزم جذب شیمیایی و فیزیکی میان یون‌های بازدارنده و سطح فلز اتفاق می‌افتد. در این پژوهش مقدار ΔG_{ads} برابر با ۱۸ Kj/mol بدست آمد که بیانگر جذب فیزیکی بازدارنده بر روی سطح می‌باشد.

نمونه‌های فولاد نرم در محلول یک مولار اسید سولفوریک برای مدت ۲ ساعت در محلول بدون بازدارنده و حاوی ۲۰۰ppm بازدارنده به عنوان غلظتی که بیشترین راندمان بازدارندگی حاصل شد غوطه ور شدند و پس از آن مورفولوژی سطح نمونه ها به وسیله میکروسکوپ الکترونی روبشی بررسی گردید (شکل ۶). همانگونه که مشاهده می گردد سطح فولاد نرم به شدت در محلول یک مولار اسیدسولفوریک بدون بازدارنده تخریب شده است در حالی که سطح نمونه غوطه ور در محلول یک مولار اسیدسولفوریک حاوی ۲۰۰ppm بازدارنده به مراتب دچار تخریب کمتری گردیده است

جدول ۳- نتایج تحلیل داده‌های امپدانس نمونه‌های غوطه‌ور در محلول‌های اسیدی حاوی و فاقد بازدارنده.

غلظت (ppm)	R_s ($\Omega\ cm^2$)	R_{ct} ($\Omega\ cm^2$)	CPE		C_{dl} ($\mu F\ cm^{-2}$)	η
			Y_0 ($\Omega^{-1}cm^{-2}$)	n		
۰	۲/۴۵	۵۰	۱/۶×۱۰$^{-۴}$	۰/۹۰	۹۳	
۵۰	۲/۰۰	۹۴	۰/۹×۱۰$^{-۴}$	۰/۹۳	۶۴	۴۶
۱۰۰	۱/۸۷	۱۱۷	۱/۰×۱۰$^{-۴}$	۰/۸۵	۵۱	۵۷
۲۰۰	۳/۲۷	۲۱۰	۰/۳×۱۰$^{-۴}$	۰/۸۰	۱۴	۷۶

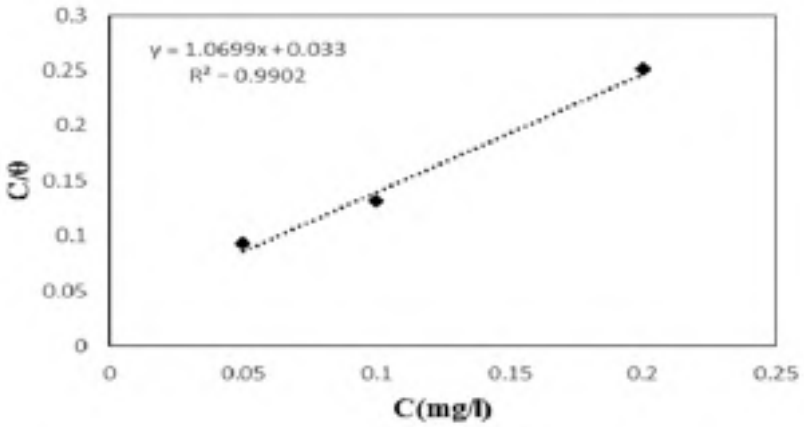
و سطح صاف و بدون تخلخل قابل مشاهده است. بنابراین می-توان نتیجه گرفت که جذب مولکول های بازدارنده در سطح فولاد نرم باعث کاهش حل شدن فولاد شده و کنترل خوردگی آن می شود.
به منظور درک بهتر از چگونگی جذب بازدارنده برروی سطح می توان به پژوهش انجام شده توسط Likhanova و همکارانش [۲۰] اشاره نمود که خلاصه آن در زیر آمده است:

روابط (۷) و (۸) واکنش آندی سطح فلز در حضور بازدارنده و در صورت غالب بودن جذب و واجذب SO_4^{2-} را نشان می‌دهد.
در حضور بازدارنده اجزای جذب شده $Fe[(H_2O)_nSO_4^{2-}]_{ads}$ با کاتیون های مایع یونی (DIM^{2+}) طبق رابطه (۹) واکنش میدهد. تشکیل شدن نمک‌های حاصل از آنیون‌های SO_4^{2-} بر روی سطح فلز ممکن است به تشکیل لایه‌های مونومولکول بعدی بر روی سطح کمک کند.

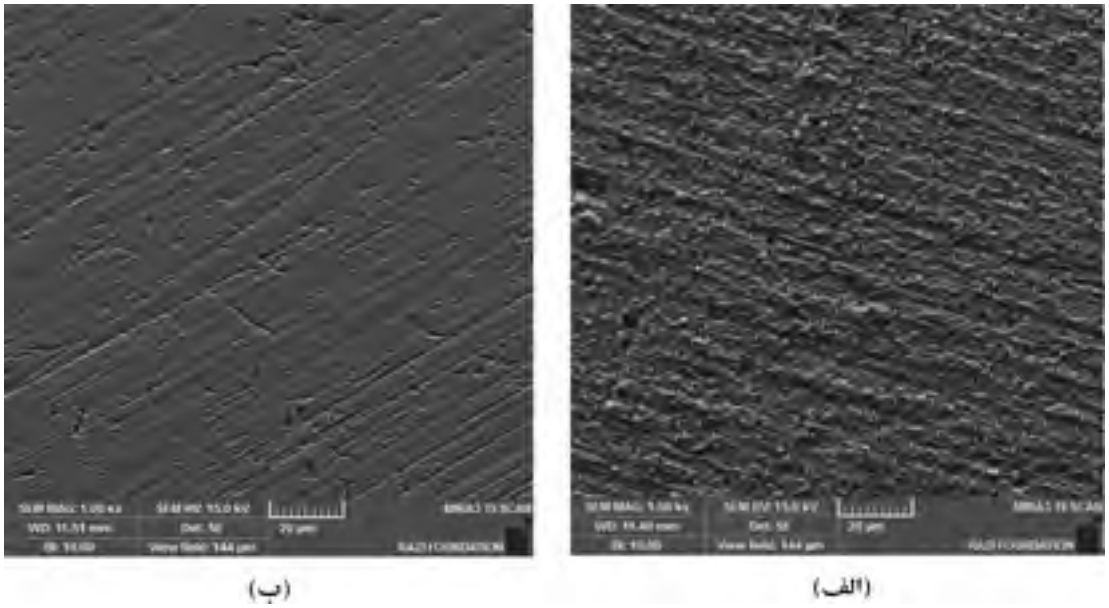
$$Fe + nH_2O \longrightarrow Fe(H_2O)n_{ads} \quad (۷)$$

$$Fe(H_2O)n_{ads} + SO_4^{2-} \longleftrightarrow Fe[(H_2O)SO_4^{2-}]_{ads} \quad (۸)$$

$$Fe[(H_2O)_nSO_4^{2-}]_{ads} + (DIM^{2+}) \longrightarrow Fe[(H_2O)_nSO_4^{2-}(DIM^{2+})] \longrightarrow [Fe(H_2O)_nSO_4](DIM) \longrightarrow ([Fe(H_2O)SO_4](DIM))_{ads} \quad (۹)$$



شکل ۵- ایزوترم لانگمیر برای جذب بازدارنده مورد پژوهش بر روی فولاد نرم در محلول یک مولار اسید سولفوریک در دمای ۲۵°C.



شکل ۶- تصویر میکروسکوپ الکترونی الف) نمونه بدون بازدارنده ب) نمونه حاوی ۲۰۰ppm بازدارنده.

از طرفی واکنش آندی در حضور بازدارنده در صورت جذب و واجذب بروم در روابط (۱۰) و (۱۱) نشان داده شده است.
به عبارت دیگر، سطح فولاد نرم در محلول اسیدسولفوریک دارای بار مثبت می‌باشد بنابراین جذب آنیون‌های و بر روی سطح فلز سبب منفی شدن بار سطحی می‌گردد. با منفی شدن بار سطحی جذب کاتیون‌های مایع یونی بر روی سطح امکان پذیر می‌گردد. بنابراین جذب فیزیکی سبب افزایش جذب کاتیون‌های مایع یونی بر روی سطح می‌گردد که این امر سبب کاهش نرخ خوردگی به دلیل پوشیده شدن مکان‌های فعال بر روی سطح فلز می‌گردد.

روابط (۱۲) تا (۱۶) واکنش‌های کاتدی انجام گرفته بر روی سطح را بدون و با حضور بازدارنده نشان می دهد. جذب هیدرونیوم و H_3O^+ واجذب گاز هیدروژن به صورت همزمان بر روی نواحی کاتدی اتفاق می‌افتد. جذب الکترواستاتیکی کاتیون‌های مایع یونی بر روی نواحی کاتدی در مقایسه با جذب یون هیدرونیوم H_3O^+ سبب کاهش احیا هیدروژن می‌گردد. از طرفی بدلیل بزرگ بودن جزء کاتیونی مایع یونی در مقایسه با مولکول‌های H^+ قسمت اعظمی از سطح پوشش داده می شود و سبب کاهش نرخ خوردگی می‌گردد.

$$Fe + Br^- \longleftrightarrow (FeBr^-)_{ads} \quad (۱۰)$$

$$2(FeBr^-)_{ads} + (DIM^{2+}) \longrightarrow [2(FeBr^-)(DIM^{2+})]_{ads} \quad (۱۱)$$

بدون بازدارنده

$$Fe + H_3O^+ \longleftrightarrow Fe(H_3O^+)_{ads} \quad (۱۲)$$

$$Fe(H_3O^+)_{ads} + e^- \longrightarrow (FeH_3O)_{ads} \quad (۱۳)$$

$$(FeH_3O)_{ads} + H^+ + e^- \longrightarrow Fe + H_2 + H_2O \quad (۱۴)$$

در حضور بازدارنده

$$Fe + (DIM^{2+}) \longleftrightarrow Fe(DIM^{2+})_{ads} \quad (۱۵)$$

$$Fe(DIM^{2+})_{ads} + 2e^- \longrightarrow [Fe(DIM)]_{ads} \quad (۱۶)$$

نتیجه‌گیری

۱. مایع یونی برپایه نمک ایمیدآزولی یک بازدارنده مختلط موثر برای فولاد نرم در محیط اسید سولفوریک یک مولار می‌باشد. راندمان بازدارندگی، با افزایش غلظت بازدارنده به دلیل افزایش پوشانندگی سطحی افزایش یافته است.
۲. فرآیند جذب بازدارنده بر روی سطح فلز از ایزوترم لانگمیر تبعیت می‌کند.
۳. مقادیر منفی انرژی آزاد جذب ΔG^0_{ads} نشان می‌دهد که فرآیند جذب خود به خودی است و ثابت جذب Ka_{ds} بیانگر این است که جذب عمدتاً از نوع فیزیکی می‌باشد.

مراجع

[1] H. Ashassi-Sorkhabi, D. Seifzadeh, and M. G. Hosseini, "EN, EIS and polarization studies to evaluate the inhibition effect of 3H-phenothiazin-3-one, 7-dimethylamin on mild steel corrosion in 1 M HCl solution," Corros. Sci., Vol. 50, No. 12, 2008, Pp.3363–3370.
[2] A. M. A.- Turkustani, "Corrosion and Corrosion Inhibition of Mild Steel in H 2 SO 4 Solutions by Zizyphus Spina-Christi as Green Inhibitor," Int. J., Vol. 2, No.2, 2010, Pp.54–76.

[3] S. Deng, X. Li, and H. Fu, "Alizarin violet 3B as a novel corrosion inhibitor for steel in HCl, H2SO4 solutions," Corros. Sci., vol. 53, No. 11, 2011,Pp.3596–3602.

[4] B. Xu, W. Yang, Y. Liu, X. Yin, W. Gong, and Y. Chen, "Experimental and theoretical evaluation of two pyridinecarboxaldehyde thiosemicarbazone compounds as corrosion inhibitors for mild steel in hydrochloric acid solution," Corros. Sci., Vol. 78, 2014, Pp.260–268.

[5] D. Prabhu and P. Rao, "Coriandrum sativum L.—A novel green inhibitor for the corrosion inhibition of aluminium in 1.0M phosphoric acid solution," J. Environ. Chem. Eng., vol. 1, Vol.1,No. 4, 2013, Pp.676–683.

[6] S. Hari Kumar and S. Karthikeyan, "Amoxicillin as an efficient green corrosion inhibitor for mild steel in 1M sulphuric acid," J. Mater. Environ. Sci., vol. 4, Vol. 4, 2013, Pp.675–684.

[7] M. Nasibi, E. Rafiee, G. Rashed, H. Ashassi-Sorkhabi, and M. Behpour, "Corrosion Inhibition of Mild Steel by Safflower (Carthamus tinctorius) Extract: Polarization, EIS, AFM, SEM, EDS, and Artificial Neural Network Modeling," J. Dispers. Sci. Technol., Vol. 34, No. 7, 2013, Pp.964–973.

[8] N. a. Negm, N. G. Kandile, E. a. Badr, and M. a. Mohammed, "Gravimetric and electrochemical evaluation of environmentally friendly nonionic corrosion inhibitors for carbon steel in 1M HCl," Corros. Sci., Vol. 65, 2012, Pp.94–103.

[9] E. Kowsari, M. Payami, R. Amini, B. Ramezanzadeh, and M. Javanbakht, "Task-specific ionic liquid as a new green inhibitor of mild steel corrosion," Appl. Surf. Sci., Vol. 289, 2014, Pp 478–486.

[10] M. Messali, "An efficient and green sonochemical synthesis of some new eco-friendly functionalized ionic liquids," Arab. J. Chem., Vol. 7, 2014,Pp.63–70.

[11] K. M. Sabil, O. Nashed, B. Lal, L. Ismail, and A. Japper-Jaafar, "Experimental investigation on the dissociation conditions of methane hydrate in the presence of imidazolium-based ionic liquids," J. Chem. Thermodyn., Vol. 84, 2015, Pp.7–13.

[12] Q. Zhang and Y. Hua, "Corrosion inhibition of aluminum in hydrochloric acid solution by alkylimidazolium ionic liquids," Vol. 119, 2010, Pp.57–64.

[13] X. Zheng, S. Zhang, W. Li, M. Gong, and L. Yin, "Experimental and theoretical studies of two imidazolium-based ionic liquids as inhibitors for mild steel in sulfuric acid solution," Corros. Sci., Vol. 95, 2015, Pp. 168–179.

[14] M. Scendo and J. Uznanska, "The effect of ionic liquids on the corrosion inhibition of copper in acidic chloride solutions," Int. J. Corros., Vol. 2011, 2011.

[15] B. P. Markhali, R. Naderi, M. Mahdavian, M. Sayebani, and S. Y. Arman, "Electrochemical impedance spectroscopy and electrochemical noise measurements as tools to evaluate corrosion inhibition of azole compounds on stainless steel in acidic media," Corros. Sci., Vol. 75, 2013, Pp. 269–279.

[16] A. K. Singh, S. K. Shukla, and M. a. Quraishi, "Corrosion behaviour of mild steel in sulphuric acid solution in presence of ceftazidime," Int. J. Electrochem. Sci., Vol. 6, 2011, Pp. 5802–5814.

[17] M. A. Chidiebere, E. E. Oguzie, L. Liu, Y. Li, and F. Wang, "Adsorption and corrosion inhibiting effect of riboflavin on {Q235} mild steel corrosion in acidic environments," Mater. Chem. Phys., Vol. 156, 2015, Pp.95–104.

[18] E. Sadeghi Meresht, T. Shahrabi Farahani, and J. Neshati, "2-Butyne-1,4-diol as a novel corrosion inhibitor for API X65 steel pipeline in carbonate/bicarbonate solution," Corros. Sci., vol. 54, Vol. 54, 2012, Pp.36–44.

[19] M. M. Fares, a. K. Maayta, and M. M. Al-Qudah, "Pectin as promising green corrosion inhibitor of aluminum in hydrochloric acid solution," Corros. Sci., Vol. 60, 2012, Pp.112–117.

[20] N. V. Likhanova, M. a. Domínguez-Aguilar, O. Olivares-Xometl, N. Nava-Entzana, E. Arce, H. Dorantes, The effect of ionic liquids with imidazolium and pyridinium cations on the corrosion inhibition of mild steel in acidic environment, Corros. Sci. Vol. 52, 2010, Pp. 2088–2097.

شناسایی مکانیزم خوردگی آلیاژهای مس باستانی مدفون در محیط خاک در محوطه هفت تپه خوزستان

امید عودباشی[۱]*، پرویز دوامی[۲]

[۱] استادیار و عضو هیئت علمی، دانشکده مرمت، دانشگاه هنر اصفهان
[۲] استاد و عضو هیئت علمی، دانشکده مهندسی و علم مواد، دانشگاه صنعتی شریف

*** نویسنده مسئول: o.oudbashi@aui.ac.ir**

تاریخ دریافت: ۱۳۹۳/۱۲/۲۷ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۴/۰۶/۱۵

چکیده

به منظور شناسایی محیط قرارگیری اشیاء (خاک)، ماهیت خوردگی رخداده در آلیاژ و شناخت رابطه محیط دفن و پدیده‌های خوردگی در مجموعه اشیاء مسی و برنزی (آلیاژ مس و قلع) از محوطه باستانی هفت تپه خوزستان، ۲۰ نمونه از اشیاء مطالعاتی محوطه ذکر شده انتخاب شدند. نمونه‌ها با استفاده از روش‌های آنالیز پراش پرتو ایکس (XRD)، میکروسکوپی الکترونی روبشی همراه با طیف‌سنجی تفرق اشعه ایکس (SEM-EDS) و میکروسکوپ نوری (OM) مورد مطالعه قرار گرفتند. ماهیت خورندگی خاک نیز با استفاده از روش‌های مختلف مانند اندازه‌گیری pH، آنیون‌های موجود درخاک و ماهیت فیزیکی خاک مطالعه و شناسایی شد. نتایج نشان می‌دهد که محیط خاک در محوطه هفت تپه به شدت خورنده است و میزان آنیون‌های محلول در آن –به خصوص کلرید– بسیار قابل توجه است. خوردگی رخداده در اشیاء برنزی محوطه هفت تپه نیز شدید بوده و در بسیاری موارد منجر به تبدیل کامل اشیاء به محصولات خوردگی شده است. ماهیت شیمیایی محصولات خوردگی بیانگر وقوع خوردگی فعال (بیماری برنز) در این نمونه‌ها است. از سوی دیگر، پدیده انحلال انتخابی مس به خوبی در خوردگی اشیاء محوطه هفت تپه قابل مشاهده است. در مجموع می‌توان گفت که ماهیت خوردگی رخداده در اشیاء محوطه هفت تپه به شدت تحت تاثیر ماهیت محیط خاک بوده است.

کلمات کلیدی: خوردگی، آلیاژهای مس باستانی، هفت تپه، خورندگی خاک، آتاکامیت، پاراتاکامیت، کاسیتریت، بیماری برنز، انحلال انتخابی مس، منحنی Eh-pH.

Characterization of Corrosion Mechanism in Copper Alloy Artefacts Buried in Soil from Haft Tappeh Ancient Site

O. Oudbashi[1]*, P. Davami [2]
[1] Assis. Prof., Faculty of Conservation, Art University of Isfahan, Iran.
[2] Prof., Faculty of Material Science and Engineering, Sharif University of Technology, Tehran, Iran.

*** Corresponding Author: o.oudbashi@aui.ac.ir**

Submission: 2015, 03, 18 Acceptance: 2015, 09, 06

Abstract
The aim of this paper is identification of conditions of burial environment, corrosion events occurred in copper/bronze objects and characterization of relationship between soil environment and corrosion events in archaeological metals of Haft Tappeh site. For this purpose, 20 metal samples were selected from Haft Tappeh collection. The samples were observed and analyzed by optical microscopy, SEM-EDS and XRD methods. The different soil conditions were examined such as pH, physical nature and soluble salts. The results showed that the soil environment of Haft Tappeh is heavily corrosive and amount of soluble salts –especially chloride- are significant in soil. On the other hand, the copper/bronze samples are corroded heavily and in some cases, whole artefact has converted to corrosion products. The corrosion morphology and chemical nature of corrosion products in the copper/bronze samples showed that the main mechanism occurred in Haft Tappeh bronzes is active corrosion or "Bronze Disease". Also, some events such as selective dissolution of copper, are obviously visible in these metal objects. Finally, the corrosion phenomena in Haft Tappeh samples are strongly related to corrosive nature of soil in this site.

Keywords: Corrosion, Archaeological Copper Alloys, Haft Tappeh, Soil Corrosivity, Atacamite, Paratacamite, Cassiterite, Bronze Disease, Selective Dissolution of Copper, Eh-pH Diagram.

۱- مقدمه

اشیاء فلزی باستانی را می‌توان از دو جنبه موردتوجه قرار داد، این اشیاء هم بقایای ارزشمند به‌جای مانده از تمدن‌ها و فرهنگ‌های گذشته هستند و هم نمونه‌هایی از فرسایش طولانی‌مدت فلزات در محیط‌های مختلف هستند. این اشیاء منبع اصلی اطلاعات ما درباره فلزگری باستانی و نیز رفتار خوردگی فلزات مدفون در قرون متمادی هستند که امکان درک درست از خوردگی در طول زمان را ارائه می‌دهند. اغلب فلزات باستانی با آنچه در ابتدا بوده‌اند تفاوت دارند و در برخی مواقع نمی‌توان آنها را به عنوان شواهد فلزگری مورد مطالعه قرار داد زیرا تغییرات چشمگیری در طول زمان در آنها رخ داده است [۱، ۲].

در طول دهه‌های گذشته دانشمندان علوم مختلف با استفاده گسترده از روش‌های متفاوت به مطالعه ساختار پیچیده محصولات خوردگی و شناسایی رابطه بین آنها با محیط قرارگیری شیء و ماهیت و ریزساختار شیمیایی لایه‌های خوردگی در اشیاء فلزی پرداخته‌اند [۳]. خوردگی اشیاء برنزی در خاک پدیده‌ها و رویدادهای جالب‌توجهی را به نمایش می‌گذارد: ۱) اشیاء برنزی ممکن است در طول زمان دفن کاملاً تغییر یافته و بطورکامل به محصولات خوردگی تبدیل شوند، ۲) با یک لایه خوردگی گسترده و ضخیم به همراه کانی‌های خاک پوشیده شده و حالتی حجیم‌تر از شکل اولیه به خود بگیرند در حالی‌که مقدار قابل‌توجهی از فلز اصلی باقی مانده است و ۳) یا اینکه با لایه نازک، براق و زیبایی از پاتین پوشیده شوند. این تفاوت‌ها تا حد زیادی به محیط دربر گیرنده شیء و خورندگی آن بستگی دارد [۴، ۵]. شدت و دامنه خوردگی در بسیاری از برنزهای به دست آمده از محیط خاک محدوده‌ای بین پاتین نازک و خوردگی کامل است. معمولاً ترکیبات مس I (مانند کوپریت (Cu_2O)، نانتوکیت ($CuCl$)) و قلع در سطح و درون ساختار آلیاژ تشکیل شده و ترکیبات مس II (مانند مالاکیت ($Cu_2CO_3(OH)_2$)، آتاکامیت ($Cu_2(OH)_3Cl$)) بر روی سطح شیء رسوب داده و تشکیل می‌شوند. ماهیت شیمیایی ترکیبات مس II بستگی به آنیون‌های محیط خاک و غلظت آنها دارد [۵، ۶].

از نقطه‌نظر خوردگی در اشیاء باستانی، خاک یک محیط دفن است. سرعت و شدت خوردگی فلزات در محیطهای مدفون، بسته به نوع فلز و شرایط محیط، متغیر است. فرایندهای خوردگی فلزات در خاک بسیار پیچیده بوده و توسط آلاینده‌های محیطی، دیگر مواد باستانی مجاور، میکروارگانیسم‌های موجود در خاک، پوشش گیاهی، نحوه استفاده از زمین، شیمی و فیزیک خاک و حضور یا عدم حضور آب و هوا تحت تاثیر قرار می‌گیرند [۵]. بطور کلی خوردگی در خاک خوردگی آبی (Aqueous Corrosion) و مکانیزم آن از نوع الکتروشیمیایی است اما شرایط در خاک ممکن است از حالت اتمسفری تا کاملاً اشباع از آب نیز تغییر کند. این شرایط بستگی به بافت و میزان آب و رطوبت موجود در خاک دارد [۷]. در بسیاری از منابع عوامل متعددی مانند میزان رطوبت (سطحی و زیرزمینی)، میزان نفوذ و فشار اکسیژن (هواگیری(Aeration))، pH، ترکیب خاک، کاتیون‌ها و آنیون‌های محلول خاک، دانه‌بندی خاک، پتانسیل احیاء (Eh)، مقاومت یا رسانایی خاک، دما، عمق قرارگیری شیء، فعالیت‌های بیولوژیک و عوامل متعدد دیگر بر پایه نتایج مطالعات موردی یا کلی به‌عنوان عوامل مهم اثرگذار بر خوردگی فلزات در خاک معرفی شده‌اند [۸-۱۹].

هدف از این مقاله مطالعه مکانیزم، ریخت‌شناسی و لایه‌نگاری محصولات خوردگی در تعدادی از اشیاء برنزی مدفون در محیط خاک است که از کاوش‌های باستان‌شناسی محوطه هفت تپه خوزستان کشف شده‌اند. بر این اساس، شرایط محیط دفن (خاک) و پدیده‌های خوردگی رخداده در نمونه‌ها مورد آزمایش و شناسایی قرار گرفته و در نهایت این پدیده‌ها و رابطه آنها با شرایط محیط خاک مورد تجزیه و تحلیل قرار می‌گیرد.

۲- روش پژوهش

۲-۱- نمونه‌ها

جهت انجام مطالعات آزمایشگاهی بر روی ماهیت خوردگی و تاثیر محیط خاک بر ریخت‌شناسی و مکانیزم خوردگی در آلیاژهای مس باستانی، نیاز به انتخاب نمونه‌هایی از خاک و اشیاء محوطه هفت تپه بود که تا حد امکان نماینده وضعیت موارد تحت مطالعه در این محوطه و مجموعه فلزی آن باشند. به همین دلیل سعی شد تا نمونه‌ها با توجه به تعداد و اندازه نمونه مناسب انتخاب شوند و در عین حال تاثیر محدودیت‌های روش‌های آنالیز نیز به حداقل برسد. جهت انجام آزمایش‌ها و شناسایی محیط خاک در محوطه، ۶ نمونه از دو عمق مختلف سه ناحیه محوطه تهیه شد. نمونه‌های خاک هفت تپه در حفاری‌های زمستان ۱۳۹۰ و از ۳ ناحیه مختلف انتخاب

شدند. انتخاب این ترانشه‌ها به‌دلیل امکان نمونه‌برداری از خاک در عمق در زمان انجام حفاری بود. با توجه به عمق ترانشه‌ها و حفاری‌ها، یک نمونه خاک از عمق حدود ۳۰ سانتیمتری هر ترانشه و یک نمونه از نزدیکی کف ترانشه که به کف اصلی دوره ایلام میانی منتهی می‌شد انتخاب شد تا هم بیانگر شرایط خاک در سطح و عمق باشد و هم به محل کشف اشیاء برنزی که هم در سطح و هم عمق – بسته به فاصله کف تا سطح زمین- کشف می‌شوند، نزدیک باشد. با توجه به اینکه به غیر از چند سانتیمتر اول سطح خاک، باقی عمق خاک بیشتر مربوط به فعالیت‌های دوره ایلام است و اشیاء فلزی هفت تپه نیز به این دوره تعلق دارند [۲۰]، نمونه‌های سطحی از عمق بیش از ۳۰ سانتیمتری برداشته شدند. نمونه‌های عمیق نیز از عمق‌های بیش از یک متر در هر نقطه انتخاب شدند. نمونه‌های خاک بر اساس شماره محل نمونه‌برداری نامگذاری شدند. نمونه‌های سطحی با عدد 01 و نمونه‌های عمقی با عدد 02 مشخص شدند. با توجه به اینکه محوطه هفت تپه در دو مرحله مجزا مورد کاوش‌های باستان‌شناسی قرار گرفته است [۲۱، ۲۲]، نمونه‌های فلزی از بین اشیاء کشف شده در حفاری‌های دوره اول و دوره دوم انتخاب شدند تا هم نماینده کلیه اشیاء موجود در مجموعه باشند و هم در صورت نیاز امکان مقایسه بین مکانیزم و ریخت‌شناسی خوردگی در نمونه‌های دو گروه وجود داشته باشد. در مجموع ۲۰ نمونه جهت مطالعات آزمایشگاهی از محوطه هفت تپه انتخاب شد (شکل ۱). ۹ نمونه متعلق به حفاری‌های مرحله اول که با حرف N در نام نمونه‌ها مشخص شده است و ۱۱ نمونه متعلق به حفاری‌های مرحله دوم انتخاب شدند. نام نمونه‌های دوره دوم بر اساس نام داده شده توسط هیئت حفاری باستان‌شناسی انتخاب شده است.

۲-۲ -آزمایش‌ها

جهت شناسایی ماهیت خورنده خاک در محوطه هفت تپه، آزمایش‌های مختلفی انجام شد. جهت اندازه‌گیری دانه‌بندی از روش شناسایی دانه‌بندی خاک به شیوه الک-هیدرومتری بر اساس استاندارد شماره ASTM D422-63 استفاده شد [۲۳]. آزمایش اندازه‌گیری میزان آب و مواد آلی بر اساس میزان وزن از دست رفته نمونه خاک با حرارت‌دهی نمونه در آون و سوزاندن در کوره (L.O.I) صورت گرفت. به منظور اندازه‌گیری میزان آب موجود در خاک، ۵ گرم از هر نمونه خاک به مدت یک شب (۱۲ ساعت) در دمای ۱۰۵°C حرارت داده شد. مقدار درصد تغییر وزن با استفاده از تغییر وزن اندازه‌گیری شد [۲۴-۲۶]. جهت اندازه‌گیری میزان مواد آلی در نمونه‌های خاک نیز از روش سوزاندن در کوره تا دمای ۳۶۰°C به مدت ۴ ساعت استفاده شد [۲۷]. میزان تغییر وزن دوم بر اساس درصد نیز به‌عنوان مقدار ماده آلی موجود در نمونه‌ها گزارش شد [۲۸-۳۰]. جهت اندازه‌گیری pH نمونه‌های خاک از استاندارد شماره ASTM D4972-01 با دستگاه pH سنج مدل Metrohm 744 ساخت کشور آمریکا استفاده شد [۳۱]. به منظور اندازه‌گیری هدایت الکتریکی خاک [۲۵، ۳۲، ۳۳] از نمونه‌های خاک خشک شده در هوای آزاد الک شده با الک مش ۱۰ به نسبت ۱ به ۲ خاک به آب عصاره‌گیری شد با توجه به نسبت بزرگ آب به خاک، میزان درصد آب اندازه‌گیری شده در نمونه‌های خاک در این نسبت منظور شد [۲۵]. اندازه‌گیری هدایت الکتریکی ویژه عصاره‌ها با استفاده از دستگاه هدایت‌سنج مدل InoLab Terminal 740 ساخت شرکت WTW کشور آلمان انجام شد. شناسایی و اندازه‌گیری میزان نمک‌های محلول در خاک (آنیون‌ها و کاتیون‌ها)، بر روی عصاره خاک (براساس روش ذکر شده در بالا) انجام شد [۲۵، ۳۲]. جهت شناسایی آنیون‌های موجود در نمونه‌ها، آزمون‌های شناسایی کیفی آنیون‌های HCO_3^-، CO_3^{2-}، SO_4^{2-}، PO_4^{3-}، NO_3^- و Cl^- بر روی نمونه‌ها انجام شد [۳۴]. با توجه به نتایج آزمایش کیفی، اندازه‌گیری کمی این آنیون‌ها انجام شد. جهت شناسایی آنیون Cl^- از روش تیتراسیون حجمی (روش مور (Mohr Method)) و بر اساس استاندارد ASTM D1411-09 استفاده شد [۳۵]. جهت شناسایی کربنات و بی‌کربنات محلول نیز از روش تیتراسیون حجمی با استفاده از اسید سولفوریک و استاندارد ASTM D1067-06 استفاده شد [۳۵]. جهت اندازه‌گیری میزان سولفات محلول از روش کدورت‌سنجی و با اسپکتروفوتومتری بوسیله دستگاه اسپکتروفوتومتر SPECTRONIC 20 ساخت شرکت BAUSCH & LOMB کشور آمریکا استفاده شد [۳۲].

