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 ۳ (پیاپی ۱۳ ـ سال چهارم)، پاییز ۱۳۹۳، 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 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):
مهندس احمدرضا بحرانی، مهندس جواد خسروی، دکتر هادی عادلخانی، مهندس علی فضلی نژاد، مهندس محمدرضا قدیمی، مهندس کاظم کوزه کنانی، دکتر ناصر گیوه‌چی، مهندس داریوش ماسوری، مهندس محمدرضا نفری

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

همکاران اجرایی: حبیب‌اله افشاری، احسان حسینخانی، نجمه سخنور، مجید 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.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 ۳ (پیاپی ۱۳ ـ سال چهارم)، پاییز ۱۳۹۳، ISSN:۲۲۵۱-۶۴۱۷

عناوین مقاله‌ها و نویسندگان: صفحه

بررسی اثر غلظت یون کلرید در رفتار خوردگی پوشش سیلانی بر روی زیر لایه مسی ۷

صادق ادهمی، مسعود عطاپور، علیرضا علافچیان

بررسی تاثیر پوشش اکسید روتنیوم بر رفتار خوردگی آند تیتانیوم در محیط الکترولیز تیتانیوم به روش FFC-Cambridge ۱۷

رضا نقی زاده، کوروش جعفرزاده، رشید مهدوی

مقایسه مقاومت به خوردگی پوشش‌های نانوکامپوزیتی Ni-W-PCTFE با پوشش‌های Ni-W در محلول ۳/۵٪wtNaCl ۲۷

میرقاسم حسینی، حکیمه تیموری‌نیا

رفتار خوردگی و اثر پارامترهای حمام پوشش‌دهی بر نرخ نشست پوشش‌های آلیاژی سه‌تایی Ni-Co-P ۳۷

سیما امانیان، سعیدرضا اله کرم

بررسی اثر دما، زمان غوطه وری و pH پوشش تبدیلی فسفاته روی بر روی زمینه فولاد نورد سرد: مطالعه رفتار الکتروشیمیایی و ریخت شناسی ۴۵

سید محمد معروفی، علی اصغر سرابی، حسین عیوض محمدلو

بررسی خوردگی نواحی جوش فولاد کم آلیاژ A517 ۵۵

محمد عابدین زاده

بررسی تأثیر عوامل متالورژیکی بر رفتار خوردگی آلیاژ زیرکونیم ـ نیوبیم ۷۱

احمد رضا ثنائیان، رامین شجاع قره باغ، رمضان سبحان وردی، محسن اسدی اسد آباد

بررسی اثر غلظت یون کلرید در رفتار خوردگی پوشش سیلانی بر روی زیر لایه مسی

صادق ادهمی*[۱]، مسعود عطاپور[۲]، علیرضا علافچیان[۲]

[۱] دانشجوی کارشناسی ارشد، دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی اصفهان
[۲] استادیار، دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی اصفهان
[۳] استادیار، پژوهشکده نانو فناوری و مواد پیشرفته، دانشگاه صنعتی اصفهان

* نویسنده مسئول: adhami.sadegh@yahoo.com

تاریخ دریافت: ۱۳۹۳/۰۵/۰۶ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۳/۱۱/۰۲

چکیده

در این تحقیق به بررسی اثر غلظت یون کلرید بر میزان راندمان حفاظت از خوردگی پوشش سیلانی متشکل از دو ترکیب ترا اتیل اورتو سیلیکات (TEOS) و تری مرکاپتوپروپیل (تری‌متوکسی‌سیلان) (MPTMS) بر زیرلایه مسی پرداخته شد. محلول سیلان با حل کردن عامل‌های سیلانی در مخلوط الکل و آب مقطر آماده و پوشش به روش غوطه‌وری بر روی زیرلایه‌های مسی اعمال شد. آزمون طیف‌سنج مادون‌قرمز تبدیل فوریه نشان داد که این پوشش به‌خوبی با سطح مس پیوند برقرار کرده و پوشش تشکیل شده است. خصوصیت‌های حفاظتی نمونه‌های مس بدون پوشش و پوشش‌دار با استفاده از آزمون‌های پلاریزاسیون تافل و طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی بررسی شد. پوشش سیلانی اثر بازدارندگی عالی بر خوردگی و پایداری مس در آب حاوی غلظت‌های مختلف یون کلرید (Cl^-) نشان داد. به‌علاوه، مطالعه ریزساختار سطح به‌وسیله میکروسکوپ الکترونی روبشی نشان داد که ذرات ورقه‌ای سیلیکا بر روی مس توزیع شده و اندازه ذرات مابین ۲۵۰ nm–۷۵ است.

کلمات کلیدی: خوردگی، مس، ترکیب‌های سیلانی، یون کلرید، آزمون های الکتروشیمیایی.

Study of chloride ion concentration effect on the corrosion behavior of Alkoxysilane Coating on copper substrate

S. Adhami *[1], M. Atapour [2], A. R. Allafchian [3]

[1] MSc student, Department of Materials Engineering, Isfahan University of Technology.

[2] AAssistant Professor, Department of Materials Engineering, Isfahan University of Technology.

[3] Assistant Professor, Nanotechnology and Advanced Materials Institute, Isfahan University of Technology.

*** Corresponding Author: adhami.sadegh@yahoo.com**

Submission: 2014, 07, 28 Acceptance: 2015, 01, 22

Abstract

In this research, the effect of chloride ion concentration on the rate of corrosion protection efficiency of silane coating composition consisting of tetraethoxysilane (TEOS) and (3-mercaptopropyl) trimethoxysilane (MPTMS) were studied on a copper substrate. The silane solution was prepared by dissolving silane agents in a mixture of distilled water and ethanol and the coating on the copper substrates was applied by a simple dip-coating method. Fourier-transform infrared spectroscopy test showed that this coating has bonded well with the copper surface, and the coating has been formed. The protective properties of covered and uncovered copper specimens was investigated by potentiodynamic polarization curves and electrochemical impedance spectroscopy (EIS). The Alkoxysilanes Coatings presented excellent inhibition effect to the copper corrosion and stability in water containing Cl^-. Furthermore, the surface morphological study by scanning electron microscopy (SEM) showed that the ball like silica particles have been distributed on the copper substrate with particle sizes ranging from 75 to 250nm.

Keywords: Corrosion, Copper, Alkoxysilanes, Chloride ion, Electrochemical tests.

۱- مقدمه

مس و آلیاژهای آن در صنایع امروز به دلیل داشتن خصوصیت‌هایی مانند هدایت حرارتی و الکتریکی عالی، واکنش‌پذیری شیمیایی پایین و مقاومت در مقابل خوردگی جوی، کاربرد زیادی دارند [۱]. مشکل بزرگ مس این است که در حضور یون‌های مهاجم مانند یون کلرید در محیط، خورده می‌شود [۲]. به همین دلیل روش‌های زیادی در سال‌های اخیر برای کنترل و حفاظت خوردگی مس و آلیاژهای آن بیان شده است [۳, ۴]. در این میان استفاده از پوشش‌های متشکل از ترکیب‌های سیلانی برای افزایش مقاومت زیرلایه در برابر یون‌های مهاجم، بسیار مورد توجه است. در این خصوص می‌توان به نتایج مثبت استفاده از این پوشش‌ها در ارتباط با فلزات منیزیم [۵] و آلومینیوم [۶] اشاره کرد.

اعتقاد بر این است که در هنگام هیدرولیز، گروه‌های سیلانول از سیلان به وجود می‌آید. هیدرولیز باعث می‌شود که مولکول‌های سیلان بر روی سطح زیرلایه نشسته و در هنگام چگالش پیوندهایی به شکل Si–O–M با سطح فلز برقرار کنند. همچنین پیوندهایی عرضی دیگر به شکل Si–O–Si به وجود می‌آید [۷]. اما گروه‌ای سیلانول نمی‌توانند به‌خوبی با سطح مس پیوند برقرار کنند [۸]. در مقابل برخی از ترکیب‌های سیلانی با سطح مس پیوند برقرار می‌کنند که آن‌ها را با گروه‌های مرکاپتو (Mercapto group) مشخص می‌کنند [۸, ۹].) تری‌مرکاپتوپروپیل (تری‌متوکسی سیلان) (Triethoxysilane) (MPTMS) ترکیب‌های سیلانی هستند که دارای گروه مرکاپتو می‌باشند که پیوند کووالانسی با سطح برخی از فلزات مانند مس برقرار می‌کند [۱۰].

از MPTMS برای حفاظت از خوردگی مس و آلیاژهای آن در دیگر محیط‌ها استفاده شده است. تری‌مونت (Tremont) و همکارانش [۱۱] به بررسی اثر بازدارندگی MPTMS بر رفتار خوردگی مس در محلول کلرید پتاسیم پرداختند. آن‌ها گزارش کردند که با افزایش غلظت MPTMS، دانسیته جریان خوردگی کاهش و راندمان بازدارندگی خوردگی افزایش یافته است. دلیل آن حضور MPTMS بر روی سطح مس و برقرار کردن پیوندهای Si-O-Si و Si-O-C است. در تحقیقی دیگر لی (Li) و همکارانش [۱۲] پوششی از MPTMS و بیس‌تری متوکسی سیلیل اتان Bis (trimethoxysilyl) ethane (BTMSE) بر روی مس اعمال و بر رفتار خوردگی آن در محلول کلرید سدیم ۰/۱۵ مولار تمرکز کردند. نتایج آن‌ها نشان داد که تمامی نمونه‌های پوشش داده شده نسبت به مس بدون پوشش، دارای جریان کاتدی کمتر، جریان آندی مشابه و درنهایت دانسیته جریان خوردگی کمتری هستند. زوکی و همکارانش [۱۳] به مطالعه در مورد تأثیر اندازه pH محلول پوشش و زمان غوطه‌وری در محلول کلرید سدیم ۰/۶ مولار بر میزان حفاظت از خوردگی فیلم تشکیل شده از تری‌مرکاپتوپروپیل (MPTMS) بر زیرلایه مس پرداختند. میزان بهینه pH محلول پوشش در حالت pH=۴ و زمان ۲ دقیقه غوطه‌وری در محلول برای رسیدن به حفاظت از خوردگی کافی گزارش شد.

در تحقیق حاضر، پوششی از ترکیب‌های سیلانی بر روی مس ایجاد و اثر آن بر رفتار خوردگی مس در محلول کلرید سدیم با غلظت‌های متفاوت، بررسی شد. از تترا اتیل اورتو سیلیکات برای به وجود آمدن پیوند عرضی Si–O–Si و از تری‌مرکاپتوپروپیل (تری‌متوکسی سیلان) برای برقرار کردن پیوند کووالانسی با مس به‌وسیله گروه مرکاپتو استفاده شد. خواص حفاظتی این پوشش با استفاده از آزمون‌های الکتروشیمیایی ارزیابی شد. مشخصه‌یابی پوشش با کمک آزمون طیف‌سنج مادون‌قرمز تبدیل فوریه (FTIR) و میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) انجام شد.

۲- مواد و روش تحقیق

تترا اتیل اورتو سیلیکات، با فرمول شیمیایی $Si(OC_2H_5)_4$، تری‌مرکاپتوپروپیل (تری‌متوکسی سیلان)، با فرمول شیمیایی $C_6H_{16}O_3SSi$ و اتانول با فرمول شیمیایی C_2H_5OH همگی از شرکت مرک خریداری شده و بدون هیچ‌گونه خالص‌سازی در این تحقیق مورد استفاده قرار گرفتند. از محلول کلرید سدیم با درصدهای وزنی متفاوت ۱/۵، ۲/۵، ۳/۵ و ۵، به‌عنوان محلول آزمایش استفاده شد.

از یک ورق مسی با درجه خلوص ۹۹/۹۹ به‌عنوان زیر لایه استفاده شد. این ورق به قطعه‌های کوچک‌تر با ابعاد 2cm×2cm×0.2cm تبدیل شد. به‌منظور حصول سطوح صاف با زبری یکنواخت، نمونه‌های مسی ابتدا با استفاده از کاغذهای ساینده (با شماره ۸۰ تا ۱۲۰۰)، ساییده شدند. بعد از آن نمونه‌های مسی را با آب مقطر شست‌وشو داده و به‌وسیله هوای گرم خشک شدند. همچنین قبل از غوطه‌وری در محلول پوشش، سطح این نمونه‌ها توسط استون چربی‌زدایی شد.

برای تهیه محلول پوشش ۳mL از تترا اتیل اورتو سیلیکات و

تری‌مرکاپتوپروپیل (تری‌متوکسی سیلان) در ۷mL آب مقطر و ۹۰mL اتانول حل شد. برای انحلال کامل، محلول به مدت ۳ ساعت هم زده شد. بعد از آماده شدن محلول پوشش، نمونه‌های مسی به مدت ۲۴ ساعت در آن غوطه‌ور شدند. پس از آن نمونه‌ها از محلول خارج شده و با هوای گرم خشک شدند. در آخر نمونه‌های مسی به داخل کوره انتقال داده شده و به مدت ۱ ساعت در دمای ۲۰۰ درجه سانتی‌گراد تحت عملیات حرارتی قرار گرفتند.

از سیستم سه الکترودی برای انجام آزمون‌های الکتروشیمیایی در محلول کلرید سدیم (محلول آزمایش)، استفاده شد. از Ag/AgCl به‌عنوان الکترود مرجع و جنس الکترود کمکی از پلاتین انتخاب شد. نمونه‌های پوشش‌دار و بدون پوشش مس، نقش الکترود کاری را ایفا کردند. در آزمون پلاریزاسیون تافل، پتانسیل از ۲۵۰mV- تا ۳۰۰mV با نرخ روبش ۱mV/s، نسبت به پتانسیل مدار باز (Open circuit potential) (OCP) روبش شد. سطحی از نمونه که در تماس با محلول قرار داشت، برابر با ۰/۶۴cm^2 بود. همچنین آزمایش بعد از ۰/۵ ساعت غوطه‌وری نمونه شروع شد. دامنه پتانسیل و فرکانس اعمالی در آزمون طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی (EIS)، به ترتیب ۱۰mV و ۱۰۰۰۰۰-۰/۰۱Hz بود. دامنه روبش آزمون (FTIR) در محدوده ۴۰۰۰-۶۰۰cm^{-1} انجام شد.

۳- نتایج و بحث

شکل ۱ نمودار طیف‌سنج FTIR مربوط به مس پوشش داده شده با TEOS و MPTMS را نشان می‌دهد. در این طیف‌سنجی، ترکیب‌های مختلف با پیوندهای متفاوت مشخص شد: ۱۴۵۰cm^{-1} و ۲۹۳۱cm^{-1} مربوط به پیوند CH_3، ۹۴۵cm^{-1} پیوند Si–O–C، ۸۰۰cm^{-1} پیوند Si–C، ۲۳۵۱cm^{-1} پیوند S-Cu [۱۴]، ۱۰۸۵cm^{-1} پیوند Si–O–Si و ۳۳۴۰۱cm^{-1} و ۱۶۳۰ گروه OH– [۱۵]. پیوند مس با گوگرد نشان داد که این پوشش بر روی سطح زیر لایه تشکیل شده است. همچنین وجود پیوند Si–O–Si، بیانگر وجود پیوندهای عرضی در میان اجزای پوشش است.

شکل ۲ نمودار پلاریزاسیون تافل را برای مس بدون پوشش و با پوشش بعد از ۰/۵ ساعت غوطه‌وری در محلول کلرید سدیم با درصدهای وزنی متفاوت ۱/۵، ۲/۵، ۳/۵ و ۵، نشان می‌دهد. در نمودار مس بدون پوشش، یک کاهش جریان در پتانسیل ۴۴mV در شاخه آندی مشاهده می‌شود. در این پتانسیل جریان کم شده و نمودار وارد منطقه شبه غیرفعال می‌شود که این تغییر مشابه با نتایج به دست آمده توسط محققان دیگر است [۱۶, ۱۷]. درواقع کاهش جریان در شاخه آندی به دلیل تشکیل فیلم CuCl در سطح مس است. این فیلم توسط واکنش‌های انحلال آندی مس در منطقه فعال نمودار، به وجود می‌آید که این واکنش‌ها را می‌توان به‌صورت زیر بیان کرد [۱۷]:

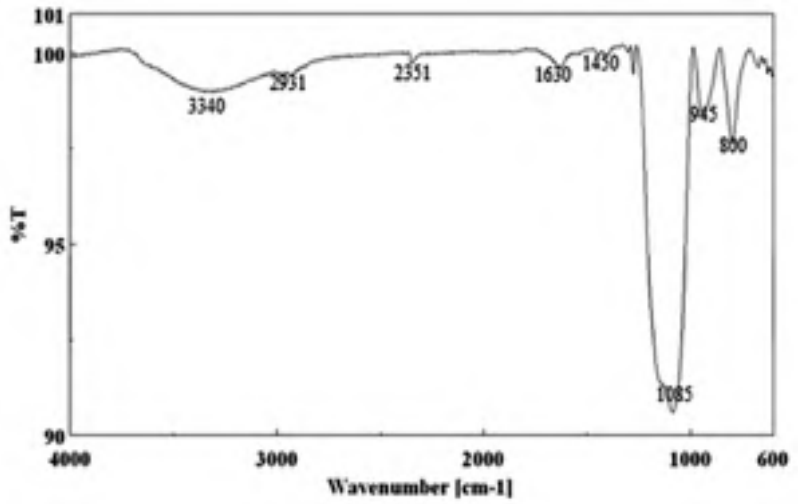
$$Cu + Cl^- = CuCl + e \quad (۱)$$

$$CuCl + Cl^- = CuCl_2 \quad (۲)$$

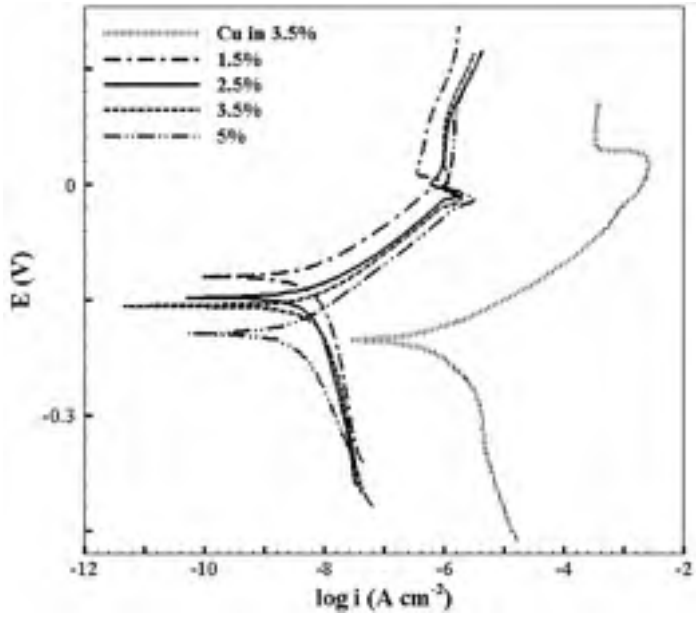
همچنین واکنش کاتدی که در این حالت رخ می‌دهد:

$$O_2 + 4e + 2H_2O = 4OH^- \quad (۳)$$

است. فیلم CuCl که در این حالت به وجود آمده، غیر محلول و با رسوب کردن بر سطح مس، سبب افزایش پتانسیل سطح به مقادیر مثبت‌تر می‌شود [۱۷].



شکل ۱- طیف FTIR نمونه مس پوشش داده شده با MPTMS + TEOS.



شکل ۲. نمودار پلاریزاسیون تافل مس پس از ۵/۰ ساعت غوطه‌وری در محلول کلرید سدیم با درصدهای وزنی متفاوت. نمونه‌های بدون پوشش و با پوشش MPTMS + TEOS.

در شکل ۲ به‌خوبی مشاهده می‌شود که پوشش ایجاد شده از ترکیب‌های سیلانی در تمامی غلظت‌ها، دانسیته جریان خوردگی (i_{corr}) را در شاخه‌های آندی و کاتدی کاهش داده است. همچنین پتانسیل خوردگی (E_{corr})، به غیر از حالت ۵٪، در تمامی غلظت‌ها به مقادیر مثبت‌تر انتقال پیدا کرده است. نمودار نشان می‌دهد که اثر پوشش بر میزان کاهش واکنش‌های آندی و کاتدی، تابع غلظت یون کلرید در محلول نیست. به‌طوری‌که با افزایش غلظت از ۱/۵ به ۵ درصد، محدوده چگالی جریان خوردگی در حدود $۲/۶ nAcm^{-2}$ می‌باشد. می‌توان گفت که پایداری این پوشش در جلوگیری از نفوذ یون‌های مهاجم مانند یون کلرید، با افزایش غلظت یون کلرید، تغییر چشم‌گیری نداشته است و درنتیجه نرخ تقریباً برابری از واکنش‌های خوردگی در تمامی حالت‌ها مشاهده می‌شود. اثر پوشش بر هر دو شاخه آندی و کاتدی در تمامی غلظت‌ها، بیانگر این موضوع است که هر دو گروه واکنش‌های آندی (انحلال زیرلایه مس در مناطق آندی) و کاتدی، توسط پوشش محدود شده‌اند. این پدیده می‌تواند به خصوصیت‌های حفاظتی پوشش سیلانی نسبت داده شود. درواقع این پوشش از نفوذ یون‌های مهاجم مانند یون کلرید و مولکول اکسیژن و رسیدن آن‌ها به سطح زیرلایه مس جلوگیری کرده و درنتیجه نرخ واکنش‌های خوردگی کمتر شده است. در جهت دیگر، این پوشش از نفوذ محصولات خوردگی به داخل محلول جلوگیری می‌کند. همچنین i_{corr} پوشش، با افزایش غلظت یون کلرید تغییری محسوسی نداشته است که این موضوع بیانگر پایداری حفاظتی پوشش ایجاد شده در غلظت‌های متفاوت محلول کلرید سدیم است.

مقادیر i_{corr} و E_{corr} در نمودارهای شکل ۲ به کمک روش برون‌یابی به دست آمد [۱۱]، که مقادیر آن در جدول ۱ آورده شده است. همچنین در این جدول شیب شاخه آندی (β_a)، شیب شاخه کاتدی (β_c) و مقاومت پلاریزاسیون (R_p) که با رابطه ۴ محاسبه شده است، آمده است [۱۸].

$$R_p = \frac{\beta_a \cdot \beta_c}{2.303\, i_{corr}(\beta_a + \beta_c)} \qquad (۴)$$

راندمان حفاظتی فیلم پوشش با رابطه ۵ محاسبه شد [۱۷]

$$\%\eta = \frac{I_{corr} - I'_{corr}}{I_{corr}} \qquad (۵)$$

که I_{corr} و I'_{corr} دانسیته جریان خوردگی در مس بدون پوشش و مس با پوشش است.

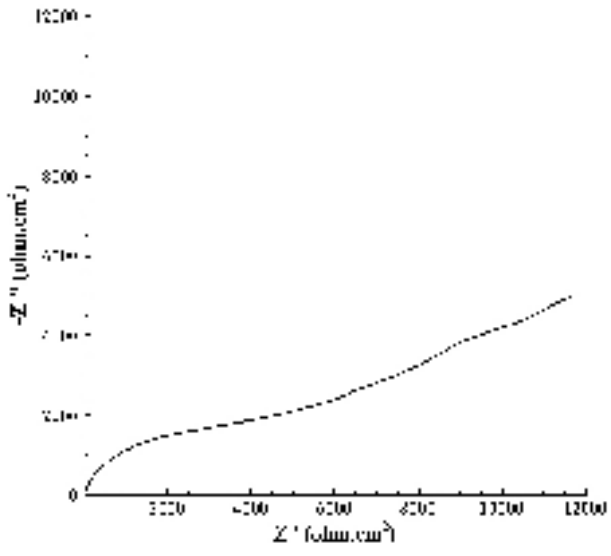
به‌طور کلی ویژگی حفاظتی این پوشش، به دلیل برقرار کردن پیوند با زیر لایه مس، مشابه با دیگر فلزات است. همچنین وجود داشتن پیوندهای عرضی Si-O-Si در فیلم که توسط طیف‌سنجی FTIR مشخص شد، عامل مهمی در افزایش خصوصیت‌های حفاظتی پوشش است. این اعتقاد وجود دارد که این پیوندهای عرضی باعث می‌شوند که قابلیت نفوذ عوامل مخرب چون یون کلرید و مولکول اکسیژن به درون فیلم کم شده و درنتیجه مقاومت به خوردگی افزایش یابد [۱۹].

نمودارهای مختلف EIS در شکل‌های ۶-۳ نشان داده شده

جدول ۱- مشخصه‌های خوردگی مس بدون پوشش و مس با پوشش TEOS+MPTMS در محلول کلرید سدیم با درصدهای وزنی متفاوت

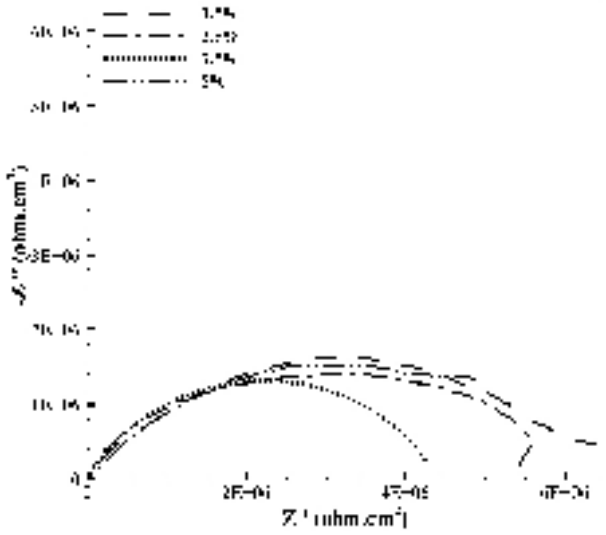
نمونه	مشخصه‌ها					
	E_{corr} (mV) (vs.Ag/AgCl)	i_{corr} ($\mu A\ cm^{-2}$)	β_c ($mVdec^{-1}$)	β_a ($mVdec^{-1}$)	R_p ($k\Omega\ cm^2$)	IE%
مس بدون پوشش در ۳/۵٪	-۲۰۵	۱/۳	۰/۲۳	۰/۰۵	۱۳/۹	-
مس با پوشش در ۱/۵٪	-۱۲۰	$۲/۶۵\times۱۰^{-۳}$	۰/۳۹	۰/۰۵	۸۱۵۰/۳	۹۹/۷
مس با پوشش در ۲/۵٪	-۱۴۷	$۲/۶۱\times۱۰^{-۳}$	۰/۳۵	۰/۰۵	۸۱۶۲/۵	۹۹/۸
مس با پوشش در ۳/۵٪	-۱۶۰	$۲/۶۱\times۱۰^{-۳}$	۰/۳۴	۰/۰۶	۸۵۳۷/۸	۹۹/۸
مس با پوشش در ۵٪	-۱۹۵	$۲/۱۳\times۱۰^{-۳}$	۰/۱۹	۰/۰۵	۸۹۷۸/۲	۹۹/۸

است. در شکل ۳، نمودار نایکوییست (Nyquist) مس بدون پوشش پس از ۰/۵ ساعت غوطه‌وری در محلول کلرید سدیم ۳/۵ درصد وزنی، مشاهده می‌شود. در این نمودار یک حلقه در فرکانس‌های بالا و یک خط مستقیم صاف در فرکانس‌های پایین که بیانگر امپدانس واربورگ (Warburg impedance) است، وجود دارد. حلقه موجود را می‌توان وابسته به مقاومت انتقال بار (Charge transfer resistance) (R_{ct}) و ظرفیت لایه دوگانه دانست که قطر این حلقه بیانگر مقدار R_{ct} است [۲۰]. امپدانس آندی واربورگ، نشان دهنده انحلال آندی مس و نفوذ آن از سطح نمونه به داخل محلول است در حالی که امپدانس کاتدی واربورگ، نفوذ اکسیژن از محلول به سطح نمونه را نشان می‌دهد [۲۰].



شکل ۳- نمودار نایکوییست مس پس از ۰/۵ ساعت غوطه‌وری در محلول کلرید سدیم ۳/۵٪ وزنی.

در شکل ۴، نمودار نایکوییست مس پوشش‌دار در محلول کلرید سدیم با درصدهای وزنی مختلف، آمده است. در این شکل، اثر مثبت ترکیب‌های سیلانی در افزایش R_{ct} به‌خوبی مشهود است. با توجه به ارتباط مستقیم میان قطر نیم‌حلقه با میزان R_{ct}، مشاهده می‌شود که با افزایش غلظت یون کلرید، R_{ct} کاهش می‌یابد. درواقع با افزایش غلظت محلول، حجم بیشتری از یون‌های مهاجم به پوشش اعمالی حمله‌ور می‌شوند که در پی آن مقاومت پوشش کاهش و انحلال زیر لایه مس در مناطق آندی افزایش می‌یابد.

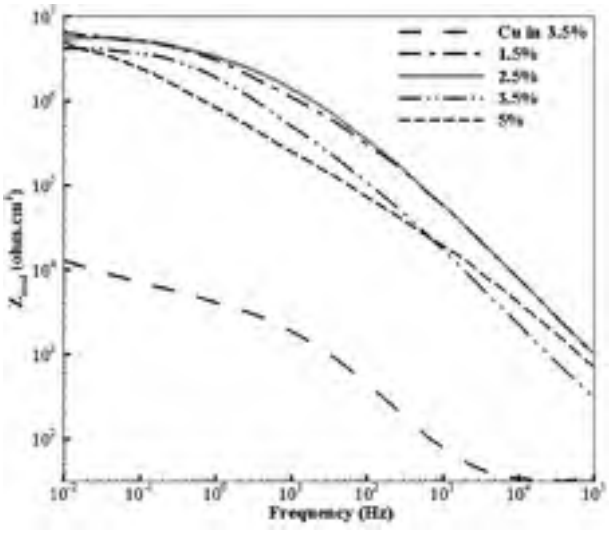


شکل ٤- نمودار نایکوییست مس با پوشش در محلول کلرید سدیم با درصدهای وزنی مختلف.

میزان تأثیرپذیری حفاظت پوشش TEOS+MPTMS از غلظت یون کلرید در نمودار نایکوئیست، با وضوح بیشتری نسبت به نمودار پلاریزاسیون پتانسیل دینامیک قابل مشاهده است. نکته قابل توجه،

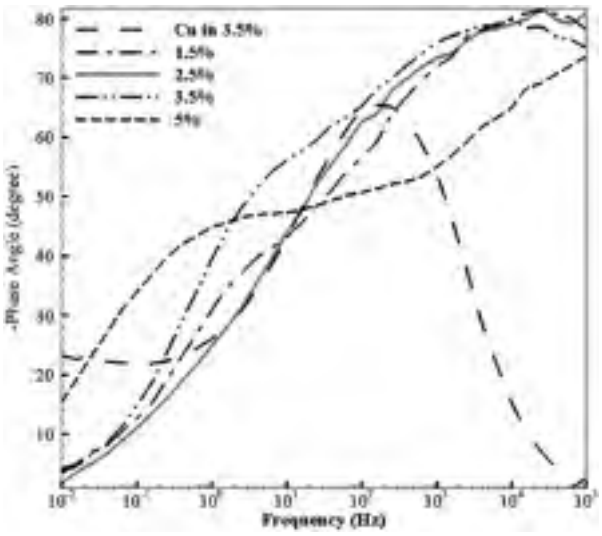
ناپدید شدن امپدانس واربورگ در فرکانس‌های پایین برای مس با پوشش بوده که بیانگر عدم نفوذ عواملی چون اکسیژن است. اما در عوض یک حلقه بزرگ وجود دارد که از فرکانس‌های بالا تا فرکانس‌های پایین کشیده شده است. با افزایش غلظت یون کلرید، انحلال زیرلایه مس در مناطق آندی افزایش یافته و درنتیجه R_{ct} کاهش می‌یابد.

در شکل ۵، نمودار باد Z (Bode Z) مربوط به نمونه‌های مس با پوشش و بدون پوشش در محلول کلرید سدیم با درصدهای وزنی مختلف، آمده است. رفتار محافظتی پوشش و پایش پارامترهای ارزیابی پوشش با بررسی انحراف شیب نمودار باد Z انجام می‌گیرد. همچنین مقاومت در برابر خوردگی را می‌توان با قدر مطلق Z بیان کرد [۲۱]. در این تصویر افزایش در میزان قدر مطلق Z نمونه‌های دارای پوشش TEOS+MPTMS نسبت به مس بدون پوشش دیده می‌شود به‌طوری که قدر مطلق Z در نمونه‌های دارای پوشش، ۴-۶MΩ cm^2 است که نسبت به مس بدون پوشش ۳۰۰-۴۷۰ برابر شده است. این موضوع بیان‌گر این است که پوششی یکپارچه بر روی زیر لایه مسی تشکیل شده و مس زیرلایه به‌خوبی توسط پوشش محافظت شده است. متناسب با نتایج آزمون پلاریزاسیون پتانسیل دینامیک، میزان قدر مطلق Z پوشش تابعیت چندانی از غلظت یون کلرید نداشته است. به‌هرحال با افزایش میزان غلظت از ۱/۵ به ۵ درصد، مقداری کاهش در مقاومت به خوردگی پوشش دیده می‌شود.



شکل ۵- نمودار باد Z مربوط به هر دو نمونه مس بدون پوشش و با پوشش TEOS+MPTMS در محلول کلرید سدیم با درصدهای وزنی مختلف.

نمودار باد فاز (Bode Phase) در شکل ۶ نشان می‌دهد که نمونه‌های مس با پوشش در دامنه فرکانس بالا در درجه فاز ۸۰- نسبت به مس بدون پوشش قرار دارند. در این حالت نتیجه می‌شود پوشش دارای مقاومت زیاد و ظرفیت خازنی کم است. همچنین این تصویر بیان می‌کند که نمونه‌های مس با پوشش TEOS+MPTMS در غلظت‌های متفاوت از کلرید سدیم، رفتار الکتروشیمیایی مشابهی داشته که با مدار معادل ارائه شده در شکل ۷، قابل تحلیل است. یک بیشینه فاز برای مس بدون پوشش دیده می‌شود درحالی‌که برای مس پوشش داده‌شده، دو بیشینه فاز که بیان‌گر دو ثابت زمانی است، بر روی هم قرار گرفته‌اند. بیشینه فاز اضافی نمایان شده در حالتی که پوشش وجود دارد، دلیل بر تشکیل پوشش و اثر آن بر رفتار خوردگی زیر لایه مسی است. در این تصویر مشاهده می‌شود که افزایش غلظت کلرید سدیم بر رفتار الکتروشیمیایی پوشش تأثیری نداشته است. درواقع پوشش متشکل از ترکیب‌های سیلانی، به‌عنوان یک سد در مقابل یون‌های مهاجم عمل کرده و از نفوذ الکترولیت جلوگیری کرده است.



شکل ۶- نمودار باد فاز مربوط به هر دو نمونه مس بدون پوشش و با پوشش TEOS+MPTMS در محلول کلرید سدیم با درصدهای وزنی مختلف.

داده‌های حاصل از آزمون‌های خوردگی پوشش TEOS+MPTMS در غلظت‌های مختلف از کلرید سدیم، افزایش در مقاومت انتقال بار و پتانسیل خوردگی و کاهش در چگالی جریان را نسبت به مس بدون پوشش از خود نشان دادند. با کمک نرم‌افزار ZView، مدارهای معادل متناسب با داده های آزمون امپدانس به دست آمد که در شکل ۷ ارائه شده است. در مدارهای معادل R_s مقاومت محلول، R_{ct} مقاومت انتقال بار، W امپدانس واربورگ و CPE (constant phase elements) عنصر فاز ثابت است. CPE در حالتی که رفتار خازنی پوشش کامل نباشد، استفاده می‌شود [۲۲].

نتایج متناسب با مدارهای معادل در جدول ۲ آمده است. بیشتر بودن R_{ct} در پوشش TEOS+MPTMS، نشان داد که این پوشش دارای حفاظت از خوردگی بهتری نسبت به مس است. با توجه به جدول ۲

میزان CPE_{dl} در نمونه‌های با پوشش TEOS+MPTMS کم است. کاهش در مقدار CPE_{dl} با کم شدن نقص‌ها در پوشش اعمالی، رابطه مستقیم دارد [۲۳]. درنتیجه می‌توان گفت که پوشش متشکل از TEOS+M PTMS دارای نقص کمتر و حفاظت از خوردگی بیشتری نسبت به نمونه‌های دیگر است.

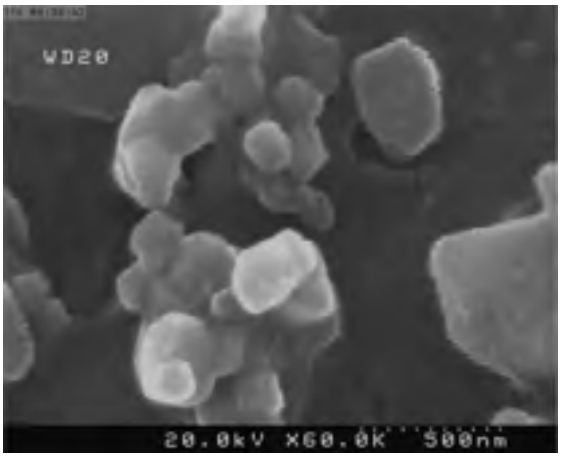
در شکل ۸ تصویر SEM نمونه‌ی مس پوشش‌دار نشان داده شده است. در این شکل مجموعه‌هایی از ذرات سیلیکا در کنار هم به‌خوبی مشخص است. ذرات سیلیکا (SiO_2 در FTIR) در این تصویر به شکل ورقه‌ای و با اندازه‌های مختلف از ۷۵-۲۵۰ nm بر روی زیر لایه مسی توزیع شده‌اند. وجود این ذرات، بیانگر این موضوع است که واکنش‌های هیدرولیز و تراکم در محلول پوشش انجام شده است.

نتیجه‌گیری

نتایج طیف‌سنج مادون‌قرمز تبدیل فوریه نشان داد که پوششی از ترکیب تترا اتیل اورتو سیلیکات (TEOS) و تری مرکاپتوپروپیل (تری‌متوکسی‌سیلان) (MPTMS) بر روی مس ایجاد شد. داده‌های حاصل از آزمون‌های خوردگی پوشش در غلظت‌های مختلف از کلرید سدیم، افزایش در مقاومت انتقال بار و کاهش در جریان و پتانسیل خوردگی را نسبت به مس بدون پوشش از خود نشان دادند. می‌توان گفت که دلیل بهبود رفتار خوردگی توسط پوشش ایجاد شده، ایجاد پیوندهای عرضی Si-O-Si می‌باشد که از نفوذ الکترولیت و یون‌های مهاجم به درون پوشش و رسیدن به زیرلایه مس جلوگیری می‌کند. وجود این پیوندهای Si-O-Si در کنار پیوندهای Cu-S، مانع از نفوذ محلول به درون پوشش و رسیدن به سطح زیر لایه می‌شوند.



شکل ۷- مدار معادل پیشنهادی جهت مدل سازی داده های امپدانس الکتروشیمیایی، الف) مس بدون پوشش، ب) مس با پوشش TEOS+MPTMS.



شکل ۸- تصویر میکروسکوپی الکترونی روبشی از نمونه پوشش TEOS+MPTMS بر روی مس.