به منظور مطالعه ریخت‌شناسی و مکانیزم خوردگی در نمونه‌ها و مطالعه ساختار لایه‌های خوردگی [۳۷، ۳۸]، بخشی از هر یک از نمونه‌ها برای آماده‌سازی و تهیه مقطع صیقلی انتخاب شد. نمونه‌ها جهت آماده‌سازی مقطع عرضی صیقلی در رزین اپوکسی ثابت شدند و سپس هر نمونه به ترتیب ابتدا با استفاده از کاغذ سنباده شماره ۱۸۰، ۲۴۰، ۴۰۰، ۸۰۰، ۱۲۰۰، ۲۰۰۰ و ۳۰۰۰ صیقل داده شد و سپس با استفاده از خمیر حاوی پودر الماس ۳ تا ۱ میکرون و پارچه پرداخت شد [۳۸]. نمونه‌ها با استفاده از میکروسکوپ پلاریزان مدل BK-POL/BK-POLR ساخت شرکت Alltion مطالعه شدند. جهت مطالعه لایه‌های خوردگی از زمینه تاریک (DFOM) استفاده شد. مقطع نمونه‌ها جهت لایه‌نگاری محصولات خوردگی و آنالیز نیم‌کمی عنصری لایه‌های خوردگی [۳۷، ۳۹] با استفاده از میکروسکوپ

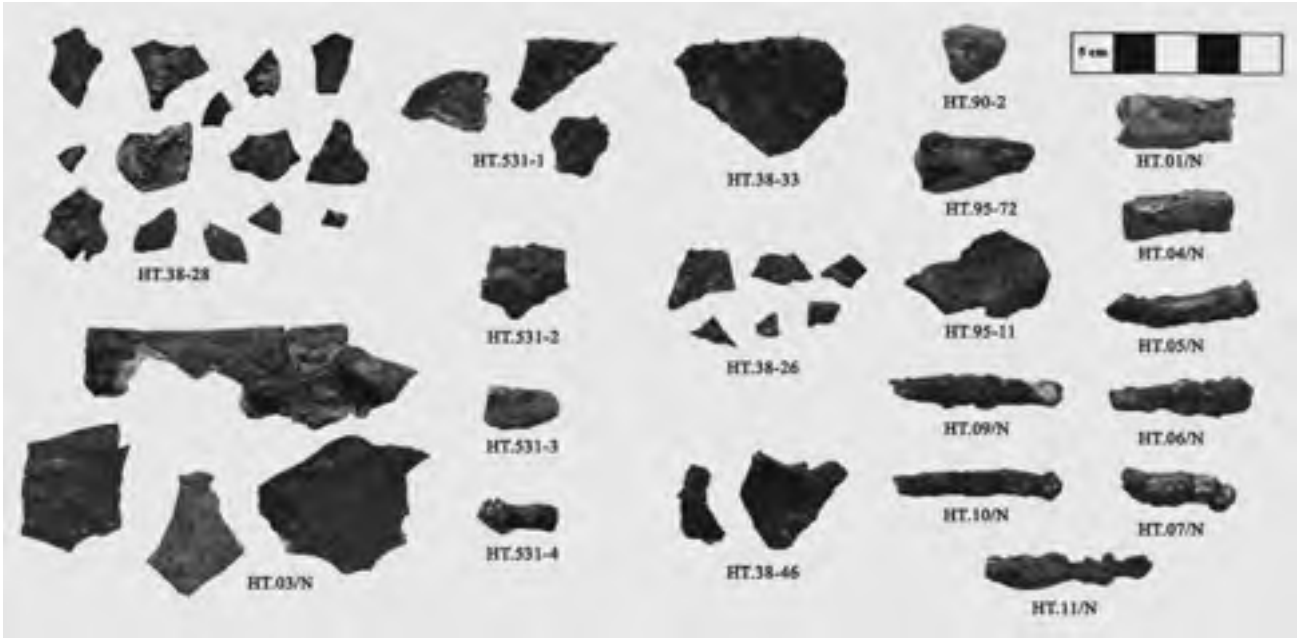
الکترونی روبشی همراه شده با سیستم آنالیز اسپکتروسکوپی اشعه ایکس (SEM-EDS) مشاهده و آنالیز شدند. این آنالیزها با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی مدل VEGA II TESCAN مجهز به سیستم آنالیز عنصری (EDS) مدل Rontec Quantax/QX2 ساخت کشور آلمان انجام شد. نمونه‌ها بدون هیچ‌گونه آماده‌سازی قبلی و پوشش‌دهی مورد مشاهده و آنالیز قرارگرفتند. محصولات خوردگی نمونه‌های فلزی جهت شناسایی فازهای موجود در آنها و مقایسه محصولات خوردگی در نمونه‌ها با استفاده از روش پراش پرتو ایکس (XRD) مورد آنالیز قرار گرفتند. به همین منظور از حدود ۰/۵ گرم از محصولات خوردگی ۱۴ نمونه پودر تهیه شد. آنالیزها با استفاده از دستگاه XRD مدل D8 ADVANCE، دارای لامپ CuKα (طول موج Å ۱/۵۴)، ساخت شرکت Bruker axs انجام شد.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- محیط خاک

نتایج آزمایش‌های مختلف انجام شده بر روی نمونه‌های خاک سطحی و عمقی محوطه هفت تپه در جدول ۱ ارائه شده است. نتایج آزمون دانه‌بندی به دو روش الک و هیدرومتری انجام شد. نتایج آزمون الک جهت شناسایی دانه‌بندی خاک نشان‌دهنده این مطلب است که نمونه‌های محوطه هفت تپه از دانه‌بندی نسبتاً مشابهی برخوردارند. میزان ماسه موجود در نمونه‌های سطحی مشابه و در نمونه‌های عمقی تا حدی متغیر است. بر این اساس خاک محوطه را می‌توان از نوع ریزدانه قلمداد نمود. نتایج آزمون الک-هیدرومتری (نمودار دانه‌بندی) در شکل ۲ ارائه شده است. نمودار نمونه‌های هفت تپه بیانگر این مطلب است که بخش بزرگی از نمونه‌ها شامل لای بوده و تنها مقدار کمی از آنها (تقریباً بین ۱۰ تا ۲۰ درصد) را ذرات رس با قطر دانه کمتر از ۰/۰۰۲ میلی‌متر تشکیل می‌دهد. در حقیقت حدود ۶۰ تا ۷۰ درصد خاک محوطه هفت تپه شامل ذرات لای یعنی ذرات بین ۰/۰۷۵ تا ۰/۰۰۲ میلی‌متر است. با این حال، نمودار دانه‌بندی محوطه هفت تپه نشان دهنده شباهت بسیار زیاد در دانه‌بندی نمونه‌های خاک است.

نتایج آزمایش L.O.I نشان می‌دهد که میزان رطوبت موجود در نمونه‌های خاک محوطه هفت تپه بسیار کم (۱/۶۹ تا ۲/۲۶ درصد) است و تنها در نمونه HT.27-01 تا حدی چشمگیر (۵/۲۷ درصد) است. مقدار مواد آلی خاک (SOM) با سوزاندن نمونه‌های خشک شده در آون (۱۰۵°C)، در دمای ۳۶۰°C در کوره اندازه‌گیری شد. مقدار مواد آلی در نمونه‌های سطحی هفت تپه بیش از نمونه‌های عمقی است. بطورکلی مقدار مواد آلی در افق‌ها و لایه‌های سطحی خاک بیشتر از بخش‌های عمیق است [۴۰]. نمونه‌های خاک در محوطه هفت تپه هدایت الکتریکی بالایی دارند که می‌تواند به‌دلیل میزان بالای نمک‌های محلول موجود در آنها باشد. نمونه‌های خاک سطحی محوطه هدایت الکتریکی بسیار بالایی دارند. در دو نمونه HT.27-1 و HT.298-1 میزان هدایت الکتریکی بسیار بالاست. تنها در نمونه HT.294-1 میزان هدایت الکتریکی نسبت به دیگر نمونه‌ها بسیار پایین است. نمونه‌های انتخاب شده از عمق خاک



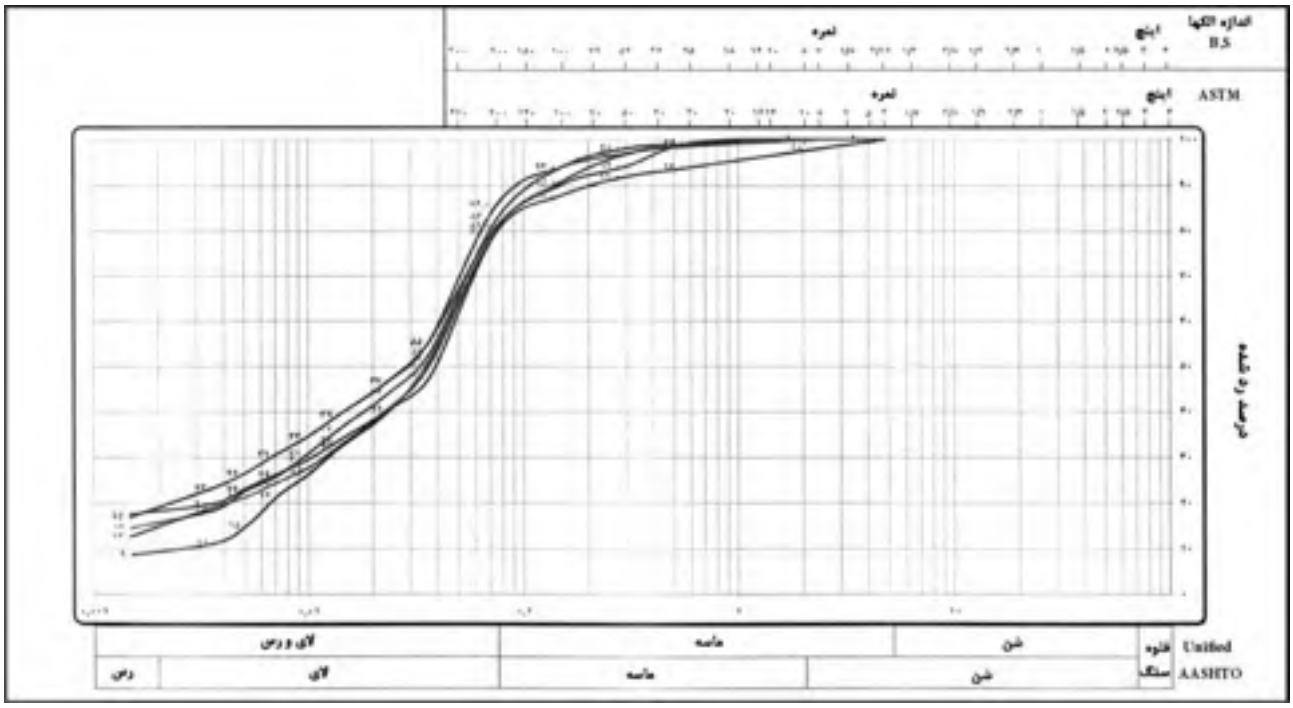
شکل ۱- نمونه‌های فلزی مورد مطالعه از محوطه هفت تپه.

هدایت الکتریکی نسبتاً مشابهی را به نمایش می‌گذارند. بر اساس جدول ۱ می‌توان دریافت که pH نمونه‌های خاک محوطه هفت تپه بین ۷/۴۱ تا ۷/۹۴ متغیر است و دامنه بسیار کوچکی را دربر می‌گیرد. در عین حال بیانگر این مطلب است که با توجه به pH آب مقطر استفاده شده، pH خاک در محوطه هفت تپه را می‌توان قلیایی (ضعیف) طبقه‌بندی نمود [۳۳].

مقدار آنیون‌های شناسایی شده در نمونه‌های محوطه هفت تپه بسیار بالا است. نتایج نشان داد که بیشترین مقدار آنیون‌های اندازه‌گیری شده به‌ترتیب شامل سولفات و کلرید است، به‌خصوص سولفات محلول در نمونه‌ها بین ۱۵۳۵۰ mg/kg تا ۱۶۳۶۶ mg/kg (یعنی، حدود ۱۶ گرم در هر کیلوگرم) را دربر می‌گیرد. تنها در نمونه HT.294-02 این مقدار ۶۸۶۶ mg/kg است. نکته دیگر مقدار بیشتر سولفات در نمونه‌های سطحی نسبت به نمونه های عمقی است هرچند این تفاوت به‌جز نمونه ذکر شده در دیگر نمونه‌ها زیاد نیست. بعد از سولفات، آنیون کلرید میزان قابل توجهی را به‌خود اختصاص داد. در دو نمونه مقدار کلرید ۳۴۰۴/۸۴ mg/kg و ۳۶۵۳/۹۸ mg/kg اندازه‌گیری شده است (یعنی بیش از ۳ گرم در هر کیلوگرم). حداقل میزان شناسایی شده در نمونه HT.294-01 اندازه‌گیری شده که ۳۷۷/۱۶ mg/kg است. پس از سولفات و کلرید، آنیون بی‌کربنات نیز میزان نسبتاً قابل توجهی را به‌خود اختصاص داده است. هرچند این مقدار نسبت به دیگر آنیون‌های ذکر شده بسیار کمتر است. کربنات محلول در هیچ یک از نمونه‌ها شناسایی نشد که با

جدول ۱- نتایج آنالیزهای مختلف انجام شده بر روی شش نمونه خاک محوطه هفت تپه.

	دانه بندی		L.O.I		هدایت الکتریکی ویژه		pH		آنیون‌های محلول (mg/kg)		
	گل و سیلت (٪)	ماسه (٪)	آب (٪)	مواد آلی (٪)	EC (μs/cm)	T (°C)	خاک	آب مقطر	Cl⁻	HCO_3^-	SO_4^{2-}
HT.27-01	۸۱	۱۹	۵/۲۷	۱/۵۸	۲۷۵۰	۲۰/۳	۷/۴۱	۶/۳۲	۲۲۰۶/۸۶	۱۱۴۱/۲	۱۶۳۰۹/۰۰
HT.27-02	۸۶	۱۴	۲/۰۱	۱/۲۱	۲۷۸۰	۲۰/۳	۷/۸۶		۶۵۰/۵۲	۱۴۶/۴۰	۱۵۳۵۰/۰۰
HT.294-01	۸۱	۱۹	۱/۶۹	۰/۴۷	۲۹۴	۱۹/۲	۷/۹۳		۳۷۷/۱۶	۱۲۰/۸۰	۱۶۳۶۶/۰۰
HT.294-02	۸۳	۱۷	۱/۲۰	۰/۲۸	۲۷۴۰	۲۰/۳	۷/۹		۱۴۶۰/۲۰	۱۳۱/۲۶	۶۸۶۶/۰۰
HT.298-01	۸۱	۱۹	۱/۴۲	۱/۰۸	۷۴۴۰	۱۹/۲	۷/۸۸		۳۶۵۳/۹۸	۱۲۲/۰۰	۱۶۳۶۶/۰۰
HT.298-02	۸۰	۲۰	۲/۹۶	۱/۰۳	۲۷۶۰	۱۹/۲	۷/۷۲		۳۴۰۴/۸۴	۱۳۴/۶۴	۱۵۴۱۰/۰۰



شکل ۲- نمودار خطی آزمون الک-هیدرومتری جهت شناسایی دانه بندی نمونه‌های خاک محوطه هفت تپه.

توجه به pH نمونه‌های خاک نیز وجود آنیون کربنات محلول در آب غیرمحتمل به‌نظر می‌رسد.

خاک محوطه هفت تپه از نقطه نظر مطالعات خوردگی، محیطی خورنده است که شرایط را برای وقوع خوردگی پیش‌رونده در آلیاژهای مس مهیا می‌کند. وجود آنیون‌های خورنده به‌مقدار چشمگیر مانند Cl^- و SO_4^{2-} بیانگر وقوع خوردگی شدید در اشیاء برنزی در زمان دفن است. مقدار بالای این آنیون‌ها محیط را برای واکنش فلز و تبدیل آن به محصولات خوردگی مهیا می‌سازد. در حقیقت، وجود مقدار زیاد نمک‌های محلول موجب بالا رفتن هدایت الکتریکی (رسانایی) خاک و تسریع واکنش‌های الکتروشیمیایی می‌شود که در نتیجه آن اشیاء فلزی در خاک حاوی غلظت بالای نمک‌های محلول سریع‌تر خورده می‌شوند [۵]. همان‌طور که پیش از این ذکر شد، آنیون اصلی در خاک محوطه هفت تپه، سولفات است. مقدار سولفات محلول موجود در نمونه‌ها به‌وضوح بسیار بیشتر از دیگر آنیون‌های شناسایی شده است. این مقدار قابل توجه سولفات محلول را می‌توان به‌دلیل وجود کانی‌های سولفات کلسیم (ژیپس، بازانیت و انیدرید) در ترکیب خاک هفت تپه دانست که احتمالاً بخشی یا تمام آنها به‌دلیل استفاده از گچ به‌عنوان پوشش یا ملات در ساختار معماری محوطه هستند [۴۱]. معمولاً وجود گوگرد (به‌شکل سولفید فلزی) و اکسیداسیون آنها در محیط خاک موجب تولید اسید سولفوریک و در نتیجه اسیدی شدن محیط خاک شده و pH را تا حد زیادی پایین می‌آورد، اما وجود کانی‌های سولفات کلسیم موجب تغییر pH در خاک نمی‌شود [۲۵، ۴۲]. نتایج نشان می‌دهد که pH خاک در محوطه هفت تپه در محدوده قلیایی ضعیف قرار دارد. این امر می‌تواند به‌دلیل وجود کربنات کلسیم و منیزیم در ترکیب خاک باشد که به‌شکل بی‌کربنات محلول در خاک موجب افزایش pH تا حدود ۸ می‌شود [۲۵]. بافت خاک در محوطه هفت تپه شامل خاک حاوی کمتر از ۲۰ درصد ماسه همراه با بیش از ۸۰ درصد لای+رس است که بخش بزرگی از آن شامل ذرات لای (متوسط) است. مقدار زیاد لای در نمونه‌های خاک نشان دهنده نفوذ آب و اکسیژن نسبتاً محدود در خاک است. از سوی دیگر، هر چه بافت خاک ریزدانه‌تر باشد، قابلیت خشک شدن آب موجود در بافت خاک (به‌خصوص آب زیرزمینی) نیز کاهش می‌یابد. هر چه میزان ماسه در خاک بیشتر باشد قابلیت هواگیری و خشک شدن آن افزایش می‌یابد [۱۹]. با توجه به اینکه بخش اعظم خاک در محوطه هفت تپه را ذرات لای تشکیل می‌دهند، و مقدار رس و ماسه موجود در نمونه‌ها تقریباً مشابه است (کمتر از ۲۰ درصد رس)، در حقیقت، خاک محوطه هفت تپه تا حدی قابلیت نگهداری آب را در بافت خود دارد که با توجه به عمق قرارگیری اشیاء برنزی در محوطه و بالا بودن سطح آب زیرزمینی در ناحیه هفت تپه، بافت متنوع خاک هفت تپه موجب بالا رفتن خاصیت خورندگی خاک در این منطقه به‌دلیل نفوذ و نگهداری نسبی آب می‌شود. البته باید خاطر نشان نمود که ظرفیت نگهداری آب (رطوبت خاک) نقش مهمی در قابلیت خورندگی خاک دارد [۴۳]. مقدار رطوبت اندازه‌گیری شده نمونه‌های خاک (ظرفیت نگهداری آب) نیز در نمونه‌های محوطه کم است. تنها در نمونه HT.27-01 این میزان قابل توجه است که می‌تواند به‌دلیل مقدار ذرات لای بیشتر نسبت به دیگر نمونه‌ها باشد. بر این اساس می‌توان بیان نمود که این دو عامل در کنار یکدیگر در محیط دفن در هفت تپه، در کنار حضور مقدار بالای آنیون‌های محلول، شرایط خوردگی در محیط خاک را شدیدتر می‌کنند.

استفاده از تخمین خورندگی بالقوه خاک بر پایه یک مدل ریاضی و با استفاده از پارامترهای اندازه‌گیری شده محیط خاک، یکی از روش‌های شناسایی تاثیر محیط خاک بر فلزات قرار گرفته در آن در درازمدت است [۱۷، ۱۹]. استانداردهایی وجود دارند که خورندگی خاک را بر اساس اندازه‌گیری‌های انجام شده بر روی پارامترهای مختلف محیط خاک مرتبط با خوردگی فلزات مشخص می‌کنند. مساله اصلی در زمینه این نوع از استانداردها، طراحی آنها جهت شرایط صنعتی آن‌هم برای یک فلز خاص و ترکیبات آلیاژی آن است که موجب شده تا اکثریت عوامل موثر بر خوردگی آلیاژهای مس در آنها در نظر گرفته نشود[۴۴]. بر این اساس و با توجه به لزوم ایجاد یک مدل ریاضی بر اساس مجموع عددی عوامل موثر بر خوردگی در خاک جهت تعیین میزان خورندگی محیط در ارتباط با اشیاء ساخته شده از آلیاژ مس، مدل محاسباتی زیر با تلفیق تعدادی از روش‌ها و استانداردهای محاسباتی موجود در منابع برقرار گردید [۴۵-۵۰]. بر اساس این مدل، فاکتورهای خورندگی شامل pH، میزان مواد آلی (SOM)، غلظت کلرید محلول (Cl)، مجموع غلظت اندازه‌گیری شده نمک‌های محلول (TSS)، میزان رطوبت (آب) موجود در خاک (بر اساس قابلیت نگهداری آب و محل قرارگیری اشیاء نسبت به سطح آب‌های زیرزمینی) (W)، قابلیت هواگیری خاک (بر اساس بافت خاک) (AR) و قابلیت هدایت الکتریکی (رسانایی) محلول خاک (EC) مورد محاسبه قرار گرفته و بر اساس تاثیر آنها در ایجاد محیط خورنده در خاک، مقدار عددی مشخصی به آنها داده شده است که بین ۰ تا ۱۰ نسبت به تاثیر در خورندگی در نوسان است. سپس بر اساس نتایج، محیط خاک به چهار گروه غیر خورنده، تا حدی خورنده، خورنده و به شدت خورنده تقسیم شده که در جدول ۲ ارائه شده است.

معادلـه زیـر بیانگـر نحـوه محاسبـه اندیس خورندگـی خاک (Soil Corrosivity Index) (SC_I) بر اساس فاکتورهای ذکر شده است:

$$SC_I = A(pH) + B(SOM) - C(Cl) - D(TSS) + E(W) + F(AR) + G(EC)$$

نتایج تحلیل عددی معیار خورندگی خاک در محوطه هفت تپه (شکل ۳) بیان می‌کند که خورندگی خاک در نمونه‌های محوطه هفت تپه در محدوده خاک به شدت خورنده قرار دارد (مجموع امتیاز بیش از ۳۰). تنها در نمونه HT.294-01 این مقدار در محدوده خورنده قرار گرفته است. در مجموع بر اساس معیار عددی خورندگی محیط خاک، محیط دفن در محوطه هفت تپه را می‌توان محیطی تاثیرگذار و مهاجم برای اشیاء فلزی، به خصوص مس و آلیاژهای آن دانست.

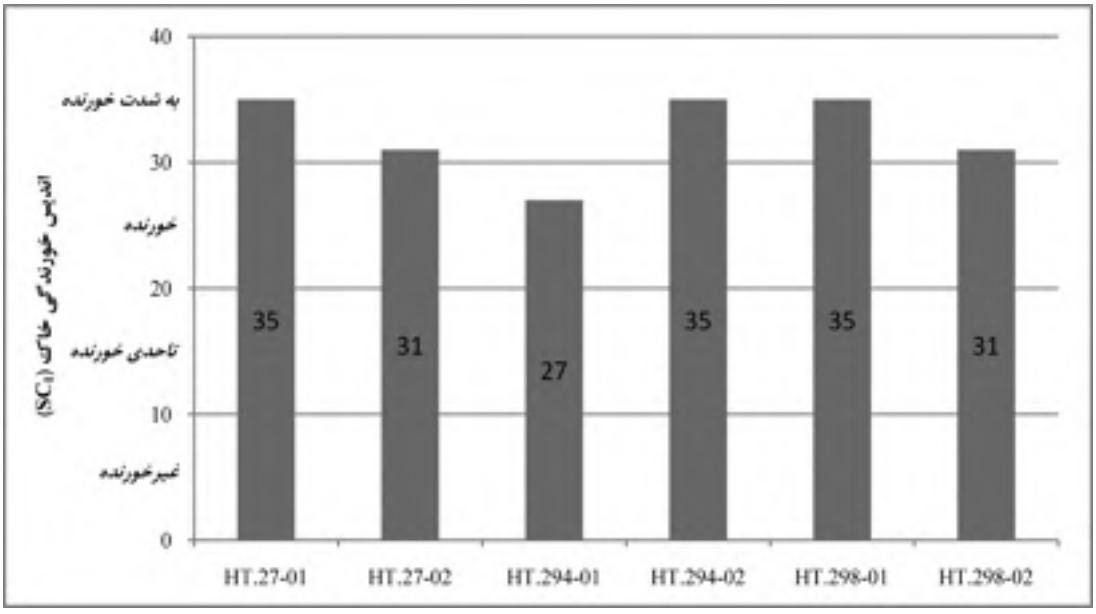
۳-۲- ریخت‌شناسی و مکانیزم خوردگی

سطح نمونه‌های محوطه هفت تپه حاوی توده حجیمی از محصولات خوردگی همراه با بقایای خاک است. این محصولات خوردگی حالتی پودری با بلورهای مشخص داشته به رنگ سبز تیره تا روشن و سبز-آبی دیده شدند. در بعضی نواحی که محصولات خوردگی سبز رنگ از بین رفته‌اند یا مناطقی که شکستگی در نمونه وجود دارد، در زیر لایه ضخیم سبز رنگ لایه دیگری مشاهده شده که ساختاری بلوری داشته و از تنالیته‌های مختلف قرمز و در بعضی نمونه‌ها سیاه، قابل مشاهده است. در بعضی نمونه‌ها ترک‌های عمیق و گسترده‌ای در لایه خوردگی سبز رنگ مشاهده شده است. در برخی از این ترک‌ها، محصولات خوردگی سبز روشن با حالت پودری و غیرمتراکم دیده شدند.

مطالعه نمونه‌ها با استفاده از میکروسکوپ نوری نشان داد که خوردگی اشیاء فلزی هفت تپه از لایه‌های متفاوتی تشکیل شده است. در برخی نمونه‌ها بقایای فلزی باقیمانده از شیء اولیه به خوبی قابل مشاهده است در حالیکه بیشتر نمونه‌ها بطورکامل به محصولات خوردگی تبدیل شده‌اند. بر اساس مشاهدات انجام شده با میکروسکوپ نوری، نمونه‌های محوطه هفت تپه را می‌توان از نقطه‌نظر لایه‌نگاری به ۳ گروه زیر طبقه‌بندی نمود (شکل ۴):

- گروه یک، که دارای باقیمانده فلزی بوده و سطح آنها با محصولات خوردگی پوشیده شده است.
- گروه دو، که کاملاً به محصولات خوردگی تبدیل شده و حاوی ترکیبات قرمز، سیاه و سبز هستند.
- گروه سه، که کاملاً خورده شده‌اند و در مرکز مقطع آنها فاز سفید یا خاکستری رنگی دیده می‌شود که با محصولات خوردگی قرمز، سیاه و سبز احاطه شده است.

گروه یک شامل هفت نمونه دارای ساختار فلزی است. مقطع عرضی نمونه‌های گروه یک نشان می‌دهد که بخش بزرگی از ساختار فلزی تشکیل دهنده نمونه در زیر لایه‌های مختلف خوردگی بصورت سالم باقی مانده است. تصاویر میکروسکوپی نوری (زمینه تاریک) بیانگر این مطلب است که محدوده سطح اصلی در مقطع عرضی اکثر نمونه‌ها کاملاً مشخص است و می‌توان بر اساس آن محدوده شیء اولیه را مشخص نمود. از سوی دیگر، خوردگی در فصل مشترک آلیاژ/خوردگی به شکل حملات



شکل ۳- نمودار مقایسه خورندگی نمونه‌های خاک دو محوطه بر پایه اندیس خورندگی خاک.

جدول ۲- ارزش‌گذاری پارامترهای موثر بر خوردگی در محیط خاک و دسته‌بندی خاک‌ها بر اساس خورندگی.

عامل	علامت اختصاری	واحد اندازه‌گیری	ارزش اندازه‌گیری شده	امتیاز	
pH	pH	–	>۹	۳	A
			۹ تا ۵/۵	۰	
			۵/۵ تا ۴	۳	
			۴ تا ۲	٤	
			<۲	۵	
مواد آلی	SOM	٪ وزنی	بدون مواد آلی	۰	B
			<۵	۱	
			>۵	۲	
کلرید محلول	Cl	mg/Kg	<۱۰	۱	C
			۱۰ تا ۵۰	۲	
			۵۰ تا ۱۰۰	۳	
			۱۰۰ تا ۱۰۰۰	٦	
			>۱۰۰۰	۱۰	
مجموع نمک‌های محلول (آنیون و کاتیون)	TSS	mg/Kg	<۱۰۰	۱	D
			۱۰۰ تا ۲۰۰	۲	
			۲۰۰ تا ۵۰۰	۳	
			۵۰۰ تا ۱۰۰۰	۵	
			۱۰۰۰ تا ۲۵۰۰	۷	
			۲۵۰۰ تا ۵۰۰۰	۹	
			>۵۰۰۰	۱۰	
میزان رطوبت (آب)	W	سطح آب زیرزمینی+ قابلیت نگهداری آب (٪)	زیر سطح آب زیرزمینی	۱۰	E
			محدوده سطح آب زیرزمینی	۸	
			بالاتر از سطح آب زیرزمینی- خاک مرطوب (>۲۰)	٤	
			بالاتر از سطح آب زیرزمینی- خاک خشک (<۲۰)	۲	
هواگیری خاک	AR	٪ ماسه	۶۰	٦	F
			۴۰	٤	
			۲۰	۲	
			۰	۰	
رسانایی خاک	EC	µs/cm	<۵۰	۰	G
			۱۰۰-۵۰	۱	
			۲۰۰-۱۰۰	۲	
			۳۳۳-۲۰۰	٤	
			۱۰۰۰-۳۳۳	٦	
			>۱۰۰۰	۱۰	

اندیس مجموع (خورندگی خاک) (SC_1)	جمع امتیاز
غیر خورنده	۰ تا ۱۰
تا حدی خورنده	۱۱ تا ۲۰
خورنده	۲۱ تا ۳۰
به شدت خورنده	۳۱ و بیشتر

بین‌دانه‌ای و درون‌دانه‌ای به داخل ساختار فلز نفوذ کرده است. در مجموع، ساختار خوردگی تشکیل شده در نمونه‌های گروه یک شامل دو بخش اصلی است:

- بخش داخلی که درون ساختار فلزی تشکیل شده است.
- بخش خارجی که بر روی سطح اصلی و در بیرون ساختار فلزی نمونه تشکیل شده است. این بخش نیز ساختار دو لایه‌ای دارد که شامل محصولات خوردگی قرمز و سبز مخلوط شده با بقایای خاک است.