جدول ۲- مقادیر متناسب با مدارهای معادل آزمون EIS برای مس بدون پوشش و با پوشش سیلانی TEOS+ MPTMS

نمونه	CPE_{dl} ($\mu F\ cm^{-2}$)	CPE_{coat} ($\mu F\ cm^{-2}$)	R_{ct} ($k\Omega\ cm^2$)	R_{coat} ($k\Omega\ cm^2$)
مس بدون پوشش در ٪۳/۵	۳۲۰	–	۴	۰
مس با پوشش در ٪۱/۵	۰/۰۹	۰/۰۱	۴/۶×۱۰$^{-3}$	۱/۷×۱۰$^{-3}$
مس با پوشش در ٪۲/۵	۰/۱۱	۰/۰۱۲	۴/۲۵×۱۰$^{-3}$	۱/۳۵×۱۰$^{-3}$
مس با پوشش در ٪۳/۵	۰/۱۹	۰/۰۲۸	۳/۱×۱۰$^{-3}$	۱/۲×۱۰$^{-3}$
مس با پوشش در ٪۵	۰/۱۳	۰/۰۱۱	۳/۹×۱۰$^{-3}$	۱/۱۵×۱۰$^{-3}$

مراجع

[1] L. Nunez, E. Reguera, F. Corvo, E. Gonzalez, C. Vazquez, Corrosion of Copper in Seawater and its Aerosols in a Tropical Island, Corrosion Science, Vol. 47, 2005, Pp. 461–484.
[2] G. Kear, B.D. Barker, F.C. Walsh, Electrochemical Corrosion of Unalloyed Copper in Chloride Media—a Critical Review, Corrosion Science, Vol. 46, 2004, Pp. 109–135.
[3] A. Guenbour, A. Kacemi, A. Benbachir, Corrosion Protection of Copper by Polyaminophenol Films, Progress in Organic Coatings, Vol. 39, 2000, Pp. 151–155.
[4] E.-S.M. Sherif, R.M. Erasmus, J.D. Comins, Corrosion of Copper in Aerated Synthetic Seawater Solutions and its Inhibition by 3-amino-1,2,4-triazole, Journal of Colloid and Interface Science, Vol. 309, 2007, Pp. 470–477.
[5] F. Zucchi, A. Frignani, V. Grassi, A. Balbo, G. Trabanelli, Organo-Silane Coatings for AZ31 Magnesium Alloy Corrosion Protection, Materials Chemistry and Physics, Vol. 110, 2008, Pp. 263–268.
[6] A. Franquet, C.L. Pen, H. Terryn, J. Vereecken, Effect of Bath Concentration and Curing Time on the Structure of Nonfunctional Thin Organosilane Layers on Aluminium, Electrochimica Acta, Vol. 48, 2003, Pp. 1245 /1255.
[7] E.P. Plueddemann, Reminiscing on Silane Coupling Agents, Journal of Adhesion Science and Technology, Vol. 5, 1991, Pp. 261-277.
[8] F. Sinapi, S. Julien, D. Auguste, L. Hevesi, J. Delhalle, Z. Mekhalif, Monolayers and mixed-layers on copper towards corrosion protection, Electrochimica Acta, Vol. 53, 2008, Pp. 4228-4238.
[9] A.M. Beccaria, C. Bertolotto, Inhibitory Action of 3-trimethoxysilylpropanethiol-1 on Copper Corrosion in NaCl Solutions, Electrochimica Acta, Vol. 42, 1997, Pp. 1361-1371.
[10] W.R. Thompson, J.E. Pemberton, Surface Raman Scattering of self-assembled monolayers of (3-mercaptopropyl)trimethoxysilane on silver: orientational effects of hydrolysis and condensation reactions, Chemistry of Materials, Vol. 5, 1993, Pp. 241–244.
[11] R. Tremont, H. De Jesús-Cardona, J. García-Orozco, R.J. Castro, C.R. Cabrera, 3-Mercaptopropyltrimeth oxysilane as a Cu corrosion inhibitor in KCl solution, Journal of Applied Electrochemistry, Vol. 30, 2000, Pp. 737-743.
[12] Y.S. Li, W. Lub, YuWanga, T. Tran, Studies of (3-mercaptopropyl) trimethoxylsilane and bis(trimethoxysilyl) ethane sol–gel coating on copper and aluminum, Spectrochimica Acta, Vol. 73, 2009, Pp. 922–928.
[13] F. Zucchi, V. Grassi, A. Frignani, G. Trabanelli, Inhibition of copper corrosion by silane coatings, Corrosion Science, Vol. 46, 2004, Pp. 2853–2865.
[14] F. Zucchi, A. Frignani, V. Grassi, G. Trabanelli, M. DalColle, The formation of a protective layer of 3-mercapto-propyl-trimethoxy-silane on copper, Corrosion Science, Vol. 49, 2007, Pp. 1570-1583.
[15] J.-K. Hong, H.-R. Kim, H.-H. Park, The effect of sol viscosity on the sol–gel derived low density SiO_2 xerogel film for intermetal dielectric application, Thin Solid Films, Vol. 332, 1998, Pp. 449-454.
[16] E.-S.M. Sherif, Effects of 2-amino-5-(ethylthio)-1,3,4-thiadiazole on copper corrosion as a corrosion inhibitor in 3% NaCl solutions, Applied Surface Science, Vol. 252, 2006, Pp. 8615-8623.
[17] H.Y. Ma, C. Yang, B.S. Yin, G.Y. Li, S.H. Chen, J.L. Luo, Electrochemical Characterization of Copper Surface Modified by n-alkanethiols in Chloride-Containing Solutions, Applied Surface Science, Vol. 218, 2003, Pp. 144-154.
[18] F. Mansfeld, The Polarization Resistance Technique for Measuring Corrosion Currents, Springer US, 1976.
[19] M.-A. Chen, X.-B. Lu, Z.-H. Guo, R. Huang, Influence of Hydrolysis Time on the Structure and Corrosion Protective Performance of (3-mercaptopropyl)triethoxysilane Film on Copper, Corrosion Science, Vol. 53, 2011, Pp. 2793-2802.
[20] C. Deslouis, B. Tribollet, G. Mengoli, M. Musiani, Electrochemical Behaviour of Copper in Neutral Aerated Chloride Solution. II. Impedance Investigation, Journal of Applied Electrochemistry, Vol. 18, 1988, Pp. 384-393.
[21] M.E. Orazem, B. Tribollet, Electrochemical Impedance Spectroscopy, Wiley, 2008.
[22] J. Bisquert, G. Garcia-Belmonte, P. Bueno, E. Longo, L.O.S. Bulhões, Impedance of constant phase element (CPE)-blocked diffusion in film electrodes, Journal of Electroanalytical Chemistry, Vol. 452, 1998, Pp. 229-234.
[23] F.B. Growcock, R.J. Jasinski, Time-Resolved Impedance Spectroscopy of Mild Steel in Concentrated Hydrochloric Acid, Journal of The Electrochemical Society, Vol. 136, 1989, Pp. 2310-2314.

بررسی تاثیر پوشش اکسید روتنیوم بر رفتار خوردگی آند تیتانیوم در محیط الکترولیز تیتانیوم به روش FFC-Cambridge

رضا نقی زاده [۱*]، کوروش جعفرزاده[۲]، رشید مهدوی[۳]

[۱] دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی مالک اشتر تهران
[۲] دانشیار مجتمع دانشگاهی مواد و فناوری‌های ساخت، دانشگاه صنعتی مالک اشتر تهران
[۳] محقق مجتمع دانشگاهی مواد و فناوری‌های ساخت، دانشگاه صنعتی مالک اشتر تهران

* نویسنده مسئول: reza.naghizadeh@yahoo.com

تاریخ دریافت: ۱۳۹۳/۰۸/۰۸ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۳/۰۹/۲۶

چکیده

در این پژوهش، رفتار خوردگی آند خنثی تیتانیوم با پوشش اکسید روتنیوم و بدون پوشش در محیط کلرید کلسیم مذاب و در دمای ۹۵۰ °C مورد مطالعه قرار گرفت. اکسید روتنیوم به روش تجزیه حرارتی بر روی تیتانیوم پوشش داده شد. سپس این آندها در سل الکترولیز تیتانیوم به روش FFC به عنوان آند قرار داده شدند و کاتد در پتانسیل ۱/۶- ولت نسبت به الکترود مرجع گرافیت پلاریزه شده و پس از مدت زمان‌های مختلف آندها از سل خارج شده و رفتار خوردگی آن توسط مطالعات میکروسکوپی مورد بررسی قرار گرفت، به صورتی که مورفولوژی سطح نمونه‌ها با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی و آنالیز عناصر نیز با استفاده از شناساگر EDS انجام شد. بررسی ها نشان داد که در اثر اعمال پوشش به آند مزبور، ضخامت لایه اکسیدی تشکیل شده بر روی سطح آند نسبت به آند بدون پوشش به شدت کاهش یافته و در اثر قرار گرفتن در معرض نمک مذاب کلرید کلسیم دو عملکرد متفاوت از خود نشان می‌دهد. بخشی از پوشش در اثر واکنش با کلر آزاد شده ناشی از تجزیه نمک مذاب، با تشکیل یک ترکیب کلریدی از سطح زیرلایه جدا شده و در مذاب حل شد. قسمتی از پوشش نیز در طول الکترولیز در اثر فرآیند نفوذ، به درون تیتانیوم زیرلایه نفوذ کرده و ترکیب بین فلزی تشکیل شده است. بنابراین با افزایش زمان الکترولیز پوشش به درون زیرلایه تیتانیوم نفوذ کرده که این امر می‌تواند در مقاومت به خوردگی آند حاوی پوشش اکسید روتنیوم در محیط نمک مذاب موثر باشد.

کلمات کلیدی: خوردگی، روش FFC، آند خنثی، اکسید روتنیوم، نمک مذاب $CaCl_2$، تیتانیوم.

Effect of RuO_2 in Corrosion Behavior of Ti anode in FFC-Cambridge Process for Titanium Metal Winning

R. Naghizadeh [1]*, K. Jafarzadeh[2] , R. Mahdavi[3]

[1] M.Sc Student of Material Engineering, Department of Material Engineering, Malek Ashtar University, Tehran.

[2] Associate Professor, Department of Material Engineering, Malek Ashtar University, Tehran .

[3] Researcher, Department of Material Engineering, Malek Ashtar University, Tehran.

*** Corresponding Author: reza.naghizadeh@yahoo.com**

Submission: 2014, 11, 08 Acceptance: 2014, 12, 17

Abstract

The corrosion behavior of inert titanium anode with ruthenium oxide coating and without coating was studied in molten calcium chloride salt at 950˚C. The Titanium was coated with Ruthenium oxide by the thermal decomposition method. Then, these anodes was placed in the electrolysis cell via the FFC method and cathode was polarized relating to the reference electrode in constant potential value of -1.6v and its corrosion behavior by microscopic studies was investigated. The morphological studies were performed by SEM, the distribution of elements was studied by EDS method. Studies have shown that the coating on the anode, the thickness of the oxide layer formed on the surface of the anode to uncoated anode greatly reduced and the Ti/RuO_2 anode made showed two different functions due to exposure to calcium chloride molten salt and during the electrolysis. Part of the coating because of reacting with the released chlorine of molten salt decomposition, was separated from the substrate surface and dissolved in the melt by forming a chloride compound. Also a part of ruthenium during electrolysis and because of diffusion, has penetrated into the titanium of substrate and the intermetallic compound has been formed. So by the time, the ruthenium oxide coating improves the corrosion resistance of the anode by penetrating into the titanium.

Keywords: corrosion, FFC process, inert anode, ruthenium oxide, molten salt $CaCl_2$, titanium.

۱- مقدمه

در سال‌های اخیر چندین فرآیند احیاء الکتروشیمیایی مستقیم برای تولید تیتانیوم از TiO_2 توسعه یافته‌اند که عبارتند از فرآیندهای الکترولیز الکتریکی- سرباره معروف به فرآیندهای (Electrical Slag Electrolysis) (ESE)، فرآیند (Ono-Susuki) OS و فرآیند (Fray-Farthing-Chen) FFC که هر کدام ویژگی‌های منحصربفردی دارند[۳-۱]. از میان این فرآیندها، فرآیند FFC فرآیند جدیدی است که در سال ۱۹۹۵ ابداع شد. در این روش، دی‌اکسیدتیتانیوم به عنوان کاتد جامد و گرافیت به عنوان آند در سل FFC در دمایی بالا (حدود $950^{\circ}C$) استفاده شده‌اند و از کلریدکلسیم مذاب به عنوان الکترولیت استفاده شده است. طی فرآیند الکترولیز، اکسیژن موجود در TiO_2 جامد، الکترون‌ها را جذب کرده و به یون‌های اکسیژن و TiO_2 به اکسیدهای کم ظرفیت و در نهایت به فلز تیتانیوم تبدیل می‌شوند. تحت تأثیر ولتاژ الکتریکی اعمال شده و دمای بالای مذاب، یون‌های اکسیژن کاتد را ترک کرده و از میان الکترولیت مذاب به سوی آند گرافیت حرکت می‌کنند. این یون‌ها در آند گرافیت تخلیه می‌شوند و CO و CO_2 آزاد می‌کنند[۶-۴]. حال اگر یک آند در برابر اثر اکسیژن، خنثی باشد، استفاده از آن منجر به رها شدن اکسیژن بر روی آند خواهد شد. به‌طور کلی می‌توان گفت مهم‌ترین دلیل گرایش به استفاده از آندهای خنثی در فرآیندهای الکتروشیمیایی و جایگزینی آندهای گرافیتی با این آندها تولید گازهای گلخانه‌ای CO و CO_2 توسط آندهای گرافیتی بوده است[۷]. بنابراین امروزه تحقیقات گسترده‌ای برای جایگزینی و استفاده از آندهای خنثی در فرآیند تولید تیتانیوم به روش FFC در حال انجام است. استفاده از این آندها باعث تولید گاز اکسیژن به جای گازهای گلخانه‌ای شده و همچنین عدم نیاز به جایگزین و استفاده طولانی مدت از آنها از جمله مزیت‌های این نوع آندها نسبت به آندهای گرافیتی است. با توجه به فعالیت‌های انجام شده، آندهای خنثی در تولید صنعتی Al به‌طور گسترده‌ای مورد بررسی و استفاده قرار گرفته‌اند[۸]، ولی در تولید الکترولیزی Ti این موضوع در حال تحقیق بوده و تاکنون آندهایی مانند SnO_2، Pt و $CaRuO_3$ مورد مطالعه قرار گرفته‌اند ولی هنوز به مرحله صنعتی شدن نرسیده‌اند[۹]. براساس مطالعات انجام شده توسط مک‌گریگور و همکارانش[۱۰]، فلز Ru کاندیدای مناسبی برای آند خنثی می‌باشد. زیرا این فلز و اکسید آن در شرایط الکترولیز پایدار است و مقاومت به خوردگی خوبی در دمای بالا دارد. از طرفی، اهمیت بالای این فلز مانع از آن می‌شود که بتوان از آن به صورت بالک استفاده نمود. بنابراین استفاده از آن به صورت پوشش به عنوان آند خنثی در فرآیند احیاء اکسید تیتانیوم به روش FFC، زمینه جدیدی از تحقیقات را پیش روی محققین قرار داده است. لذا در این تحقیق، هدف آن است که رفتار خوردگی پوشش فلز Ru روی Ti به عنوان آند خنثی مورد بررسی و مطالعه قرار گیرد و با آند تیتانیوم بدون پوشش مورد مقایسه قرار گیرد.

۲- روش تحقیق

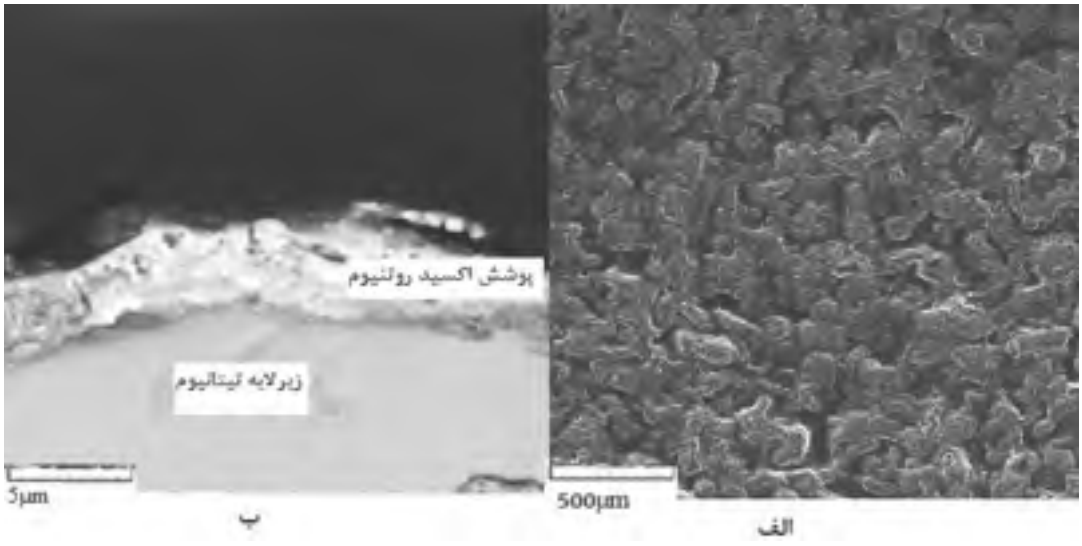
در این پژوهش، از تیتانیوم گرید دو به شکل استوانه به قطر mm ۱۶ و طول cm ۱۰ به عنوان زیرلایه استفاده شد. به‌منظور آماده‌سازی زیرلایه، ابتدا عملیات سندبلاست انجام شد. در مرحله بعد جهت چربی‌زدایی، شستشوی التراسونیک با مایع شوینده انجام گرفت و در نهایت عملیات اچ شیمیایی با محلول اسیدی حاوی HCl و HNO_3 (نسبت حجمی آنها ۱:۲ است) در دمای ۸۰ درجه سانتیگراد انجام شد. از کلرید روتنیوم با غلظت ۵ گرم بر لیتر ($RuCl_3$)، به عنوان ماده اولیه تامین کننده روتنیوم استفاده شد. با تعیین وزن مولی ماده اولیه و پوشش و سطح لازم برای پوشش‌دهی، مشخص شد که از محلول اولیه حاوی ۰/۴ گرم $RuCl_3$ برای پوشش‌دهی مورد نیاز است. اعمال پوشش به وسیله قلم‌مو انجام گرفت و بلافاصله پوشش توسط دمش هوای گرم، خشک گردید. عملیات خشک کردن، در دمای $120^{\circ}C$ و به مدت ۱۰ دقیقه انجام شد. عملیات کلسیناسیون با هدف دستیابی به ساختار اکسیدی در پوشش نیز در دمای $480^{\circ}C$ به مدت ۱۰ دقیقه انجام شد. مراحل اعمال پوشش، خشک کردن و کلسیناسیون چند مرتبه تکرار شد. در نهایت نمونه‌ها به مدت یک ساعت در همان دمای کلسیناسیون قرار گرفتند.

پس از ساخت آند، آنها باید برای انجام فرآیند FFC درون راکتور قرار گیرند تا آزمایشات مربوط به خوردگی و تغییرات پارامترهای الکترولیز و تاثیر آنها بر پایداری آندهای خنثی مورد بررسی قرار گیرد. نمک مذاب شامل ترکیب کلریدکلسیم و اکسیدکلسیم (مذاب $CaCl_2$-2%wtCaO) است. کاتد از جنس TiO_2 است که قرص‌های آن پس از زینتر، درون سبدی از جنس فولاد زنگ‌نزن قرار گرفتند. آزمایش الکتروشیمیایی فرآیند FFC در داخل راکتور آب‌بندی شده‌ای به شکل استوانه و از جنس فولاد زنگ‌نزن ۳۱۶ انجام شد که دارای سیستم آبگرد از جنس مس در غلاف بیرونی خود است و به صورت عمودی درون کوره ای که به همین منظور طراحی شده بود، قرار گرفت. اکسیژن‌زدایی از کاتد اکسید تیتانیوم در روش FFC تحت پتانسیل کاتدی کنترل شده انجام شد. در این روش از یک الکترود گرافیتی به عنوان الکترود مرجع استفاده شد و پتانسیل کاتد نسبت به مرجع به آهستگی منفی‌تر شد تا در مقدار ثابت ۱/۶- ولت قرار گرفت و الکترولیز در این پتانسیل کاتدی انجام شد. براساس مطالعات انجام شده، این پتانسیل، پتانسیل بهینه‌ای است که در آن شرایط بهینه احیاء در کاتد حاصل می‌شود[۱۱]. آزمون خوردگی در محیط کلرید کلسیم مذاب، با استفاده از آندهای خنثی

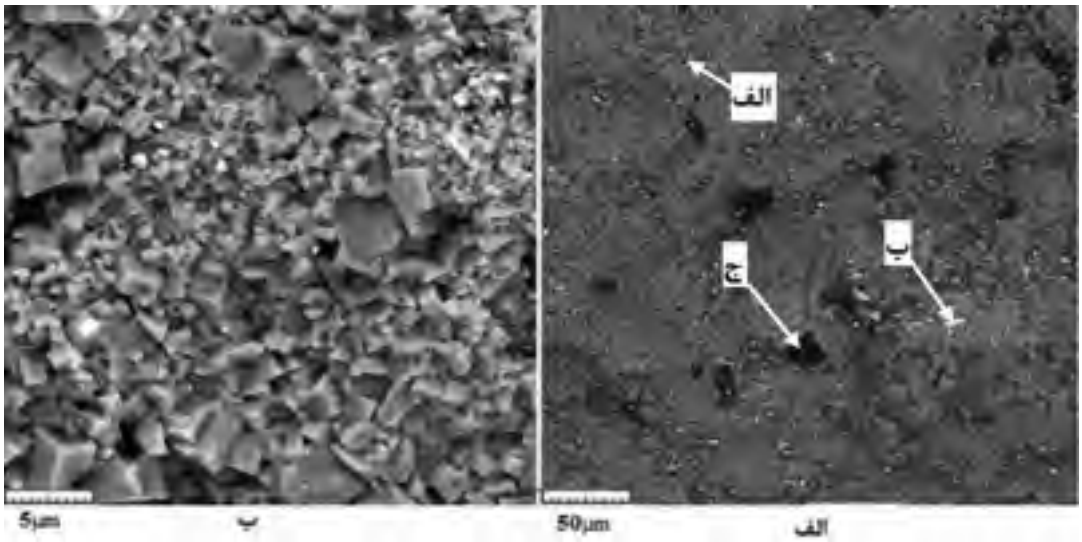
با پوشش اکسیدروتنیوم جهت مقایسه و بررسی مورفولوژیکی در زمان‌های ۴، ۸ و ۱۶ ساعت در دمای ۹۵۰ °C انجام شد. پس از انجام آزمون خوردگی سطح آند با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و آنالیز EDS و X-ray Map مورد مطالعه قرار گرفت.

۳- نتایج و بحث

شکل (۱) تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی بدست آمده از سطح و مقطع نمونه اکسید روتنیوم را نشان می‌دهد. همانطور که در این شکل دیده می‌شود، پوشش تقریبا به‌طور کامل سطح زیرلایه را پوشانده است. با توجه به شکل (۱)، لایه اکسیدی از تراکم مناسبی برخوردار است و شامل مناطق مسطح و ترک‌هایی در ساختار می‌باشد. این ساختار ناپیوسته و غیریکنواخت، که ماهیت این نوع پوشش‌ها است، به نام ساختار گل‌ترک‌دار شناخته می‌شود[۱۲]. همانطور که در شکل نیز مشخص است، ضخامت لایه اکسیدی به‌طور میانگین ۵μm است. با توجه به شکل (۱-ب) پوشش از تراکم مناسبی برخوردار است. دلیل تراکم پوشش، حضور اندک ترک در ساختار و همچنین لایه لایه بودن پوشش است که حین مرحله خشک کردن و عملیات حرارتی این لایه‌ها یکدیگر را می‌پوشانند. شکل (۲) نیز تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از سطح آند را پس از خوردگی به مدت ۴ ساعت نشان می‌دهد. میزان عناصر موجود بر روی سطح شکل (۲-الف) نیز با توجه به آنالیز EDS در جدول (۱) برحسب درصد وزنی بیان شده است.



شکل۱- تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از آند با پوشش اکسید روتنیوم، الف) سطح آند، ب) سطح مقطع آند



شکل۲- تصاویر میکروسکوپ الکترونی از سطح الکترود تیتانیوم با پوشش اکسید روتنیوم پس از خوردگی در محیط کلرید کلسیم مذاب به مدت ٤ ساعت و در دمای ۹۵°C.
الف) بزرگنمایی ۵۰۰ برابر، ب)بزرگنمایی بالاتر از ناحیه (الف)

جدول ۱- عناصر موجود بر روی سطح آند از نواحی مشخص شده (برحسب درصد وزنی)

عناصر	Ti	Ru	O	Cl	Ca	Fe	C
ناحیه الف	۲/۴۲	۶۹/۰۷	۲۸/۵۱	–	–	–	–
ناحیه ب	۱۱/۴۲	۳۵/۳۹	۷/۴۸	۳/۱۱	۳/۷۵	۳۷/۳۰	۱/۵۵
ناحیه ج	۳۳/۴۰	۳/۱۱	۳۲/۰۱	–	۲۵/۸۴	۱/۶۸	۳/۹۷

براساس نتایج بدست آمده از آنالیز EDS نمونه، سه منطقه مشخص شده است. در منطقه (الف)، مقادیر عناصر روتنیوم و اکسیژن نشان می‌دهد که پوشش اکسید روتنیوم بر روی زیرلایه تیتانیوم باقی مانده است. در ناحیه (ب) که یک ناحیه روشن است، مقدار عناصر روتنیوم و اکسیژن کاهش و مقدار تیتانیوم نسبت به منطقه (الف) افزایش یافته است. همچنین با توجه به آنالیز EDS از این منطقه عناصر Cl، Ca، Fe و C نیز شناسایی شده‌اند. حضور این عناصر در این منطقه می‌تواند نشان‌دهنده تشکیل لایه‌ای از محصولات خوردگی بر روی سطح آند باشد. براساس عناصر شناسایی شده حضور Ca و Cl می‌تواند در اثر رسوب نمک مذاب به صورت $CaCl_2$ بر روی سطح آند باشد. همچنین حضور آهن نیز می‌تواند به علت آلودگی مذاب کلرید کلسیم باشد.

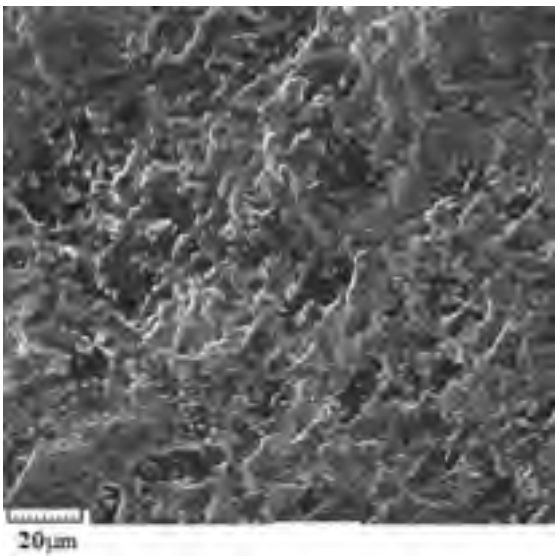
در منطقه (ج)، میزان عنصر تیتانیوم افزایش یافته و مقدار روتنیوم به شدت کاهش یافته است. با توجه به کاهش چشمگیر میزان روتنیوم و همچنین عدم شناسایی عنصر کلر در این ناحیه، به نظر می‌رسد که کلر در اثر تجزیه نمک مذاب کلرید کلسیم (واکنش۱)، بر روی پوشش آند قرار گرفته و روتنیوم در اثر واکنش با آن و تشکیل ترکیب کلرید روتنیوم (واکنش۲)، از سطح زیرلایه جدا شده و در نمک مذاب حل شده است. همچنین براساس میزان عنصر کلسیم شناسایی شده بر روی سطح نمونه در ناحیه (ج)، مشاهده می‌شود که مقدار آن نسبت به ناحیه (ب) افزایش یافته است و با توجه به افزایش میزان اکسیژن در این منطقه، می‌توان گفت کلسیم با اکسیژن واکنش داده و اکسید کلسیم بر روی نمونه تشکیل شده است (واکنش۳). با توجه به شکل (۲-ب) که از ناحیه (الف) می‌باشد، ملاحظه می‌شود که به دلیل دمای بالای فرآیند الکترولیز و گرمای ناشی از آن، ساختار پوشش دچار تغییر شده است. براساس نتایج بدست آمده، مکانیزم‌های تجزیه نمک مذاب و انحلال پوشش در اثر تماس نمونه با نمک مذاب کلرید کلسیم در حین فرآیند الکترولیز، بوسیله واکنش‌های زیر در فصل مشترک نمک مذاب/ آند رخ می‌دهد[۷]:

$$CaCl_2 = Ca^{++} + 2Cl^- \quad (۱)$$

$$RuO_2 + 4Cl^- = RuCl_4 + 2O^{2-} \quad (۲)$$

$$Ca^{++} + O^{2-} = CaO \quad (۳)$$

در اثر این واکنش‌ها، کلرید روتنیوم در مذاب حل شده و اکسیژن آزاد می‌شود. این اکسیژن با کلسیم حاصل از تجزیه نمک مذاب واکنش می‌دهد و اکسیدکلسیم بر روی آند رسوب می‌کند. شکل (۳) تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از سطح نمونه خورده شده به مدت ۸ ساعت را نشان می‌دهد و در جدول (۲) نیز مقادیر عناصر موجود بر روی سطح، حاصل از آنالیز EDS آورده شده است.



شکل۳- تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از سطح الکترود تیتانیوم با پوشش اکسیدروتنیوم پس از خوردگی در محیط کلریدکلسیم مذاب به مدت ۸ ساعت و در دمای ۹۵۰°C درصد وزنی)

جدول۲- آنالیز EDS از سطح نمونه خورده شده به مدت ۸ ساعت در محیط کلریدکلسیم مذاب (برحسب درصد وزنی)

عناصر	Ti	Ru	O	Ca	Fe
درصد وزنی	۳۵/۸۷	۲/۸۲	۳۳/۶۳	۲۵/۶۹	۱/۹۹

با توجه به شکل (۳)، ساختار اولیه پوشش اکسیدروتنیوم که به صورت یک پوشش متراکم در تمام سطح به صورت یکنواخت قرار داشت تغییر کرده و پوشش در اثر تماس با نمک مذاب کلرید کلسیم شکسته شده و یک ساختار متخلخل حاوی خلل و فرج در تصویر دیده می‌شود. براساس نتایج حاصل از آنالیز EDS که در جدول (۲) نشان داده شده است، مشاهده می‌شود که مقدار روتنیوم

بر روی سطح آند به شدت کاهش یافته است. همچنین به علت عدم شناسایی کلر در سطح نمونه، می‌توان گفت که علت کاهش روتنیوم واکنش آن با کلر است و در نتیجه این واکنش پوشش در نمک مذاب حل شده است. انتظار می‌رود مکانیزم این انحلال نیز براساس واکنش (۲) انجام شود که بر این اساس کلر در اثر واکنش با روتنیوم جایگزین اکسیژن شده و به صورت کلرید روتنیوم در الکترولیت مذاب حل شود و گاز اکسیژن نیز متصاعد شود.

عناصر کلسیم، تیتانیوم و آهن در سطح نمونه شناسایی شده است. در اثر تجزیه نمک مذاب در طول فرآیند الکترولیز و در فصل مشترک نمک مذاب/ آند، همانگونه که بیان شد کلر در اثر واکنش با روتنیوم در سطح آند باعث انحلال آن می‌شود و در نتیجه یون‌های اکسیژن در سطح آند آزاد می‌گردد. این اکسیژن در اثر اکسیداسیون نمونه به علت دمای بالای فرآیند با کلسیم واکنش می‌دهد و طبق واکنش (۳) بر روی سطح نمونه رسوب می‌کند. همچنین در اثر حل شدن اکسید روتنیوم در نمک مذاب، زیرلایه تیتانیوم در معرض اکسیژن قرار می‌گیرد[۱۳]. در نتیجه در نواحی که پوشش شکسته شده است اکسیژن با تیتانیوم واکنش انجام می‌دهد و اکسید تیتانیوم در سطح آند تشکیل می‌شود. بر همین اساس مکانیزم اکسیداسیون سطح نمونه می‌تواند به وسیله واکنش زیر رخ دهد:

$$Ti + O_2 = TiO_2 \qquad \Delta G^\circ_{۱۲۰۰} = -۱۶۱۳۳۱/۲\ cal \qquad (۴)$$

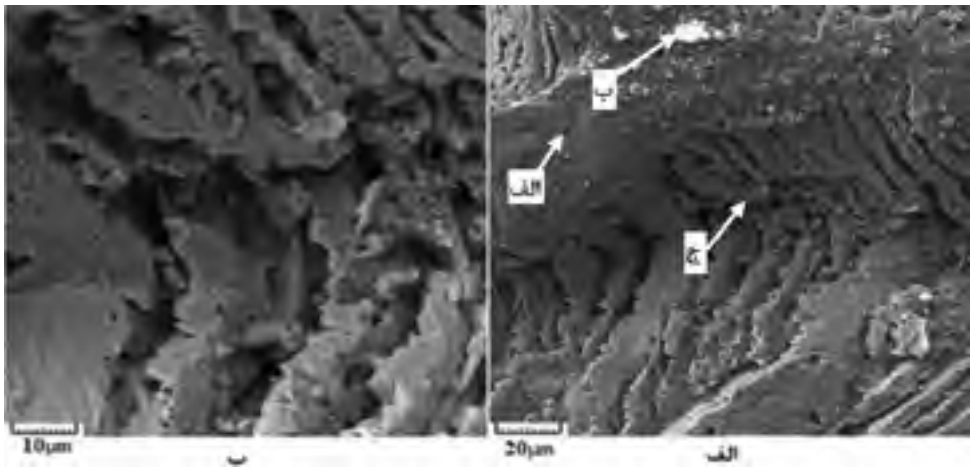
بنابراین می‌توان گفت که در این نمونه تشکیل اکسیدهای تیتانیوم و کلسیم به عنوان محصول خوردگی بر روی سطح نمونه اجتناب ناپذیر است.

شکل (۴)، تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از سطح آند را پس از ۱۶ ساعت تست خوردگی نشان می‌دهد. همانطور که در شکل مشاهده می‌شود، سطح نمونه در اثر تماس با مذاب به شدت دچار تخریب شده است و سطح در اثر تماس طولانی مدت نمونه با نمک مذاب کلرید کلسیم در دمای $۹۵۰\ ^\circ C$، دارای ساختار شیاردار شده است. مقادیر آنالیز EDS از نواحی مشخص شده در شکل (۴)، در جدول (۳) آورده شده است.

جدول ۳- عناصر شناسایی شده توسط آنالیز EDS از سطح آند با پوشش اکسید روتنیوم پس از ۱۶ ساعت آزمون خوردگی (برحسب درصد وزنی)

عناصر	Ti	O	Cl
ناحیه الف	۴۴/۹۸	۳۰/۵۷	۱/۳۷
ناحیه ب	۶۵/۴۰	۱۹/۸۱	۰/۶۵
ناحیه ج	۷۷/۵۷	۲۱/۲۳	۱/۲۰

با توجه به آنالیز فوق، مشاهده می‌شود که عنصر روتنیوم بر روی سطح نمونه شناسایی نشده است. به نظر می‌رسد که عدم شناسایی عنصر روتنیوم در سطح نمونه به سبب انحلال آن در نمک مذاب است. مکانیزم انحلال پوشش اکسید روتنیوم همانطور که قبلاً بیان شده بود، به سبب واکنش آن با کلر حاصل از تجزیه نمک مذاب کلرید کلسیم (واکنش۲) در طول فرآیند الکترولیز است. در اثر این واکنش کلرید روتنیوم تشکیل شده و در نتیجه در نمک مذاب حل شده است. براساس شکل (۴)، یک لایه اکسید سطحی بر روی نمونه مشخص شده است (منطقه الف). با توجه به آنالیز EDS، اکسید تیتانیوم و اکسید کلسیم به عنوان محصولات خوردگی در این ناحیه تشکیل شده‌اند. این لایه اکسیدی در اثر واکنش اکسیداسیون حین فرآیند، در فصل مشترک مذاب/ زیرلایه رخ می‌دهد که در منطقه (الف) قابل مشاهده است. در ناحیه (ب) که روشن‌تر از دیگر مناطق است، با



شکل٤- تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از سطح آند با پوشش اکسید روتنیوم پس از ۱۶ ساعت آزمون خوردگی در محیط کلرید کلسیم مذاب و در $۹۵۰^\circ C$. الف) بزرگنمایی ۱۰۰۰ برابر، ب) بزرگنمایی بالاتر از ناحیه (ج)

توجه به افزایش مقدار آهن نسبت به ناحیه (ب) و همچنین نبود کلسیم در این منطقه به نظر می‌رسد که این منطقه حاوی اکسید آهن است. در ناحیه (ج) که در شکل (۶-الف) نیز نشان داده شده است، سطح زیرلایه دچار خوردگی شدید شده و ساختار شیاردار به وجود آمده است. در اثر انحلال پوشش اکسید روتنیوم، سطح زیرلایه عاری از پوشش شده و در معرض محیط خورنده قرار می‌گیرد. در نتیجه یک فصل مشترک بین نمک مذاب و زیرلایه تیتانیوم به وجود می‌آید. در طول فرآیند الکترولیز نمک مذاب، کلر با تیتانیوم زیرلایه واکنش انجام می‌دهد و کلرید تیتانیوم تشکیل می‌شود، که در نمک مذاب حل شده و بنابراین مجدداً سطح جدیدی در برابر واکنش کلریزاسیون قرار می‌گیرد. به این ترتیب سطح فلز دچار خوردگی شدید شده و شیارهای موجود روی سطح نمونه به وجود می‌آید. مکانیزم تشکیل این شیارها براساس واکنش کلی زیر می‌تواند بیان شود[۱۴]:

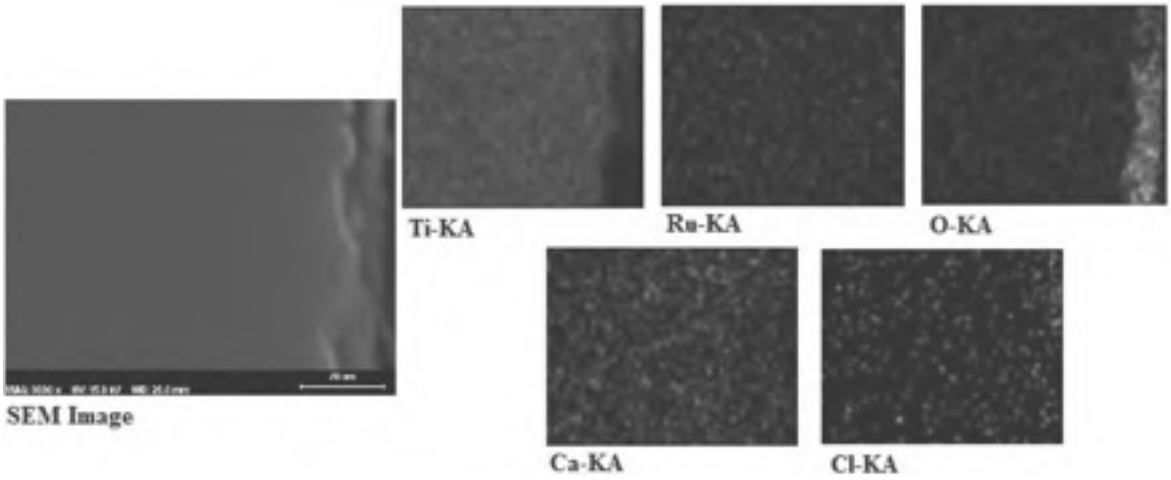
$$2Ti + 2CaCl_2 = 2TiCl_2 + 2Ca^{2+} + 4e^- \quad (۵)$$

الکترون تولید شده در واکنش بالا بر روی سطح کاتد قرار گرفته و موجب احیاء TiO_2 به فلز تیتانیوم می‌شود. همچنین یون Ca^{2+} نیز در اثر واکنش اکسیداسیون باعث تشکیل CaO بر روی آند می‌شود. برای نشان دادن توزیع عناصر مهم و تاثیرگذار در حین آزمون خوردگی که در بالا به آنها اشاره شد، از لایه خورده شده این نمونه آنالیز X-ray Map گرفته شد که نتایج آن در شکل (۵) نشان داده شده است.