گروه دو شامل ۸ نمونه است که کاملاً تغییر یافته و به محصولات خوردگی تبدیل شده‌اند. مقطع عرضی نمونه‌ها شامل لایه‌های مختلف خوردگی به رنگ‌های قرمز روشن تا تیره، سبز روشن تا تیره و سیاه است. نکته جالب توجه در نمونه‌های این گروه مشخص بودن محدوده قطعه اصلی فلزی نسبت به کل توده خورده شده در مقطع عرضی است. در حقیقت، علیرغم اینکه تمامی قطعه فلزی خورده شده و به محصولات خوردگی تبدیل شده است، اما محدوده سطح اصلی مشخص کننده شکل اولیه فلز، کاملاً مشخص بوده و امکان تمایز آن نسبت به لایه‌های خوردگی تشکیل شده در خارج و داخل ساختار کلی نمونه وجود دارد. بر اساس مشاهده محدوده سطح اصلی نمونه در مقطع عرضی، ساختار خوردگی در نمونه‌های گروه دو را نیز می‌توان به دو بخش اصلی تقسیم نمود:

- بخش داخلی (محدوده اولیه نمونه) که خورده شده و با محصولات خوردگی قرمز و سبز رنگ جایگزین شده است.
- بخش خارجی که آنهم حاوی لایه‌های متشکل از محصولات خوردگی قرمز و سبز همراه با مقداری خاک است.

نمونه‌های گروه سه (۵ نمونه) نیز مانند گروه دو بطورکامل خورده شده‌اند اما تفاوت اصلی بین آنها در وجود توده حجیمی از محصولات سفید-خاکستری یا سفید-سبز است در مرکز مقطع عرضی آنها دیده می‌شود. این فاز روشن با لایه‌هایی از محصولات خوردگی سبز، قرمز و در بعضی موارد سیاه احاطه شده است. در بعضی از نمونه‌های این گروه نیز محدوده سطح اصلی قابل مشاهده است. فاز روشن قرار گرفته در مرکز نمونه‌ها حالتی پودری دارد و در تصاویر میکروسکوپی نوری به نظر می‌رسد که از یک فاز سفید-خاکستری تشکیل شده که فازهای سبز روشن، قرمز و سیاه به شکل بلورهای بزرگ یا جزایر کوچکی در آن پراکنده‌اند. معمولاً فاز روشن مرکزی با لایه‌ای از محصولات قرمز رنگ احاطه شده است. بر روی لایه قرمز رنگ اولیه، لایه‌های متناوبی از خوردگی قرمز یا سبز رنگ دیده می‌شود. فازهای خوردگی قرمز و سبز در اکثر نمونه‌ها حالتی لایه لایه دارند بدین معنی که لایه‌های اصلی خود از لایه‌های متعدد قرمز یا سبز رنگی تشکیل شده‌اند که به‌دلیل تفاوت در تنالیته رنگی به خوبی به‌وسیله میکروسکوپ نوری قابل مشاهده است. در حقیقت می‌توان ساختار خوردگی نمونه‌های گروه سوم را نیز به دو بخش مشخص تقسیم نمود:

- بخش داخلی شامل توده مرکزی روشن و لایه قرمز رنگ احاطه کننده آن، احتمالاً سطح اصلی نمونه در میان این لایه قرمز (در بعضی موارد همراه با لایه‌های نازک سیاه) قرار دارد.
- بخش بیرونی متشکل از لایه خوردگی قرمز رنگ با ضخامت زیاد و لایه خوردگی سبز رنگ است.

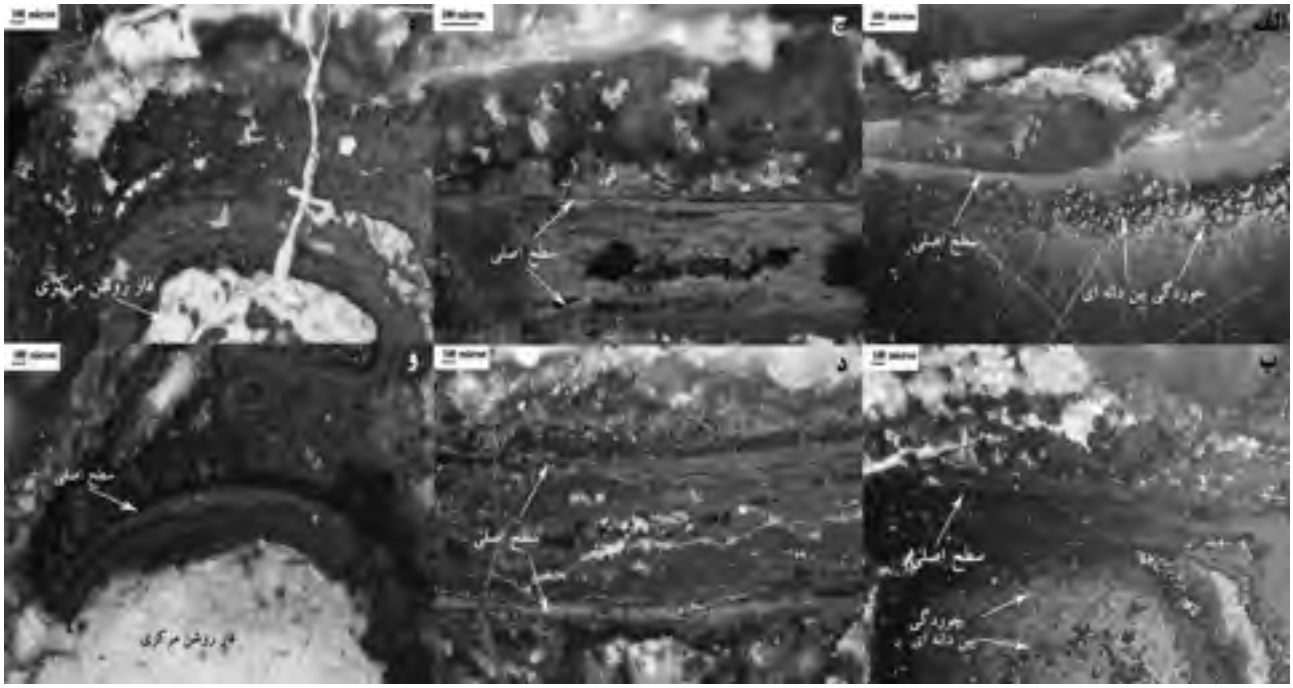
نتایج آنالیز XRD نمونه‌های محوطه هفت تپه در جدول ۳ ارائه شده است. بر اساس نتایج، فازهای اصلی شناسایی شده شامل ترکیبات مس و کانی‌های خاک هستند. کانی‌های مس شناسایی شده از ترکیبات معمول شناخته شده در خوردگی اشیاء برنزی باستانی به دست آمده از محیط خاک هستند. کوپریت (Cu_2O) در کلیه نمونه‌ها شناسایی شده است. آتاکامیت و پاراتاکامیت ($Cu_2(OH)_3Cl$) از ایزومرهای تری هیدروکسی کلرید مس هستند که در محصولات خوردگی آلیاژهای مس باستانی دیده می‌شوند. کاسیتریت (SnO_2) و مالاکیت ($Cu_2(CO_3)(OH)_2$) هر کدام در یک نمونه شناسایی شده است. دیگر ترکیب مس شناسایی شده نانتوکیت (CuCl) است. دیگر ترکیبات شامل کوارتز، آلبیت، میکروکلین و ژیپس متعلق به ترکیبات خاک مخلوط با محصولات خوردگی هستند.

بر اساس مشاهدات میکروسکوپی نوری و الکترونی (شکل ۵)، جدای از نوع ریخت‌شناسی خوردگی موجود در نمونه‌ها، در مجموع ۶ نوع لایه خوردگی متفاوت را می‌توان در نمونه‌های مختلف با توجه به ماهیت ظاهری و محل قرارگیری نسبت به سطح اصلی موجود در سه گروه اشیاء مشاهده نمود: لایه‌های قرمز داخلی (A)، لایه‌های قرمز بیرونی (B)، لایه‌های سبز داخلی (C)، لایه‌های سبز بیرونی (D)، فاز روشن مرکزی (E)، و لایه داخلی زیر سطح اصلی در نمونه‌های دارای باقیمانده فلزی (F). جهت شناسایی ماهیت شیمیایی این لایه‌ها، از روش آنالیز SEM-EDS استفاده شد (شکل ۵). لایه‌های مختلف در تعدادی از نمونه‌ها مورد آزمایش قرار گرفتند که نتایج آن در جدول ۴ ارائه شده است. نتایج آنالیز EDS ترکیب لایه‌ها را اینگونه نشان داد:

لایه A: مس، اکسیژن، قلع، کلر
لایه B: مس، اکسیژن، کلر
لایه C: مس، قلع، اکسیژن، کلر (میزان کلر بیش از لایه‌های A و B)
لایه D: مس، اکسیژن، کلر (میزان کلر بیش از لایه‌های A و B)
لایه E: اکسیژن، مس، قلع، کلر

لایه F: مس، اکسیژن، قلع، کلر

ترکیب لایه‌های قرمز داخلی (A) و بیرونی (B) نشان‌دهنده وجود مس، کلر و اکسیژن به عنوان عناصر اصلی است. البته لایه A در بسیاری موارد حاوی مقدار قابل توجهی قلع است در حالیکه در لایه B میزان قلع بسیار کم بوده یا بطورکلی شناسایی نشده است. عناصر فلزی دیگر مانند سرب نیز در ترکیب لایه A برخی نمونه‌ها دیده شده است. از سوی دیگر ترکیب لایه‌های سبز داخلی (C) و بیرونی (D) نیز نشان می دهد که این لایه ها نیز از مس، کلر و اکسیژن به عنوان عناصر اصلی تشکیل شده‌اند هرچند میزان کلر در ترکیب لایه‌های سبز بطرزچشمگیری بیش از لایه‌های قرمز است. قلع در لایه‌های C مانند لایه‌های A به میزان قابل توجهی اندازه‌گیری شده است. نتایج آنالیز SEM-EDS بر لایه روشن مرکزی (E) در نمونه‌های گروه ۳ نشان داد که عناصر اصلی شامل قلع، مس، کلر و اکسیژن هستند. نکته جالب توجه نسبت مس به قلع در ترکیب این لایه‌ها است که در برخی نمونه‌ها حتی میزان قلع بیش از مس شناسایی شده است. در حقیقت این لایه را می‌توان به عنوان لایه



شکل ٤- تصویر میکروسکوپی زمینه تاریک (DFOM) از مقطع عرضی نمونه‌های فلزی، الف و ب) ریخت شناسی گروه یک، ج و د) گروه دو، ه و و) متعلق به گروه سه. سطح اصلی، خوردگی بین دانه‌ای و فاز روشن مرکزی به خوبی در تصاویر قابل مشاهده هستند.

جدول ۳- نتایج آنالیز فازی XRD متعلق به ١٤ نمونه فلزی.

کانی	کوپریت	آتاکامیت	پاراتاکامیت	تانتوکیت	کاسیتریت	مالاکیت	ژیپس	کوارتز	میکروکلین	آلبیت
شماره PDF	05-0667	25-0269	25-1427	06-0344	41-1445	41-1390	33-0311	46-1045	19-0932	09-0466
فرمول شیمیایی	Cu_2O	$Cu_2Cl(OH)_3$	$Cu_2(OH)_3Cl$	$CuCl$	SnO_2	$Cu_2(CO_3)(OH)_2$	$CaSO_4{\cdot}2H_2O$	SiO_2	$KAlSi_3O_8$	$NaAlSi_3O_8$
HT.01-12/N	■	■	■	–	–	–	■	■		–
HT.03-12/N	■	■	■	■	–	–	–	■	■	–
HT.04-12/N	■	■	■	–	■	–	■	■	–	–
HT.05-12/N	■	■	■	■	–	–	■	■	–	–
HT.06-12/N	■	■	■	–	–	–	■	■	–	–
HT.07-12/N	■	■	■	■	–	–	■	■	–	–
HT.05-5-531/1	■	■	■	–	–	–	–	■	–	–
HT.05-5-531/2	■	■	■	■	–	–	■	■	–	–
HT.05-5-531/3	■	■	■	■	–	–	■	■	–	–
HT.05-5-531/4	■	■	■	■	–	–	■	■	–	■
HT.10-38-28	■	■	■	–	–	–	■	■	■	■
HT.10-38-46	■	■	–	–	–	■	–	■	–	–
HT.12-90-2/2	■	■	■	■	–	–	■	■	–	–
HT.10-95-72	■	■	■	■	–	–	–	■	■	■

غنی از قلع مورد توجه قرار داد. آنالیز لایه تشکیل شده در زیر سطح اصلی در نمونه‌های دارای باقیمانده فلزی (F) نیز نشان می‌دهد که عناصر اصلی در ترکیب این لایه ها نیز شامل مس، قلع، اکسیژن و کلر است. تنها در یک نمونه از لایه E و یک نمونه از لایه F، میزان کلر کمتر از یک درصد شناسایی شده است.

لایه‌نگاری خوردگی در نمونه‌های هفت تپه نشان‌دهنده وجود سه ریخت‌شناسی خوردگی در نمونه‌ها بود. ریخت‌شناسی اول متعلق به نمونه‌های گروه یک که نشان دهنده دو بخش خوردگی متمایز در آنهاست (شکل ۶):

۱. بخش داخلی شامل:

• لایه درونی قرار گرفته در زیر سطح اصلی متصل به آلیاژ حاوی میزان قلع بالا، مقدار کلر و نفوذ خوردگی بین‌دانه‌ای در فصل مشترک آلیاژ و خوردگی.

۲. بخش خارجی شامل:

• لایه درونی قرار گرفته بر روی سطح اصلی معمولاً کوپریت.

• لایه بیرونی قرار گرفته بر روی لایه کوپریت حاوی ترکیبات تری‌هیدروکسی کلرید مس و خاک.

ریخت‌شناسی دوم متعلق به نمونه‌های کاملاً خورده شده (گروه دو) است و از دو بخش متمایز داخلی و خارجی تشکیل شده است (شکل ۶):

۱. بخش داخلی شامل:

• لایه درونی شامل فازهای قرمز و سبز روشن، حاوی مقدار قابل ملاحظه مس و قلع همراه با مقدار قابل توجه کلر.

• لایه نازک بیرونی قرار گرفته زیر سطح اصلی معمولاً به رنگ قرمز.

۲. بخش خارجی شامل:

• لایه درونی قرار گرفته روی سطح اصلی با ضخامت قابل‌توجه و رنگ قرمز، معمولاً کوپریت.

• لایه بیرونی قرار گرفته بر روی لایه کوپریت حاوی ترکیبات تری‌هیدروکسی کلرید مس و خاک.

نمونه‌های گروه سه نیز بطور کامل خورده شده و به محصولات خوردگی مختلفی تبدیل شده‌اند. در مرکز نمونه‌های این گروه فاز سفید رنگی وجود دارد با محصولات خوردگی قرمز، سیاه و سبز احاطه شده است. با توجه به ساختار نمونه‌های گروه سوم و عدم شناسایی محدوده سطح اصلی در بسیاری از آنها، یک ساختار سه لایه متفاوت پیشنهاد می‌گردد (شکل ۶):

۱. لایه بیرونی حاوی ترکیبات تری‌هیدروکسی کلرید مس همراه با خاک.

۲. لایه احاطه کننده به رنگ قرمز (در بعضی موارد سیاه) با ساختاری لایه‌لایه و محدوده سطح اصلی.

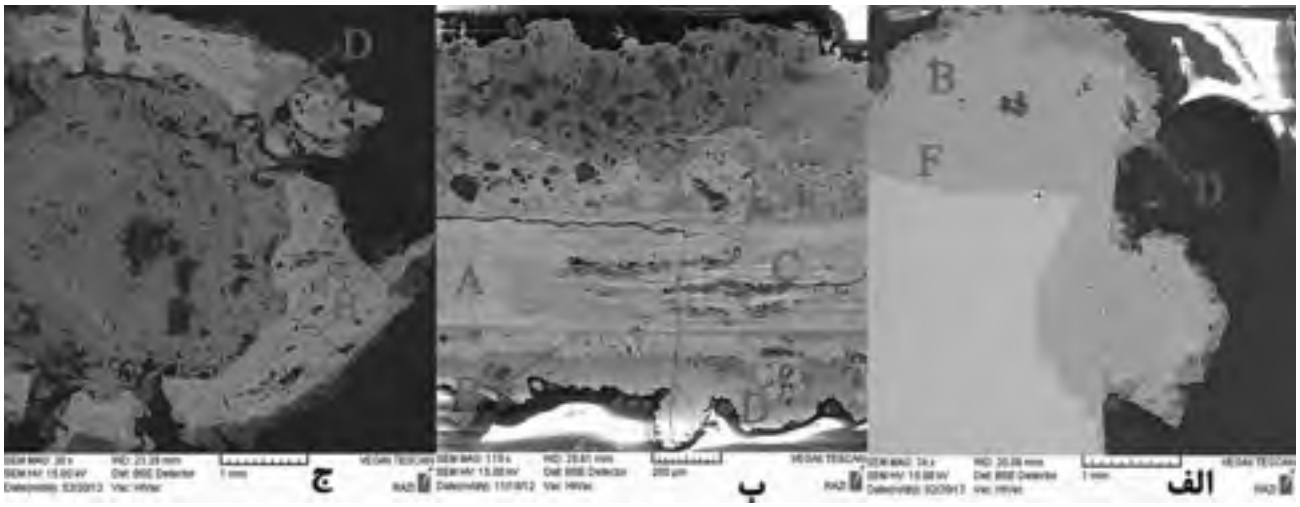
۳. لایه مرکزی به رنگ روشن (سفید-خاکستری) همراه با جزایر پراکنده‌ای از فازهای سبز و قرمز که حاوی اکسید قلع به‌عنوان فازاصلی و ترکیبات اکسید مس و کلرید مس به‌عنوان فازهای پراکنده است.

این ریخت‌شناسی در تعداد دیگری از نمونه‌های برنزی محوطه هفت تپه نیز مشاهده شده است [۵۱، ۵۲].

بر اساس نتایج می‌توان دریافت که خوردگی اشیاء برنزی محوطه هفت تپه فعال بوده و حضور یون کلرید در محیط دفن و وقوع بیماری برنز موجب ایجاد ریخت‌شناسی‌های مشاهده شده در آنها شده است. حضور یون کلرید در محیط خاک می‌تواند موجب واکنش آن با مس و تشکیل کلرید مس I (نانتوکیت) شود [۵۳، ۵۴]:

$$2Cu^{+} + 2Cl^{-} \rightarrow 2CuCl$$

در تعریف بیماری برنز یا خوردگی فعال اشیاء ساخته شده از



شکل ۵- تصویر میکروسکوپی الکترونی از ۳ نمونه متعلق به ۳ گروه مشخص شده و لایه‌های مختلف مشاهده و آنالیز شده در آنها.

جدول ٤- نتایج آنالیز SEM-EDS بر روی شش نوع لایه خوردگی مختلف مشاهده شده در نمونه‌ها بر اساس درصد وزنی.

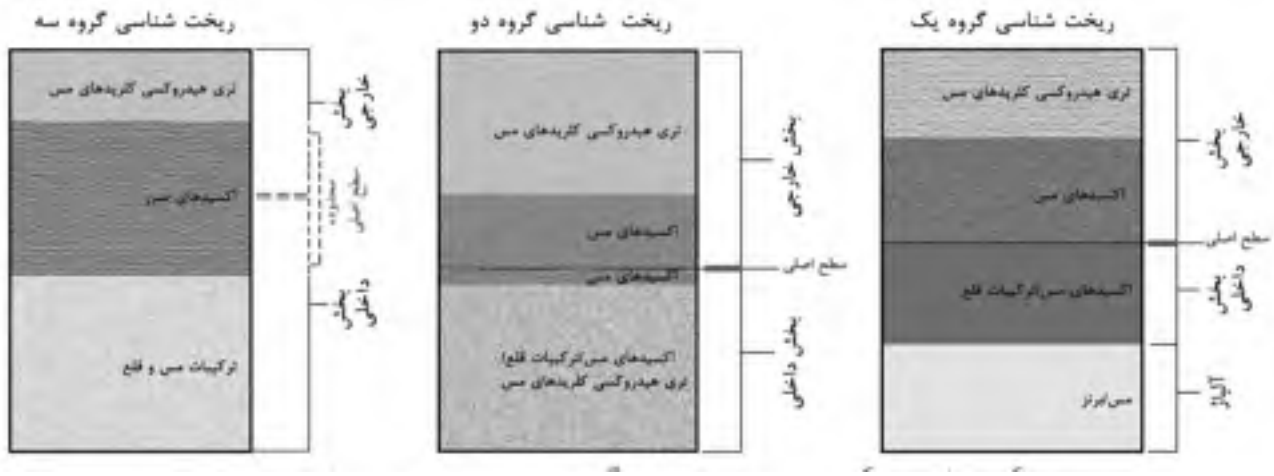
	Cu	Sn	Pb	As	Cl	O	C	S	P	Al	Si	Mg	Mn	K	Ca	Fe	Co
A	56.45	1.15	–	–	13.01	12.71	15.72	0.29	–	–	–	–	–	–	0.67	–	–
	62.57	14.81	0.02	–	0.31	22.02	0.17	–	–	–	–	0.10	–	–	–	0.17	–
	50.85	14.87	1.06	–	4.73	27.65	–	–	–	–	–	–	–	–	–	0.82	–
	83.24	0.81	–	–	0.35	15.23	0.37	–	–	–	–	–	–	–	–	0.37	–
	68.51	13.07	–	–	0.48	17.56	0.37	–	–	–	–	–	–	–	–	0.37	–
	70.96	0.08	–	–	22.65	6.30	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
	75.43	6.58	1.14	–	1.52	13.60	–	–	–	–	–	0.51	–	–	0.51	0.70	–
	61.04	14.65	–	–	3.22	20.75	0.06	–	–	–	–	–	–	–	0.28	0.06	–
	50.34	15.56	1.21	1.43	3.70	26.62	0.54	0.30	–	0.30	–	–	–	–	–	0.54	–
	39.08	15.27	6.70	0.41	11.30	26.46	–	0.77	–	–	–	–	–	–	–	–	–
B	33.24	0.69	–	–	2.52	55.89	–	1.03	–	1.54	3.25	1.05	–	0.44	–	0.35	–
	57.13	–	0.03	–	15.32	25.64	–	–	–	–	1.01	–	–	–	0.68	0.19	–
	8.28	–	–	–	3.70	87.65	–	–	–	–	0.12	–	–	–	0.25	–	–
	85.78	–	–	–	0.56	13.66	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
	57.39	0.76	–	–	32.78	9.07	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
	79.25	0.41	–	–	0.48	19.86	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
	87.79	0.57	–	–	0.60	10.31	–	–	–	–	–	–	–	–	0.73	–	–
	73.28	0.76	–	–	3.44	16.06	–	–	0.93	4.80	0.57	–	–	–	0.16	–	–
	30.26	–	–	–	1.45	52.68	–	–	–	14.74	–	0.86	–	–	–	–	–
	62.77	–	–	–	31.63	5.39	–	0.21	–	–	–	–	–	–	–	–	–
C	49.18	1.78	0.09	–	14.27	34.55	–	0.12	–	–	–	–	–	–	–	–	–
	57.27	1.12	–	–	16.64	20.75	4.11	–	–	–	–	–	–	–	–	0.09	–
	32.70	0.03	0.13	–	14.52	52.61	–	–	–	–	–	–	–	–	–	0.01	–
	24.11	19.33	2.66	–	10.12	40.74	–	0.01	–	–	1.25	1.78	–	–	–	0.01	–
	31.35	15.14	1.98	–	14.15	35.77	–	0.97	–	–	0.45	0.20	–	–	–	–	–
	61.58	0.46	–	–	18.00	19.74	–	0.23	–	–	–	–	–	–	–	–	–
	54.47	0.71	1.17	–	15.59	27.57	–	0.04	–	–	–	–	–	–	–	0.43	–
	28.69	21.86	2.33	–	8.18	37.97	–	–	–	–	0.60	–	–	–	–	0.37	–
D	61.39	0.88	0.26	–	16.64	20.45	–	–	–	–	–	0.37	–	–	–	–	–
	51.17	–	–	–	15.72	33.10	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
	54.59	–	–	–	9.26	30.77	–	–	–	0.34	4.02	0.56	–	0.09	0.38	–	–
	40.16	0.58	0.31	–	15.88	42.94	–	–	–	–	–	–	–	–	–	0.13	–
	55.99	–	–	–	15.79	28.21	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
	58.12	0.26	–	–	16.80	24.82	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
	43.09	0.42	–	–	15.54	40.94	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
	52.08	0.54	–	–	17.25	30.13	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
	55.84	0.02	–	–	17.38	26.41	–	0.09	–	–	–	–	–	–	–	0.25	–
	62.62	0.45	0.32	–	15.53	20.47	–	–	–	–	–	–	–	–	–	0.62	–
E	9.29	3.24	–	–	3.37	50.56	31.25	0.30	–	–	0.03	–	–	–	1.95	0.01	–
	17.81	9.85	–	–	10.26	57.76	–	0.66	–	–	0.94	1.25	0.01	–	0.87	0.60	–
	47.13	16.68	–	–	23.16	11.91	–	1.11	–	–	–	–	–	–	–	–	–
	10.00	20.42	1.38	–	3.53	50.34	–	–	–	–	0.77	1.49	–	–	12.06	–	–
	6.51	49.84	0.07	–	0.40	40.38	–	0.02	–	–	–	–	–	–	2.77	–	–
F	61.00	1.40	–	–	3.37	2.60	–	0.20	0.11	–	–	–	–	–	–	0.19	–
	46.18	1.39	–	–	10.26	35.71	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
	54.20	8.03	–	–	23.16	10.02	–	0.84	–	–	0.47	–	–	–	–	0.37	–
	72.99	6.17	–	–	3.53	20.45	–	0.35	–	–	0.02	–	–	–	–	–	–
	77.35	0.61	0.98	–	0.40	21.06	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
	56.15	1.30	0.80	–	3.37	4.64	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	0.07
	46.94	17.82	3.64	–	10.26	11.15	–	0.66	–	–	–	–	–	–	–	–	–

آلیاژهای مس اینگونه آمده است:
«فرایند برهمکنش مواد حاوی کلرید در پاتین برنز با رطوبت و هوا» [۵۵]، و *«فرسایش پیشرونده آلیاژهای مس باستانی به‌دلیل حضور کلرید مس I (نانتوکیت) در مجاورت سطح فلز باقیمانده»* [۴]. رطوبت و اکسیژن در تماس با نانتوکیت موجب تشکیل ترکیبات تری‌هیدروکسی کلرید مس سبز رنگ می‌شود [۵]. این ترکیب بسته به شرایط تشکیل دارای ایزومرهای مختلفی است. ایزومرهای تری‌هیدروکسی‌کلرید مس شامل آتاکامیت، پاراتاکامیت، کلینوآتاکامیت و بوتالاکیت هستند [۴، ۵۶]. با این وصف می‌توان گفت که بیماری برنز فرایند واکنش مس با کلر، تشکیل نانتوکیت و تبدیل آن به یکی از تری‌هیدروکسی‌کلریدهای مس در مجاورت هوا و رطوبت در آثار برنزی و دیگر آلیاژهای مس تاریخی است. دو معادله زیر جهت اکسیداسیون و هیدرولیز نانتوکیت، تشکیل هیدروکسی‌کلریدهای مس و وقوع بیماری برنز ارائه شده‌اند [۴، ۵، ۵۷]:

$$4CuCl + O_2 + 4H_2O \rightarrow 2Cu_2(OH)_3Cl + 2H^+ + 2Cl^-$$
$$6CuCl + 1\tfrac{1}{2}O_2 + 3H_2O \rightarrow 2Cu_2(OH)_3Cl + 2Cu^{2+} + 4Cl^-$$

معادله اول با انرژی آزاد گیبس $\Delta G_f^{\circ} = -۱۵۱۰\ KJmol^{-1}$ رخ می‌دهد که بیانگر این مطلب است که واکنش به خودی خود از چپ به راست به وقوع می‌پیوندد. از سوی دیگر انرژی آزاد گیبس تشکیل ترکیبات تری‌هیدروکسی‌کلرید مس منفی است [۵۵، ۵۶، ۵۸]. در حقیقت، واکنش تبدیل نانتوکیت به تری‌هیدروکسی‌کلرید مس به اندازه‌ای سریع است که حاصل آن محصولات پودری و نرمی است که به‌دلیل افزایش حجم، فشار مکانیکی شدیدی به لایه‌های سطحی وارد می‌کنند که می‌تواند به شکل ترک‌های عمیق در سراسر شیء گسترده شود [۵۷]. ترکیبات معمول تری‌هیدروکسی‌کلرید مس در خوردگی آلیاژهای مس باستانی، آتاکامیت و پاراتاکامیت هستند. بوتالاکیت و کلینوآتاکامیت دیگر ترکیبات تری‌هیدروکسی‌کلرید مس هستند که به ندرت در لایه‌های خوردگی اشیاء باستانی (و حتی در طبیعت) دیده می‌شوند [۵۶]. بوتالاکیت به‌دلیل ناپایدار بودن پس از تشکیل به سرعت به آتاکامیت یا پاراتاکامیت بازتبلور می‌یابد. پاراتاکامیت پایدارترین شکل این ترکیب است [۵۹].

شکل ۷ منحنی Eh-pH (پوربه) در سیستم $Cu\text{-}Sn\text{-}Cl\text{-}H_2O$ را در غلظت‌های کلرید ۳۵۵ ppm و ۳۵۵۰ ppm به نمایش می‌گذارد. این محدوده غلظت یون کلرید تقریباً مشابه با کمترین و بیشترین مقادیر محاسبه شده در هفت تپه است. بر اساس منحنی Eh-pH، فازهای محتمل قابل تشکیل در یک محیط با pH خنثی تا اسیدی ($pH \leq ۷$) و محدوده پایداری آب در زیر سطح خاک (نیمه سمت چپ منحنی) شامل تری‌هیدروکسی‌کلریدهای مس، نانتوکیت، اکسیدهای مس و اکسید قلع هستند. به خصوص تشکیل اکسید قلع در زیر لایه‌های اکسیدی و کلریدی مس نیز بیانگر میزان کم فشار اکسیژن (fO_2) و نفوذ نسبی اکسیژن به درون لایه‌های داخلی شیء است[۶۰، ۶۱]. بر اساس نتایج آنالیز XRD فازهای تشکیل شده در نمونه‌های تحت مطالعه محوطه هفت تپه، مشابه فازهای پیش‌بینی شده در منحنی Eh-pH در سیستم $Cu\text{-}Sn\text{-}Cl\text{-}H_2O$ و بر اساس شرایط ذکر شده هستند. همان‌طور که ذکر شد، در محوطه هفت تپه pH نمونه‌های خاک بین ۷/۴ تا ۷/۹ اندازه‌گیری شد. تفاوت pH محیط خاک با شرایط مشاهده



شکل ۶- طرح شماتیک سه نوع ریخت‌شناسی خوردگی مشاهده شده در نمونه‌های محوطه هفت تپه.