همانطور که در شکل (۵) مشاهده می‌شود، نحوه توزیع روتنیوم در نمونه نشان می‌دهد که این عنصر بر روی سطح نمونه به مقدار بسیار کمی وجود دارد و تحت تاثیر فرآیند نفوذ به درون زیرلایه تیتانیوم نفوذ کرده است. در نتیجه می‌توان گفت که در اثر این نفوذ، یک ترکیب بین فلزی بین روتنیوم و تیتانیوم تشکیل شده است. تشکیل این ترکیب باعث شده است که از میزان اکسیداسیون زیرلایه کاسته شده و بنابراین ضخامت لایه تشکیل شده بر روی سطح آند بسیار اندک باشد. علت نفوذ روتنیوم به درون زیرلایه تیتانیوم، خمیری شدن سطح زیرلایه در اثر قرار گرفتن طولانی مدت در دمای بالا و در نمک مذاب و همچنین عبور جریان از آند است. همچنین نحوه توزیع اکسیژن نشان می‌دهد که یک لایه اکسیدی بسیار نازک بر روی سطح نمونه تشکیل شده است. با توجه به توزیع تیتانیوم و کلسیم به نظر می‌رسد، این لایه اکسیدی حاوی اکسید کلسیم و اکسید تیتانیوم است که مکانیزم تشکیل آنها قبلاً توضیح داده شده است. با توجه به شکل فوق، مشاهده می‌شود که کلر بر روی سطح نمونه توزیع شده و نفوذ آن به درون زیرلایه اندک است. می‌توان گفت، حضور کلر بر روی سطح نمونه به دلیل تجزیه نمک مذاب در فصل مشترک مذاب/آند است که در اثر آن مکانیزم انحلال پوشش اکسیدروتنیوم رخ می‌دهد و در نتیجه سطح عاری از اکسیدروتنیوم می‌شود. در نتیجه زیرلایه تیتانیومی در معرض واکنش با کلر قرار می‌گیرد، که در اثر این واکنش زیرلایه نیز خورده شده و شیارهای روی سطح نمونه به وجود می‌آیند. براساس نتایج بدست آمده و مطالعات انجام شده، می‌توان گفت شروع خوردگی در دمای بالا و در نمک مذاب به دلیل گسیختگی پوشش محافظ اکسید روتنیوم بر روی فلز تیتانیوم بوده که در اثر آن فلز تیتانیوم زیرلایه در معرض نمک مذاب قرار گرفته و در نتیجه نمک مذاب به‌طور مستقیم به فلز زیرلایه نفوذ می‌کند. در خوردگی دمای بالا، معمولاً محصولات واکنش خوردگی به صورت رسوبات اکسیدی بر روی سطح آند رسوب می‌کنند[۱۴]. براساس مطالعات انجام شده، مشخص شده است که مکانیزم انحلال RuO_2 در محیط کلرید کلسیم مذاب به صورت واکنش‌های زیر می‌باشد[۷]:

$$RuO_2 + 2/2Cl_2 = RuCl_4 + O_2 \quad (۶)$$

$$RuO_2 + 2CaCl_2 = RuCl_4 + 2CaO \quad (۷)$$



شکل ۵- آنالیز X-Ray Map از نمونه آند اکسیدروتنیوم پس از ۱۶ ساعت خوردگی در دمای ۹۵°C در کلریدکلسیم مذاب

براساس این واکنش‌ها، RuO_2 با انجام واکنش با نمک مذاب کلریدکلسیم به صورت ترکیبات کلریدی درون مذاب حل می‌شود و اکسیژن در مرحله بعد منجر به انجام فرآیند اکسیداسیون بر روی سطح آند شده و همچنین اکسیدکلسیم نیز به عنوان محصول خوردگی بر روی آند رسوب می‌کند[۱۵].

شکل (۶)، تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از سطح و مقطع آند تیتانیوم را پس از الکترولیز به مدت هشت ساعت در نمک مذاب کلریدکلسیم نشان می‌دهد. مقادیر عناصر شناسایی شده از سطح و مقطع تیتانیوم نیز به ترتیب در جداول (۴) و (۵) آورده شده است.

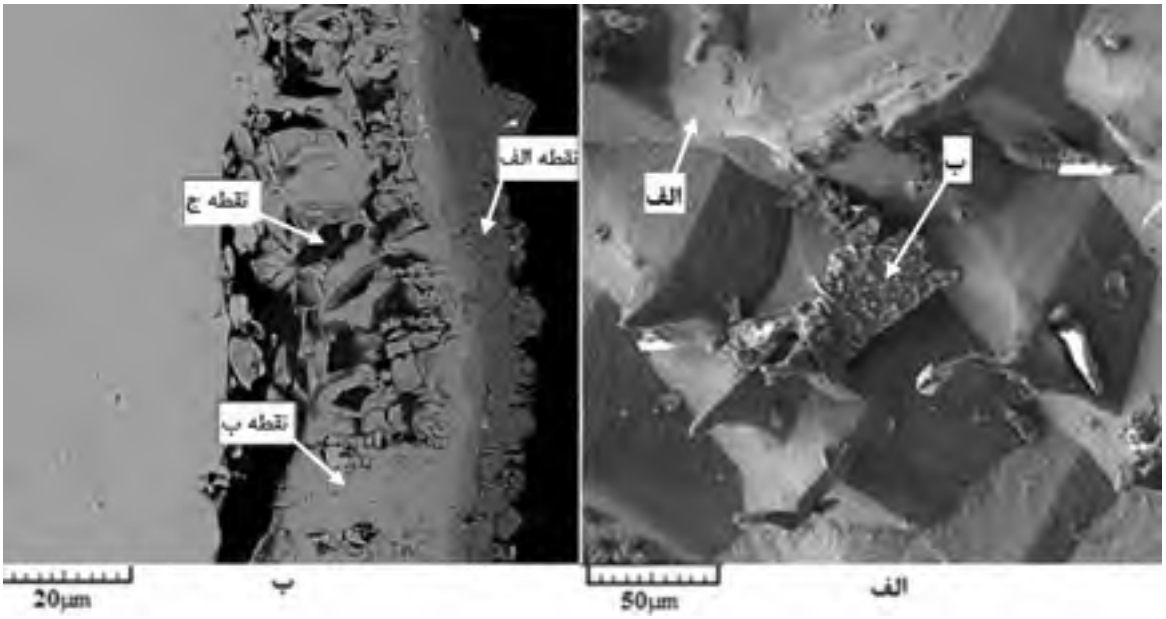
جدول ٤- آنالیز EDS از آند تیتانیوم از نقاط مشخص شده در شکل ۶- الف (برحسب درصد وزنی)

عناصر	Ti	O	Ca	Cl
ناحیه الف	۴۱/۱۱	۳۱/۱۸	۲۷/۷۱	-
ناحیه ب	۳۶/۷۲	۳۶/۶۱	۲۶/۰۲	۰/۶۵

با توجه به شکل (۶-الف)، مشاهده می‌شود که آند تیتانیوم در اثر قرار گرفتن در معرض نمک مذاب کلریدکلسیم، مورد حمله نمک خورنده قرار گرفته و سطح آن به صورت پلکانی شکل شده است. با توجه به آنالیز EDS از سطح نمونه در ناحیه (الف)، می‌توان گفت که اکسیدتیتانیوم و اکسیدکلسیم به عنوان محصولات خوردگی در سطح نمونه تشکیل شده‌اند. علاوه بر این، همانطور که در این تصویر نیز مشخص است در برخی نواحی بر روی سطح آند (ناحیه ب)، ناخالصی‌هایی قرار گرفته است. با توجه به آنالیز EDS از این ناحیه نیز می‌توان گفت که لایه رسوبی بر روی آند حاوی اکسیدکلسیم و اکسیدتیتانیوم است. به نظر می‌رسد کلسیم موجود در این لایه، در اثر واکنش تجزیه نمک مذاب بر روی آند در فصل مشترک مذاب و آند تیتانیوم قرار گرفته است. این لایه اکسیدی در اثر مکانیزم اکسیداسیون حین فرآیند، بر طبق واکنش‌های (۳) و (۴) در فصل مشترک مذاب/ آند تیتانیوم به وجود می‌آید. شکل (۶-ب)، تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از سطح مقطع آند تیتانیوم را نشان می‌دهد. در این شکل فازها و مناطق تشکیل

جدول ۵- آنالیز EDS از سطح مقطع آند تیتانیوم از نقاط مشخص شده در شکل ۶- ب (برحسب درصد وزنی)

عناصر	Ti	O	Ca	Cl	Al
نقطه الف	۴۶/۸۸	۳۰/۹۶	۲۲/۱۶	۰	-
نقطه ب	۹۲/۶۱	۷/۳۹	۰	۰	-
نقطه ج	۲۰/۹۸	۴۹/۴۰	۰/۹۷	۰/۰۸	۲۸/۵۷



شکل۶- تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از آند تیتانیوم پس از هشت ساعت خوردگی در کلریدکلسیم مذاب در دمای ۹۵°C. الف) سطح آند، ب) سطح مقطع آند

شده ناشی از خوردگی در اثر تماس با نمک مذاب کلریدکلسیم قابل مشاهده است. در این شکل دو لایه خوردگی مجزا، شامل لایه‌های خوردگی (الف) و (ب) مشخص شده است. براساس شکل (۶-ب) در لایه خورده شده نمونه تیتانیوم، سه ناحیه بر روی نمونه مشخص شده است. در ناحیه (الف) که لایه اکسیدی بالایی نمونه بوده و ضخامت آن حدود ۲۰μm است، مشاهده می‌شود که حاوی تیتانیوم، اکسیژن و کلسیم است. بنابراین به نظر می‌رسد، لایه اکسیدی تشکیل شده حاوی اکسیدتیتانیوم و اکسیدکلسیم است.
در ناحیه (ب) که لایه زیرین خوردگی بوده و ضخامت آن حدود ۶۰μm است، دو عنصر تیتانیوم و اکسیژن شناسایی شده است. بنابراین برطبق این آنالیز، لایه خوردگی زیرین به دلیل اکسیداسیون سطح تیتانیوم ناشی از دمای بالای فرآیند و در اثر واکنش با اکسیژن، شامل اکسیدتیتانیوم است. براساس شکل (۶-ب) در لایه زیرین نواحی تیره رنگی به شکل جزیره مشاهده می‌شود (ناحیه ج). با توجه به نتایج EDS از این ناحیه ملاحظه می‌گردد که علاوه بر عناصر تیتانیوم، اکسیژن و مقدار کمی کلسیم، آلومینیوم نیز در این ناحیه شناسایی شده است. به نظر می‌رسد که حضور Al در این مناطق به سبب آلوده شدن نمک مذاب است. در اثر این آلودگی، Al در حین فرآیند الکترولیز بر روی سطح نمونه قرار گرفته و به صورت یک ناخالصی از طریق ترک‌های سطحی به داخل لایه اکسیدی زیرین نفوذ می‌کند. آلومینیوم در اثر واکنش با اکسیژن در این ناحیه و با تشکیل Al_2O_3 در لایه خوردگی رسوب کرده و در حفرات ایجاد شده محبوس می‌شود.
با مقایسه لایه اکسیدی تشکیل شده در آند تیتانیوم بدون پوشش (شکل ۶-ب) و آند اکسیدروتنیوم (شکل۵)، مشاهده می‌شود که ضخامت لایه اکسیدی تشکیل شده بر روی آند تیتانیوم به مراتب بیشتر از آند اکسیدروتنیوم است. ضخامت لایه اکسیدی تشکیل شده بر روی آند تیتانیوم حدود ۸۰μm و ضخامت لایه اکسیدی آندهای اکسیدروتنیوم و پلاتین حدود ۲μm است. با توجه به این تفاوت ضخامت می‌توان گفت که خوردگی آند تیتانیوم بدون پوشش چندین برابر آندهای حاوی پوشش RuO_2 است. علت اصلی این اختلاف در ضخامت لایه اکسیدی نبود پوشش مناسب بر روی آند تیتانیوم است. در اثر نبود پوشش، مکانیزم اکسیداسیون و انحلال تیتانیوم در نمک مذاب با سرعت بیشتری رخ می‌دهد، که در نتیجه تیتانیوم در معرض تخریب شدید قرار می‌گیرد. از سوی دیگر همانطور که قبلاً نیز بیان شد، به دلیل نفوذ روتنیوم در زیرلایه تیتانیوم و تشکیل ترکیب بین فلزی، نرخ مکانیزم‌های انحلال و اکسیداسیون سطح در آندهای خنثی کاهش پیدا می‌کند. بنابراین ضخامت لایه اکسیدی تشکیل شده بر روی سطح آندهای خنثی بسیار کمتر از آند تیتانیوم بدون پوشش می‌شود.

نتیجه گیری

بررسی‌ها نشان داد که با افزایش زمان الکترولیز، پوشش اکسید روتنیوم در اثر واکنش با کلر ناشی از تجزیه نمک مذاب، با تشکیل ترکیب کلرید روتنیوم درون نمک مذاب حل شده است و در نتیجه سطح آند عاری از پوشش در معرض نمک مذاب قرار گرفته و خورده شد. از سوی دیگر به دلیل دمای بالای فرآیند الکترولیز بخشی از روتنیوم پوشش، در اثر خمیری شدن سطح و مکانیزم نفوذ به درون زیرلایه نفوذ می‌کند. در اثر این نفوذ و تشکیل ترکیب بین فلزی بین تیتانیوم و روتنیوم، همچنین تشکیل شدن لایه نازک اکسیدی سطحی در اثر اکسیداسیون آند، نرخ انحلال زیرلایه در نمک مذاب کاهش پیدا کرده است. از سوی دیگر با مقایسه رفتار آند تیتانیوم بدون پوشش با آند حاوی پوشش می‌توان دریافت که ضخامت لایه تشکیل شده بر روی آند تیتانیوم بدون پوشش بسیار بیشتر از آند حاوی پوشش اکسید روتنیوم است، که دلیل این امر نفوذ روتنیوم به درون زیرلایه تیتانیومی است. با توجه نتایج بدست آمده از رفتار آندهای خنثی مورد استفاده در این پژوهش می‌توان دریافت که عملکرد آند خنثی با پوشش اکسیدروتنیوم در مقایسه با آند گرافیتی، به دلیل انحلال این پوشش‌ها در نمک مذاب، در مقایسه با آندهای گرافیتی چندان رضایت بخش نیست. بنابراین به نظر می‌رسد، استفاده از پوشش اکسید روتنیوم به تنهایی نمی‌تواند مقاومت به خوردگی مناسبی در برابر نمک مذاب داشته باشد و به دلیل هزینه تولید بالای این آندها در مقایسه با آند گرافیتی، قابلیت تجاری شدن را ندارد.

مراجع

[1] S. Liu, "A study of preparation of titanium metal by the electrochemical reduction of titanium dioxide in molten salt", The Second International Conference on Mining Engineering and Metallurgical Technology, 2011, Pp. 1-6.

[2] B. Wang, L. Zhou, X. Lan, X. Zhao, J. Cui, "Cathode Preparation of Electrochemical Reduction Process of TiO_2 to Titanium", Rare Metal Materials and Engineering, Vol. 39, 2010, Pp. 1513-1518.

[3] K. Sommer, B. Friedrich, "Titanium Molten Salt Electrolysis-Latest Developments", RWTH Aachen University, Aachen, Germany, 2005.

[4] A. J. Fenn, G. Cooley, D. Fray, L. Smith, "Exploiting the FFC Cambridge process", Advanced materials and processes, Cambridge University, England, 2004, Pp. 51-53.

[5] G. Chen, D. Fray, T. Farthing, "Direct Electrochemical Reduction of Titanium Dioxide to Titanium in Molten $CaCl_2$", nature, Vol 407, 2000, Pp. 361-364.

[6] Ch. Nagesh, C. S. Ramachandran, "Electrochemical process of titanium extraction", Trans. Nonferrous Met. Soc. China 17, 2007 Pp. 429-443.

[7] H. Yin, L. Gao, H. Zhu, X. Mao, F. Gan, D. Wang, "On the development of metallic inert anode for molten $CaCl_2$–CaO System", Electrochimica Acta 56, 2011, Pp3296-3302.

[8] I. Galasiu, R. Galasiu, J. Thonstad, "Inert anodes for aluminium electrolysis", 1st edition, Aluminium-Verlag Marketing & Communication GmbH, Germany, 2007

[9] D. Wang, W. Xiao, "Inert Anode Development for High-Temperature Molten Salts", Molten Salts Chemistry, 2013, Pp. 171-186

[10] K. McGregor, E. Frazer, A. Urban, M. Pownceby, R. Deustcher, "Development of Inert anode Materials for Electrowinning in Calcium Chloride Melts", ESC Trans, Vol. 2, Issue 3, 2006, Pp 369-380.

[11] G. Chen, D. Fray, T. Farthing, "Cathodic Deoxygenation of the Alpha Case on Titanium and Alloys in Molten Calcium Chloride", Metallurgical and materials Transactions B, Vol. 32B, 2001, Pp. 1041-1052

[12] G. R. P. Malpass, R. S. Neves, A. J. Motheo, "A comparative study of commercial and laboratory-made $Ti/Ru_{0.3}Ti_{0.7}O_2$ DSA electrodes: "In situ" and "ex situ" surface characterisation and organic oxidation activity", Electrochimica Acta 52, 2006, Pp. 936–944.

[13] S. Jiao, D. J. Fray, "Development of an inert anode for electrowinning in Calcium Chloride-Calcium Oxide Melts", Metallurgical and materials Transactions B, Vol. 41B, 2010, Pp. 74-79.

[14] A. M. Kruizenga, "Corrosion Mechanisms in Chloride and Carbonate Salts", Sandia National Laboratories, 2012.

[15] D. Wang, W. Xiao, "Inert Anode Development for High-Temperature Molten Salts", Molten Salts Chemistry, 2013, Pp. 171-186.

مقایسه مقاومت به خوردگی پوشش‌های نانوکامپوزیتی Ni-W-PCTFE با پوشش‌های Ni-W در محلول ۳/۵٪wtNaCl

میرقاسم حسینی*[۱]، حکیمه تیموری‌نیا[۲]

[۱] استاد آزمایشگاه پژوهشی علوم و تکنولوژی الکتروشیمی، دانشکده شیمی، دانشگاه تبریز
[۲] کارشناس ارشد نانوشیمی، دانشکده شیمی، دانشگاه تبریز

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

تاریخ دریافت: ۱۳۹۳/۰۹/۰۵ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۳/۱۱/۰۳

چکیده

درکار حاضر پوشش‌های نانوکامپوزیتی Ni-W-PCTFE به روش ترسیب الکتروشیمیایی از یک حمام تارتاراتی در حضور غلظت‌های مختلفی از پلی کلروتری فلوئورواتیلن (PCTFE) بر روی صفحات مس ترسیب داده شدند. اثر غلظت PCTFE بر روی مقاومت به خوردگی بررسی شد. مورفولوژی سطح و ترکیب پوشش‌های نانوکامپوزیتی با استفاده میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و پراش انرژی اشعه ایکس (EDX) مطالعه شد. مقاومت به خوردگی پوشش‌های حاصل با استفاده از تکنیک‌های پتانسیل مدار باز (OCP)، طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی (EIS) و پلاریزاسیون تافل در محلول 3.5٪wt NaCl بررسی شد. نتایج این مطالعات نشان دهنده جابجایی قابل ملاحظه پتانسیل خوردگی در جهت پتانسیل‌های نجیب‌تر، کاهش در دانسیته جریان خوردگی و افزایش در مقاومت انتقال بار با مشارکت PCTFE در زمینه Ni-W است. بطوریکه کمترین جریان خوردگی (۵×۱۰^{-۸} A cm$^{-۲}$) و بیشترین مقاومت انتقال بار (۱۹۶۸۶ Ω cm^2) برای پوشش نانوکامپوزیتی حاصل از حمام حاوی ۴ g/L PCTFE بدست آمد.

کلمات کلیدی: پوشش نانوکامپوزیتی، نیکل- تنگستن- پلی کلروتری‌فلوئورواتیلن، میکروسکوپ الکترونی روبشی، پلاریزاسیون تافلی، طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی(EIS)

Comparsion of corrosion resistance of Ni-W-PCTFE nanocomposite coatings with Ni-W coatings in the 3.5%wt NaCl Solution.

M. G. Hosseini[1]*, H.Teimouriniya[2]

[1] Professor, Department of Chemistry, University of Tabriz.

[2] M.Sc. in nanochemistry, Department of Chemistry, University of Tabriz.