شده در منحنی Eh-pH در سیستم $Cu\text{-}Sn\text{-}Cl\text{-}H_2O$ می‌تواند به‌دلیل حضور آنیون بی‌کربنات در محیط خاک باشد. از سوی دیگر، غلظت یون کلرید نیز تاثیر مهمی بر تشکیل فازهای ذکر شده دارد.

نکته جالب توجه در محوطه هفت تپه وجود میزان بسیار بالای آنیون سولفات محلول در خاک نسبت به دیگر آنیون‌ها (مانند کلرید) است. علیرغم این امر، ترکیبات اصلی تشکیل‌دهنده محصولات خوردگی در نمونه‌های هفت تپه شامل ترکیبات اکسیدی و کلریدی هستند. سولفات‌های مس (بروکانتیت، آنتلریت ($Cu_3SO_4(OH)_4$) و پوسنجاکیت ($Cu_4SO_4(OH)_6 \bullet H_2O$)) محصولات معمول واکنش آلیاژهای مس در محیط‌های باز شهری هستند اگر چه در مجاورت آب حاوی سولفات محلول نیز تشکیل می‌شوند [۶۲]. ظهور این ترکیبات به‌عنوان محصولات خوردگی بر روی آثار و مجسمه‌های مسی در محیط‌های باز حاصل حضور گاز دی‌اکسید گوگرد، انحلال آن در آب باران و ایجاد شرایط باران اسیدی است. تماس آب اسیدی با سطح مجسمه‌های ساخته شده از آلیاژ مس، موجب انحلال مس و تشکیل ترکیبات سولفات مس در سطح می‌شود. اینکه کدام یک از ترکیبات متنوع سولفات مس در فرایند خوردگی مس تشکیل شده و پایدار باشند، به عوامل متعددی به خصوص pH محیط بستگی دارد [۶۳، ۶۴]. با اینحال در نتایج بعضی از مطالعات، ترکیبات سولفات مس به‌عنوان محصولات خوردگی در سطح برنزهای مدفون در محیط خاک نیز شناسایی شده‌اند [۶۵-۶۸]. با بالا رفتن pH محیط، ترکیبات سولفات مس پایداری خود را از دست داده و به ترکیبات اکسیدی مس (مانند تنوریت) که در شرایط قلیایی پایدار هستند، تبدیل می‌شوند [۶۹].

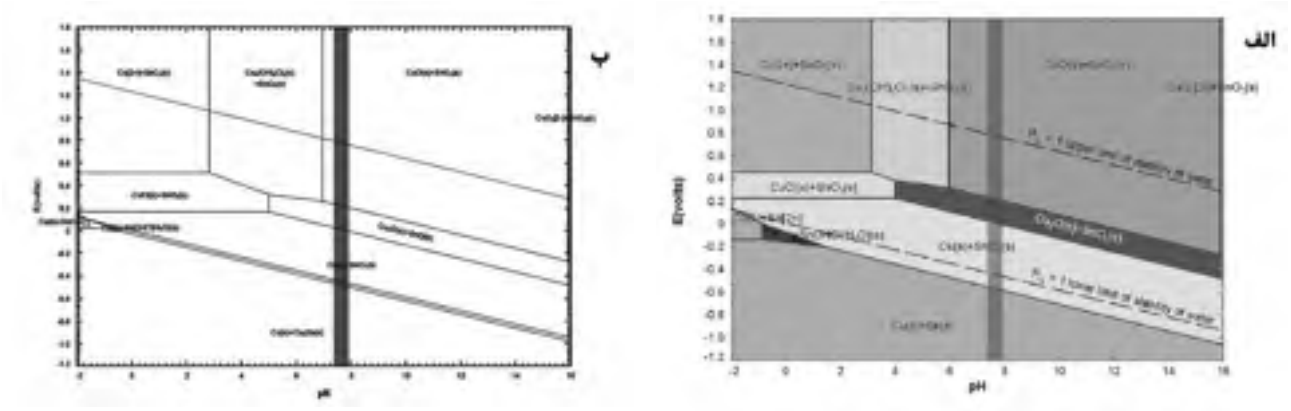
از سوی دیگر ترکیبات سولفات مس در حضور غلظت بالای یون کلرید به تری‌هیدروکسی‌کلریدهای مس تبدیل می‌شوند. در واقع آنتلریت به آتاکامیت، بوتالاکیت و کلینوآتاکامیت (پاراتاکامیت) تبدیل می‌شود در حالیکه پوسنجاکیت تنها موجب تشکیل آتاکامیت می‌شود [۷۰، ۷۱]:

$$Cu_4(OH)_6SO_4 + 2Cl^- \xrightarrow{H_2O} 2Cu_2(OH)_3Cl + SO_4^{2-}$$

نکته جالب توجه در محیط‌های باز این است که در صورت وجود گاز SO_2 واکنش بالا به سمت تشکیل ترکیبات سولفات مس ($CuSO_4$) پیش می‌رود [۷۰] اما با توجه به عدم حضور گاز دی‌اکسید گوگرد در محیط خاک، امکان ادامه واکنش غیرمحتمل به نظر می‌رسد. با توجه به pH محیط و غلظت بالای یون کلرید در خاک هفت تپه می‌توان دریافت که عدم تشکیل فازهای سولفات مس در اشیاء برنزی این محوطه، به‌دلیل عدم وجود شرایط مناسب جهت بوجود آمدن آنها در فرایند خوردگی بوده است.

نتیجه‌گیری

جهت شناخت شرایط محیط دفن طولانی مدت اشیاء برنزی در محوطه هفت تپه خوزستان، محیط خاک از نقطه‌نظر عوامل موثر بر خوردگی مورد مطالعه قرار گرفت. نتایج نشان داد که عوامل اصلی تاثیرگذار بر خورندگی خاک، آنیون‌های محلول و قابلیت نگهداری آب و میزان رطوبت موجود در خاک است. وجود آنیون‌های سولفات و کلرید به میزان چشمگیر در خاک محوطه



شکل ۷- الف) منحنی Eh-pH برای سیستم $Cu-Sn-Cl-H_2O$ در $\log_{10}$ m, $\log_{10}$ m(Cl^-) = -2 (355 ppm), 298.15°K برای دیگر مواد آبی برابر با ۱ است. منحنی نشان‌دهنده تشکیل فازهای تری‌هیدروکسی‌کلرید مس، نانتوکیت، کوپریت و کاسیتریت (SnO_2) در pH اسیدی و محدوده پایداری است [۶۱].
ب) منحنی Eh-pH برای سیستم $Cu-Sn-Cl-H_2O$ در $\log_{10}$ m, $\log_{10}$ m(Cl^-) = -1 (3550 ppm), 298.15°K برای دیگر مواد آبی برابر با ۱ است. منحنی نشان دهنده تشکیل فازهای تری هیدروکسی کلرید مس، نانتوکیت، کوپریت و کاسیتریت (SnO_2) در محیطی خنثی تا اسیدی و محدوده پایداری آب در کنار یکدیگر است [۶۰]. محدوده pH خاک محوطه هفت تپه بر روی منحنی مشخص شده است.

هفت تپه از آن محیطی خورنده ساخته است. البته میزان و شدت خورندگی خاک در این محوطه در مناطق و عمق‌های مختلف تاحدی متفاوت است. نتایج مطالعات آزمایشگاهی بر روی لایه‌نگاری و مکانیزم خوردگی در اشیاء برنزی محوطه هفت تپه نشان دهنده پدیده خوردگی فعال (بیماری برنز) متاثر از محیط خاک است. در حقیقت، مدفون شدن اشیاء برنزی محوطه هفت تپه در طول بیش از ۳۰۰۰ سال در محیط دفن حاوی میزان یون کلرید محلول بالا، موجب شده است تا مس و کلر با یکدیگر واکنش دهند. محصول این واکنش و نیز وقوع اکسیداسیون در عناصر تشکیل‌دهنده آلیاژ، اکسیدهای مس و قلع و نیز کلرید مس و ترکیبات تری هیدروکسی کلرید مس هستند. بر اساس مطالعات میکروسکوپی، نمونه‌های محوطه هفت تپه سه نوع ریخت‌شناسی متفاوت را نمایش می‌دهند. این تفاوت‌ها می‌تواند در نتیجه تفاوت در نرخ خوردگی رخ‌داده در نمونه‌ها باشد. علیرغم تشکیل لایه غنی از قلع در ساختار خوردگی داخلی اشیاء این مجموعه، در نمونه‌های گروه یک باقیمانده ساختار فلزی به مقدار متنوعی حفظ شده که نشان دهنده وقوع خوردگی نسبتاً آرام در نمونه‌های مدفون در خاک است. از سوی دیگر، نمونه‌های گروه دو و سه کاملاً خورده شده‌اند و لایه درونی بخش داخلی خوردگی در آنها حاوی مقدار قابل توجه قلع است. تفاوت اصلی در نمونه‌های این دو گروه، حفظ سطح اصلی در نمونه‌های گروه دو و تشکیل لایه خوردگی غنی از قلع سفید–خاکستری در نمونه‌های گروه سه است. عدم حضور سطح اصلی مشخص در نمونه‌های گروه سه و تشکیل لایه غنی از قلع را می‌توان به‌دلیل وقوع خوردگی شدید با سرعت بالا در این نمونه‌ها دانست. حضور یون کلرید در کنار دیگر عوامل موثر بر خوردگی در محیط خاک موجب شده است تا خوردگی فعال در اشیاء محوطه منجر به تبدیل تمامی فلز به محصولات خوردگی شود. از سوی دیگر نرخ خوردگی بالای آلیاژ در این محیط منجر شده تا لایه‌های خوردگی اولیه نقش مانع یا رویین‌کنندگی در برابر ادامه خوردگی ایفا نکنند. این امر موجب ادامه روند انحلال و اکسیداسیون مس، اکسیداسیون قلع، ته‌نشست مجدد مس در لایه‌های بیرونی و شکل‌گیری لایه‌های غنی از قلع در بخش داخلی خوردگی گروه دو و سه شده است. در حقیقت لایه اولیه خوردگی تشکیل شده در سطح اشیاء در مراحل اولیه خوردگی قابلیت ایجاد یک مانع در برابر یون کلرید مهاجرت کننده به داخل را نداشته است. اما در نمونه‌های گروه اول، وقوع خوردگی موجب ایجاد لایه غنی از قلع در زیر سطح اصلی و توقف یا کند شدن روند خوردگی شده است. این پدیده می‌تواند به‌دلیل تفاوت در شدت خورندگی در خاک محوطه هفت تپه و به خصوص تفاوت در غلظت یون کلرید محلول در نواحی مختلف خاک باشد. با توجه به تاثیر مستقیم حضور و غلظت یون کلرید در ماهیت محصولات خوردگی در اشیاء هفت تپه، می‌توان دریافت که تفاوت غلظت یون کلرید نقش مهمی در نرخ خوردگی و انحلال مس در طول دوران دفن اشیاء در محیط خاک و شکل‌گیری ریخت‌شناسی‌های سه‌گانه خوردگی در محوطه هفت تپه دارد. در عین حال، حضور و عدم حضور سطح اصلی نیز می‌تواند به‌دلیل تفاوت نرخ خوردگی در اشیاء باشد که منتج از شرایط نسبتاً متفاوت محیط خاک در نواحی مختلف محوطه هفت تپه است. در حقیقت می‌توان گفت که در حضور میزان بالای یون کلرید، نرخ خوردگی در طول زمان کاهش چشمگیری نداشته و حتی در حضور یون‌هایی مانند سولفات محلول نیز، نقش اصلی را کلرید در خوردگی آلیاژهای مس در محیط‌های آبی (مانند خاک) ایفاء می‌کند.

سپاسگزاری

از آقایان و خانم‌ها دکتر سید محمدامین امامی، دکتر حسین احمدی، مهندس عاطفه شکفته، دکتر محمد مرتضوی، مهندس مهری قبادی و مهندس مهشید شیردوانی از دانشگاه هنر اصفهان، دکتر بهزاد مفیدی نصرآبادی، هیئت باستان‌شناسی هفت تپه، مهندس بهنام رحمانی، مرکز پژوهش متالورژی رازی، مهندس جواد عابدی، آزمایشگاه مرکزی دانشگاه اصفهان، و مهندس فرهاد ایل‌بگ، شرکت سنگ‌پرداز کویر برای همکاری در انجام آنالیزها و دیگر کمک‌های بی‌دریغشان سپاسگزاریم.

منابع

[1] R. Bertholon, Archaeological Metal Artefacts and Conservation Issues: Long-term Corrosion Studies, In Corrosion of Metallic Heritage Artefacts: Investigation, Conservation and Prediction for Long-Term Behaviour. ed. P. Dillmann, G. Béranger, P. Piccardo, H. Matthiesen. European Federation of Corrosion Publication 48, Cambridge: Woodhead Publishing, 2007, Pp. 31-40.

[2] O. Mircea, I. Sandu, I. Sârghie, A. V. Sandu, The Identified Effects of Degradation in Archaeological Artifacts with Overlapped Metals Used in Authentication, International Journal of Conservation Science, Vol. 1, No. 1, 2010, Pp. 27-40.

[3] G. M. Ingo, T. De Caro, C. Riccucci, S. Khosroff, Uncommon Corrosion Phenomena of Archaeological Bronze Alloys. Applied Physics A: Materials Science and Processing, Vol. 83, 2006, Pp. 581-588.

[4] D. A. Scott, Copper and Bronze in Art: Corrosion, Colorants and Conservation, Getty Conservation Institute, Los Angeles, 2002.

[5] L. S. Selwyn, Corrosion of Metal Artifacts in Buried Environments, In ASM Handbook, Vol. 13C, Corrosion: Environments and Industries. ASM International, 2006, Pp. 306-322.

[6] P. Piccardo, B. Mille, L. Robbiola, Tin and copper oxides in corroded archaeological bronzes, In Corrosion of Metallic Heritage Artefacts: Investigation, Conservation and Prediction for Long-Term Behaviour. ed. P. Dillmann, G. Béranger, P. Piccardo, H. Matthiesen. European Federation of Corrosion Publication 48, Cambridge: Woodhead Publishing, 2007, Pp. 239-262.

[7] L. L. Shreir, R. A. Jarman, G. T. Burstein, Corrosion, Vol. 1: Metal/Environment Reactions, 3rd Edition, Butterworth-Heinemann, Oxford, 2000.

[8] E. Angelini, F. Rosalbino, S. Grassini, G. M. Ingo, T. De Caro. Simulation of Corrosion Processes of Buried Archaeological Bronze Artefacts, In Corrosion of Metallic Heritage Artefacts: Investigation, Conservation and Prediction for Long-Term Behaviour. ed. P. Dillmann, G. Béranger, P. Piccardo, H. Matthiesen. European Federation of Corrosion Publication 48, Cambridge: Woodhead Publishing, 2007, Pp. 203-218.

[9] W. T. Chase, Proc. Conf. Ancient and Historic Metals: Conservation and Scientific Research, Getty Conservation Institute, Los Angeles, 1994, Pp. 85-118.

[10] H. Hassairi, L. Bousselmi, E. Triki, Bronze Degradation Processes in Simulating Archaeological Soil Media, Journal of Solid State Electrochemistry, Vol. 14, No. 3, 2010, Pp. 393-401.

[11] A. G. Nord, E. Mattsson, K. Tronner, Factors Influencing the Long-term Corrosion of Bronze Artefacts in Soil, Protection of Metals Vol. 41, No. 4, 2005, Pp. 309-316.

[12] A. G. Nord, K. Tronner, E. Mattsson, G. C. Borg, I. Ullén, Environmental Threats to Buried Archaeological Remains, Ambio, Vol. 34, No. 3, 2005, Pp. 256-262.

[13] L. Robbiola, J. M. Blengino, C. Fiaud, Morphology and Mechanisms of Formation of Natural Patinas on Archaeological Cu-Sn Alloys. Corrosion Science, Vol. 40, No. 12, 1998, Pp. 2083-2111.

[14] F. Schweizer, Proc. Conf. Ancient And Historic Metals: Conservation and Scientific Research, Getty Conservation Institute, Los Angeles, 1994, Pp. 33-50.

[15] D. A. Scott, G. Eggert, Iron and Steel in Art: Corrosion, Colorants, Conservation, Archetype Publications, London, 2009.

[16] D. H. J. Wagner, M. Kropp, W. R. Fischer, H. Kars, Proc. Conf. Metal 98, International Conference on Metals Conservation, Draguignan-Figanieres, James & James, London, 1998, Pp. 80-86.

[17] D. Wagner, F. Dakoronia, C. Ferguson, W. R. Fischer, C. Hills, H. Kars, R. Meijers, Proc. Conf. Metal 95, International Conference on Metals Conservation, Semur en Auxois, James & James, London, 1997, Pp. 21-26.

[18] P. R. Roberge, Corrosion Engineering: Principles and Practice, McGraw-Hill, New York, 2008.

[19] W. Gerwin, R. Baumhauer, Effect of soil parameters on the corrosion of archaeological metal finds, Geoderma, Vol. 96, 2000, Pp. 63-80.

[20] B. Mofidi Nasrabadi, Vorbericht der archäologischen Ausgrabungen der Kampagnen 2005-2007 in Haft Tappeh (Iran), Münster, 2010.

[۲۱] ع. نگهبان، حفاری هفت تپه دشت خوزستان، سازمان میراث فرهنگی کشور، تهران، ۱۳۷۲.

[22] B. Mofidi Nasrabadi, Vorbericht der archäologischen Ausgrabungen der Kampagnen 2008-2010 in Haft Tappeh (Iran), Elamica, Vol. 2, 2012, Pp. 55-160.

[23] ASTM Standard D422-63, Standard Test Method for Particle-Size Analysis of Soils. ASTM International. West Conshohocken, PA, 2002, DOI: 10.1520/D0422-63R02, www.astm.org.

[24] ASTM Standard D2974-00, Standard Test Methods for Moisture, Ash, and Organic Matter of Peat and Other Organic Soils. ASTM International. West Conshohocken, PA, 2000, DOI: 10.1520/D2974-00, www.astm.org.

[25] M. Pansu, J. Gautheyrou, Handbook of Soil Analysis: Mineralogical, Organic and Inorganic Methods, Springer Berlin, 2006.

[26] P. J. A. Howard, D. M. Howard, Use of Organic Carbon and Loss-on-Ignition to Estimate Soil Organic Matter in Different Soil Types and Horizons, Biology and Fertility of Soils, Vol. 9, 1990, Pp. 306-310.

[27] D. A. Neher, Nematode Communities in Organically and Conventionally Managed Agricultural Soils, Journal of Nematology, Vol. 31, No. 2, 1999, Pp. 142-154.

[۲۸] ا. هاشمی بنی، م. ح. صالحی، ح. بیگی هرچگانی، برآورد ماده آلی خاک به روش سوزاندن در کوره در چهار دشت مهم استان چهارمحال و بختیاری، علوم و فنون کشاورزی و منابع طبیعی، علوم آب و خاک، سال ۱۳، شماره ۵۰، ۱۳۸۸، صص. ۸۹-۷۷.

[29] M. H. Salehi, O. Hashemi Beni, H. Beigi Harchegani, I. Esfandiarpour Borujeni, H. R. Motaghian, Refining Soil Organic Matter Determination by Loss-on-Ignition, Pedosphere, Vol. 21, No. 4, 2011, Pp. 473-482.

[30] J. Peters, (ed), Organic Matter: Weight Loss-on-Ignition (LOI 360Co). University of Wisconsin-Madison Soil Testing Laboratories. Wisconsin Procedures for Soil Testing, Plant Analysis and Feed & Forage Analysis, 2004, http://uwlab.soils.wisc.edu/files/procedures/organic_matter.pdf, (Accessed: Junuary 20 2012).

[31] ASTM Standard D4972-01, Standard Test Method for pH of Soils. ASTM International. West Conshohocken, PA, 2007, DOI: 10.1520/D4972-01R07, www.astm.org.

[32] J. J. Miller, D. Curtin, Electrical Conductivity and Soluble Ions. In Soil Sampling and Methods of Analysis, 2nd Edition, Taylor & Francis, 2008.

[33] D. L. Sparks, Environmental Soil Chemistry, 2nd Edition, Academic Press, 2003.

[34] N. Odegaard, S. Carroll, W. S. Zimmet, Material Characterization Tests for Objects of Art andArchaeology. 2nd Edition, Archetype Publications, London, 2005.

[35] ASTM Standard D1411-09, Standard Test Methods for Water-Soluble Chlorides Present as Admixtures in Graded Aggregate Road Mixes, ASTM International. West Conshohocken, PA, 2009, DOI: 10.1520/D1411-09, www.astm.org.

[36] ASTM Standard D1067-06, Standard Test Methods for Acidity or Alkalinity of Water. ASTM International. West Conshohocken, PA, 2006, DOI: 10.1520/D1067-06, www.astm.org.

[37] B. H. Stuart, Analytical Techniques in Materials Conservation, John Wiley & Sons, Chichester, 2007.

[38] D. A. Scott, Metallography and Microstructure of Ancient and Historic Metals, Getty Conservation Institute, Los Angeles, 1991.

[39] E. Figueiredo, P. Valério, M. F. Araújo, R. J. C. Silva, A. M. M. Soares, Inclusions and metal composition of ancient copper-based artefacts: a diachronic view by micro-EDXRF and SEM-EDS, X-ray Spectrometry, Vol. 40 No. 5, 2011, Pp. 325-332.

[40] R. E. White, Principles and Practice of Soil Science- The Soil as a Natural Resource, 4th Edition, Blackwell Publishing, 2006.

[۴۱] ا. عودباشی، تحلیل ریخت‌شناسی خوردگی و شرایط حفاظتی در مجموعه‌های برنزی به دست آمده از حفاری با تمرکز بر سیستم فلز-محیط-خوردگی، پایان نامه دکتری مرمت اشیاء تاریخی و فرهنگی، دانشگاه هنر اصفهان، ۱۳۹۲.

[42] S. A. Vuai, K. Nakamura, A. Tokuyama, Geochemical characteristics of runoff from acid sulfate soils in the northern area of Okinawa Island, Japan. Geochemical Journal, Vol. 37, Pp. 579-592.

[43] N. Yahaya, K. S. Lim, N. M. Noor, S. R. Othman, A. Abdullah, Effects of Clay and Moisture Content on Soil-Corrosion Dynamic, Malaysian Journal of Civil Engineering, Vol. 23, No. 1, 2011, 24-32.

[44] AWWA Staff, Ductile-Iron Pipe and Fittings, M41 AWWA Manual, 3rd edition, American Water Works Association, 2011.

[45] R. Fernandes, Study on Roman and Merovingian copper alloyed artefacts- In soil corrosion processes and recycling practices, M.Sc. Thesis, Vrije Universiteit Amsterdam, 2009.

[46] M. I. AlHazzaa, A comparative study of soil corrosivity of the university compass, Final Research Report No.45/426 Research Center of College of Engineering. King Saud University, 2007.

[47] Corrosion Survey and Standardization of Korea, Soil Corrosivity Analysis, http://www.corrosionsurvey.co.kr/viewer/pdf/n_02.pdf (Accessed: February 20 2012).

[48] N. C. Samtani, E. A. Nowatzki, Hollow Bar Soil Nails- Review of Corrosion Factors and Mitigation Practice. Publication No. FHWA-CFL/TD-10-002, Central Federal Lands Highway Division, 2010, http://www.cflhd.gov/programs/techDevelopment/geotech/corrosion/01_HBSN_Corrosion_Factors_Mitigation.pdf (Accessed: December 15 2012).

[49] C. L. Durr, J. A. Beavers, Proc. Conf. Corrosion 98, NACE, San Diego, 1998, pp. 22-27.

[50] Z. Liu, R. Sadiq, B. Rajani, H. Najjaran, Exploring the Relationship between Soil Properties and Deterioration of Metallic Pipes Using Predictive Data Mining Methods, Journal of Computing in Civil Engineering, Vol. 24, No. 3, 2010, Pp. 289-301.

[۵۱] ا. عودباشی، س. م. امامی، پ. دوامی. ۱۳۹۰. ریخت‌شناخت خوردگی در برنزهای تاریخی: تحلیل فرایند مس‌زدایی در اشیاء برنزی هفت‌تپه خوزستان، مرمت آثار و بافت‌های تاریخی-فرهنگی، سال اول، شماره ۱، ۱۳۹۰، صص. ۹۳-۸۳.

[52] O. Oudbashi, S. M. Emami, H. Ahmadi, P. Davami, Micro-Stratigraphical Investigation on Corrosion Layers in Ancient Bronze Artefacts by Scanning Electron Microscopy Energy Dispersive Spectrometry and Optical Microscopy, Heritage Science, Vol. 1, 2013.

[53] M, Quaranta, On the degradation mechanisms under the influence of pedological factors through the study of archeological bronze patina. PhD diss., University of Bologna, 2009.

[54] J. Wang, C. Xu, and G. Lv, Formation Processes of CuCl and Regenerated Cu Crystals on BronzeSurfaces in Neutral and Acidic Media, Applied Surface Science, Vol. 252, 2006, Pp. 6294-6303.

[55] D. A. Scott, Bronze disease: A review of some chemical problems and the role of relative humidity, JAIC, Vol. 29, 1990, Pp. 193-206.

[56] D. A. Scott, 2000. A review of copper chlorides and related salts in bronze corrosion and as painting pigments, Studies in Conservation, Vol. 45, 2000, Pp. 39-53.

[57] A. Papapelekanos, 2010. The Critical RH for the Appearance of «Bronze Disease» in Chloride Contaminated Copper and Copper Alloy Artefacts, E-Conservation Magazine, Vol. 13, 2010, Pp. 43-52.

[58] R. L. Frost, Raman spectroscopy of selected copper minerals of significance in corrosion, Spectrochimica Acta Part A, Vol. 59, No. 6, 2003, Pp. 1195-1204.

[59] A. M. Pollard, R. G. Thomas, P. A. Williams, Synthesis and Stabilities of the Basic Copper (II) Chlorides Atacamite, Paratacamite and Botallackite, Mineralogical Magazine, Vol. 53, 1989, Pp. 557-563.

[60] A. D. Pelton, Calculation and Analysis of EpH Diagrams Related to the Corrosion of Chinese Bronzes, Report from THERMFACT LTEE, 2006, Submitted to: M. Notis and T. Chase. Lehigh University. www.lehigh.edu/~inarcmet/papers/EhPhNEW.pdf (Accessed: September 15 2012).

[61] W. T. Chase, M. Notis, A. D. Pelton, METAL 07, Proc. Triennial Conf. ICOM-CC Metals Working Group, International Council of Museum, Amsterdam, 2007, Pp. 15-21.

[62] A. Lins, T. Power, Proc. Conf. Ancient and Historic Metals: Conservation and Scientific Research, Getty Conservation Institute, Los Angeles, 1994, Pp. 119-151.

[63] K. P. Fitzgerald, J. Nairn, G. Skennerton, A. Atrens, Atmospheric corrosion of copper and the colour, structure and composition of natural patinas on copper, Corrosion Science, Vol. 48, 2006, Pp. 2480-2509.

[64] W. N. Martens, R. L. Frost, J. T. Kloprogge, P. A. Williams, Raman spectroscopic study of the basic copper sulphates-implications for copper corrosion and ‹bronze disease›, Journal of Raman Spectroscopy, Vol. 34 No. 2, 2003, Pp. 145-151.

[65] R. Balasubramaniam, M. N. Mungole, and V. N. Prabhakar, Studies on Ancient Indian OCP Period Copper, Indian Journal of History of Science, Vol. 37, No 1, 2002, Pp.1-15.

[66] M. Ghoneim, The Characterization of Corroded Egyptian Bronze Statue and a Study of the degradation Phenomena, International Journal of Conservation Science, Vol. 2, No. 2, 2011, Pp. 95-108.

[67] K. Tronner, A. G. Nord, G. C. Borg, Corrosion of Archaeological Bronze Artefacts in Acidic Soil, Water, Air and Soil Pollution, Vol. 85, 1995, Pp. 2725-2730.

[68] E. Mattsson, A. G. Nord, K. Tronner, M. Fjaestad, A. Lagerlöf, I. Ullén, G. C. Borg, Deterioration of archaeological material in soil, Results on bronze artefacts. Konserveringstekniska Studier RIK. Riksantikvariëambetet och Statens Historiska Museer 10, Riksantikvarieämbetet Förlag, Stockholm, 1996.

[69] D. Marani, J. W. Patterson, P. R. Anderson, Alkaline Precipitation and Aging of Cu(II) in the presence of Sulfate. Water Research, Vol. 29, No. 5, 1995, Pp. 1317-1326.

[70] H. Strandberg, Reactions of Copper patina Compounds- II. Infeluence of Sodium Chloride in thePresence of Some Air Pollutants, Atmospheric Environment, Vol. 32, 1998, Pp. 3521-3526,

[71] L. Veleva, P. Quintana, R. Ramanauskas, R. Pomes, L. Maldonado, Mechanism of Copper Patina Formation in Marine Environments, Electrochimica Acta, Vol. 41, No. 10, 1996, Pp. 1641-1646.

ترسیب الکتروشیمیایی و بررسی رفتار خوردگی پوششهای نانو کامپوزیتی Co-W-PCTFE

میر قاسم حسینی*[۱]، احمد فتحی تاچین آباد[۲]، محمد شکری[۳]، مهدی عبدالملکی[۴]

[۱] استاد ، تبریز، دانشگاه تبریز، دانشکده شیمی، گروه شیمی فیزیک.
[۲] کارشناسی ارشد، گروه شیمی، واحد تبریز، دانشگاه آزاد اسلامی، تبریز، ایران.
[۳] استادیار، گروه شیمی، واحد تبریز، دانشگاه آزاد اسلامی، تبریز، ایران.
[۴] استادیار، دانشکده علوم، گروه شیمی، دانشگاه سید جمالدین اسدآبادی اسد آباد، ایران

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

تاریخ دریافت: ۱۳۹۳/۰۹/۱۸ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۴/۰۶/۲۹

چکیده

در این کار پژوهشی طی فرایند ترسیب الکتروشیمیایی، پوششهای نانوکامپوزیتی کبالت-تنگستن-پلی‌کلروتری فلوئورواتیلن (Co-W-PCTFE) از محلول تارتاراتی به صورت الکتروشیمیایی تهیه گردیده و رفتار خوردگی آنها در محلول محلول NaCl ۳/۵٪ وزنی بررسی شده است. مورفولوژی سطح با میکروسکوپ الکترونی روبشی ((SEM وآنالیز ترکیب پوشش با آنالیز عنصری (EDX) انجام گردید. اثر غلظت پلی کلرو تری فلوئور اتیلن (PCTFE) بر روی مقاومت به خوردگی پوششهای کامپوزیتی حاصل با استفاده از تکنیک های پتانسیل مدار باز (OCP)، طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی (EIS) و پلاریزاسیون تافل در محلول NaCl ۳/۵٪ وزنی بررسی شد. نتایج این مطالعات نشان داد که دانسیته جریان خوردگی به طور قابل ملاحظه ای با وارد شدن ذرات PCTFE به آلیاژ Co-W کاهش یافته ، بعلاوه مشاهده گردید که مقاومت خوردگی پوششهای نانوکامپوزیتی Co-W-PCTFE (۷/۵۸۷ kΩ cm^2) در مقایسه با Co-W (۲/۳۲۵ kΩ cm^2) به طور قابل توجهی بهبود یافته است. نتایج تصاویر SEM نشان دهنده تغییر مورفولوژی آلیاژ در حضور ذرات PCTFE از سایز میکرومتری به نانومتری می باشد. آنالیز EDX بر تشکیل پوششهای نانوکامپوزیتی Co-W-PCTFE تاکید دارد.

کلمات کلیدی: Co-W-PCTFE، ترسیب الکتروشیمیایی ، پوششهای نانو کامپوزیتی، محلول تارتاراتی.

Electrodeposition and Corrosion Resistance Properties of Co-W/PCTFE Nanocomposite Coatings

M.G. Hosseini *[1] , A. Fathi Tachin Abad [2], and M. Shokri [3], M. Abdolmaleki [4]

[1] **Professor Electrochemistry Research Laboratory, Department of Physical Chemistry, Chemistry Faculty, University of Tabriz, Tabriz, Iran.**

[2] **Master of Science student, Department of Chemistry, Tabriz Branch, Islamic Azad University, Tabriz, Iran.**

[3] **Assistance Professor., Department of Chemistry, Tabriz Branch, Islamic Azad University, Tabriz, Iran.**

[4] **Assistance Professor., Faculty of Science Department of Chemistry, Seyyed Jamaladin Asadabadi University, Asadabad, Iran.**

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

Submission: 2014, 12, 09 Acceptance: 2015, 09, 20

Abstract

The present work deals with the process of electrochemical deposition of cobalt–tungsten /polychlorotrifluoroethylene (Co-W-PCTFE) nanocomposite coatings in the tartrate bath and electrochemical corrosion behavior in 3.5 wt.% NaCl solution. Surface morphology and composition of the composite coatings are characterized by energy dispersive X-ray (EDX), scanning electron microscopy (SEM). Corrosion behavior of coatings is carried out applying open-circuit potential (OCP) measurements, electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and polarization techniques in 3.5 wt.% NaCl solution. The study reveals reduce in corrosion current density, important substitute in corrosion potential towards the positive direction with the incorporation of PCTFE particles in the Co-W matrix. Therefore, the significant improvement in corrosion resistance observed for Co-W-PCTFE nanocomposite coatings (7.587kΩ cm2) compared to Co-W (2.325kΩcm2). The results of SEM images indicated to changing morphology of alloys coatings in the presence of PCTFE particle sizes from micrometric to nanometeric sizes. The EDX analyzes confirmed the forming of Co-W-PCTFE nanocomposite coatings.

Keywords: Co-W-PCTFE, Electrodeposition, Nanocomposite Coatings, Tartrate bath.

۱- مقدمه

با پیشرفت روزافزون صنعت، پوششهای کبالت روز به روز کاربردهای تازه تری پیدا می کنند. بنابراین جهت بهبود خواصشان تلاش‌های صورت گرفته تا نیازهای صنعت را برآورده سازند. یکی از این روشها ، افزایش پلیمرهایی مانند PTFE [۱] و PCTFE [۲] و یا یک فاز ثانویه غیر فلزی پراکنده به فاز فلزی کبالت یا آلیاژهای کبالت می‌باشد [۳]. افزایش ترکیبات پلیمری PCTFE و PTFE به زمینه فلزی باعث بهبود خواص روانکاری و جلا ی فلزی پوشش‌های کامپوزیتی می شود[۴]. در مطالعات انجام گرفته بر روی آلیاژهای نیکل، پوشش یکنواخت Ni-PTFE حاصل از افزایش PTFE مقاومت خوردگی بهتری را نسبت به پوششهای نیکل خالص از خود نشان داد[۶-۴]. پوشش‌های کامپوزیتی زمینه فلزی تقویت شده با ذرات سرامیکی[۷]، Al_2O_3 [۸]، SiC [۹] و به علت دارا بودن مقاومت به سایش وخوردگی بهتر نسبت به پوشش ها آلیاژی خالص بیشتر در صنعت مورد استفاده قرار می‌گیرند[۱۰] روش آبکاری الکتریکی به علت سادگی و ارزانی، روش مناسب برای تولید این دسته از پوشش‌هاست[۱۱]. هنگامی که قطر ذرات سرامیکی از ابعاد میکرومتری به نانومتری کاهش پیدا می‌کند مورفولوژی و یاختار پوشش و نهایتا خواص کامپوزیت به طور چشمگیری بهبود پیدا می‌کند و همین امر باعث توسعه مواد نانو کامپوزیتی در سالهای اخیر شده است[۱۲].

در کار حاضر پوششهای نانوکامپوزیتی Co-W-PCTFE به روش الکتروشیمیایی در حضور غلظتهای مختلفی از میکرو ذرات PCTFE از یک محلول تارتاراته ایجاد شدند. در این کار جهت پخش ذرات PCTFE در محلول آبکاری از سدیم دودسیل بنزن سولفونات به عنوان سورفکتانت و یک همزن مغناطیسی استفاده شد. در ادامه مورفولوژی سطح و آنالیز عنصری پوششهای نانوکامپوزیتی Co-W- PCTFE با غلظتهای متفاوتی از پلی کلرو تری فلوئور اتیلن (PCTFE) با بکارگیری دستگاههای SEM و EDX حاصل شدند. مقاومت به خوردگی پوششهای نانوکامپوزیتی حاصل از آبکاری با استفاده از تکنیکهای الکتروشیمیایی پتانسیل مدار باز ، طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی و پلاریزاسیون در محلول NaCl ۳/۵٪ وزنی بررسی گردید.

۲- مواد و روش تحقیق

صفحات مانت شده مسی با خلوص ۹۹/۹٪ و با مساحت $1cm^2$ با استفاده از سنباده‌های ۸۰۰، ۲۵۰۰ و ۵۰۰۰ پولیش زده شدند. سپس با استفاده از آب مقطر دو بار تقطیر شده شستشو داده شده و قبل از چربی گیری با بکارگیری یک محلول التراسونیک ساخت شرکت مرکوری درحلال استون قرار گرفته شدند. الکترودهای حاصل با قرار گیری در محلولهای زیر جهت آبکاری الکتریکی آماده شدند:

۱) محلول سدیم هیدروکسید ۳۰٪ به مدت ۵ دقیقه

۲) محلول اسید سولفوریک ۱۰٪+ هیدروژن پراکسید ۱۵٪ به مدت ۲ دقیقه

پس از خارج کردن الکترودها از محلولهای مذکور، الکترودها در محلول آبکاری Co-W-PCTFE با ترکیب و شرایطی که در جدول ۱آمده است؛ آبکاری شدند[۱۴-۱۳]. مورفولوژی سطح و آنالیز عنصری پوششهای نانوکامپوزیتی Co-W- PCTFE به ترتیب با استفاده از دستگاههای SEM مدل S4160 و EDX ساخت شرکت TESCAN مدل MIRA3 مورد بررسی قرار گرفته شد.

جدول ۱- ترکیب محلول و شرایط آبکاری الکتریکی پوشش Co-W-PCTFE [۲ و ٤].

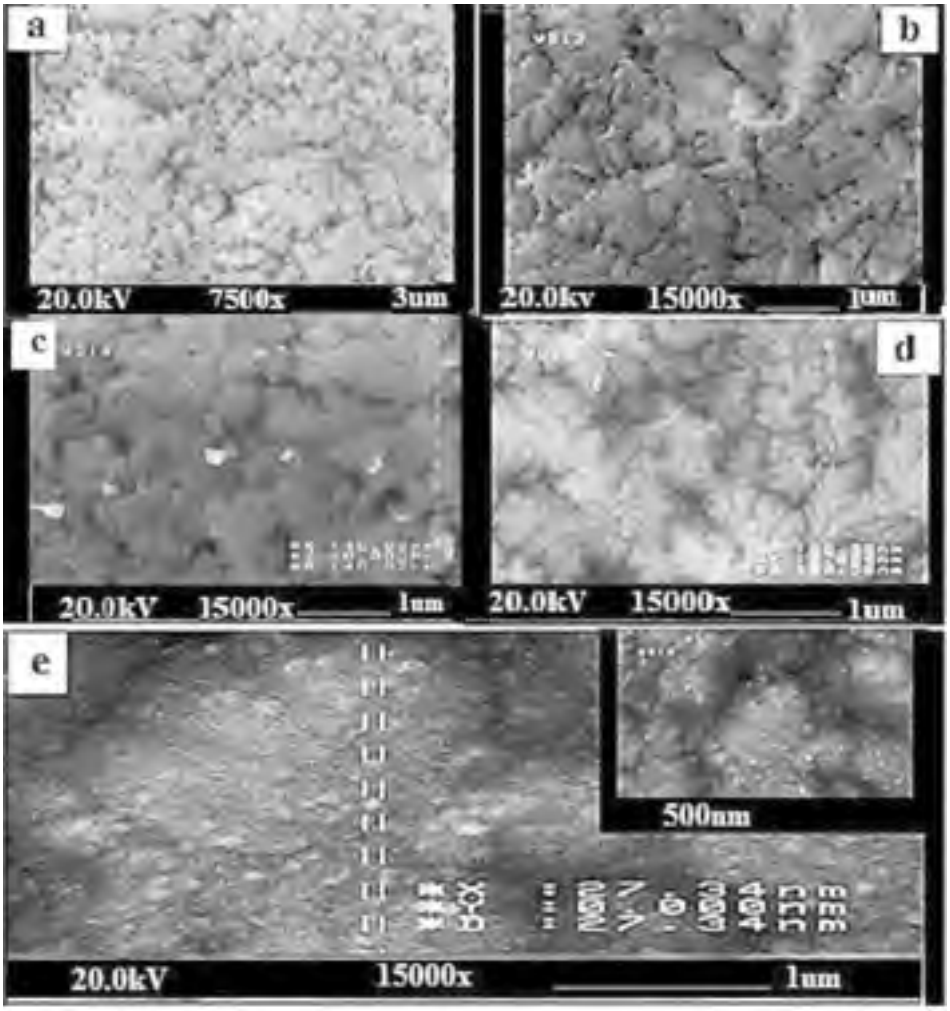
ترکیب محلول و شرایط آبکاری		شرکت سازنده	درصد خلوص
$CoSO_4.7H_2O$	۲۰g/L	مرک	٪۹۹/۹
$Na_2WO_4.2H_2O$	۶۵g/L	مرک	٪۹۹/۸
$NaKC_4H_4O_6$	۸۵g/L	مرک	٪۹۹/۸
PCTFE	متغیر(۰-۲۰g/L)	سیگما الدریچ	٪۹۹
pH	۴-۶	اهم	-
T	۶۰±۲°C	-	-
I_d	۲۰mA/dm^2	-	-
SDS($C_{18}H_{29}NaO_3S$)	۰/۰۰۱g/L	فولکا	

تستهای خوردگی الکتروشیمیایی پتانسیل مدار باز، طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی و پلاریزاسیون در محلول خورنده‌ی NaCl ۳/۵٪وزنی توسط یک دستگاه پتانسیواستات/ گالوانواستات پیشرفته (مدل EG&G PARSTAT 2263) مجهز به نرم افزار کابردی Power Suite انجام گرفت. در این آزمایشات از یک تور پلاتینی با ابعاد هندسی cm^2 ۱۰×۱۰ به عنوان الکترود کمکی استفاده گردید درحالیکه تمامی پتانسیلها نسبت به الکترود مرجع کالومل(SCE) اندازه گیری شدند. پیش از اندازه گیریهای امپدانس و پلاریزاسیون، نمونه ها جهت بدست آوردن پتانسیل مدار باز در محلول NaCl ۳/۵٪ وزنی غوطه‌ور شدند. منحنی های پلاریزاسیون در محدوده پتانسیل ۰/۲ V ± نسبت به پتانسیل مدار باز و با سرعت اسکن ۰/۲ mV/s ثبت شدند. اندازه گیریهای امپدانس الکتروشیمیایی در محدوده فرکانس ۰/۰۱ Hz–۱۰۰ KHz صورت پذیرفته و داده های حاصله با استفاده از نرم افزار کاربردی ZSim 3.22 تجزیه وتحلیل گردیدند.

۳- نتایج و بحث:

۱-۳- مورفولوژی سطح و آنالیز عنصری شکل۱ تصویر SEM پوششهای نانو کامپوزیتی Co-W-PCTFE با غلظتهای مختلف PCTFE را نشان می‌دهد. چنانچه که مشاهده می¬شود با افزایش PCTFE از ۲۰-۰ گرم بر لیتر میزان پیوستگی و یکنواختی پوشش افزایش یافته است و مورفولوژی پوشش به طور محسوسی تغییر پیدا کرده است که اندازه ذرات پوشش کاهش پیدا کرده است و فرایند آمورف شدن تقویت شده است؛ به طوری که یکنواخت‌ترین و پیوسته‌ترین پوشش برای پوشش دارای PCTFE g/L ۲۰ آمده است.از سوی دیگر استفاده از سورفکتانت موثر واقع شده که اندازه ذرات پوشش ترسیب شده را در اندازه نانومتری قرار داده است که گواه ایجاد پوشش نانو کامپوزیتی Co-W-PCTFE می‌باشد.

جدول۲ درصد عناصر حاصل از آنالیز عنصری (EDX) را نشان می‌دهد.درصد عنصر F که نماینده PCTFE در ساختار پوشش



شکل۱- تصویرSEM پوششهای نانو کامپوزیتی Co-W-PCTFE با غلظت های (a ,۰ (b , ۵ (c ,۱۰ (d ,۱۵ و (e ۲۰ گرم بر لیتر PCTFE .

است با افزایش PCTFE به محلول آبکاری، افزایش یافته است به طوری که بیشترین میزان برای پوشش حاوی ۲۰ PCTFE g/L برابر ۱۱/۰۹٪ وزنی بدست آمده است. از سوی دیگر متناسب با افزایش PCTFE، درصد عنصری تنگستن پوششهای کامپوزیتی افزایش یافته است که افزایش درصد تنگستن منجر به افزایش مقاومت به خوردگی و زبرتر شدن پوشش می‌شود[۱۵].

میزان کبالت ترسیب یافته با تفاوت ناچیز وزنی برای پوششهای مختلف نانوکامپوزیتی Co-W-PCTFE افزایش یافته است که با توجه به نتایج حاصله از آنالیز عنصری یک حالت بهینه برای پوشش دارای ۲۰ g/L PCTFE بدست آمده است که این پوشش دارای بالاترین میزان درصد وزنی W، Co و PCTFE نسبت به سایر پوششهای نانوکامپوزیتی می‌باشد و از آنجایی که پوشش Co-W دارای بالاترین میزان درصد وزنی کبالت و تنگستن می‌باشد، نتایج بدست آمده به نقشی که نانو ذرات PCTFE درپوشش ایفا می‌کنند؛ برمی‌گردد. وجود ذرات PCTFE مورفولوژی سطح را اصلاح کرده است که سطحی بسیار صاف و یکنواختی را حاصل کرده است [۱۰] زیرا با افزایش غلظت نانو ذرات سطح صاف‌تر شده و پیوستگی سطح بهبود می‌یابد[۱۰]. بنابراین با توجه به تصاویر SEM مشاهده می‌شود که افزایش نانوذرات PCTFE منجر به ایجاد سطحی صاف‌تر و اسموزتز نسبت به Co-W فاقد این نانوذرات شده است و مورفولوژی پوششهای از حالت مخلوط کریستالی و آمورف(برای Co-W) به حالت کاملا آمورف (Co-W-PCTFE ۲۰g/L) تغییر پیدا کرده است. بنابراین چنانچه مشاهده می‌شود پوشش دارای ۲۰ PCTFE g/L بیشترین میزان مقاومت به خوردگی را از خود نشان دهد.

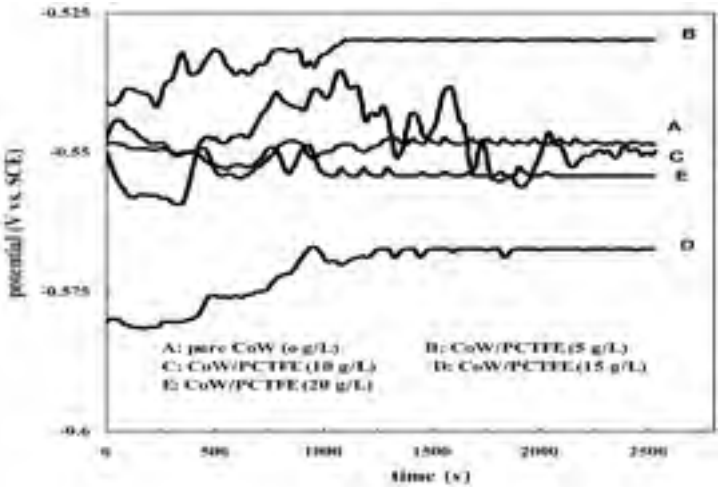
۲-۳- تستهای الکتروشیمیایی

۱-۲-۳- اندازه گیری پتانسیل مدار باز با زمان

شکل ۲ منحنیهای پتانسیل مدار باز پوششهای کامپوزیتی Co-W-PCTFE در محلول NaCl ۳/۵٪ وزنی را نشان می دهد. چنانچه مشاهده می‌شود پوشش نانوکامپوزیتی ترسیب داده شده از

جدول ۲- درصد عناصر حاصل از آنالیز عنصری پوششهای نانو کامپوزیتی Co-W-PCTFE در غلظتهای مختلف PCTFE.

Element	PCTFE(۰g/L)	PCTFE(۵g/L)	PCTFE(۱۰g/L)	PCTFE(۱۵g/L)	PCTFE(۲۰g/L)
Co(wt%)	۷۸/۹۷	۶۶/۷۹	۶۷/۳۸	۶۷/۷۴	۶۸/۲۰
W(wt%)	۲۱/۰۳	۱۶/۳۸	۱۶/۴۱	۱۶/۵۶	۱۶/۹۲
C(wt%)	-	۹/۱۷	۶/۶۷	۵/۰۵	۳/۳۸
Cl(wt%)	-	۰/۴۴	۰/۴۳	۰/۴۱	۰/۴۱
F(wt%)	-	۷/۲۲	۹/۱۱	۱۰/۲۴	۱۱/۰۹

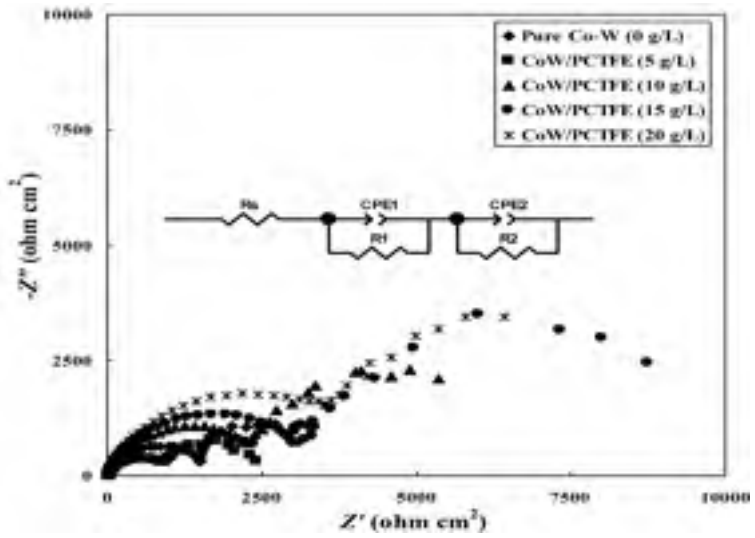


شکل۲- نمودار پتانسیل مدار باز پوشش های نانو کامپوزیتی Co-W-PCTFE در محلول NaCl٪۳/۵.

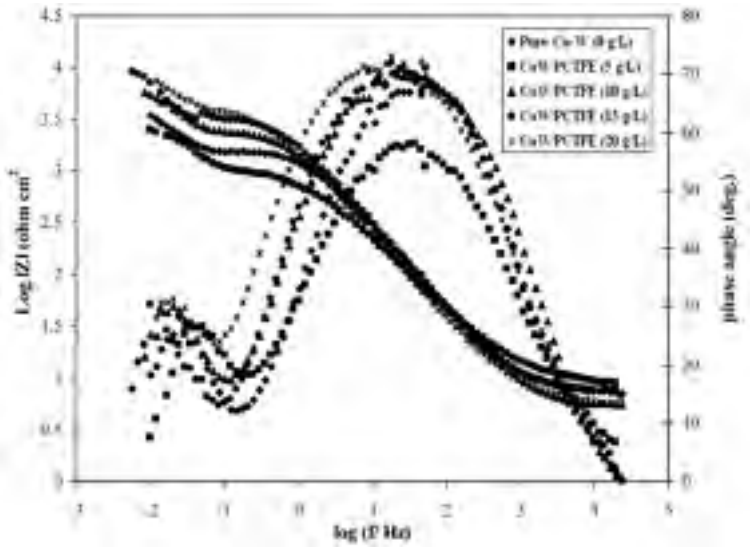
محلول با ۵ g/L PCTFE پتانسیل نجیبتری نسبت به پوشش به سایر پوششهای نانو کامپوزیتی دارد که در مدت زمان کمتری و در پتانسیل ۰/۵۲۹- ولت تثبیت شده است. با افزایش PCTFE از ۵ g/L به ۱۰ g/L، همچنان که در نمودار OCP مشاهده می‌شود پوشش C دارای رفتاری بینابینی میان پوششهای B و D را دارد که نسبت به سایر پوششها از میزان نوسانات پتانسیلی بالاتری برخوردار است که در ۲۵۰۰s به بعدتقریبا تثبیت شده است. بعلاوه با افزایش غلظت PCTFE به بالاتر از ۱۰ g/L نیز زمان تثبیت پتانسیل پوششهای نانوکامپوزیتی کاهش یافته است. در نهایت می‌توان به این نکته اشاره کرد که حضور نانو ذرات PCTFE در پوشش منجر به تثبیت سریعتر پوششها می‌شود[۲].

۲-۲-۳- اندازه گیری امپدانس الکتروشیمیایی

شکلهای ۳ و ۴ به ترتیب نمودارهای نایکویست و بد- فاز پوششهای نانوکامپوزیتی Co-W-PCTFE با غلظتهای مختلف PCTFE را در محلول خورنده NaCl ٪۳/۵ وزنی نشان می دهد. همچنان که ازنمودارهای نایکویست برمی‌آید این نمودارها از دو لوپ خازنی تشکیل شده‌اند که بر ایجاد یک لایه‌ی سطحی بسیار نازک و یک انتقال بار در سطح مشترک پوشش و فلز تاکید می‌کند[۷] که در فرکانسهای بالا لوپ خازنی مربوط به پوشش و در فرکانسهای پایین مربوط به لایه دوگانه است. در نمودارهای بد-فاز، شکستگی فاز مربوط به هر لوپ به صورت تغییر فاز به وضوح مشاهده می‌شود که وجود دو لوپ خازنی را در نمودارهای نایکویست تأیید می کند.



شکل ۳- نمودارهای نایکویست پوششهای کامپوزیتی Co-W-PCTFE در محلول ٪۳/۵NaCl.



شکل٤- نمودارهای بد- فاز پوششهای کامپوزیتی Co-W-PCTFE.

برای نمودارهـــای نایکویست پوشش هـــای نانو کامپوزیتـــی Co-W-PCTFE یک مدار الکتریکی تشابه سازی شده است که بیشترین تطابق را با نتایج تجربی بدست آمده دارد که جدول ۳ نتایج حاصل از فیت کردن نمودارهای نایکویست با مدار الکتریکی معادل را نشان می‌دهد. در مدار الکتریکی معادل، R_S مقاومت محلول بین الکترود کار و مرجع، R_1 و CPE_1 به ترتیب مقاومت و عنصر فاز ثابت مربوط به پوشش، CPE_2 و R_2 عنصر فاز ثابت لایه دوگانه و مقاومت انتقال بار در سطح مشترک فلز با پوشش می‌باشد.

با توجه به نتایج حاصل از فیت کردن نمودارهای نایکویست می توان دریافت که با افزایش غلظت PCTFE از ۵ به ۲۰ گرم بر لیتر، مقاومت انتقال بار(R_{ct}) افزایش و میزان انتقال بار(CPE-T) کاهش یافته است به گونه‌ای که مشاهده می‌گردد، پوشش نانو کامپوزیتی Co-W-PCTFE از محلول حاوی ۲۰ g/L PCTFE دارای کمترین میزان انتقال بار و بیشترین میزان مقاومت انتقال بار برابر (۷۵۸۷ kΩ cm^2) می‌باشد. ردیف آخر جدول ۲ مربوط می‌شود به درصد خطای داده‌های تجربی با نتایج حاصل از فیت کردن نمودارهای نایکویست که کمتر از ۴ ٪ می باشد و بر صحت مدارتشابه سازی شده و میزان انطباق بالای داده های تجربی با تئوری تاکید می کند.

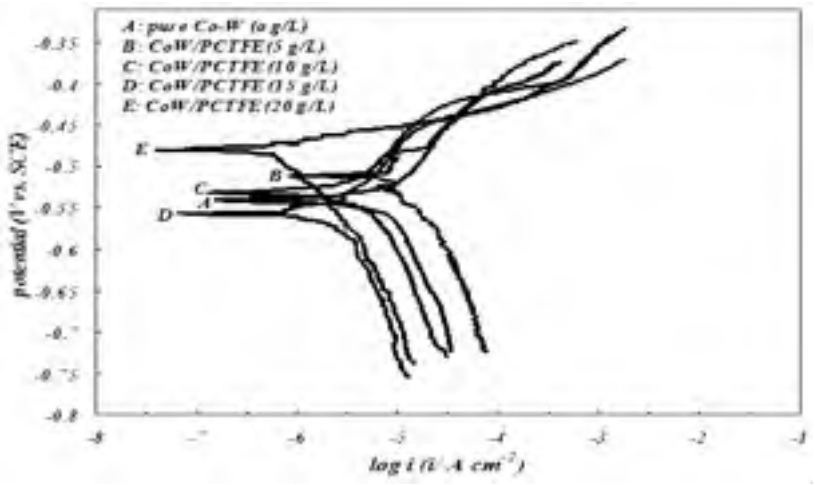
۳-۲-۳- اندازه گیری پلاریزاسیون

شکل ۵ نمـــودار پلاریزاسیـــون پوشش‌های نانـــو کامپوزیتـــی Co-W-PCTFE با غلظتهای متفاوتی PCTFE را نشان می‌دهد که نتایج حاصل از فیت کردن این نمودارها در جدول۴ ارایه شده است. چنان که مشاهده می شود با افزایش غلظت PCTFE از ۵ به ۲۰ g/L، میزان جریان خوردگی(I_{corr}) پوششهای نانوکامپوزیتی کاهش یافته که افزایش مقاومت به خوردگی این پوششها را نسبت به Co-W خالص نشان می‌دهدکه کمترین میزان I_{corr} برای پوشش نانو کامپوزیتی از محلول حاوی ۲۰ PCTFE g/L برابر ۸۷/۸ μA/cm^{2}بدست آمده است. از سوی دیگر افزایش PCTFE مقادیر E_{corr} را به سمت پتانسیلهای نجیب‌تر هدایت کرده است که نقش ذرات PCTFE را در کنترل خوردگی نشان می‌دهد[۴-۲].

نتایج بدست آمده از اندازه گیریهای پلاریزاسیون با نتایج حاصل از مطالعات EIS کاملا تطابق دارد.

جدول۳- نتایج حاصل از فیت کردن نمودارهای نایکویست پوششهای کامپوزیتی Co-W-PCTFE.

R_s (Ω cm^2)	۷/۱۸	۸/۷۷	۵/۳۷	۶/۱۱	۵/۳۹
CPE_1-T (F cm^{-2})	۰/۰۰۰۰۹۶	۰/۰۰۰۱۹۱۶	۰/۰۰۰۱۱	۰/۰۰۰۱۰۹	۰/۰۰۰۱۳
CPE_1-P	۰/۸۴	۰/۷۴	۰/۸۳	۰/۸۷	۰/۹۴
R_f (Ω cm^2)	۱۱۵۷	۱۰۲۸	۲۴۹۱	۳۲۱۰	۳۶۵۰
CPE_2-T (F cm^{-2})	۰/۰۰۵۳۲	۰/۰۰۴۶۱	۰/۰۰۳۳۷	۰/۰۰۲۴۳	۰/۰۰۱۹۶
CPE_2-P	۱	۱	۱	۰/۳۹۶	۱
R_{ct} (Ω cm^2)	۲۲۲۵	۱۳۸۰	۴۳۹۵	۷۱۴۰	۷۵۸۷
Error (%)	۲/۲۸	۲/۵۶	۳/۶۳	۴/۰۱	۴/۳۲



شکل۵- نمودار پلاریزاسیون پوششهای نانو کامپوزیتی Co-W-PCTFE در محلول ۳/۵٪NaCl وزنی.

جدول ٤- مقادیر E_{corr} و I_{corr} پوششهای کامپوزیتی Co–W–PCTFE.

System Studied	E_{Corr}(mV vs.SCE)	i_{Corr}(A/cm^2)
Co-W	-۵۴۵/۶	۷۸×۱۰$^{-۶}$
Co -W-PCTFE(۵g/L)	-۵۳۰/۷	۸۷/۸×۱۰$^{-۶}$
Co –W-PCTFE(۱۰g/L)	-۵۳۷/۴	۷۰/۳×۱۰$^{-۶}$
Co –W-PCTFE(۱۵g/L)	-۵۵۰/۹	۳۵/۴×۱۰$^{-۶}$
Co-W-PCTFE(۲۰g/L)	-۵۳۶/۸	۱۶/۷×۱۰$^{-۶}$

نتیجه‌گیری

با افزایش میکروذرات PCTFE به محلول‌های تارتاراتی آبکاری Co-W به روش آبکاری الکتریکی، با تغییر مورفولوژی پوششهای نانوکامپوزیتی Co-W- PCTFE با سایز نانومتری ایجاد گردید که با افزایش غلظت ذرات PCTFE به پوشش Co–W مقاومت به خوردگی پوششهای Co-W- PCTFE افزایش یافته و مقاوم‌ترین پوشش برای غلظت ۲۰ g/L PCTFE با مقاومت خوردگی برابر ۷/۵۸۷ kΩ cm^2 نسبت به کامپوزیت Co-W با مقاومت خوردگی برابر ۲/۳۲۵ kΩ cm^2 بدست آمده است. به علاوه افزایش میکروذرات PCTFE به Co-W منجر به تغییر مورفولوژی سطح پوششها از حالت مخلوط کریستالی و آمورف به حالت آمورف شده است. به علاوه با افزایش غلظت ذرات PCTFE در پوشش Co-W- PCTFE میزان I_{corr} و E_{corr} بهبود پیدا کرده است؛ به گونه‌ای که کمترین میزان جریان خوردگی برای پوشش نانوکامپوزیتی Co–W– PCTFE ۲۰g/L برابر ۱۶ /۷×۱۰$^{-۶}$ A/cm^2 بدست آمده است.

مراجع

[1] X.V. Rui-dang, G. Zhang, and P.A.N. Jun-yi, Corrosion resistance of electrodeposited RE-Ni-W-P-SiC-PTFE composite coating in phosphoric and ferric chloride, Transactions of Nonferrous Metals Society of China, Vol.16, No. 3, 2006, Pp. 666-674.

[2] M.G. Hosseini, M. Abdol Maleki, and R. Najjar, Deposition and corrosion resistance of electroless Ni-PCTFE-P nano composite cootings, Surface and Coatings Technology, Vol.206, No. 22, 2012, Pp.4546-4552.