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

Submission: 2014, 11, 26 Acceptance: 2015, 01, 23

Abstract

In the present work, Ni-W-PCTFE nanocomposite coatings were electrodeposited in the presence of different concentrations of polychlorotrifluoroethylene (PCTFE) from the tartrate bath on the plates of copper. The effect of the concentration of PCTFE was investigated on the corrosion resistance. Surface morphology and composition of the nanocomposite coating were characterized by scanning electron microscopy (SEM) and energy dispersive X-ray (EDX) measurements. Corrosion resistance of produced coatings were evaluated using open-circuit potential (OCP), electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and polarization techniques in 3.5% wt NaCl solution. The results of these studies show a significant shift in the corrosion potential toward noble potentials, decrease in the corrosion current density and increase in the charge transfer resistance with the incorporating of PCTFE particles in the Ni-W matrix. While The lowest corrosion current (5×10^{-5}A cm^{-2}) and the highest charge transfers resistance (19686 Ω cm^2) for nanocomposite coatings obtained from the bath containing 4 g/L PCTFE.

Keywords: nanocomposite coating, nickel- tungsten- polychlorotrifluoroethylene, scanning electron microscopy (SEM), electrochemical impedance spectroscopy (EIS), tafel polarization

۱- مقدمه

با توسعه علم مواد، مواد نانوکامپوزیتی یک نقش اصلی را در بالا بردن مقاومت سایشی و کاهش اصطکاک به خاطر خواص مکانیکی و فیزیکی منحصر به فردشان نسبت به مواد تک فازی، بازی می کنند. نانوکامپوزیت‌ها به علت دارا بودن خواص بهتر مغناطیسی، مکانیکی، نوری و فیزیکی نسبت به حالت توده‌ای همین مواد، به طور وسیعی مورد توجه واقع شده‌اند. یکی از روش‌های تهیه نانوکامپوزیت‌ها تکنیک پوشش‌دهی الکتروشیمیایی است که از همرسوبی ذرات پخش شده در زمینه فلز، نانوکامپوزیت حاصل می شود. خواص مکانیکی و شیمیایی و مقاومت به خوردگی این پوشش‌های نانوکامپوزیتی با افزودن ذرات سخت نظیر SiC ، B_4C، Al_2O_3 و الماس بهبود می یابد. همچنین افزودن مواد روان کننده خشک از قبیل MoS_2، PCTFE، PTFE و گرافیت خواص ضد چسبندگی و روانکاری بالایی به این پوشش‌ها می‌بخشد. در این مقاله به بررسی تاثیرات غلظت PCTFE بر مقاومت خوردگی پوشش‌های نانوکامپوزیتی آلیاژ Ni-W می‌پردازیم. پلی‌کلروتری‌فلوئورواتیلن (PCTFE)؛ فلوئوروپلیمری با ساختار شیمیایی و خواص مکانیکی مشابه پلی‌تترافلوئورواتیلن (PTFE) است و تفاوت آن با مولکول PTFE در جایگزینی یک اتم کلر بجای فلوئور در هر مونومر می‌باشد. PCTFE دارای خواص مقاومت حرارتی بالا، مقاومت خوردگی بالا، ضریب اصطکاک بسیار عالی، روانکاری بالا و مقاومت بالا در مقابل جذب رطوبت می‌باشد.

رسوب الکتروشیمیایی کامپوزیتی یک فرایند تقویت سطحی جدید است که از بعضی ذرات آلی و معدنی استفاده می‌شود که می‌توانند با فلز یا آلیاژ همرسوبی کنند تا پوشش‌های کامپوزیتی با خواص ویژه‌ای مانند مقاومت سایشی، مقاومت اکسیداسیون دمای بالا، مقاومت خوردگی و سختی بالا را بوجود آورند [۱-۸]. همرسوبی نیکل با تنگستن به خاطر خواص منحصر به فردی نظیر سختی بالا، نقطه ذوب بالا، استحکام کششی بالاو ضریب انبساط حرارتی پایین توجه زیادی به خود جلب کرده است. نانوکامپوزیت های Ni-W نسبت به پوشش‌های خالص نیکل دارای خواص مکانیکی و شیمیایی بهتری می باشند [۱-۵, ۹-۱۲]. بطور کلی، دانسیته جریان خوردگی بطور چشمگیری با افزایش تنگستن به نیکل کاهش می یابد و وجود تنگستن در آلیاژهای آمورف مقاومت به خوردگی این آلیاژها و دیگر مواد مشابه را افزایش می‌دهد. این پوشش‌های کامپوزیتی، به خاطر خواص مطلوب و نداشتن اثرات زیست محیطی جایگزین مناسبی برای پوشش های کروم سخت می باشند [۲, ۱۳-۱۵]. طبق مطالعات انجام شده بر روی پوشش نانوکامپوزیتی Ni-P-PCTFE مشاهده شده که تلفیق ذرات PCTFE به زمینه Ni-P باعث افزایش جلای فلزی، کاهش زبری سطح، تغییر ترکیب شیمیایی و کاهش نقص‌های پوشش می شود [۱۶].

در کار حاضر برای اولین بار پوشش‌های نانوکامپوزیتی Ni-W-PCTFE در حضور غلظت‌های مختلی از PCTFE، به روش ترسیب الکتروشیمیایی تهیه و مقاومت به خوردگی آنها با استفاده از روش‌های پلاریزاسیون و EIS در محلول 3.5wt NaCl درصد وزنی مورد بررسی قرار گرفته است.

۲- مواد و روش تحقیق

پوشش‌های نانوکامپوزیتی Ni-W-PCTFE به روش ترسیب الکتروشیمیایی بر روی صفحات مانت شده مسی با خلوص ۹۹/۹٪ و با مساحت سطح $1cm^2$ ترسیب داده شدند. ترکیب و شرایط حمام ترسیب الکتروشیمیایی پوشش Ni-W-PCTFE در جدول ۱ آورده شده است. تمامی مواد شیمیایی مورد استفاده محصول شرکت مرک بوده و عبارتند از: سدیم پتاسیم تارتارات ($NaKC_4H_4O_6$) با درصد خلوص ۹۹/۹۹٪ بعنوان عامل کمپلکس کننده، سدیم تنگستات ($Na_2WO_4.2H_2O$) با درصد خلوص ۹۹/۹۹٪ بعنوان منبع تنگستن و نیکل(II) سولفات($NiSO_4,6H_2O$) با درصد خلوص ۹۹/۹۹٪ بعنوان منبع نیکل. همچنین برای کمک به پراکندگی یکنواخت ذرات PCTFE (سیگما آلدریچ، nm ۲۰۰ – ۲۰) در زمینه فلزی از سدیم دو دسیل بنزن سولفونات ($C_{18}H_{29}NaO_3S$)با نام اختصاری SDS و با درصد خلوص ۹۹/۹۹٪ بعنوان سورفکتانت استفاده شد. در حین ترسیب الکتروشیمیایی، از یک همزن مغناطیسی با سرعت ۷۵۰ دور بر دقیقه برای هم زدن محلول حمام استفاده شد. پیش از ترسیب، الکترودها با کاغذ سمباده‌های ۶۰۰، ۸۰۰، ۱۵۰۰ و ۳۰۰۰ سمباده شدند. سپس در محلول سدیم هیدروکسید ۳۰٪ به مدت ۵ دقیقه چربی گیری شدند و در آب مقطر شسته شدند. در ادامه نمونه‌های چربی‌گیری شده در محلول اسید سولفوریک ۱۰٪ حدود ۲ دقیقه اکسیدزدایی (اسید شویی) شده و مجددا در آب مقطر شسته شدند. سرانجام نمونه‌ها با یک ترازوی آزمایشگاهی با حساسیت ۰/۰۱ g وزن شده و جهت پوشش‌دهی در حمام تارتاراتی [۱۵,۱۷] قرار داده شدند.

جدول ۱- ترکیب شیمیایی و شرایط حمام پوشش‌دهی الکتروشیمیایی Ni-W-PCTFE

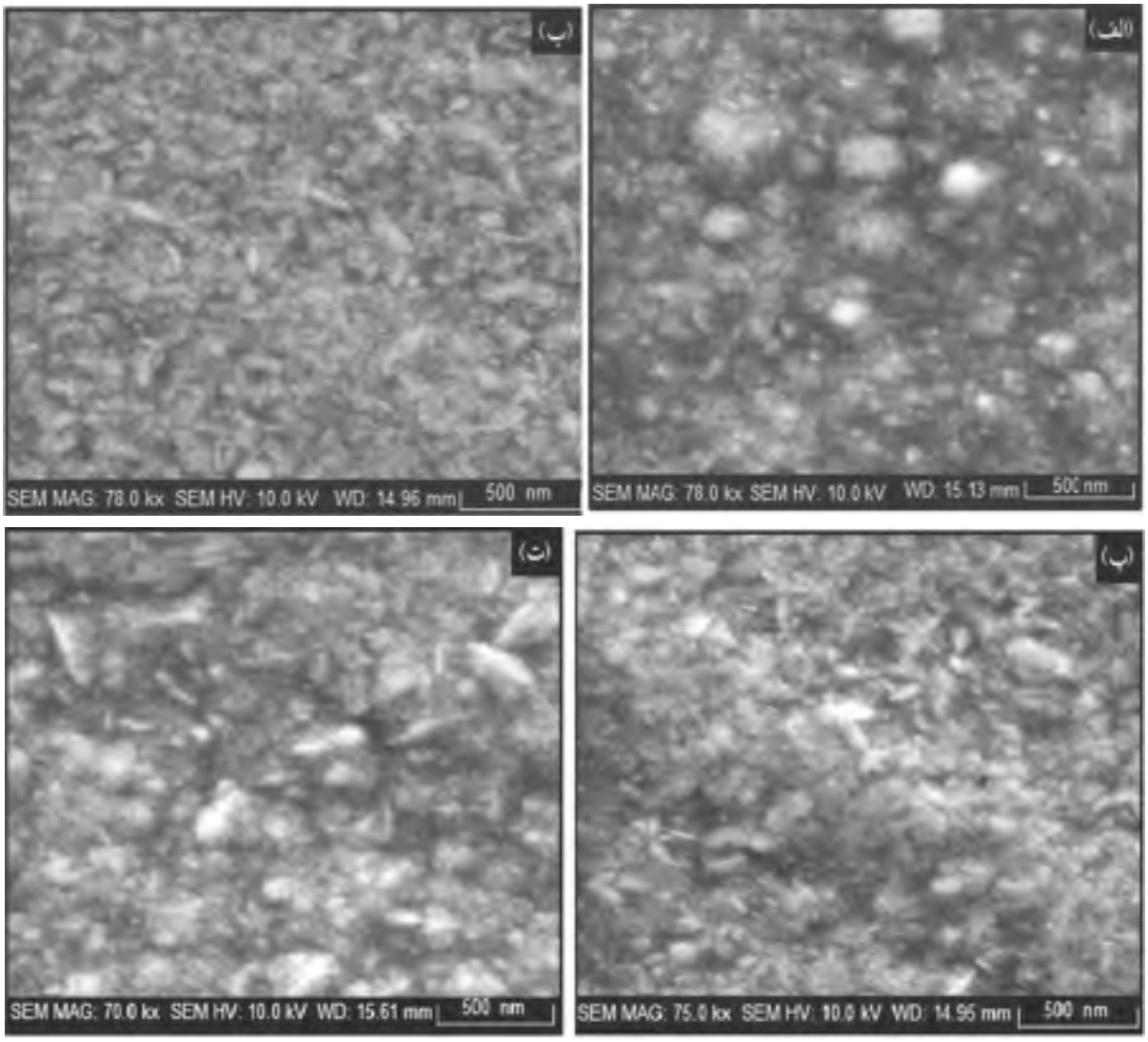
کاتد	i ($mA.cm^{-2}$)	t (min)	pH	T (°C)	سورفکتانت (g/L)	PCTFE (g/L)	سدیم پتاسیم تارتارات (g/L)	سدیم تنگستات (g/L)	نیکل سولفات (g/L)
صفحات مسی	۱۰۰	۳۰	۴/۵-۵/۵	۵۰	۰/۰۰۱	۰-۱۲	۸۵	۶۵	۳۰

تست‌های خوردگی الکتروشیمیایی شامل پتانسیل مدار باز (OCP)، طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی (EIS) و پلاریزاسیون تافل در محلول 3.5٪wt NaCl توسط یک دستگاه پتانسیواستات/ گالوانواستات پیشرفته (مدل ۲۲۶۳ EG&G PARSTAT) مجهز به نرم افزار Powersuite انجام گرفت. در این آزمایشات یک توری پلاتینی با سطح هندسی ۲۰cm^2 به عنوان الکترود کمکی بوده، در حالیکه تمامی پتانسیل‌ها نسبت به الکترود مرجع کالومل (SCE) اندازه‌گیری شد. پیش از اندازه‌گیری امپدانس و پلاریزاسیون تافل، نمونه‌ها جهت به دست آوردن پتانسیل مدار باز در محلول 3.5٪wt NaCl غوطه ور شدند. منحنی‌های پلاریزاسیون تافلی در محدوده پتانسیل ۰/۲V± نسبت به OCP و با سرعت اسکن ۰/۲mVs ثبت شدند. اندازه گیری‌های امپدانس در محدوده‌ی فرکانس ۲ mHz-۱۰۰kHz و در پتانسیلی به بزرگی EOCP انجام گرفته و داده‌های بدست آمده با استفاده از نرم افزار Zview(II) فیت و آنالیز شدند.

۳- بحث و نتایج

۳ -۱- مورفولوژی سطح پوشش‌های نانوکامپوزیتی و اثر غلظت PCTFE بر روی سرعت پوشش دهی الکتروشیمیایی

موفولوژی سطح پوشش‌های Ni-W و Ni-W-PCTFE در شکل ۱ نشان داده شده است. همانطور که مشاهده می‌شود سطح پوشش‌های Ni-W-PCTFE بسیار صاف و یکنواخت بوده و از ذرات بی شکل بسیار ریزی تشکیل یافته که اندازه آنها در دامنه۱۰۰-۲۰ nm می‌باشد. در مقابل سطح پوشش‌هـای Ni-W زبرو با ابعـاد مختلفـی از ذرات تشکیل یافته که قطر آنها از چند میکرون تا چند نانومتر متغیر است. همچنین مشاهده می‌شود که ابعاد دانه‌ها در پوشش



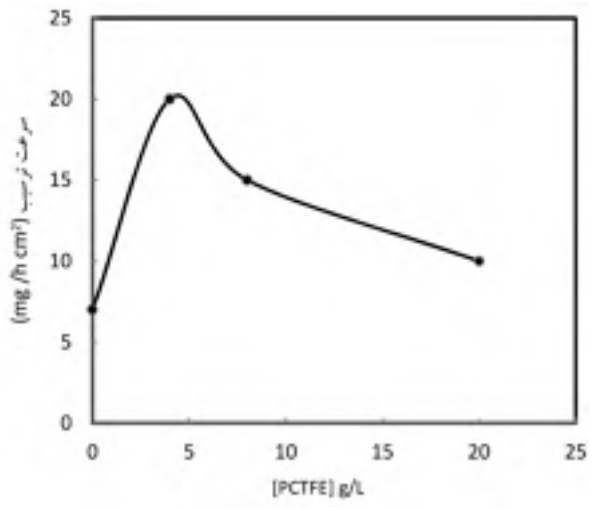
شکل۱- تصاویر SEM پوشش‌های نانوکامپوزیتی Ni-W-PCTFE در حمام حاوی غلظت‌های مختلفی از PCTFE الف) ۰g/L، ب) ۴g/L، پ) ۸g/L، ت) ۲۰g/L

نانوکامپوزیتی Ni-W-PCTFE کمتر از پوشش Ni-W است که نشان‌دهنده متراکم بودن پوشش‌های نانوکامپوزیتی بوده و بیانگر این است که پوشش‌های دارای PCTFE براق‌تر، صاف‌ترو و دارای ساختار یکنواخت‌اند، به دلیل همین خواص پوشش‌ها امکان گرفتن تصاویر SEM با وضوح خیلی بالا امکان‌پذیر نبود. در بین پوشش‌های دارای PCTFE نیز، با افزایش غلظت PCTFE از مقدار ۴ گرم بر لیتر در حمام رسوب‌دهی الکتروشیمیایی از یکنواختی پوشش کاسته شده و پوشش‌های زبرتر و با دانه‌بندی درشت تر حاصل می‌شود.
PCTFE یک ماده آبگریز بوده و پخش و سوسپانسیون کردن آن در محلول آبی دشوار است. بنابراین به منظور غلبه بر این مشکل از سورفکتانت سدیم دودسیل بنزن سولفونات استفاده شده است. سورفکتانت SDS دارای دو سر قطبی و غیر قطبی می‌باشد که با اتصال سر غیرقطبی آن به مولکول‌های PCTFE و سر قطبی آن به مولکول‌های آب در سوسپانسیون کردن PCTFE در محلول آبی نقش اساسی دارد. نتایج حاصل از بررسی اثر تغییرات غلظت PCTFE بر روی سرعت ترسیب الکتروشیمیایی پوشش نانوکامپوزیتی Ni-W-PCTFE در حضور غلظت ثابتی از سورفکتانت (۰/۰۰۱ g/L) در شکل ۲ آورده شده است. این نمودار نشان می دهد که تا غلظت ۴ g/L PCTFE، سرعت ترسیب الکتروشیمیایی افزایش شدیدی دارد و بعد از آن به تدریج کاهش می یابد. در این غلظت سرعت هسته زایی بیشینه بوده و کریستال‌ها فرصت کمتری برای رشدکردن دارند و در نتیجه پوشش‌های حاصل، صاف و براقترند. سرعت ترسیب الکتروشیمیایی در غلظت ۴ g/L PCTFE که با استفاده از رابطه (۱) بدست می آید ۲۰ mg/h cm ^{2} است.

رابطه (۱)

سطح کاتد × زمان / وزن پوشش = سرعت ترسیب الکتروشیمیایی

که در این معادله وزن پوشش بر حسب میلی گرم (mg) و زمان بر حسب ساعت (h) و سطح کاتد بر حسب (cm^2)می‌باشد[۱۶].
مکانیسم ترسیب پوشش Ni-W-PCTFE مشابه سیستم‌های کامپوزیتی Ni-P-PCTFE است [۱, ۲]. این مکانیسم شامل سه مرحله است: (۱)ذرات ابتدا با نیروی همرفت جابجا می‌شوند، (۲) ذرات با یون‌های جذب شده‌شان می توانند در سطح بستر بطور ضعیف جذب شوند و (۳) ذرات با احیای بعضی از یون‌های جذب شده بطور برگشت ناپذیر در داخل شبکه به دام می‌افتند[۱۸]. درسیستم نانوکامپوزیتی Ni-W-PCTFE با اکسایش مولکول‌های آب، الکترون‌های مورد نیاز جهت احیای یون‌های دیگر تامین می‌شود.



شکل۲. تغییرات سرعت فرآیند ترسیب الکتروشیمیایی بر حسب غلظت PCTFE

یون‌های Ni^{+2} در محلول در طول لایه نفوذ، نفوذ کرده و بر روی سطح ترسیب داده می‌شوند. جریان جزیی جهت احیای سورفکتانت‌ها و یون‌هایی که از بالک محلول به سمت بستر حرکت کرده‌اند مصرف می‌شود. واکنش‌های اکسایش و کاهش در این محلول به شکل زیر می‌باشد:

$$Ni^{2+} + 2e^- \rightarrow Ni \quad (۱)$$

$$HWO_4^- + 7H^+ + 6e^- \rightarrow W + 4H_2O \quad (۲)$$

$$H_2O \rightarrow 2e^- + 2H^+ + \frac{1}{2}O_2 \quad (۳)$$

از آنجا که یون‌های تنگستن به تنهایی قادر به نفوذ نیستند، حضور یون‌های نیکل برای کمک به ترسیب تنگستن الزامی است [۱۹]. با توجه به گونه‌های موجود در محیط، می توان نتیجه گرفت که یون‌های تنگستن از کمپلکس‌های دو فلزی [$(Ni(Htart)(HWO_4)$] ترسیب می‌شود، در حالی که یون‌های نیکل علاوه بر این کمپلکس‌ها از کمپلکس‌های $^+$[(Ni(Htart)] نیز احیا می‌شود.که این توجیه با استفاده از درصد عناصر بدست آمده از آنالیزهای EDX نیز اثبات می‌شود. جدول ۲ نشان می‌دهد که درصد نیکل ترسیب شده در پوشش نسبت به تنگستن موجود بیشتر می‌باشد. واکنش‌های احتمالی انجام گرفته در این محلول به شرح زیر می‌باشد[۲۰].

$$Tart^{2-} + H^+ \rightarrow Htart^- \quad (۴)$$

$$WO_4^{2-} + H^+ \rightarrow HWO_4^- \quad (۵)$$

$$HWO_4^- + Htart^- + Ni^{2+} \rightarrow [(Ni(Htart)(HWO_4)] \quad (۶)$$

$$Htart^- + Ni^{2+} \rightarrow [(Ni(Htart)]^+ \quad (۷)$$

که یون‌های W از کمپلکس‌های [$(Ni(Htart)(HWO_4)$]، یون‌های نیکل از کمپلکس‌های [$(Ni(Htart)(HWO_4)$] و [$^{+}(Ni(Htart)$] ترسیب می‌شوند [۹, ۱۸, ۲۱ ,۲۲]. شکل ۳، نتایج آنالیز عنصری EDX پوشش‌های Ni-W و Ni-W-PCTFE که از محلولی با غلظت ۴g/L از PCTFE ترسیب داده شده است را بصورت کیفی نشان می‌دهد. حضور پیک‌های مربوط به عناصر کربن، کلر و فلوئور نشان می‌دهد که ذرات PCTFE با موفقیت در شبکه کریستالی Ni-W مشارکت کرده‌اند.