[3] H.J. Yuna, S. Dulalb, Ch. Shina, and Ch. Kima, Characterization of electrodeposited Co–W–P amorphous coatings on carbon steel, Electrochimica Acta, Vol. 54, No. 2, 2008, Pp.370-375.

[4] Y. Yana, Zh. Jiaa, and Y. Yanga, Preparation and Mechanical Properties of PTFE/nano-EG Composites Reinforced with Nanoparticles, Procedia Environmental Sciences, Vol. 10, 2011, Pp. 929-935.

[5] Y.S. Zeng, and F.M. Liu, Development of electroless Ni-P-PTFE-SiC composite coating, Surface and Coatings Technology, Vol. 167, No. 2, 2003, Pp. 207-211.

[6] Sh. Cheng, and J. Wu, 2013, Air-cathode preparation with activated carbon as catalyst, PTFE as binder and nickel foam as current collector for microbial fuel cells, Bioelectrochemistry, Vol.4, 2013, Pp. 22-26.

[7] A.Y. Pentti, Electroplating and Electroless Plating, Comprehensive Materials Processing, Vol.4, 2014, Pp. 277-306.

[8] N.K. Shrestha, , D.B. Hamal, and T. Saji, Composite plating of Ni–P–Al2O3 in two steps and its anti-wear performance, Surface and Coatings Technology, Vol. 183, 2004, Pp. 247-253.

[9] D. Gutsev, M. Antonov, I. Hussainova, and Y. Gigoriev, 2013,Effect of SiO2 and PTFE additives on dry sliding of Ni-P electroless, Tribology International, Vol. 65, 2010, Pp. 295-302.

[10] A. Koutsospyros, W. Braida , C. Christodoulatos, D. Dermatas, , and N. Strigul, A review of tungsten: From environmental obscurity to scrutiny, Journal of Hazardous Materials, Vol. 136, No. 1, 2006, Pp. 1-19.

[11] M. Lekka, N. Kouloumbi, M. Gajo, and P. Luigi, Corrosion and wear resistant electrodeposited composite coatings, Electrochimica Acta, Vol. 50, No. 23, 2005, Pp.4551-4556.

[12] S. Ranganatha, T.V. Venkatesha, and K. Vathsala, Development of electroless Ni–Zn–P/nano-TiO_2 composite coatings and their properties, Applied Surface Science, Vol. 256, No. 24, 2010, Pp.7377-7383

[13] R. Bakerjian, Tool and manuf. Eng. Handbook SME V.3, 6thEd, 1992.

[14] SIRI, Modern Technology of Electroplating Anodizing and Other Surface Treatments, 2004.

[15] A. Koutsospyros, W. Braida , C. Christodoulatos, D. Dermatas, , and N. Strigul, A review of tungsten: From environmental obscurity to scrutiny, Journal of Hazardous Materials, Vol. 136, No. 1, 2006, Pp. 1-19.

[16] Y. Shi, X. Feng, H. Wong, and X. Lu, The effect of surface modification on the friction and wear behavior of carbon nano fiber-fid PTFE composites, Wear, Vol.264, No. 11, 2005, Pp.934-939.

بررسی اثر افزودنی سدیم سیترات بر خواص خوردگی پوششهای نانوکامپوزیتی اکسیداسیون پلاسمایی الکترولیتی آلیاژ آلومینیم ۱۰۱۰

علی ابوالحسنی[۱]، سید سعید فرهادی[۱]، محمود علی اف خضرایی*[۲]، علی رضا صبور روح اقدم[۳]

[۱] دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی مواد-گرایش خوردگی، بخش مهندسی مواد، دانشکده مهندسی، دانشگاه تربیت مدرس
[۲] استادیار، بخش مهندسی مواد، دانشکده مهندسی، دانشگاه تربیت مدرس
[۳] دانشیار، بخش مهندسی مواد، دانشکده مهندسی، دانشگاه تربیت مدرس

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

تاریخ دریافت: ۱۳۹۳/۱۱/۱۲ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۴/۰۴/۱۳

چکیده

در این مطالعه تاثیر سدیم سیترات بر پوشش ایجاد شده بر روی آلیاژ آلومینیم ۱۰۱۰ به وسیله فرایند اکسیداسیون پلاسمایی الکترولیتی با جریان DC مورد بررسی قرار گرفت. تاثیر اضافه کردن سدیم سیترات به الکترولیت پایه سیلیکاتی بر ولتاژ اعمالی، ریزساختار، ترکیب و مقاومت خوردگی پوشش‌های PEO توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)، آنالیز عنصری (EDS)، پراش اشعه ایکس (XRD) و آزمون پلاریزاسیون سیکلی مورد بررسی قرار گیرد. همچنین به منظور بهبود خواص خوردگی، نانوذرات Si_3N_4 نیز به الکترولیت اضافه شد و ساختار پوشش به صورت نانوکامپوزیتی در آمد. نتایج نشان داد با افزودن سدیم سیترات به الکترولیت و ورود ترکیبات آن به داخل پوشش، پتانسیل خوردگی به‌عنوان معیاری از تمایل به خوردگی در تمام نمونه‌ها نجیب‌تر شده است. هرچند جریان خوردگی با حضور افزودنی افزایش داشته است ولی جریان در بیشترین پتانسیل به‌عنوان معیاری از رفتار مسیر رفت شاخه آندی به‌جز در یک نمونه در تمام نمونه‌ها با اضافه کردن غلظت افزودنی کاهش یافت.

کلمات کلیدی: اکسیداسیون پلاسمایی الکترولیتی، آلومینیم، مقاومت به خوردگی، پوشش، افزودنی.

Effect of sodium citrate addition an corrosion properties of plasma electrolytic oxidation nanocomposite coatings on 1010 aluminium alloy

A.Abolhasani[1], S. S. Farhadi[1], M. Aliofkhazraei[2]*, A. Sabour Rouhaghdam[3]

[1] **M.Sc. Student, Department of Materials Engineering, Faculty of Engineering, Tarbiat Modares University.**
[2] **Assistant Professor, Department of Materials Engineering, Faculty of Engineering, Tarbiat Modares . University.**
[3] **Associate Professor, Department of Materials Engineering, Faculty of Engineering, Tarbiat Modares University.**

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

Submission: 2015, 02, 01 Acceptance: 2015, 07, 04

Abstract

A study has been carried out to investigate the incorporation of sodium citrate into coatings formed on 1010 aluminum using DC plasma electrolytic oxidation (PEO). The effects of sodium citrate as electrolyte's additive into silicate-base electrolyte, on the voltage response, microstructure, compositions and corrosion resistance of PEO coatings were investigated by scanning electron microscopy (SEM), energy-dispersive spectrum (EDS), X-ray diffraction (XRD) and cyclic polarization tests. To improve the corrosion resistance, Si_3N_4 nanopowder was added to electrolyte as suspension to fabricate nanocomposite coating. Results indicated that adding sodium citrate into electrolyte and its incorporation into the coatings will lead to more noble corrosion potential than samples without additive. Corrosion current density increased by adding this additive but current of anodic branch in maximum potential for all samples except one, was decreased by increasing of additive's concentration.

Keywords:plasma electrolytic oxidation (PEO); Aluminum; corrosion resistance; coating; additive.

۱- مقدمه

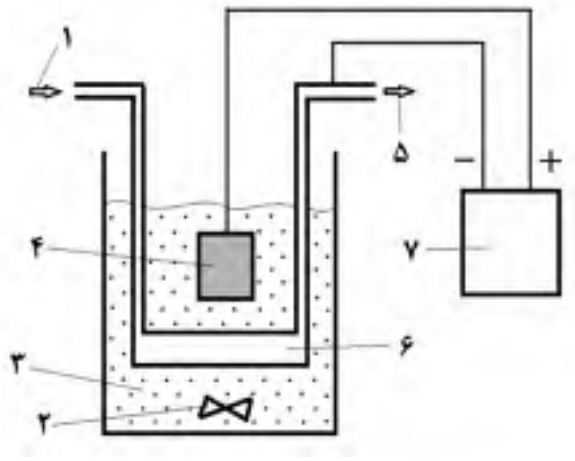
آلیاژهای آلومینیم با توجه به دارا بودن خواص جذابی مانند استحکام ویژه بالا، هدایت الکتریکی و حرارتی بالا، شکل‌پذیری خوب، ماشین‌کاری عالی، در دسترس بودن در اشکال مختلف، هزینه ساخت نسبتاً پایین و قابلیت بازیافت در بسیاری از کاربردها به‌طور گسترده استفاده می‌شوند. بااین‌حال، سختی و مقاومت در برابر خوردگی کم بسیاری از آلیاژهای آلومینیم کاربرد آن‌ها را محدود کرده است. نزدیک به یک قرن، راه‌حل پذیرفته‌شده و مقرون‌به‌صرفه برای این مشکل استفاده از پوشش‌های آندایزینگ بوده است. اخیراً، با ابداع اکسیداسیون پلاسمایی الکترولیتی، یک گزینه جذاب برای رفع این مشکل پیدا شده است [۱-۹].

اکسیداسیون پلاسمایی الکترولیتی (PEO) که با عنوان اکسیداسیون ریزجرقه (MAO) نیز شناخته می‌شود، یک فرایند آندایزینگ پیشرفته است که در ولتاژهای بالا درون الکترولیت رقیق قلیایی و سازگار با محیط‌زیست به‌وسیله تخلیه‌های کوتاه‌مدت قابل مشاهده بر روی سطح آلیاژ، پوششی سرامیک مانند تشکیل می‌دهد. آلیاژهای آلومینیمی پوشش داده شده به روش PEO، سختی بالا و مقاومت در برابر سایش، حرارت و خوردگی مناسبی را نشان می‌دهند [۱۰-۱۴].

یکی از اصلی‌ترین پارامترهای تأثیرگذار بر خواص پوشش‌های اکسیداسیون پلاسمایی الکترولیتی ترکیب الکترولیت مورد استفاده است [۱۵, ۱۶]. تاکنون کارهای بسیاری بر روی تأثیر افزودنی‌های مختلف بر خواص این پوشش‌ها مثل مقاومت به خوردگی، چسبندگی، فشردگی و میزان تخلخل‌ها انجام شده است [۱۷]. یکی از این افزودنی‌ها سدیم سیترات است که تأثیر آن در الکترولیت اکسیداسیون پلاسمایی الکترولیتی بر روی تیتانیم و منیزیم مورد بررسی قرار گرفته است [۱۸-۲۲]. ونکانتسوارلو (Venkateswarlu) و همکاران با پوشش بر روی تیتانیم نشان دادند با افزودن سیترات به الکترولیت لایه‌ی اولیه راحت‌تر و سریع‌تر تشکیل می‌شود و تخلخل پوشش کمتر است. همچنین نشان دادند که مقاومت به خوردگی آن‌ها نیز بهبود پیدا می‌کند [۲۳]. ژیانگ ژینگ (Xiang-qing) و همکاران نیز تأثیر سدیم سیترات بر پوشش روی آلیاژ TiAl را بررسی کردند و نشان دادند که فشردگی پوشش بیشتر و مقاومت به خوردگی و سایش آن نیز بهبود می‌یابد [۲۴]. وانگ (Wang) و همکاران نیز نشان دادند با الکترولیت حاوی سیترات اندازه تخلخل‌ها کوچک‌تر و تعداد آن‌ها کمتر می‌شود و مقاومت به خوردگی آلیاژ منیزیم AZ91D بهبود می‌یابد [۲۵]. در این پژوهش ما تأثیر حضور و غلظت سدیم سیترات در الکترولیت پوشش اکسیداسیون پلاسمایی الکترولیتی بر روی آلومینیم را بررسی می‌کنیم. در ضمن با اضافه کردن نانوذره Si_3N_4 به‌صورت سوسپانسیون به الکترولیت خواص خوردگی پوشش‌ها را بهبود می‌دهیم [۱۱, ۲۶] و پوشش‌هایی با ساختار نانوکامپوزیتی تهیه می‌کنیم.

۲- روش تحقیق

در این مطالعه از ورق آلومینیم ۱۰۱۰ تجاری با ضخامت یک میلی‌متر استفاده شد. درصد وزنی عناصر آلیاژ آورده شده در جدول ۱ با دستگاه کوانتومتری مدل Foundry Master شرکت OXFORD INSTRUMENTS بدست آمده است. نمونه‌ها به‌صورت یک مربع با اضلاع ۵ سانتی‌متر تهیه شد. قبل از فرایند پوشش‌دهی در محلول ۱۰٪ وزنی NaOH شست‌وشوی قلیایی انجام شد. دستگاه اکسیداسیون پلاسمایی الکترولیتی با توان ۲۰KW (ماکزیمم ۱۰۰۰ ولت ۲۰ آمپر) مورد استفاده قرار گرفت و کاتد از جنس فولاد زنگ نزن بود. طرح کلی دستگاه را در شکل ۱ مشاهده می‌کنید. در این مقاله پوشش‌دهی به روش جریان ثابت DC بوده است یعنی با تغییر ولتاژ، دانسیته جریان مدنظر در مدت زمان پوشش‌دهی ثابت باقی مانده است.

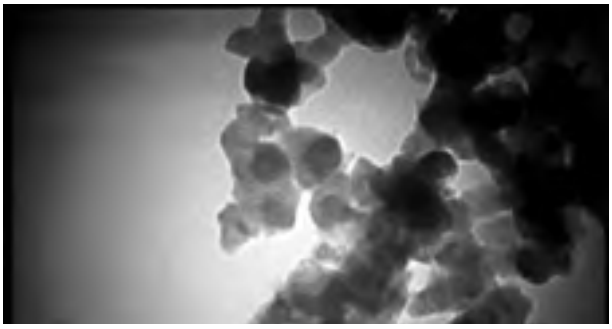


شکل ۱- طرح کلی وسیله‌ی استفاده شده برای پوشش‌دهی به روش اکسیداسیون الکترولیتی پلاسمایی: ۱) ورودی آب خنک‌کننده؛ ۲) همزن مغناطیسی؛ ۳) الکترولیت؛ ٤) آند (نمونه‌ی از جنس آلومینیم)؛ ۵) خروجی آب خنک‌کننده؛ ۶) کاتد (فولاد زنگ نزن)؛ ۷) منبع جریان مستقیم با قدرت بالا

جدول ۱- درصد وزنی عناصر آلیاژ آلومینیم

Element	Al	Fe	Si	Mn	Cu	Mg	Ti
Concentration (wt %)	Base	۰.۱۵	۰.۰۵	۰.۰۲	۰.۰۱	۰.۰۵	۰.۰۱

پوشش‌دهی نمونه‌ها مطابق جدول ۲ صورت داده شد همان‌طور که مشخص است تأثیر پارامتر جریان مورد استفاده و غلظت افزودنی مورد بررسی قرار گرفته است. الکترولیت مورد استفاده محلولی شامل سدیم سیلیکات (8 gr/lit) (ساخت شرکت Merck آلمان)، KOH(1 gr/lit) (ساخت شرکت Merck آلمان) و 5 gr/lit نانو پودر Si_3N_4 (ساخت شرکت Plasmachem آلمان) بود. با استفاده از TEM مدل CM-180 شرکت Philips نانوذره بودن پودر استفاده شده مورد بررسی قرار گرفت (شکل ۲). زمان پوشش‌دهی (زمان جرقه‌زنی) تمام نمونه‌ها ۱۵ دقیقه بود.



شکل ۲- تصویر TEM نانو پودر Si_3N_4

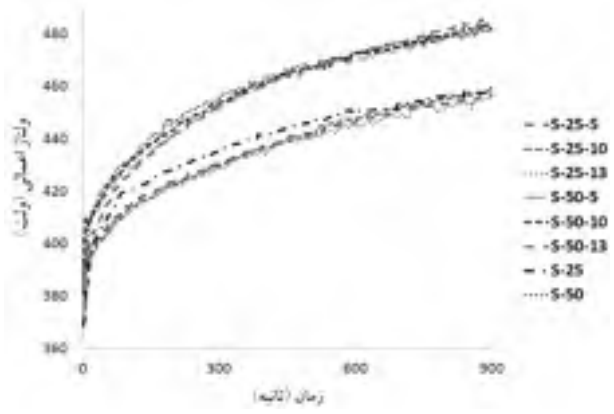
وزن تمام نمونه‌ها قبل و بعد از فرآیند پوشش‌دهی، توسط ترازوی AND – GR202 با دقت 50 µg اندازه‌گیری ثبت شد. برای بررسی مورفولوژی سطحی نمونه‌ها از میکروسکوپ الکترونی روبشی مدل Sigma/VP شرکت ZEISS آلمان و مدل XL30 شرکت Philips استفاده شد. از سطح پوشش تمام نمونه‌ها آزمون زبری توسط دستگاه زبری سنج Taylor Hobson Surtronic 25 گرفته شد. ضخامت پوشش‌ها با ضخامت سنج (Coating thickness gauge) شرکت Qnix مدل 8500P پس از حداقل ۱۰ بار اندازه‌گیری گزارش شده است. رفتار خوردگی نمونه‌های پوشش داده شده با روش پلاریزاسیون سیکلی توسط دستگاه پتانسیواستات/ گالوانواستات مدل EG&G – 273A در محلول NaCl ۳/۵ wt/. و بر روی سطحی برابر با $0/196\ cm^2$ از نمونه انجام شد. نحوه‌ی روبش پتانسیل نیز بدین شرح بود که نمونه، از ۳۰۰- میلی‌ولت نسبت به پتانسیل مدار باز تا ۳ ولت نسبت به پتانسیل مدار باز و در برگشت تا پتانسیل مدار باز را با سرعت ۱ میلی‌ولت بر ثانیه (به طور ثابت برای همه‌ی نمونه‌ها) پیش می‌رفت. برای تشخیص فازها و پیوندهای موجود در پوشش‌ها آزمون GIXRD (Grazing incidence X-ray diffraction) با دستگاه X'Pert Pro MPD محصول شرکت PANalytical با step size ۰/۰۲ و زاویه تابش یک درجه و محدوده زاویه 2θ اسکن ۱۰ تا ۸۵ انجام شده است ($Cu, K_\alpha, \lambda=1.54060$).

جدول ۲- دانسیته جریان و غلظت افزودنی به کار رفته برای پوشش‌دهی نمونه‌ها

sample	دانسیته جریان (mA/cm^2)	غلظت افزودنی (gr/lit)
S-25-5	۲۵	۰.۵
S-25-10	۲۵	۱
S-25-13	۲۵	۱.۳
S-50-5	۵۰	۰.۵
S-50-10	۵۰	۱
S-50-13	۵۰	۱.۳
S-25	۲۵	۰
S-50	۵۰	۰

۳- نتایج و بحث

شکل ۳ نشان‌دهنده تغییرات ولتاژ در حین جرقه‌زنی در طول زمان است. همان‌طور که مشخص است در تمام نمونه‌ها یک روند ثابت مشاهده می‌شود و اضافه کردن افزودنی ولتاژ جرقه‌زنی را تغییر زیادی نداده است و به‌احتمال‌زیاد مکانیزم رشد پوشش نیز با اضافه کردن افزودنی تغییری نداشته است. همان‌طور که در شکل مشاهده می‌شود و البته در تحقیقات قبلی نیز دیده شده است با بالاتر رفتن دانسیته جریان پوشش‌دهی، ولتاژ مورد نیاز نیز افزایش چشم‌گیری داشته است [۲۷-۲۹].

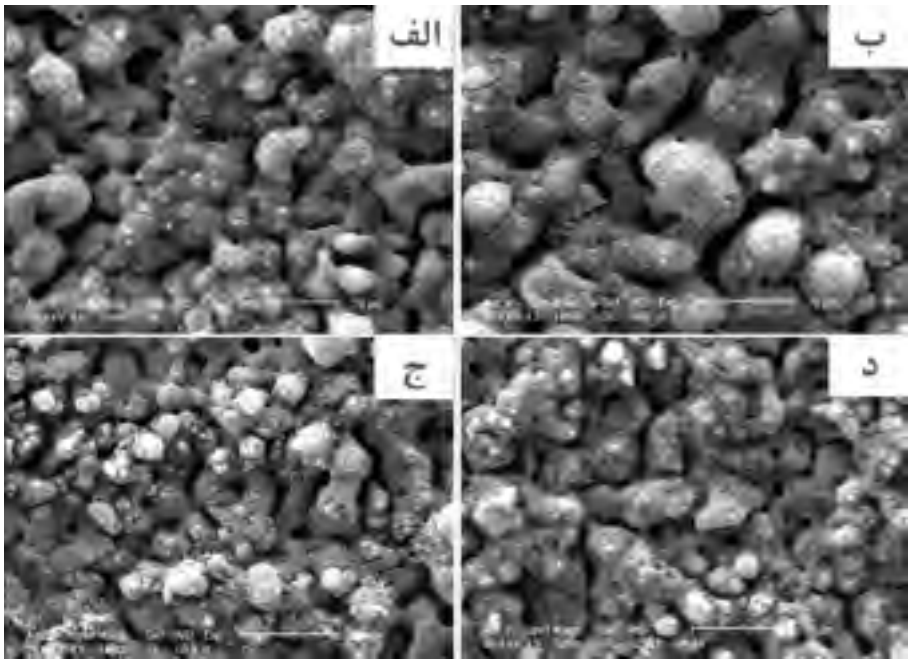


شکل ۳- نمودار ولتاژ اعمالی در حین جرقه‌زنی بر اساس زمان

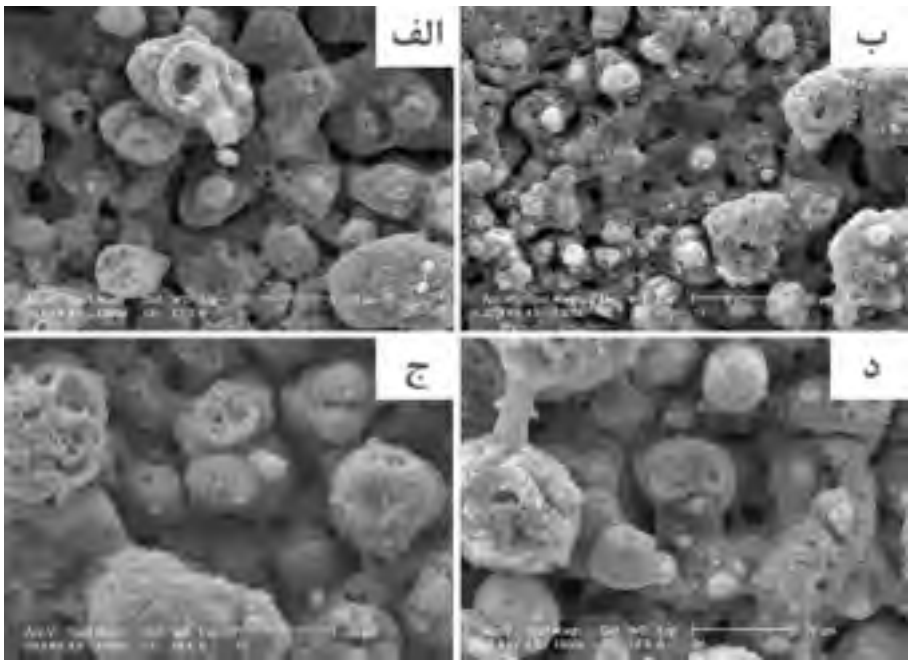
شکل ۴ تصویر SEM از سطح نمونه‌های پوشش داده شده در دانسیته جریان $25\ mA/cm^2$ را نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود ساختار به وجود آمده تقریباً برای تمام نمونه‌ها حالت یکسانی را دارد که نشان‌دهنده این است که افزایش افزودنی در ساختار بیرونی

پوشش تأثیر زیادی نداشته است. نقاط سفید رنگ دیده شده با توجه به این‌که هم در نمونه‌ی دارای افزودنی و هم نمونه‌ی بدون افزودنی دیده می‌شود احتمالاً به‌واسطه حضور نانو ذرات در الکترولیت بوده است. ترک‌های دیده شده در نمونه‌ی S-25-10 احتمالاً به‌واسطه آماده‌سازی نمونه بوده است چون تنها در این نمونه دیده می‌شود و هم‌جهت بودن ترک‌ها نشان از به وجود آمدنشان پس از پوشش‌دهی است.

شکل ۵ تصویر SEM از سطح نمونه‌های پوشش داده شده در دانسیته جریان $50\ mA/cm^2$ را نشان می‌دهد. ساختارهای شبیه به صخره‌های مرجانی در تمام نمونه‌ها دیده می‌شود ولی به‌صورت یکنواخت پخش نشده‌اند و به همین دلیل در تصویر SEM بعضی از نمونه‌ها دیده نمی‌شود ولی در عمل این ساختار در تمام نمونه‌ها وجود داشته است. شکل ۶ تصویر SEM توزیع عنصری پوشش S-50-13 را نشان



شکل ٤- عکس SEM از سطح پوشش با بزرگ‌نمایی ۱۰۰۰ برابر (الف) S-۲۵-۵ (ب) S-۲۵-۱۰ (ج) S-۲۵-۱۳ (د) S-۲۵



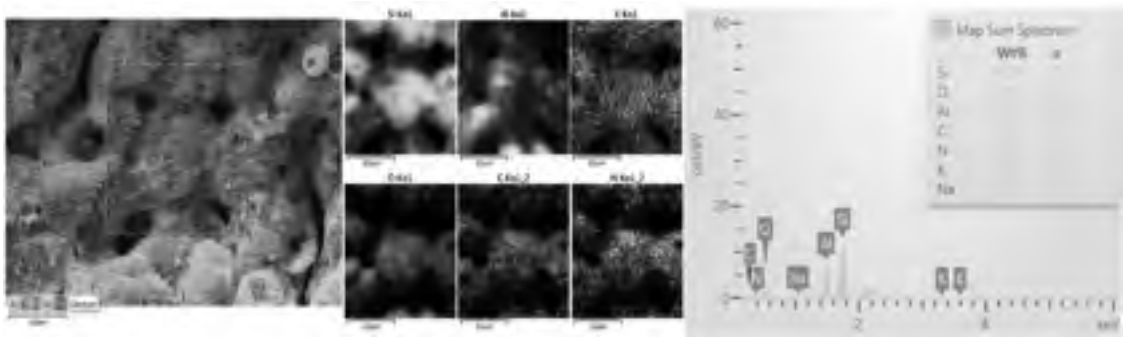
شکل ۵- عکس SEM از سطح پوشش با بزرگ‌نمایی ۱۰۰۰ برابر (الف) S-۵۰-۵ (ب) S-۵۰-۱۰ (ج) S-۵۰-۱۳ (د) S-۵۰

می‌دهد. احتمالا در نمونه‌ی S-50-13 بیشترین جذب افزودنی اتفاق افتاده است زیرا دارای بیشترین غلظت افزودنی در الکترولیت بود و در چگالی جریان بالاتری پوشش داده شده بود، به همین دلیل تنها این نمونه برای بررسی نقشه توزیع عنصری انتخاب شد [۳۰-۳۲]. شکل ۵ نشان می‌دهد که توزیع عناصر به‌صورت یکنواخت در سطح پوشش پخش شده‌اند و عنصر کربن در حدود ۸٪ از افزودنی جذب سطح شده است [۲۳] همچنین نیتروژن نیز بیش از ۳٪ جذب سطح شده است که نشان از جذب و وارد شدن نانو ذرات Si_3N_4 به ترکیب پوشش است [۱۱, ۱۲, ۲۶, ۳۳].

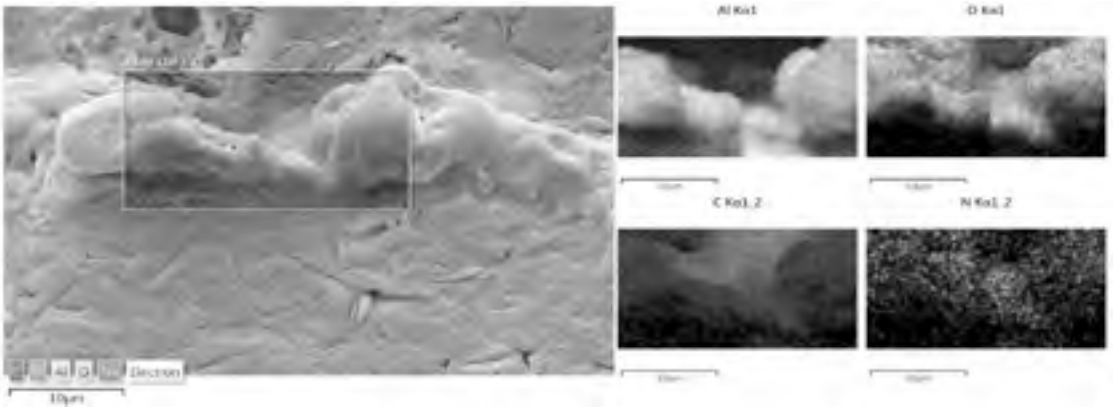
شکل ۷ تصویر SEM توزیع عنصری از سطح مقطع پوشش S-50-13 را نشان می‌دهد. شکل ۷ نشان‌دهنده این است که نیتروژن و کربن موجود در نانو ذرات و افزودنی بیشتر جذب سطح پوشش می‌شوند. لازم به ذکر است مقدار بالای کربن نشان داده شده در قسمت بالای پوشش در تصویر ناشی از مانت نمونه‌ها بوده است.

در جدول ۳ تغییرات وزن، ضخامت و زبری پوشش‌ها آورده شده است. همان‌طور که مشخص است تغییرات وزن و ضخامت نمونه‌های پوشش داده شده در تمام نمونه‌ها هم سو می‌باشند. در جریان پایین با اضافه کردن افزودنی و تغییر غلظت آن، تغییر محسوسی در تغییرات وزن و ضخامت نمونه‌های پوشش داده شده دیده نمی‌شود (در مقایسه با نمونه‌ی پوشش داده شده بدون حضور افزودنی) ولی در جریان بالاتر هرچند ضخامت تغییر چندانی نداشته است ولی تغییر وزن نمونه‌های دارای افزودنی افزایش یافته است. یعنی با اضافه کردن افزودنی، تغییر وزن نمونه‌ها قبل و بعد از پوشش‌دهی برای به دست آمدن یک ضخامت معین افزایش یافته است که می‌توان نتیجه گرفت با اضافه کردن افزودنی پوشش‌ها در جریان بالاتر فشرده‌تر شده‌اند. در ضمن اختلاف ضخامت مشاهده شده بین اندازه‌گیری ضخامت با ضخامت سنج و عکس میکروسکوپ الکترونی روبشی نمونه‌ی S-50-13 به دلیل متخلخل بودن این لایه‌ها است و محققین دیگر نیز به آن اشاره نموده‌اند [۳۴]. همان‌طور که مشخص است زبری نمونه‌های پوشش داده شده با جریان پایین‌تر در دو غلظت کمتر تغییری نداشته است ولی با افزایش غلظت تا ۱/۳ g/l زبری تا ۲۲٪ کاهش یافته است. در نمونه‌های پوشش داده شده در جریان بالاتر نیز با افزایش غلظت افزودنی زبری کاهش یافته است ولی زبری نمونه‌های دارای افزودنی از زبری نمونه‌ی بدون افزودنی بیشتر است. با مقایسه نمونه‌های دارای افزودنی، پوشش داده شده در جریان بالاتر با یکدیگر مشاهده می‌شود که با افزایش غلظت افزودنی زبری تا ۴۲٪ کاهش یافته است ولی با این وجود زبری نمونه‌ی S-50-13 از زبری نمونه‌ی S-50 ۱۴٪ بیشتر است.

در شکل ۸ نیز نتایج آزمون GIXRD آورده شده است. به



شکل ۶- عکس SEM از سطح پوشش نمونه S-۵۰-۱۳ به همراه نقشه آنالیز عنصری



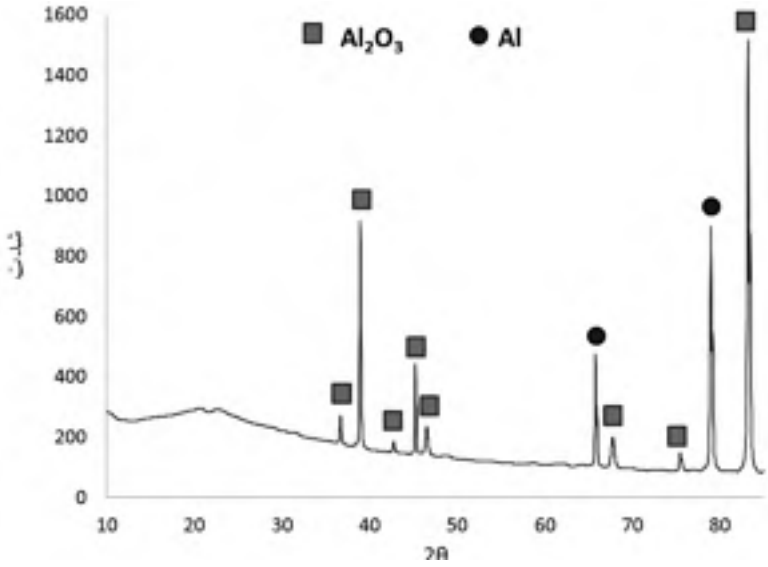
شکل ۷- عکس SEM از سطح مقطع پوشش نمونه S-۵۰-۱۳ به همراه نقشه آنالیز عنصری

دلیل ضخامت نه‌چندان بالای پوشش‌ها از GIXRD استفاده شده است تا اثر زیرلایه کمتر شود. فازهای مشاهده شده آلومینا (ICDD card no. 01-086-1410) و پیک‌های ضعیف آلومینیم (ICDD card no. 00-001-1180) مربوط به زیرلایه است و هرچند با توجه به آنالیز عنصری مشخص است که افزودنی جذب پوشش شده است اما فاز جدیدی تشکیل نشده است که با تحقیقات قبلی مطابقت دارد [۲۳].

شکل ۹ نتایج آزمون پلاریزاسیون سیکلی نمونه‌ها در محلول ۳/۵٪ وزنی NaCl آورده شده است و مدت غوطه‌وری در محلول ۴ ساعت بوده است. در جدول ۴ نیز نتایج حاصل از نمودارها آورده شده است. همان‌طور که مشخص است در تمام نمونه‌ها هیسترزیس مثبت دیده می‌شود. پتانسیل خوردگی به‌عنوان معیاری از تمایل ترمودینامیکی به خوردگی در تمام نمونه‌های پوشش داده شده با دانسیته جریان ۲۵ و ۵۰ mA/cm^2، نسبت به نمونه‌های بدون افزودنی نجیب‌تر شده است به‌ویژه در نمونه‌های پوشش داده شده با دانسیته جریان پوشش‌دهی ۲۵ mA/cm^2 پتانسیل خوردگی نسبت به نمونه‌ی بدون افزودنی تا ۰/۱ ولت به سمت مقادیر نجیب‌تر جابه‌جا شده است که نشان دهنده تمایل خوردگی کمتر پوشش‌های حاوی افزودنی است. همان‌طور که مشخص است جریان خوردگی در نمونه‌های پوشش داده شده با جریان ۲۵ mA/cm^2 و ۵۰ در حضور افزودنی نسبت به نمونه‌ی بدون افزودنی، افزایش یافته است. با توجه به مستعد بودن این پوشش‌ها به خوردگی حفره‌ای، جریان شاخه آندی در مسیر رفت از اهمیت بیشتری برای ما برخوردار است [۳۵, ۳۶] و جریان در بیشترین پتانسیل را می‌توان به‌عنوان معیاری از تخریب نمونه پس از اعمال پتانسیل تا نقطه ماکزیمم دانست. همان‌طور که مشخص است به‌جز نمونه‌ی S-50-10، دانسیته جریان خوردگی در بیشترین پتانسیل برای تمام نمونه‌ها کاهش یافته است به‌ویژه برای نمونه‌های با جریان پوشش‌دهی ۲۵ mA/cm^2، که کاهش بیشتری دیده می‌شود. در شکل ۹ (الف) دیده می‌شود که در مسیر رفت شاخه آندی با افزایش غلظت افزودنی شکست پوشش در پتانسیل‌های بالاتری اتفاق می‌افتد درواقع در

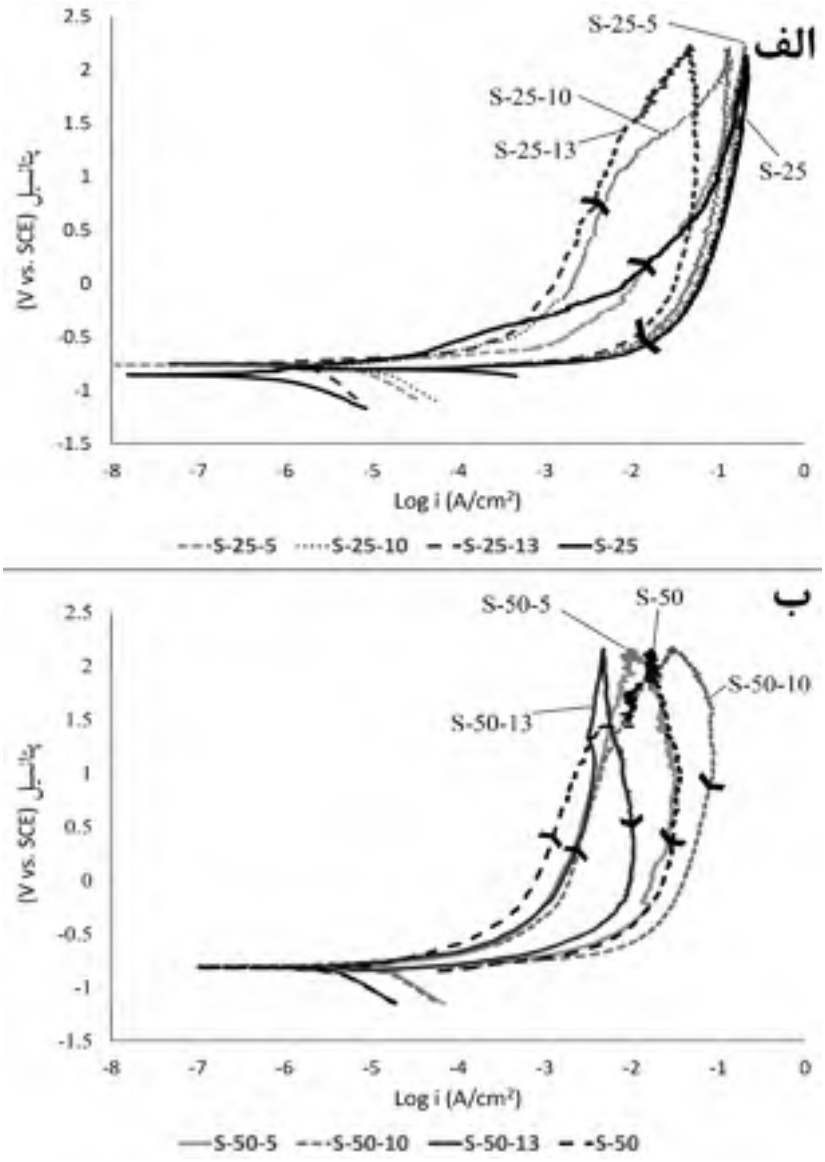
جدول ۳- نتایج ضخامت پوشش‌ها، تغییر وزن نمونه‌ها قبل و بعد از پوشش‌دهی و زبری نمونه‌های پوشش داده شده

نمونه	تغییرات وزن (mg)	ضخامت (µm)	R_a (µm)
S-25-5	33.2	8.3	1.43
S-25-10	32.9	8.5	1.44
S-25-13	33.7	7.8	1.13
S-50-5	132.5	29.3	7.91
S-50-10	127.9	26.6	5.51
S-50-13	130.7	36.4	4.56
S-25	32.4	8.6	1.45
S-50	107.3	31.4	3.89



شکل ۸- الگوی پراش GIXRD بر روی نمونه S-۵۰-۱۳

نمونه‌ی S-25-5 به دلیل کم بودن غلظت افزودنی تغییر زیادی بین این نمونه و نمونه‌ی S-25 دیده نمی‌شود ولی با افزایش غلظت افزودنی پوشش نمونه‌ی S-25-10 تقریباً در پتانسیل ۱ ولت می‌شکند و با افزایش غلظت و در نمونه‌ی S-25-13 تقریبا تا پتانسیل ۱/۵ ولت پوشش نمی‌شکند یعنی با افزایش غلظت افزودنی، در پتانسیل‌های بالا جریان خوردگی شاخه آندی کمتر می‌شود که بیانگر اثر مثبت اضافه کردن افزودنی به الکترولیت هست. در شکل ۹ (ب) نیز مانند (الف) این روند مشاهده می‌شود به‌جز در نمونه‌ی S-50-10 که رفتار خوردگی با اضافه کردن افزودنی بدتر شده است. در نمونه‌های شکل ۹ (ب) احتمالا به دلیل افزایش ضخامت، مانند نمونه‌های قسمت (الف) شکست محسوسی دیده نمی‌شود ولی کاهش جریان مسیر رفت شاخه آندی با اضافه کردن افزودنی به خصوص در نمونه‌ی S-50-13 که بیشترین غلظت افزودنی را دارد نشان از تاثیر افزودنی بر رفتار خوردگی دارد. جریان مسیر برگشت شاخه آندی نشان دهنده قابلیت ترمیم پوشش است و اختلاف جریان بین مسیر رفت‌وبرگشت شاخه آندی و مساحت داخلی شاخه آندی را می‌توان به‌عنوان معیاری از این قابلیت دانست ولی همان‌طور که مشخص است در بعضی از نمونه‌ها مساحت کمتر و در بعضی بیشتر شده است. درمجموع در تحلیل رفتار دیده شده می‌توان گفت که رفتار خوردگی نمونه های پوشش داده شده با اضافه کردن افزودنی بهبود یافته است [۲۳].



شکل ۹- نمودار پلاریزاسیون سیکلی پس از غوطه‌وری ٤ ساعته در محلول NaCl۳/۵wt٪ برای نمونه‌های پوشش داده شده با دانسیته جریان (الف)۲۵mA/cm۲ (ب) ۵۰mA/cm۲

جدول٤- نتایج استخراج شده از نمودار پلاریزاسیون سیکلی نمونه‌های پوشش داده شده

نمونه	E_{corr} (mV vs. SCE)	i_{corr} ($\mu A/cm^2$)	i in E_{max} (mA/cm^2)	مساحت داخلی
S-25-5	-۷۵۸	۲/۹۵	۲۰۶/۶	۱/۸۳
S-25-10	-۷۶۳	۴/۴۲	۱۳۴/۶	۳/۳۴
S-25-13	-۷۳۱	۱/۳۸	۴۸/۹	۳/۶۹
S-50-5	-۷۹۳	۱۱/۱۲	۹/۵	۲/۷
S-50-10	-۷۷۰	۹/۹۴	۳۰	۳/۶۶
S-50-13	-۸۰۴	۳/۰۹	۴/۷	۱/۵۸
S-25	-۸۴۷	۰/۲۹	۲۱۲/۷	۲/۰۲
S-50	-۸۳۲	۳/۸۱	۱۶/۶	۳/۴۷

نتیجه گیری

پوشش نانوکامپوزیتی به‌وسیله اکسیداسیون پلاسمایی الکترولیتی بر روی آلیاژ آلومینیم ۱۰۱۰ با موفقیت اعمال شد و تأثیر اضافه کردن سدیم سیترات به الکترولیت پایه سیلیکاتی بر ریزساختار و ترکیب، مقاومت به خوردگی و خواص سایشی مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد هرچند سدیم سیترات جذب پوشش می‌شود ولی احتمالاً مکانیزم پوشش را تغییر نمی‌دهد و همچنین فاز جدیدی دیده نشد. اضافه کردن سدیم سیترات تأثیری بر ریزساختار نداشت و در تمام نمونه‌ها ساختارهای آتش‌فشانی به همراه تجمع نانو پودرها دیده شد. نتایج آزمون پلاریزاسیون سیکلی نیز نشان داد که پتانسیل خوردگی به‌عنوان معیاری از تمایل به خوردگی در تمام نمونه‌ها با اضافه کردن افزودنی نجیب‌تر شده است. هرچند جریان خوردگی با حضور افزودنی افزایش داشته است ولی جریان در بیشترین پتانسیل به‌عنوان معیاری از رفتار مسیر رفت شاخه آندی نیز به‌جز در یک نمونه در تمام نمونه‌ها با اضافه کردن غلظت افزودنی کاهش یافت. زبری نمونه‌ها نیز با اضافه کردن افزودنی در نمونه‌های با جریان بالا افزایش داشت ولی در نمونه‌های با جریان پایین تغییری مشاهده نشد.

مراجع

[1] Jaspard-Mécuson, F., et al., Tailored aluminium oxide layers by bipolar current adjustment in the Plasma Electrolytic Oxidation (PEO) process. Surface and Coatings Technology, Vol. 201(21), 2007, Pp. 8677-8682.

[2] Oh, Y.-J., J.-I. Mun, and J.-H. Kim, Effects of alloying elements on microstructure and protective properties of Al2O3 coatings formed on aluminum alloy substrates by plasma electrolysis. Surface and Coatings Technology, Vol. 204(1–2), 2009, Pp. 141-148.

[3] Wang, K., et al., Effects of electrolytes variation on formation of oxide layers of 6061 Al alloys by plasma electrolytic oxidation. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, Vol. 19(4), 2009, Pp. 866-870.

[4] Godja, N., et al., Preparation and characterization of spark-anodized Al-alloys: Physical, chemical and tribological properties. Tribology International, Vol. 43(7), 2010, Pp. 1253-1261.

[5] Curran, J.A. and T.W. Clyne, Thermo-physical properties of plasma electrolytic oxide coatings on aluminium. Surface and Coatings Technology, Vol. 199(2–3), 2005, Pp. 168-176.

[6] Khan, R.H.U., et al., Surface characterisation of DC plasma electrolytic oxidation treated 6082 aluminium alloy: Effect of current density and electrolyte concentration. Surface and Coatings Technology, Vol. 2010, 205(6), Pp. 1679-1688.

[7] Wei, T., F. Yan, and J. Tian, Characterization and wear- and corrosion-resistance of microarc oxidation ceramic coatings on aluminum alloy. Journal of Alloys and Compounds, Vol. 389(1–2), 2005, Pp. 169-176.

[8] Wen, L., et al., EIS study of a self-repairing microarc oxidation coating. Corrosion Science, Vol. 53(2), 2011, Pp. 618-623.

[9] Wen, L., et al., Corrosion evaluation of microarc oxidation coatings formed on 2024 aluminium alloy. Corrosion Science, Vol, 52(8), 2010, Pp. 2687-2696.

[10] Yerokhin, A., et al., Plasma electrolysis for surface engineering. Surface and Coatings Technology, Vol, 122(2), 1999, Pp. 73-93.

[11] Aliofkhazraei, M. and A.S. Rouhaghdam, Wear and coating removal mechanism of alumina/titania nanocomposite layer fabricated by plasma electrolysis. Surface and Coatings Technology, Vol, 205 (SUPPL. 2), 2011, Pp. S57-S62.

[12] Aliofkhazraei, M. and A.S. Rouhaghdam, Fabrication of functionally gradient nanocomposite coatings by plasma electrolytic oxidation based on variable duty cycle. Applied Surface Science, Vol. 258(6), 2012, Pp. 2093-2097.

[13] Barik, R.C., et al., Corrosion, erosion and erosion–corrosion performance of plasma electrolytic oxidation (PEO) deposited Al2O3 coatings. Surface and Coatings Technology, Vol. 199(2–3), 2005, Pp. 158-167.

[14] Cheng, Y., et al., Wear-resistant coatings formed on Zircaloy-2 by plasma electrolytic oxidation in sodium aluminate electrolytes. Electrochimica Acta, Vol. 116(0), 2014, Pp. 453-466.

[15] Duan, H., C. Yan, and F. Wang, Effect of electrolyte additives on performance of plasma electrolytic oxidation films formed on magnesium alloy AZ91D. Electrochimica Acta, Vol. 52(11), 2007, Pp. 3785-3793.

[16] Guo, X., et al., Effects of benzotriazole on anodized film formed on AZ31B magnesium alloy in environmental-friendly electrolyte. Journal of Alloys and Compounds, 2009. 482(1-2): p. 487-497.

[17] Curran, J. and T. Clyne, Porosity in plasma electrolytic oxide coatings. Acta Materialia, Vol, 54(7), 2006, Pp. 1985-1993.

[18] Liu, X., G. Liu, and J. Xie, Preliminary study on preparation of black ceramic coating formed on magnesium alloy by micro-arc oxidation in carbon black pigment-contained electrolyte. Procedia Engineering, Vol. 36, 2012, Pp. 261-269.

[19] Hai-lan, W., et al., The anodization of ZK60 magnesium alloy in alkaline solution containing silicate and the corrosion properties of the anodized films. Applied Surface Science, Vol. 253, 2007, Pp. 9387-9394.

[20] Li, L.-L., et al., Anodization of AZ91 magnesium alloy in alkaline solution containing silicate and corrosion properties of anodized films. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, Vol. 18(3), 2008, Pp. 722-727.

[21] Wei, T., F. Yan, and J. Tian, Characterization and wear- and corrosion-resistance of microarc oxidation ceramic coatings on aluminum alloy. Journal of Alloys and Compounds, Vol. 389(1-2), 2005, Pp. 169-176.

[22] Javidi, M. and H. Fadaee, Plasma electrolytic oxidation of 2024-T3 aluminum alloy and investigation on microstructure and wear behavior. Applied Surface Science, Vol, 286(0), 2013, Pp. 212-219.

[23] Venkateswarlu, K., et al., Role of electrolyte chemistry on electronic and in vitro electrochemical properties of micro-arc oxidized titania films on Cp Ti. Electrochimica Acta, Vol. 105, 2013, Pp. 468-480.

[24] Wu, X.-Q., et al., Effects of additives on corrosion and wear resistance of micro-arc oxidation coatings on TiAl alloy. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, Vol , 20(6), 2010, Pp. 1032-1036.

[25] Wang, S.-y. and Y.-p. Xia, Microarc oxidation coating fabricated on AZ91D Mg alloy in an optimized dual electrolyte. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, Vol. , 23(2), 2013, Pp. 412-419.

[26] Aliofkhazraei, M., A. Sabour Rouhaghdam, and T. Shahrabi, Abrasive wear behaviour of Si_3N_4/TiO_2 nanocomposite coatings fabricated by plasma electrolytic oxidation. Surface and Coatings Technology, Vol. 205(SUPPL. 1), 2010, Pp. S41-S46.

[27] Hu, H., et al., Enhanced apatite-forming ability and cytocompatibility of porous and nanostructured $TiO_2/CaSiO_3$ coating on titanium. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, Vol. 101, 2013, Pp. 83-90.

[28] Matykina, E., et al., Optimisation of the plasma electrolytic oxidation process efficiency on aluminium. Surface and Interface Analysis, Vol, 42(4), 2010, Pp. 221-226.

[29] Necula, B.S., et al., Enrichment of anodic MgO layers with Ag nanoparticles for biomedical applications. Journal of Materials Science: Materials in Medicine, Vol. 20(1), 2009, Pp. 339-345.

[30] Cheng, Y.L., et al., Plasma electrolytic oxidation of an Al-Cu-Li alloy in alkaline aluminate electrolytes: A competition between growth and dissolution for the initial ultra-thin films. Electrochimica Acta, Vol. 138, 2014, Pp. 417-429.

[31] Cheng, Y.L., et al., New findings on properties of plasma electrolytic oxidation Coatings from study of an Al-Cu-Li alloy. Electrochimica Acta, Vol. 107,2013, Pp. 358-378.

[32] Dehnavi, V., et al., Effect of duty cycle and applied current frequency on plasma electrolytic oxidation (PEO) coating growth behavior. Surface and Coatings Technology, Vol. 226, 2013, Pp. 100-107.

[33] Gnedenkov, S.V., et al., Formation and electrochemical properties of the superhydrophobic nanocomposite coating on PEO pretreated Mg-Mn-Ce magnesium alloy. Surface and Coatings Technology,Vol. 232 , 2013, Pp. 240-246.

[34] Curran, J.A. and T.W. Clyne, Porosity in plasma electrolytic oxide coatings. Acta Materialia, Vol. 54(7),2006, Pp. 1985-1993.

[35] Nie, X., X. Li, and D. Northwood, Corrosion behavior of metallic materials in ethanol-gasoline alternative fuels, in Materials Science Forum 2007, Pp, 1093-1100.

[36] Wang, L., et al., Technical optimization and corrosion resistance of plasma electrolytic oxidation films. Corrosion and Protection, Vol. 30(6), 2009, Pp. 388-391.

مطالعه تاثیر مد جریان جوشکاری بر رفتار خوردگی ناحیه جوشکاری شده از فولاد زنگ نزن ۳۲۱

مهرداد احمدی *[۱]، مسعود مصلایی پور[۲]، محمود حاجی صفری[۳]

[۱و۳] گروه مهندسی مواد و متالورژی واحد یزد، دانشگاه آزاد اسلامی یزد، ایران
[۲] استادیار دانشکده مهندسی مواد و معدن دانشگاه یزد

*** نویسنده مسئول: mehrdad428@gmail.com**

تاریخ دریافت: ۱۳۹۴/۰۲/۳۱ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۴/۰۷/۱۸

چکیده

فولاد زنگ نزن ۳۲۱ بعلت مقاومت به خوردگی بالا در محیط های خورنده ای همچون پالایشگاه های نفت و گاز مورد استفاده قرار می گیرند. نوع اتصال جوشکاری بکار رفته و تاثیر پارامترهای حرارت ورودی، تغییرات آمپر و ولتاژ و سرعت جوشکاری تاثیر بسزایی بر ریزساختار فلز حاصل جوش و در نتیجه رفتار خوردگی ناحیه جوشکاری شده دارد. در این تحقیق تلاش شد تا اثر استفاده از شدت جریان های ثابت متفاوت و شدت جریان پالسی در جوشکاری GTAW فولاد زنگ نزن نوع ۳۲۱ بررسی شود. به منظور بررسی رفتار خوردگی نمونه ها و مقایسه مقاومت به خوردگی چهار نمونه جوشکاری شده و فلز پایه، آزمون پلاریزاسیون در محیط NaCl ۳/۵٪ آب نمک انجام شد. بررسی های ریزساختاری توسط متالوگرافی نمونه ها با میکروسکوپ نوری (OM) و میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) نشان داد که استفاده از جریان پالسی سبب شکسته شدن شاخه های دندریتی و کاهش حرارت ورودی و کاهش پهنای ناحیه HAZ، مقاومت به خوردگی فلز جوش را بهتر و نزدیک به فلز مبنا می کند.

کلمات کلیدی: جوشکاری پالسی، آزمون پلاریزاسیون، خوردگی مقاطع جوشکاری.

Investigation on the current flow effect on AISI 321 stainless steel welded part corrosion behavior

M. Ahmadi [1]*, M. Mosallaeipour [2], M. Hajisafari [3]

[1,2] Department of Material and Metallurgical Engineering, Yazd branch, Islamic Azad University, Yazd, Iran.
[2] Assistant Professor of Department of Mining and Metallurgical Engineering, Yazd University , Yazd, Iran.

*** Corresponding Author: mehrdad428@gmail.com**

Submission: 2015, 06, 20 Acceptance: 2015, 08, 18

Abstract

In the present study, the microstructure and corrosion resistance of AISI 321 austenitic stainless steel, which is widely employed in the oil and gas industries due to high corrosion resistance, with GTAW process by welding with various constant current and pulsed current were investigated.

Polarization tests were performed in NACL 3.5% in order to analyze the corrosion behavior of base metal and welded test coupons and compare their corrosion resistance. Micro structural studies by metallographic of samples with optical microscope (OM) and scanning electron microscope(SEM) and polarization test results revealed that using PCGTAW(Pulsed current gas tungsten arc welding) reduce heat input up to 50%, dendrite branches break down and reduced heat inputs and HAZ width and increase corrosion resistance of weld metal that`s similar to base metal corrosion resistance.

Keywords: pulsed welding, polarization test, SEM, welded joints corrosion.

۱- مقدمه

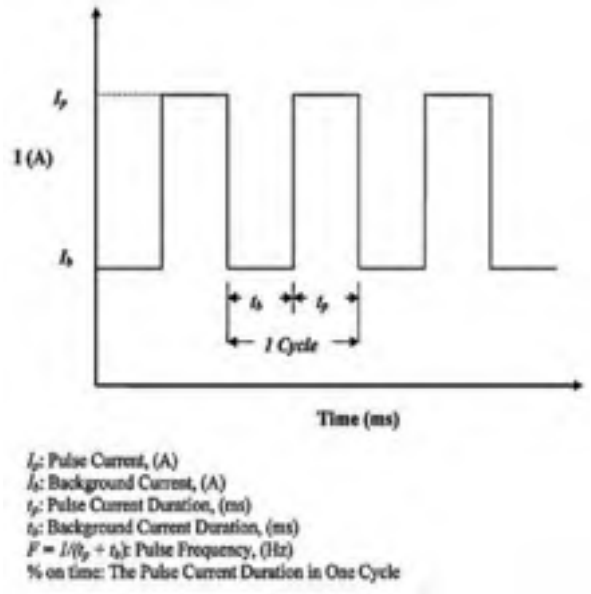
فولاد زنگ نزن ۳۲۱ فولادی بر پایه فولادهای آستنیتی ۳۰۴ (Cr٪۱۸ -٪۸ Ni) می‌باشد که توسط عنصر آلیاژی تیتانیوم پایدارسازی شده‌اند. تیتانیوم آلیاژ را در برابر تشکیل کاربیدهای $M_{23}C_6$ پایدار می‌کند. تیتانیوم نسبت به کروم خاصیت جذب کربن بالاتری دارد، از این رو در محدوده دمایی ۴۲۵°C تا ۸۷۰°C که دمای نفوذ کربن از نواحی نزدیک مرزدانه به درون مرزدانه‌ها و تشکیل کاربیدکروم و ایجاد مناطق فقیر از کروم که سبب حساسیت خوردگی بین دانه‌ای می‌شود، اتم‌های تیتانیوم با اتم‌های کربن تشکیل کاربید پایدار نوع MC را در دمای بالا می‌دهند که تشکیل کاربیدهای غنی از کرم محدود می‌شود. از این رو به این دسته از فولادهای زنگ نزن آستنیتی، فولادهای زنگ‌نزن پایدار شده می‌گویند. شکل ۱ رسوب کاربید کروم را درفولاد زنگ‌نزن آستنیتی نشان می‌دهد[۱و۲]. این دسته از فولادها بعلت داشتن استحکام بالا، مقاومت در برابر محیط‌ها و خوردگی آبی و مقاومت به رسوب، در تجهیزاتی که دمایی بالاتر از ۹۰۰ درجه سانتیگراد دارند استفاده می شود[۳].

بررسی‌ها و مطالعات بعمل آمده توسط آقای پالانی و همکارانش[۴]، یوسفیه و همکارانش[۵] و سانچز و همکارانش[۶] نشان می‌دهد که استفاده از تکنیک‌های جوشکاری مناسب (نظیر کنترل حرارت ورودی و جریان پالسی) می‌تواند بطور موثری بر تشکیل رسوبات و کاربیدها در منطقه HAZ و لذا کاهش میزان حساسیت به خوردگی موثر باشد صحت این موضوع نیز در تحقیقات آقای راستکردار و همکارانش در زمینه جوشکاری پالسی بر روی آلیاژ آلومینیوم AA ۵۰۸۳ نیز گواه بر این مطلب می‌باشد[۷].

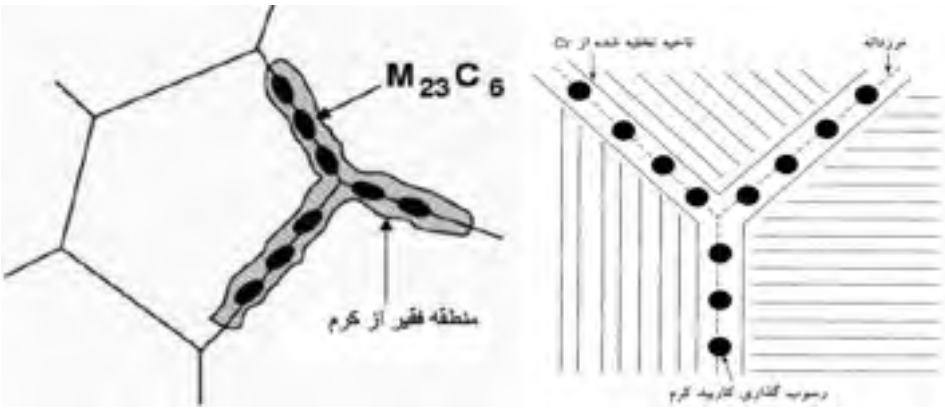
از روش‌های معمول جوشکاری فولادهای زنگ نزن، روش GTAW برای قطعات نازک و روش GMAW و SMAW برای قطعات ضخیم‌تر است. روش PCGTAW روش نسبتا جدیدی است که در بسیاری از موارد موجب بهبود خواص خوردگی جوش می‌شود[۷].

جوشکاری پالسی، PCGTAW درسال ۱۹۵۰ ابداع شد و به نوعی مکمل روش GTAW است. جریان پیک (P) باید نفوذ کامل جوشکاری را تامین کند و جریان زمینه (B) باید به گونه‌ای باشد که قوس خاموش نشود. بنابراین حرارت ورودی به قطعه نسبت به CCGTAW (Constant Current Gas Tungsten Arc Welding) کمتر شده است. کم شدن حرارت ورودی در جوشکاری همواره یک مزیت است و سبب بهبود کیفیت جوش، سرعت جوشکاری بالاتر و کوچک شدن HAZ می‌شود[۷و۸و۴].

در مورد پارامترهای اصلی جوشکاری PCGTAW با توجه به مقالات چهار پارامتر اصلی این فرآیند عبارتند از جریان پیک (P)، جریان زمینه (B)، درصد زمان روشن بود پالس (T) و فرکانس اعمال پالس (F) هستند. این پارامترها در شکل ۲ نشان داده شده‌اند.



شکل ۱- شماتیک جوشکاری جریان پالسی[۹]



شکل۱- رسوب گذاری کاربید کروم درفولاد زنگ نزن آستنیتی[۱]

تعاریف مربوط به دو پارامتر درصد زمان روشن بودن قوس در جریان پیک (T) و فرکانس پالس (F) در روابط ۱ و ۲ ارائه شده است:

$$T = \frac{t_P}{t_P + t_B} \quad (۱)$$

t_p زمانی است که قوس در جریان پیک قرار دارد و t_B زمانی است که قوس در جریان زمینه قرار دارد.

$$F = \frac{1}{t_P + t_B} \quad (۲)$$

۲- مواد و روش تحقیق

در این پژوهش از فولاد زنگ نزن آستنیتی ۳۲۱ به ضخامت ۵ میلیمتر و در ابعاد ۱۰cm×۱۰cm با ترکیب شیمیایی که در جدول شماره ۱ آورده شده است بعنوان فلز پایه استفاده شد. جهت جوشکاری طبق استاندارد ASME SEC.II, Part C و مطالعه منابع، از فلزپرکننده ER347L به قطر ۲/۴ میلیمتر استفاده گردید. عملیات جوشکاری بصورت دستی با استفاده از روش جوشکاری قوسی الکترود تنگستن با گاز محافظ خنثی آرگون و قطبیت الکترود منفی با نشاندن یک پاس جوش بر روی سطح قطعه انجام شد.