۳-۲- اندازه‌گیری پتانسیل مدار باز با زمان

شکل۴ تغییرات پتانسیل مدار باز با زمان را برای پوشش‌های نانوکامپوزیتی Ni-W-PCTFE در محلول 3.5٪wt NaCl نشان می‌دهد. مشاهده می شود که با افزایش PCTFE، EOCP مثبت‌تر می شود.که این نشان دهنده افزایش مقاومت به خوردگی نانوکامپوزیت‌های حاصل در مقایسه با پوشش Ni-W است. طبق این منحنی پوشش نانوکامپوزیتی حاصل از حمام شامل ۸ g/L PCTFE مثبت ترین مقدار EOCP را دارد و این نشان دهنده افزایش مقاومت به خوردگی این پوشش در مقایسه با پوشش های دیگر است. ولی تنها به این روش اکتفا نشده است و از روش‌های الکتروشیمیایی پیشرفته‌تری نظیر طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی و پلاریزاسیون استفاده شد تا از نتایج حاصل از روش پتانسیل مدار باز با زمان اطمینان حاصل شود.

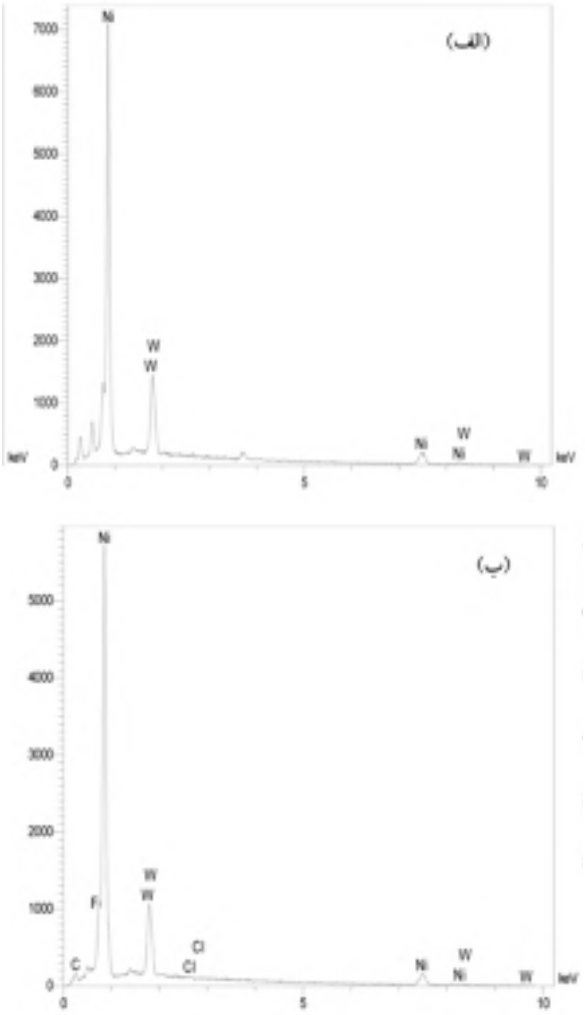
۳-۳- اندازه‌گیری امپدانس الکتروشیمیایی

شکل ۵ مدار معادل، نمودارهای نایکویست و بد پوشش‌های نانوکامپوزیتی Ni-W-PCTFE را در محلول 3.5٪wt NaCl نشان می دهد. نمودارهای نایکویست از یک لوپ خازنی واز یک ثابت زمانی ($\tau = R.C$) تشکیل شده است. این لوپ خازنی نشان دهنده مقاومت انتقال بار در سطح مشترک فلز با پوشش است.در شکل ۵ بهترین مدار معادلی که با اطلاعات تجربی انطباق دارد پیشنهاد شده است. در این مدار معادل RS مقامت محلول بین الکترود کار و الکترود مرجع، R_{ct} و CPE_1 به ترتیب مقاومت انتقال بار و عنصر فاز ثابت مربوط به سطح مشترک فلز با پوشش است. مقدار امپدانس CPE با دو پارامتر P و T تعریف می‌شود و مقدار آن با استفاده از رابطه زیر محاسبه می‌شود:

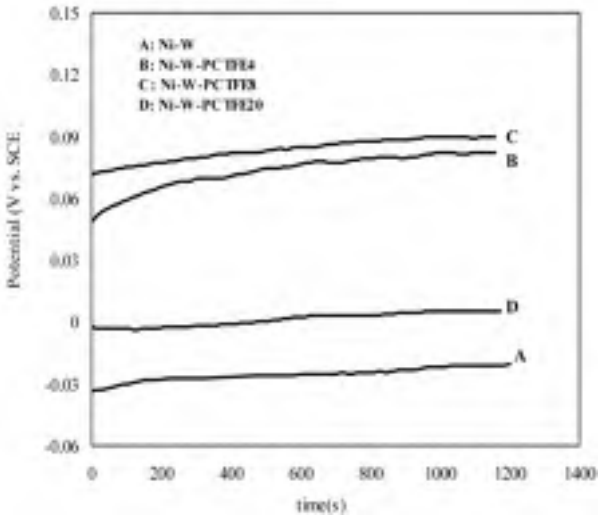
رابطه (۲)

$$Z = \frac{1}{T(j\omega)^P}$$

که ω فرکانس زاویه ای، T ظرفیت خازن و P ضریب غیر یکنواختی سطح را نشان می دهد CPE-T نشان دهنده ظرفیت خازنی و CPE-P نشان دهنده یکنواختی سطح می‌باشد. به طور کلی هرچه



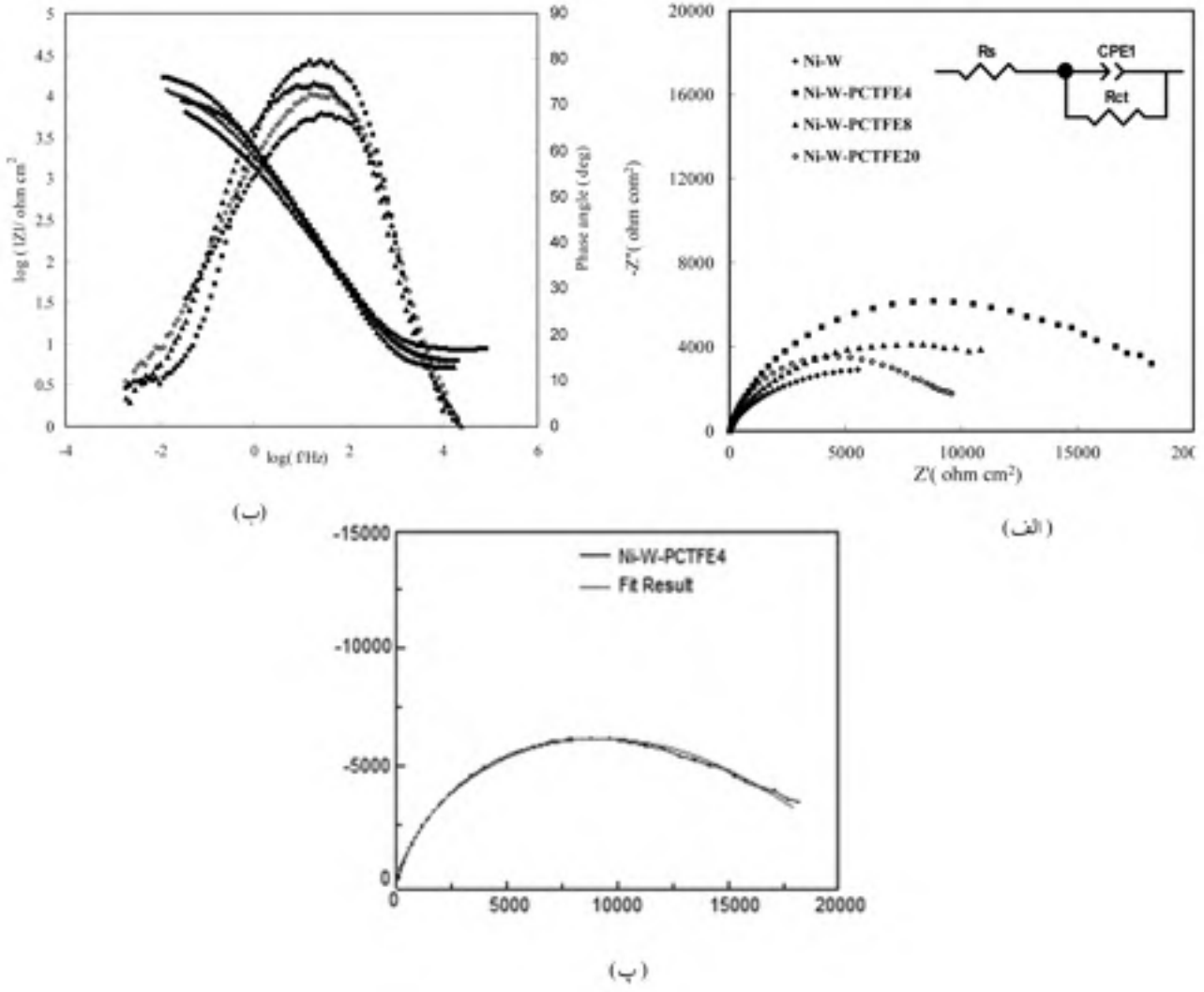
شکل ۳- طیف‌های EDS اجزای Ni،W،C، F و Cl برای (الف) پوشش Ni-W خالص و (ب) پوشش کامپوزیتی Ni-W-PCTFE ترسیب داده شده از محلولی با غلظت ۴g/L از PCTFE.



شکل ٤- نمودار تغییرات پتانسیل مدار باز با زمان پوشش‌های نانوکامپوزیتی Ni-W-PCTFE در محلول 3.5٪wt NaCl.

مقدار CPE-P به یک نزدیکتر باشد میزان زبری سطح کمتر بوده و CPE به عنوان یک خازن ایده‌آل عمل می‌کند [۱۶]. شکل ۵ نمودارهای بد- فاز این پوششهای نانوکامپوزیتی را نشان می دهد. در همه نمودارهای بد تنها یک شکستگی دیده می شود که این شکستگی نشان دهنده یک ثابت زمانی و یکسان بودن مکانیسم خوردگی در تمام پوششها در محلول 3.5٪wt NaCl می‌باشد.

در جدول ۲ مقادیر عناصر مدار معادل که از فیت کردن نمودارها بدست آمده است، نشان داده شده است. با مقایسه داده‌های این جدول و نمودارهای نایکویست می‌توان دریافت که با افزودن PCTFE از ۰ به ۴ گرم بر لیتر، مقاومت انتقال بار افزایش شدیدی پیدا می‌کند و با افزایش بیشتر از این مقدار، به تدریج کاهش می‌یابد. به طور کلی به دلیل صاف بودن پوشش‌های نانوکامپوزیتی نسبت به پوشش Ni-W ، مقادیر مقاومت انتقال بار برای تمام پوشش‌های نانوکامپوزیتی بیشتر از پوشش Ni-W می‌باشد. افزایش مقدار R_{ct} و کاهش مقدارCPE-T نشان دهنده مقاومت بالای پوشش نسبت به خوردگی می‌باشد. دو دلیل برای افزایش مقاومت به خوردگی پوشش‌های نانوکامپوزیتی Ni-W-PCTFE در مقایسه با پوشش آلیاژی Ni-W می‌توان پیشنهاد داد. دلیل اول این است که همرسوبی ذرات PCTFE، پوششی یکنواخت و متراکم را ایجاد می‌کند بطوریکه خلل و فرج پوشش‌ها کاهش چشمگیر یافته و الکترولیت نمی‌تواند از پوشش عبور نماید و خوردگی فلز زیر پایه را تسریع نماید. دلیل دوم این است که چون PCTFE یک ذره غیرقطبی است پس وجود این ذرات در پوشش موجب می‌شود که سطح فعال فلزی کمتری در اختیار محلول خورنده قرار گیرد و در نتیجه مقاومت به خوردگی پوشش کامپوزیتی افزایش یابد. احتمالا کاهش مقاومت به خوردگی در غلظت‌های بالاتر از ۴ گرم بر لیتر به‌علت تنش‌های



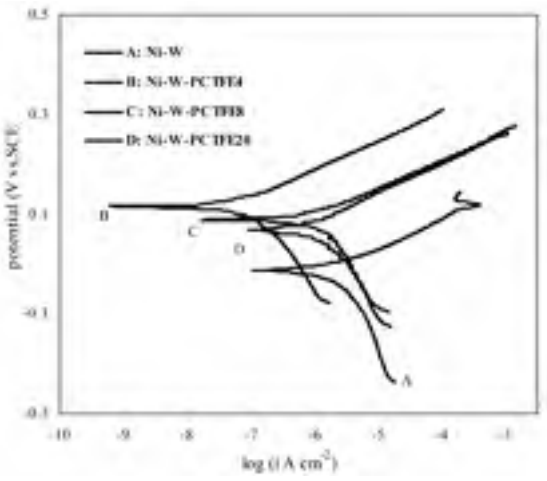
شکل۵- (الف) مدار معادل، نمودارهای نایکویست، (ب) نمودارهای بد- فاز برای پوشش خالص Ni-W و پوشش‌های نانوکامپوزیتی Ni-W-PCTFE و (پ) نمودار نایکویست فیت شده پوشش Ni-W-PCTFE٤ با استفاده از نرم افزار Zview(II) .

ایجاد شده در ساختار پوشش در نتیجه افزایش PCTFE در آن است. بنابراین غلظت ذرات تقویت کننده در حمام پوشش‌دهی برای ایجاد یک پوشش کامپوزیتی یکنواخت و مقاوم در برابر خوردگی باید بهینه شود. در این کار غظت PCTFE g/L ۴، غلظت بهینه محلول پوشش‌دهی الکتروشیمیایی است زیرا بیشترین مقدار CPE-P (۰/۸۹۷) و بیشترین مقاومت انتقال بار مربوط به پوشش ترسیب شده در این غلظت است ($۱۹۶۸۶\Omega cm^2$).

همانطور که منحنی‌های نایکویست و اطلاعات زبری سطح CPE-P نشان می‌دهد، PCTFE سبب تغییر در بافت و مورفولوژی سطح گردیده است و در نتیجه منحنی‌های نایکویست یک نیم دایره کامل نبوده و بصورت له شده ظاهر شده است. در ردیف آخر جدول۲ درصد خطا کمتر از ۱٪ است که میزان انطباق بالای داده‌های تجربی با تئوری را نشان می‌دهد.

۳-٤- اندازه‌گیری پلاریزاسیون تافلی

منحنی‌های پلاریزاسیون تافلی پوشش‌های نانوکامپوزیتی در محلول 3.5٪wt NaCl در شکل ۶ نشان داده شده است. همانطور که از شکل ۶ دیده می‌شود، افزایش غلظت PCTFE باعث کاهش دانسیته جریان خوردگی پوشش‌های نانوکامپوزیتی و جابجایی پتانسیل خوردگی به سمت مقادیر مثبت‌تر و افزایش مقاومت به خوردگی این پوشش‌ها می‌شود. در جدول۳ مقادیر پتانسیل خوردگی(E_{corr}) و دانسیته جریان خوردگی (i_{corr}) پوشش‌های سنتز شده و بازده بازدارندگی پوشش‌های کامپوزیتی نسبت به پوشش آلیاژی Ni-W لیست شده است. با استفاده از جدول ۳ و شکل۶ می‌توان نتیجه گرفت که کمترین جریان خوردگی و بیشترین مقاومت خوردگی مربوط به پوشش ترسیب شده از محلول حاوی ۴g/L پلی کلروتری فلوئورواتیلن می‌باشد. در این غلظت هسته زایی سریع بوده و سرعت رشد کریستال‌ها کاهش یافته است. این خود موجب صاف و یکنواخت‌تر شدن پوشش شده و مقاومت به خوردگی آن نسبت به پوشش‌های دیگر افزایش می‌یابد. همچنین نتایج اندازه‌گیری‌های پلاریزاسیون، نتایج مطالعات EIS را تایید می‌کند.



شکل۶- منحنی‌های پلاریزاسیون تافلی پوشش‌های Ni-W و Ni-W-PCTFE در محلول 3.5٪wt NaCl با سرعت اسکن ۰/۲mVs^{-1}.

جدول۲- مقادیر عناصر مدار معادل بعد از فیت کردن داده‌های امپدانس پوشش‌های نانوکامپوزیتی Ni-W-PCTFE در محلول 3.5٪wt NaCl.

Element	PCTFE(۰g/l)	PCTFE(۴g/l)	PCTFE(۸g/l)	PCTFE(۲۰g/l)
R_s (Ω cm^2)	۵/۷۰۶	۸/۲۶۹	۵/۷۲۸	۵/۱۱۲
CPE۱-T(F cm^{-2})	۱۳/۲ × ۱۰$^{-۵}$	۷/۳۰ × ۱۰$^{-۵}$	۱۱/۲× ۱۰$^{-۵}$	۸/۳۱ × ۱۰$^{-۵}$
CPE۱-P	۰/۸۰۷	۰/۸۹۷	۰/۸۴۴	۰/۸۰۹
R_{ct} (Ω cm^2)	۶۲۷۸	۱۹۶۸۶	۱۰۰۷۱	۹۴۲۴
Errore(%)	۰/۰۰۴	۰/۰۰۳	۰/۰۰۷	۰/۰۰۳

جدول۳- مقادیر E_{corr} و i_{corr} پوشش‌های نانوکامپوزیتی Ni-W-PCTFE در محلول 3.5٪wt NaCl.

System studied	E_{corr} (mV vs. SCE)	i_{corr} (A cm^{-2})	The inhibition efficiency
Ni-W	-۱۱/۲۳	۱/۲ × ۱۰$^{-۴}$	-
Ni-W-PCTFE (۴g/L)	۱۱۶/۴۷	۵ × ۱۰$^{-۸}$	۹۵/۸۳
Ni-W-PCTFE (۸g/L)	۸۹/۰۶	۱/۲ × ۱۰$^{-۷}$	۹۰
Ni-W-PCTFE (۲۰g/L)	۶۹/۹۲	۱/۰ × ۱۰$^{-۷}$	۹۱/۶۰

نتیجه‌گیری

در کار حاضر ترکیب و شرایط حمام پوشش‌دهی الکتروشیمیایی برای ترسیب پوشش‌های نانوکامپوزیتی Ni-W-PCTFE بهینه شد. اثر غلظت PCTFE بر روی سرعت ترسیب الکتروشیمیایی، مقاومت به خوردگی و مورفولوژی پوشش‌های نانوکامپوزیتی بررسی شد. سرعت ترسیب الکتروشیمیایی پوشش‌های نانوکامپوزیتی به علت هسته‌زایی بالا، بیشتر از پوشش‌های Ni-W خالص می‌باشد، و پوشش دارای ۴ گرم بر لیتر از PCTFE بیشترین سرعت ترسیب الکتروشیمیایی را دارد (شکل۲). اندازه‌گیری‌های پتانسیل مدار باز بیانگر این بود که با افزایش PCTFE به حمام ترسیب الکتروشیمیایی EOCP به سمت مقادیر مثبت‌تر جابجا می‌شود که این نشان‌دهنده افزایش مقاومت به خوردگی پوشش‌های نانوکامپوزیتی نسبت به پوشش‌های آلیاژی Ni-W خالص می‌باشد (شکل ۴).