سه نمونه تحت جریان جوشکاری ثابت و با میزان شدت جریان متفاوت و نمونه چهارم با تغییر شدت جریان از ثابت به پالسی و با توجه به مطالعه منابع و تست بهترین صورت، انتخاب و جوش گردیدند. کمترین طول قوس نیز حدود ۲ میلیمتر در نظر گرفته شد. جدول ۲ پارامترهای قابل کنترل و مقادیر اندازه گیری شده و میزان گرمای ورودی را نشان می دهد. جدول شماره ۳ پارامترهای انتخابی فرآیند GTAW پالسی را نشان می دهد.

نمونه‌ها تا سمباده شماره ۲۲۰۰ سمباده زنی و آماده شدند. سپس با پودر آلومینا ($1\mu m$- alpha Al_2O_3) پولیش شدندو در محلول اسید اکسالیک ۱۰٪ ($C_2H_2O_4$) اچ شدند، با آب شسته شده و در نهایت با الکل خشک شدند[۱۰]. به منظور بررسی رفتار خوردگی نمونه ها و مقایسه خوردگی پنج نمونه، آزمون پلاریزاسیون توسط دستگاه پتانسیو استات AUTOLAB و الکترود مرجع کالومل و الکترود خنثی از جنس پلاتین استفاده شد. تمامی آزمون های خوردگی در دمای محیط و شرایط یکسان به مدت ۱۵ دقیقه در محلول نگهداری شدند و سپس آزمون خوردگی انجام گرفت. سرعت اسکن ولتاژ ۰/۰۱ ولت بر ثانیه و شروع پتانسیل پلاریزاسیون ۵۰۰ میلی ولت پایینتر از پتانسیل مدار باز آغاز و تا ۱۵۰۰ میلی ولت بالای پتانسیل مدار باز ادامه پیدا کرد.

٤- نتایج و بحث

میزان گرمای ورودی از طریق فرمول شماره ۳ محاسبه و در جدول ۳ آورده شده است.

$$H.I = \frac{\eta VI}{S} \quad (۳)$$

در این رابطه η فوق بازده منبع حرارتی بوده و برای فرآیند GTAW، ۰/۶ در نظر گرفته می شود[۱۱]. V و I نیز بترتیب ولتاژ و جریان جوشکاری می باشند. در مورد جوشکاری پالسی بعلت جوشکاری بین دو جریان P و B، به جای I در فرمول از Im یعنی جریان متوسط استفاده می شود که Im بصورت زیر محاسبه می گردد.

$$I_m = PT + B(1-T) \quad (۴)$$

مقادیر مربوط به P، B و T که جز پارامترهای اساسی جوشکاری PCGTAW هستند از جدول ۴ به دست می آیند.

در شکل ۳ نمودارهای حاصل از پلاریزاسیون نمونه ها و فلز پایه در محلول NaCl ۳/۵٪ آورده شده است. در نمودار مربوط به فلز پایه که هیچگونه عملیات کار گرم(جوشکاری) برروی آن صورت

جدول ۱- ترکیب شیمیایی ورق AISI ۳۲۱ و مفتول پرکننده ER-۳٤۷

مواد	C	Cr	Ni	Mo	Mn	Si	Ti	Cu	Co	Cb
A321	۰/۰۴	۱۸/۷	۱۰/۳	۰/۵۴	۱/۴	۰/۲۶	۰/۲	۰/۰۶	۰/۰۱	–
ER347L	۰/۰۳	۱۶	۹/۷	۲/۵	۱/۵	۰/۷	–	۰/۰۱	–	–

جدول۲- پارامترهای اولیه جوشکاری ورق AISI ۳۲۱

قطر الکترود تنگستن (mm)	جریان گازمحافظ (آرگن) (lit/min)	قطر مفتول پرکننده (mm)	تعداد پاس های جوشکاری	موقعیت جوشکاری	ضخامت نمونه (mm)
۲/۴	۱۰	۲/۴	۱	۱G	۵

نگرفته است، دارای بهترین رفتار خوردگی در بین نمودارهای حاصل از نمونه هایدیگر می باشد. در ابتدا نمودار پلاریزاسیون فلز پایه یک رفتار اکتیو پسیو در شدت جریان بحرانی $۳/۷۵ \times ۱۰^{-۴}$ از خود نشان داده اما عمر لایه پسیو تشکیل شده بسیار کم بوده و در شدت جریان ترنس پسیو ۰/۰۵- لایه پسیو از بین رفته و خوردگی مجدد آغاز می گردد. منحنی پلاریزاسیون نمونه های شماره ۲ و ۴ دارای نزدیکترین فاصله پتانسیلی به نمونه فلز پایه داشته که در این میان نمونه شماره ۴ که توسط فرآیند جوشکاری پالسی تهیه شده، نسبت به نمونه شماره ۲ که در شدت جریان کمتر از دستورالعمل تعیین شده(۵۰ آمپر) تهیه گردیده، به سمت چپ تر نمودار کشیده شده که در نهایت سبب کمتر شدت شدت جریان خوردگی نسبت به نمونه شماره ۲ گردیده است[۱۲]. در نمونه شماره ۱(۱۰۰ آمپر)، یک رفتار اکتیو- پسیو بسیار کوتاه رخ داده که دارای شدت جریان بحرانی $۳/۲۵ \times ۱۰^{-۲}$ می باشد و در پتانسیل ترانس پسیو ۰/۰۴- این لایه نازک اکسید شکسته می شود. نمونه شماره ۳ که در شدت جریان ۱۷۰ آمپر جوشکاری شده بود همانگونه که مشاهده می گردد در پایین ترین سطح در بین گروه خود قرارگرفته که دارای شدت جریان خوردگی $۳/۲ \times ۱۰^{-۳}$ و پتانسیل خوردگی ۰/۶۱- می باشد[۱۳و۱۴].

پتانسیل شکست، پتانسیلی می باشد که در آن حفره دار شدن آغاز می شود، غالبا با نزدیک شدن به پتانسیل شکست در منحنی پلاریزاسیون، ناپایداری هایی به شکل نوسان در جریان مشاهده می شود که این ناپایداری ها مربوط به آغاز حفره و پسیو شدن مجدد حفره ها قبل از پیشروی حفره ها می باشد بنابراین نوسانات موجود در شاخه آندی در نمودار ها، احتمال خوردگی بین دانه ای را تشدید می کند[۱۵]. در جدول ۵ اطلاعات استخراجی از تحلیل نمودارهای پلاریزاسیون ارایه شده است.

از مکانیزم های جوانه زنی کریستال های جدید در حین جوشکاری، می توان به تکه تکه شدن دندریت ها اشاره کرد. این تکه تکه شدن دندریت ها می تواند از کنوکسیون درون حوضچه مذاب ایجاد شود که جریان پالسی یکی از عوامل ایجاد آن می باشد[۸].شکل شماره ۴، مربوط به تصویر میکروسکوپ الکترون روبشی از مطقع جوش نمونه ها می باشد. موارد الف، ب و ج مربوط به نمونه های جوشکاری شده با جریان ثابت می باشد که دارای ساختارهای دندریتی پیوسته هستند و نمونه «د» مربوط به شدت جریان پالس می باشد که سبب تکه تکه شدن دندریت ها گشته است.

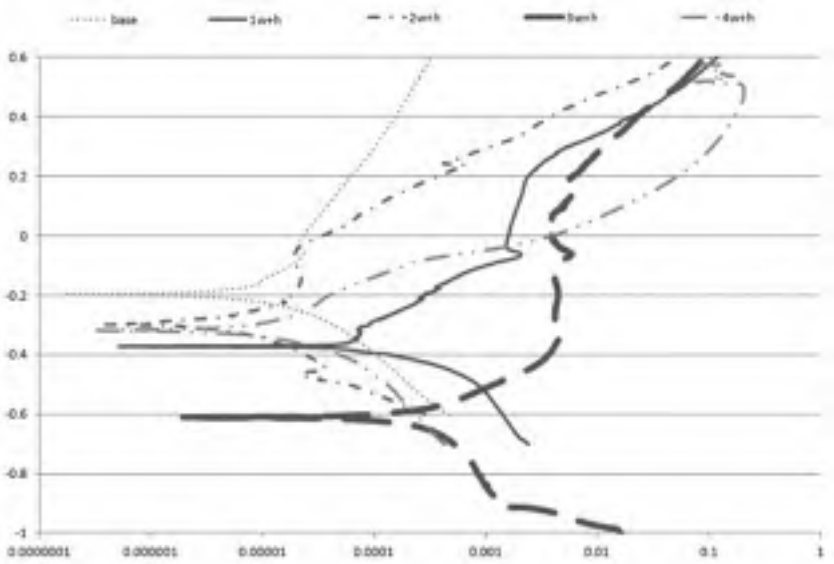
نکته قابل توجه در مطالعات انجام گرفته بر روی خوردگی نمونه ها و عکس‌های SEM و آنالیز EDS از مناطق خورده شده، بیانگر این موضوع می باشد که تنها در نحوه نوع خوردگی اختلاف دارند، نوع خوردگی حاصل از نمونه فلز پایه و نمونه شماره ۴، بسیار شبیه یکدیگر بوده و با توجه به تحلیل نمودارهای پلاریزاسیون احتمال

جدول ۳- پارامترهای انتخابی فرآیند CCGTAW

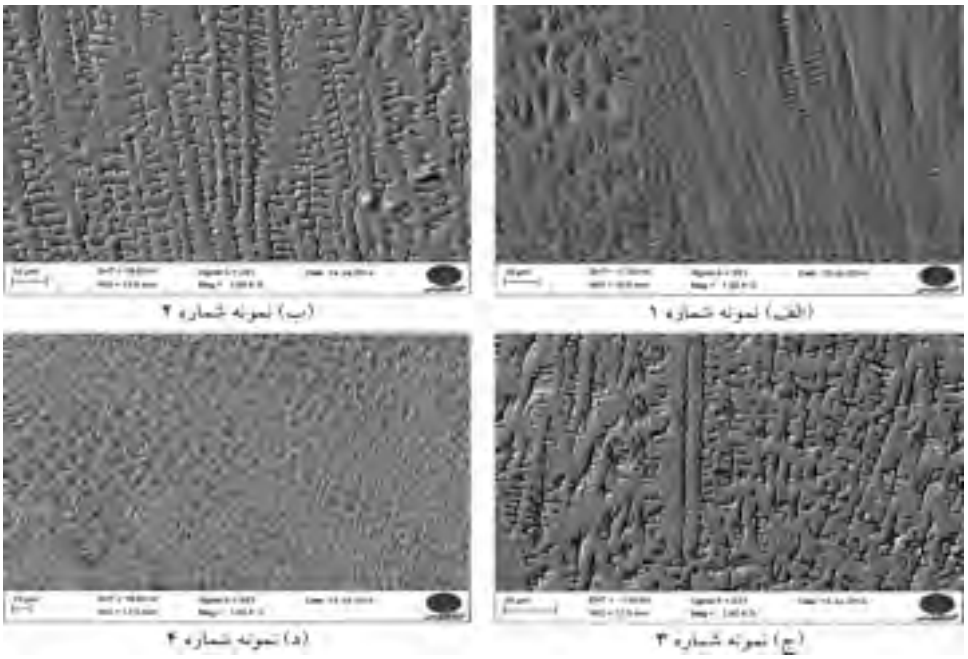
نمونه	فلز پرکننده	ولتاژ(V)	جریان(A)	سرعت جوشکاری(mm/s)	گرمای ورودی (kj/mm)
۱	ER347L	۱۱	۱۰۰	۲/۵	۰/۲۶
۲	ER347L	۱۰	۵۰	۱/۲	۰/۲۵
۳	ER347L	۱۱	۱۷۰	۳/۳	۰/۳۴
۴	ER347L	۱۱	۱۰۰P	۲/۹	۰/۱۷

جدول٤- محدوده تغییرات پارامترهای فرآیند PCGTAW

سطح انتخابی	واحد	پارامتر فرآیند	نماد
۱۰۰	A	جریان پیک	P
۵۰	A	جریان زمینه	B
۰/۵	بدون واحد	کسر زمان روشن بودن پالس	T
۱	Hz	فرکانس پالس	F



شکل ۳- مجموع منحنی های پلاریزاسیون مناطق جوش و تحت تاثیر حرارت نمونه ها با فلز پایه

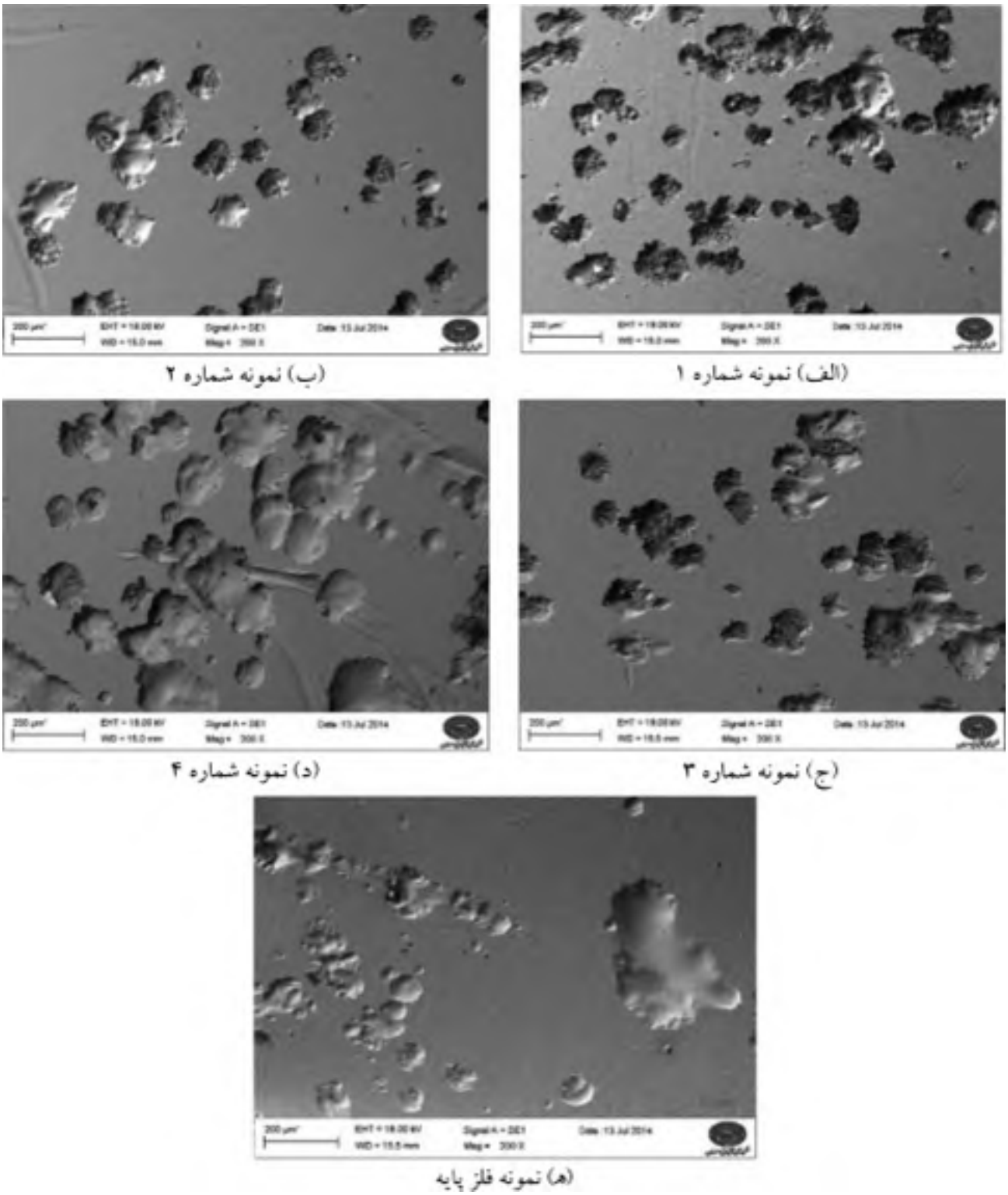


شکل ٤- تصویر SEM از منطقه جوشکاری شده نمونه ها

جدول ۵- مقایسه و نتایج حاصل از پلاریزاسیون مناطق جوش و تحت تاثیر حرارت با فلز پایه

شماره نمونه	I(corr)(A.cm-2)	E(corr)mv(Vs.SCE)
فلز پایه	$۱۰^{-۵}$	-۰/۱۷۵
۱	$۷/۵ \times ۱۰^{-۴}$	-۰/۳۵
۲	$۷/۱۴ \times ۱۰^{-۵}$	-۰/۲۷
۳	$۳/۲ \times ۱۰^{-۴}$	-۰/۶۱
۴	$۹/۲ \times ۱۰^{-۵}$	-۰/۳۲

خوردگی یکنواخت وجود دارد. در تصویر ۵ ب شکل محصولات خوردگی بصورت ترکیبی از خوردگی حفره ای و یکنواخت می باشد. در دیگر نمونه ها نیز با توجه به شکل ظاهری محصولات خوردگی و نمودارهای پلاریزاسیون احتمال تشکیل حفره وجود دارد. در شکل ۵ تصاویر SEM از محصولات خوردگی مشاهده می گردد.



(الف) نمونه شماره ۱

(ب) نمونه شماره ۲

(ج) نمونه شماره ۳

(د) نمونه شماره ۴

(ه) نمونه فلز پایه

شکل ۵- تصاویر SEM از محصولات خوردگی

نتیجه گیری

در این تحقیق به بررسی تاثیر استفاده از شدت جریان های متفاوت و جریان پالسی بر روی رفتار خوردگی فولاد زنگ نزن ۳۲۱ پرداخته شد. مهمترین یافته های تحقیق به صورت زیر است:

۱- نتایج آزمون پلاریزاسیون نشان داد که با انتخاب صحیح پارامترهای جوشکاری از جمله جوشکاری پالسی می توان حرارت ورودی به قطعه را کم نمود.

۲- کم شدن حرارت ورودی به قطعه جوش شده توسط استفاده از فرآیند PCGTAW سبب شکسته شدن ستون های دندریتی شده، در نتیجه از تشکیل رسوبات کاربیدی پیوسته آندی در مرزدانه‌ها جلوگیری و سبب مقاومت بیشتر به خوردگی می شود.

۳- در فرآیند جوشکاری CCGTAW با افزایش میزان شدت جریان، حرارت ورودی افزایش و مقاومت به خوردگی کاهش پیدا کرده اما نوع خوردگی در هر ۳ نمونه بیانگر احتمال خوردگی بین دانه ای و حفره ای است.

۴- در فرآیند جوشکاری PCGTAW با توجه به افت شدید حرارت ورودی و نیز شکسته شدن ستونهای دندریتی، نوع خوردگی بیشتر احتمال به خوردگی یکنواخت و همانند فلز پایه می رود.

مراجع

[1] Shimada, M., " Intergranular corrosion resistant 304 stainless steel by twin-induced grain boundary enigineering", Acta Materialia, 2002, 50, Pp.2331-2341.

[2] Betrabet, H. S., Clark, W. A. T., "The Application of Analytical Electron Microscopy to Improving the Sensitization Resistance of Type 304 Stainless Steels", Cambridge Journals Online, 2004, Pp.183-191.

[3] Lippold, J.C., Koteki, D., "Welding Metallurgy and Weldability of Stainles Steels", John Wiley and Sons, New Jersey, 2005.

[4] P.K. Palani, N. Murugan, "Selection of parameters of pulsed current gas metal arc welding", Journal of Materials Processing Technology, 2006, 172,Pp.1–10

[5] M. Yousefieh, M. Shamanian, A. Saatchi, "Optimization of the pulsed current gas tungsten arc welding (PCGTAW) parameters for corrosion resistance of super duplex stainless steel (UNS S32760) welds using the Taguchi method", Journal of Alloys and Compounds

[6] R. Sanchez-Tovar, M.T. Montaes, J. Garcia-Anton, "Effect of the micro-plasma arc welding technique on the microstructure and pitting corrosion of AISI 316L stainless steels in heavy LiBr brines", Corrosion Science

[7] عباد راستکردار، مرتضی شمعانیان، احمد ساعتچی، "بررسی اثر پارامترهای فرآیند جوشکاری جریان پالسی قوسی تنگستن گاز(PCGTAW) بر اساس طراحی آزمایش به روش تاگوچی بر رفتار خوردگی قطعه جوش شده آلیاژ آلومینیوم ۵۰۸۳AA"

[8] سیندوکو، "متالورژی جوشکاری" ، مرکز نشر دانشگاه صنعتی اصفهان، ۱۳۸۵

[9] M. Yousefieh, "Optimization of the pulsed current gas tungsten arc welding (PCGTAW) parameters for corrosion resistance of super duplex stainless steel (UNS S32760) welds using the Taguchi method", Journal of Alloys and Compounds , 2011, 509, Pp.82–788

[10] kou,s., and Le, Y., Metall. Trans., 13A:1141, 1982

[11] P. K. Giridharan and N. Murugan., "Optimization of pulsed GTA welding process parameter for the welding of AISI 304L stainless Steel sheets", Int J Adv Manuf Technol. DOl 10.1007/s00170-008-1373-0.

[12] آرش حنیفی، محمد حسین فتحی، "بررسی تاثیر ضخامت پوشش بیو سرامیکی آلومینا-تیتانیا بر رفتار خوردگی و سازگاری زیستی تیتانیوم"، دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی اصفهان

[13] A. Fattah-alhosseini, o. Imantalab, "The Electrochemical Behavior of AISI 321 Stainless Steel in Alkaline Media", International Journal of ISSI, 2013, Vol.10 , No.1, Pp.7-13

[14] چنگیز حبیبیان، "تعیین ثابت های تافل از روی منحنی پلاریزاسیون و محاسبه خوردگی فولاد در محیطهای با مقاومت الکتریکی بالا از قبیل بتن"، نشریه تحقیقاتی فنی- مهندسی استقلال، دانشگاه صنعتی اصفهان، شماره ۶ اسفند ۶۶

[۱۵] مریم احتشام زاده، "مقدمه ای بر کاربرد طیف نگاری امپدانس الکتروشیمیایی (E.I.S) در مطالعه خوردگی"، انتشارات دانشگاه شهید باهنر کرمان، ۱۳۸۵

فرم اشتراک فصلنامه

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

نشانی دفترفصلنامه: تهران، خیابان انقلاب، خیابان شهیدعباس موسوی (فرصت)، کوچه بهبهان، پلاک۱۱، واحد۳

تلفن: ۸-۸۸۳۴۴۲۸۷ و ۸۸۳۲۷۳۲۴ نمابر: ۸۸۳۴۷۷۴۹

پایگاه اینترنتی: www.jcse.ica.ir پست الکترونیک :corrosionengineering@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:	کد اشتراک:
تحصیلات:	تاریخ دریافت فرم:
شغل:	تعداد نسخ ارسالی:
محل کار:	تاریخ شماره نخست:
تاریخ تکمیل فرم:	تاریخ شماره پایانی:
نشانی دقیق پستی:	
تلفن ثابت:	
تلفن همراه:	
پست الکترونیک:	
نوع درخواست: جدید □ تمدید □	
مدت اشتراک:	
امضاء	

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

فصلنامه علمی ـ 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 به‌عمل می‌آورد. به‌همین منظور، از نویسندگان محترم تقاضا دارد در تهیه و ارسال مقالات خود نکات زیر را مدنظر قرار دهند:

۱- مقالات قابل پذیرش

- مقالات پژوهشی: حاوی نتایج بدست آمده از مطالعات و پژوهشهای علمی و کاربردی
- مقالات مروری: شامل گردآوری نتایج غالب مطالعات قبلی در موضوعی مشخص که نویسنده بواسطه تخصص ویژه خود، گردآوری کاملی انجام داده ودرخصوص 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 معمولا در قالب ۳-۲ صفحه و با رعایت کلیه اصول مقاله‌نویسی، نگاشته می‌شود.

۲- قوانین چاپ

- مقاله ارسالی به این فصلنامه نباید قبلا در نشریه‌ای چاپ شده و یا در حال بررسی برای چاپ باشد. البته، مقالاتی که بصورت چکیده در همایشهای دیگر پذیرفته شده باشند، در این فصلنامه قابل ارزیابی و چاپ هستند.
- تنها مقالات فارسی در این فصلنامه قابل چاپ هستند؛ هرچند، چکیده مقاله به زبان انگلیسی نیز باید ارائه شود.
- مسئولیت صحت مطالب چاپ‌شده به‌عهده نویسندگان بوده و لزوما بیانگر نظرات هیئت تحریریه فصلنامه نیست.
- در متن مقاله باید تا حد امکان از بکارگیری لغات بیگانه احتراز شده و به رعایت دستورزبان 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 وارسال آن برای نویسنده به‌منزله چاپ آن درفصلنامه بوده ونویسنده حق باز پس‌گیری مقاله خودرا نخواهد داشت.
- پس از چاپ هر یک از مقالات ارسالی، به هر یک از نویسندگان، یک نسخه از اصل فصلنامه اعطا خواهد شد.
- استفاده ازمندرجات فصلنامه با ذکر ماخذ مجاز است.

۳- آماده‌سازی مقاله

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

● مقالات ارسالی باید دارای عنوان مقاله به فارسی و انگلیسی، چکیده مقاله به فارسی و انگلیسی، مقدمه، روش تحقیق، نتایج و بحث، نتیجه‌گیری ومراجع باشد. قراردادن بخشهای تقدیر و ضمایم به‌اختیار نویسنده است.

● عنوان مقاله باید گویا، دقیق و رسا بوده و دربرگیرنده محتوی اصلی تحقیق باشد. نام و نام خـانوادگی نویسنده/نویسندگان، رتبه علمی و عنوان دانشگاهی، محل تحقیق، تاریخ ارسال و نشانی دقیق به‌همراه شماره تلفن، نمابرو پست الکترونیک باید در زیر عنوان مقاله ذکر شود. لازم است یکی از نویسندگان به‌عنوان نویسنده مسئول با علامت (*) مشخص شود تا مابقی مکاتبات موردنیاز با وی انجام شود. خلاصه مقاله باید حاوی ۲۵۰-۱۵۰ کلمه بوده وشامل بخشهای مقدمه وهدف، روش کار، نتایج و نتیجه‌گیری باشد. در پایان چکیده مقاله باید ۸-۳ واژه کلیدی ذکر شود. شکلها، جداول و نمودارها باید در محل مناسب خود در داخل متن تنظیم شده و دارای عنوان کامل باشند. عکسها و شکلهای ارسالی باید اصل، سیاه و سفید و با کیفیت بوده و برای مشخص کردن بخشهای مختلف یک شکل حتما از حروف فارسی استفاده شود.

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

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

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

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

٤- فایلهای مورد نیاز برای ارسال

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

٥- ارسال مقالات

● جهت ارسال مقاله به فصلنامه علمی پژوهشی علوم و مهندسی خوردگی باید پس از ورود به حساب خود در سایت انجمن خوردگی، به بخش «مقالات» مراجعه کنید. در صورتی که هنوز در سایت حسابی ندارید می‌توانید با مراجعه به صفحه ثبت نام و پیروی از دستورالعمل موجود در آن صفحه یک حساب ایجاد کنید.

● برای ارسال مقاله بر روی لینک مقالات کلیک نموده و مقاله جدید خود را طبق فرمت مشخص شده ارسال نمایید.

٦- فرایند ارزیابی

مقالات ارسالی توسط هیئت تحریریه وباهمکاری کمیته داوران بررسی وپس ازتایید نهایی، طبق ضوابط فصلنامه که به ارزش علمی مقاله و یاشخصیت نویسندگان بستگی ندارد، به نوبت چاپ خواهند شد.

٧- اطلاعات تماس

نشانی دفترفصلنامه: تهران،خیابان انقلاب، خیابان شهیدعباس موسوی (فرصت)، کوچه بهبهان، پلاک ۱۱، واحد۳

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

Quarterly Journal of
Corrosion Sciences and Engineering

Vol. 5, No. 2 (Serial No. 16), Sep. 2015, ISSN: 2251-6417

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

License Holder: Iranian Corrosion Association
Managing Director: Jaber Neshati, PhD
Editor–in–Chief: Mir Ghasem Hosseini, Prof.

Titles & Authors	**Page**
Investigation Corrosion behavior and surface properties of the coating produced by Active Screen plasma nitrating on Hot Work Tool Steel H11 *H. Targholizadeh, K. Taherkhani, Kh. Mohammadi*	7
Study of Black Pepper Effect as Natural Corrosion Inhibitors for Copper in Acidic Solution *H. Adelkhani, A. Mojtahedzade , K. Didehban*	19
Evaluation of an imidazolium based ionic liquid as corrosion inhibitor for mild steel in H_2SO_4 *A. Pourghasemi Hanza, R. Naderi Mahmodi, E. Kowsari ,M. Sayebani*	27
Characterization of Corrosion Mechanism in Copper Alloy Artefacts Buried in Soil from Haft Tappeh Ancient Site *O.Oudbashi, P. Davami*	37
Electrodeposition and Corrosion Resistance Properties of Co-W/PCTFE Nanocomposite Coatings *M.G. Hosseini, A. Fathi Tachin Abad, M. Shokri, M. Abdolmaleki*	57
Effect of sodium citrate addition an corrosion properties of plasma electrolytic oxidation nanocomposite coatings on 1010 aluminium alloy *A. Abolhasani, S. S. Farhadi, M. Aliofkhazraei, A. Sabour Rouhaghdam*	67
Investigation on the current flow effect on AISI 321 stainless steel welded part corrosion behavior *M. Ahmadi, M. Mosallaeipour, M. Hajisafari*	79

Quarterly Journal of
Corrosion Sciences and Engineering

Vol. 5, No. 2 (Serial No. 16), Sep. 2015, ISSN: 2251-6417

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

License Holder: Iranian Corrosion Association
Managing Director: Jaber Neshati, PhD
Editor–in–Chief: Mir Ghasem Hosseini, Prof.

Editorial Board (In Persian alphabetical order):
Saeed Reza Allahkaram, Prof.,
Faculty of Metallurgy & Materials, University of Tehran
korosh Jafarzadeh, PhD.,
Associate Prof, Malek–Ashtar University of Technology
Mir Ghasem Hosseini, Prof.,
Faculty of Chemistry, University of Tabriz
Ebrahim Heshmat Dehkordi, PhD,
Associate Prof., Iranian Research Institute for Nuclear Science & Technology
Taghi Shahrabi Farahani, Prof.,
Faculty of engineering & Technology, Tarbiat Modares University
Mansour Farzam , PhD,
Associate Prof., Petroleum university of Technology
Rouha Kasra Kermanshahi, Prof.,
Faculty of Microbiology, Al–zahra University
Jaber Neshati, PhD,
Assistant Prof., Research Institute of Petroleum Industry.

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

Executive Supervisor, Editor: Atefeh daneshvar
Graphic & Design: Hojjat Abbasian

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

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

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