اندازه‌گیری‌های EIS نشان می‌دهند که نمودارهای نایکویست از یک نیم‌دایره تشکیل شده‌اند و مقاومت انتقال بار تمام پوشش‌های نانوکامپوزیتی از پوشش Ni–W خالص بیشتر بوده و پوشش دارای ۴ گرم بر لیتر از PCTFE بیشترین مقاومت انتقال بار را دارد (۱۹۶۸۶ $\Omega\ cm^2$)، که این نشان دهنده‌ی نقش PCTFE در ایجاد پوشش‌های صاف‌تر و براق‌تر می‌باشد (شکل ۵). نتایج منحنی‌های پلاریزاسیون نیز کمترین جریان خوردگی را برای پوشش‌های نانوکامپوزیتی حاوی ۴g/L پلی کلروتری فلوئورواتیلن نشان داده ($A\ cm^{-2}$ ۵×۱۰$^{-8}$) و بازده بازدارندگی این پوشش ها در مقابل خوردگی در محلول 3.5٪wt NaCl بیشترین بوده (۹۵/۸۳) که نتایج مطالعات EIS را تایید می‌کند. تصاویر SEM نیز نشان دهنده این است که پوشش‌های حاوی ۴g/L پلی‌کلروتری‌فلورواتیلن نسبت به سایر نانوکامپوزیت‌های تهیه شده، دارای سطحی یکنواخت‌تر و صاف‌تر می‌باشند که تاییدکننده نتایج حاصل از منحنی‌های پلاریزاسیون و EIS می‌باشد.

مراجع

[1] A.A .Aal, S. El-Sheikh, and Y. Ahmed, Electrodeposited composite coating of Ni–W–P with nano-sized rod-and spherical-shaped SiC particles. Materials Research Bulletin,. Vol. 44, No. 1, 2009, Pp. 151-159.

[2] Y.Yingwu, Y.Suwei,. Lu.hang,. & W. Hongzhi., Electrodeposition and mechanical and corrosion resistance properties of Ni–W/SiC nanocomposite coatings. Materials Letters, Vol. 61, No1, 2007, Pp. 67-70.

[3] M.F.Cardinal, PA.Castro., J.Baxi., H.Liang, & FJ.Williams.,Characterization and frictional behavior of nanostructured Ni–W–MoS2 composite coatings". Surface and Coatings Technology, Vol. 204, No. 1, 2009, Pp. 85-90.

[4] A. Vinegar, C. S. Seckel, D. L. Pollard, E. R. Kinkead, R. B. Conolly and M. Andersen, Polychlorotrifluoroethylene (PCTFE) oligomer pharmacokinetics in Fischer 344 rats: development of a physiologically based model. Fundamental and Applied Toxicology, Vol. 18, No. 4, 1992, Pp. 504-514.

[5] E. N. Brown, P.J. Rae, and E.B. Orler, The influence of temperature and strain rate on the constitutive and damage responses of polychlorotrifluoroethylene (PCTFE, Kel-F 81). Polymer, Vol. 47, No. 21, 2006, Pp. 7506-7518.

[6] I.Mafi, C.Dehghanian, Comparison of the coating properties and corrosion rates in electroless Ni–P/PTFE composites prepared by different types of surfactants. Applied Surface Science, Vol.257, No. 20, 2011, Pp. 8653-8658.

[7] Y.S. Huang, XT .Zeng , I .Annergren, & FM.Liu., Development of electroless NiP–PTFE–SiC composite coating. Surface and Coatings Technology, Vol. 167, No. 2, 2003, Pp. 207-211.

[8] B.Bakhit, A. Akbari, F.Nasirpouri, & M.G.Hosseini., Corrosion resistance of Ni–Co alloy and Ni–Co/SiC nanocomposite coatings electro deposited by sediment codeposition technique. Applied Surface Science, Vol. 307, 2014, Pp. 351-359.

[9] S.Yari, and C. Dehghanian, Deposition and characterization of nanocrystalline and amorphous Ni–W coatings with embedded alumina nanoparticles.Ceramics International, Vol. 39, No. 7, 2013, Pp. 7759-7766.

[10] I.Mizushima, T.Tang, Peter, & AJ .Somers, Marcel, Identification of an anomalous phase in Ni–W electrodeposits. Surface and Coatings Technology, Vol. 202, No. 14, 2008, Pp. 3341-3345.

[11] M.P.Quiroga Arganaraz, S.B.Ribotta, M.E.Folquer, G.Benítez, A.Rubert, LM.Gassa, ME .Vela, RC.Salvarezza.,The electrochemistry of nanostructured Ni–W alloys. Journal of Solid State Electrochemistry, Vol. 17, No. 2, 2013, Pp. 307-313.

[12] M.P.Argañaraz, S.B.Ribotta, M.E .Folquer, L.M .Gassa., G.Benítez., M.E .Vela., & R.C.Salvarezza., Ni–W coatings electrodeposited on carbon steel: Chemical composition, mechanical properties and corrosion resistance. Electrochimica Acta, Vol. 56, No. 17, 2011, Pp. 5898-5903.

[13] K.R.Sriraman., S.Ganesh Sundara Raman, and S. Seshadri, Synthesis and evaluation of hardness and sliding wear resistance of electrodeposited nanocrystalline Ni–W alloys. Materials Science and Engineering: A,. Vol. 418, No. 1, 2006, Pp. 303-311.

[14] M.G.Hosseini,. M. Abdolmaleki, and J. Ghahremani, Investigation of corrosion resistance of electrodeposited Ni-W/SiC composite coatings. Corrosion Engineering, Science and Technology, Vol. 49, No. 4, 2014, Pp. 247-253.

[15] M.G.Hosseini,M.Abdolmaleki., S.A.Seyed Sadjadi.,M.Raghibi Boroujeni, MR. Arshadi & H.Khoshvaght., Electrodeposition of Ni–W–B nanocomposite from tartrate electrolyte as alternative to chromium plating. Surface Engineering, Vol. 25, No. 5, 2009, Pp. 382-388.

[16] M.G.Hosseini, M.Abdolmaleki, S.Ashrafpoor, & R.Najjar., Deposition and corrosion resistance of electroless Ni-PCTFE-P nanocomposite coatings. Surface and Coatings Technology, Vol. 206, No. 22, 2012, Pp. 4546-4552.

[17] M.G.Hosseini., M. Abdolmaleki, and S.A. seyed Sadjadi, Electrodeposition and mechanical properties of Ni-WB composites from tartrate bath. Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces, Vol. 46, No. 1, 2010, Pp. 117-122.

[18] C.Low, R. Wills, and F. Walsh, Electrodeposition of composite coatings containing nanoparticles in a metal deposit. Surface and Coatings Technology, Vol. 201, No. 1, 2006, Pp. 371-383.

[19] E.Chassaing., K.V. Quang, and R. Wiart, Mechanism of nickel-molybdenum alloy electrodeposition in citrate electrolytes. Journal of Applied Electrochemistry, Vol. 19, No. 6, 1989, Pp. 839-844.

[20] حسینی میرقاسم، خوشوقت حسین، ترسیب الکتروشیمیایی پوشش‌های نانوکامپوزیتی نیکل با مقاومت سایشی بالا، پایاننامه کارشناسی ارشد، دانشگاه صنعتی شریف، شهریور ۱۳۸۴، ۵۰-۵۱.

[21] E. Podlaha, and D. Landolt, Induced Codeposition II. A Mathematical Model Describing the Electrodeposition of Ni-Mo Alloys. Journal of the Electrochemical Society, Vol. 143, No. 3, 1996, Pp. 893-899.

[22] E. Podlaha, and D. Landolt, Induced Codeposition I. An Experimental Investigation of Ni-Mo Alloys. Journal of the Electrochemical Society, Vol. 143, No. 3, 1996, Pp. 885-892.

رفتار خوردگی و اثر پارامترهای حمام پوشش‌دهی بر نرخ نشست پوشش‌های آلیاژی سه‌تایی Ni-Co-P

سیما امانیان[۱]، سعیدرضا اله کرم[۲]*

[۱] کارشناسی ارشد متالورژی، دانشکده مهندسی متالورژی و مواد، پردیس دانشکده‌های فنی دانشگاه تهران
[۲] استاد، دانشکده مهندسی متالورژی و مواد، پردیس دانشکده‌های فنی دانشگاه تهران

*** نویسنده مسئول: akaram@ut.ac.ir**

تاریخ دریافت: ۱۳۹۳/۰۹/۰۶ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۳/۱۱/۰۲

چکیده

پوشش‌های الکترولس نیکل- فسفر از دیرباز مقبولیت گسترده‌ای در صنایع گوناگون داشته‌اند. با گذشت زمان افزودن عنصر آلیاژی و تولید آلیاژهای سه‌تایی به منظور بهبود خواص پوشش‌های مذکور و انتخاب جزء سوم به نقش آن در کیفیت نهایی پوشش وابسته شده است. در این بین عنصر کبالت به دلیل ویژگی‌هایی ازجمله سختی، خواص مغناطیسی، مقاومت به خوردگی و سایش به عنوان عنصر اضافه شونده به پوششهای الکترولس Ni-P مورد توجه قرار گرفته است. بر همین اساس در این تحقیق اعمال پوشش الکترولس سه‌تایی نیکل- کبالت - فسفر بر زیرلایه ی فولادی از جنس St37 هدف قرار گرفت. پس از اعمال پوشش‌ها سیکل عملیات حرارتی در $400^{o}C$ به مدت یک ساعت انجام شد. به منظور بررسی خواص، مورفولوژی و ترکیب شیمیایی این پوشش‌ها با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مجهز به آنالیز عنصری (EDS) تعیین شد. اثر پارامترهای حمام ازجمله pH، غلظت عامل کاهنده و درصد کبالت بر نرخ نشست پوششها نیز مورد بررسی قرار گرفت. مشاهده شد که pH=۹ مناسب‌ترین مقدار pH بوده و افزایش غلظت عامل احیاکننده و کاهش غلظت کبالت منجر به افزایش نرخ نشست می‌شود. همچنین مقاومت به خوردگی این پوشش‌ها توسط آزمون‌های پلاریزاسیون و امپدانس اندازه‌گیری و اثر عنصر اضافه شونده‌ی Co در بهبود مقاومت به خوردگی پوششهای Ni-P تایید شد.

کلمات کلیدی: الکترولس نیکل، کبالت، نرخ نشست، خوردگی.

Corrosion behavior and effect of bath parameters on plating rate of electroless Ni-Co-P ternary alloy coatings

S. Amanian[1], S. R. Allahkaram[2]*

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

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

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

Submission: 2014, 11, 27 Acceptance: 2015, 01, 22

Abstract

Electroless Ni-P coatings have found a variety of applications due to their unique properties. For improvement of the electroless nickel-phosphorous binary coatings qualities, addition of a third element is being developed. Meanwhile, Cobalt as an effective element in improving the coatings characteristics such as corrosion and wear resistance, hardness, electromagnetic properties, etc., has attracted attentions of many researchers. In this study, applying the electroless Ni-Co-P alloy deposit on St37 substrate was considered and the achieved coating was heat treated at 400°C for 1 hour. Influence of bath parameters such as pH, concentration of cobalt sulphate and reducing agent on plating rate was investigated. Morphology and composition of the coatings were characterized by scanning electron microscopy (SEM) equipped with energy dispersive spectroscopy (EDS). Corrosion behavior of the binary and ternary alloy deposits were characterized using potentiodynamic polarization tests and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) confirming the effect of cobalt addition on improvement of the coatings corrosion resistance.

Keywords: electroless nickel, cobalt, plating rate, corrosion behavior.

۱- مقدمه:

خواص سطح مانند مقاومت به سایش، مقاومت به رفتگی، سختی و مقاومت به خوردگی می‌تواند با استفاده از اکسیداسیون داخلی، ترسیب شیمیایی بخار، ترسیب فیزیکی بخار، آبکاری الکتریکی و روش‌های دیگر بهبود یابد. اخیرا توجه بیشتری به پروسه های ترسیب فلز با استفاده از محلولهای آبی معطوف شده است. ترسیب فلز با استفاده از محلولهای آبی میتواند به دو دسته ترسیب الکتریکی و الکترولس تقسیم شود. ترسیب الکترولس به دلیل سادگی و امکان‌پذیری بر روش‌های دیگر ارجح است. در پروسه ترسیب الکترولس فلز، به منظور ترسیب ماده روی زیرلایه تامین جریان خارجی مورد نیاز نیست. آبکاری الکترولس یک پروسه خودکاتالیزوری (Autocatalytic) بوده که زیرلایه زمان غوطه‌ور شدن در محلول الکترولس که حمام نامیده میشود یک پتانسیل ایجاد میکند. به دلیل پتانسیل ایجاد شده هر دو یونهای مثبت و منفی به سمت سطح زیرلایه جذب میشوند و از طریق پروسه انتقال بار انرژی خود را آزاد میکنند. دما مکانیزم واکنش را آغاز کرده که پروسه یونیزاسیون در محلول و پروسه انتقال بار از محلول به زیرلایه را کنترل میکند. علاوه براین زیرلایه پیش از غوطه‌ور شدن در حمام الکترولس فعال شده و به منظور آغاز پروسه انتقال بار حساس شده است [۱]. حمام الکترولس به طور معمول از یک محلول آبی حاوی یون‌های فلزی، عامل کمپلکس کننده، عامل کاهنده و عامل پایدارکننده تشکیل می‌شود که در محدوده مشخصی از غلظت یون فلزی، دما و pH عمل می‌کند [۲].

روش الکترولس تولید لایه‌های نازک از فلزات خالص، آلیاژها یا کامپوزیت‌ها با ضخامت و ترکیب یکنواخت را ممکن می‌سازد. از بین فلزات متنوع ترسیب شده با روش الکترولس، در ۵۰ سال اخیر نیکل اهمیت گسترده‌ای در بسیاری از کاربردهای تجاری یافته است [۳]. رسوبات الکترولس نیکل به عنوان یک دسته کاربردی پوشش‌ها که عمدتا خواص عملکرد سطحی انواع زیر لایه‌ها را بهبود می‌بخشند، طبقه‌بندی شده‌اند. پوشش‌های الکترولس نیکل- فسفر به دلیل ویژگی‌های ممتازی همچون سختی و مقاومت به سایش و خوردگی بسیار خوب در صنایع گوناگون مانند هوافضا، خودروسازی، شیمیایی و الکتریکی کاربردهای گسترده‌ای یافته‌اند [۴-۶]. مزایای عمده پوشش‌های الکترولس نیکل شامل تشکیل رسوب یکنواخت روی سطوح پیچیده، ترسیب مستقیم بر سطوح نارسانای فعال شده و تشکیل رسوبات غیرمغناطیسی با تنش درونی اندک می‌باشد [۷, ۸]. اغلب فیلم‌های الکترولس نیکل که به صورت تجاری استفاده شده‌اند از محلول‌های فرمول‌بندی شده با هیپوفسفیت به عنوان عامل کاهنده ترسیب شده‌اند. نرخ ترسیب، خواص قطعات پوشش داده شده و رفتار ساختاری رسوبات عمدتا به اجزا و شرایط حمام پوشش‌دهی مانند نوع و غلظت عامل کاهنده ، pH، دمای حمام و ... بستگی دارد [۹]. در سال‌های اخیر، آبکاری الکترولس به دلیل کاربردهای آن در زمینه‌های مهندسی [۱۰]، علم سطح [۱۱]، تکنولوژی جداسازی و خالص‌سازی [۱۲] و مانند این‌ها توجه زیادی را به خود معطوف کرده است.

از زمان ترسیب الکترولس در ۱۹۴۶ توسط برنر و ریدل، پروسه به منظور برآوردن نیازهای چالش برانگیز انواع کاربردهای صنعتی، اصلاحات متعددی را تجربه کرده است. توسعه رسوبات آلیاژی چندتایی الکترولس نیکل موثرترین روش برای اصلاح خواص فیزیکی و شیمیایی رسوبات آلیاژی دوتایی Ni-P در نظر گرفته شده است [۱۳]. خواص پوشش‌های الکترولس نیکل-فسفر با افزودن کبالت، مس یا تنگستن به سیستم دوتایی بهبود می‌یابد [۱۴-۱۶]. به همین منظور در این تحقیق اعمال پوشش الکترولس سه‌تایی Ni-Co-P و بررسی اثر پارامترهای مختلف بر نرخ نشست پوشش در نظر گرفته شد. همچنین بررسی رفتار خوردگی پوشش Ni-Co-P و مقایسه آن با پوشش Ni-P هدف قرار گرفته و نقش عنصر کبالت در مقاومت خوردگی پوشش تعیین شد.

۲- روش تحقیق

در این تحقیق زیرلایه از جنس فولاد St37 مورد استفاده قرار گرفت. پیش از اعمال پوشش آماده‌سازی سطحی روی نمونه‌ها انجام شد. به این ترتیب که ابتدا نمونه‌ها توسط سمباده‌زنی تا شماره ۱۰۰۰ پرداخت شدند. سپس به مدت ۵ دقیقه استون‌شویی در دستگاه التراسونیک انجام گرفت. پس از آن نمونه‌ها به مدت ۱۵ دقیقه در دمای ۷۰°C در محلول تجاری چربی‌گیر قلیاشویی شدند. در نهایت در محلول ۲۰٪ اسیدکلریدریک به مدت ۲۰ ثانیه اسید شویی شده و در حمام پوشش‌دهی قرار گرفتند. حمام مورد استفاده در این تحقیق حمام پایه سولفاتی بوده که اجزا آن در جدول ۱ آورده شده است. در این حمام سولفات نیکل و کبالت به ترتیب به‌عنوان منبع یون نیکل و کبالت، تری سدیم سیترات به‌عنوان عامل کمپلکس کننده، سدیم هیپوفسفیت به‌عنوان احیاکننده و آمونیوم کلرید به‌عنوان بافر کننده استفاده شد. pH حمام پوشش‌دهی در مقدار ۹ و دما در ۸۰±۵°C تنظیم شد. به منظور مقایسه خواص خوردگی، پوشش الکترولس دوتایی نیکل- فسفر نیز اعمال گردید که اجزا حمام آن در جدول ۱ نشان داده شده است.

جدول ۱- ترکیب شیمیایی حمام

اجزا حمام	غلظت (g/L) (حمام Ni-Co-P)	غلظت (g/L) (حمام Ni-P)
سولفات نیکل ۶ آبه	۴۰	۲۰
سولفات کبالت ۷ آبه	۵-۲۵	-
سدیم هیپوفسفیت یک آبه	۵-۲۵	۲۰
تری سدیم سیترات ۲ آبه	۲۵	۴۰
آمونیوم کلرید	۴۰	۲۰

پس از بدست آوردن پوشش بهینه، عملیات حرارتی در دمای ۴۰۰°C به مدت یک ساعت در کوره الکتریکی تحت خلا انجام گرفت. مورفولوژی و ترکیب شیمیایی پوشش‌ها توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مجهز به آنالیزعنصری (EDS) تعیین شد. به منظور بررسی اثر pH، غلظت عنصر کبالت و غلظت عامل احیاکننده در حمام بر نرخ نشست با ثابت در نظر گرفتن سایر پارامترها در هر مرحله پنج گام برای هر یک در نظر گرفته شد و نرخ محاسبه گردید. جهت بررسی اثر pH، از غلظت‌های حمام جدول ۱ استفاده شده و pH در بازه ۷ تا ۱۱ تغییر داده شد. تنظیم pH حمام با استفاده از اسیدهیدروکلریدریک رقیق و هیدروکسید سدیم انجام گرفت. اثر عنصر کبالت با افزودن غلظت‌های ۵، ۱۰، ۱۵، ۲۰ و ۲۵ g/L سولفات کبالت به حمام تحقیق شد. برای بررسی غلظت عامل احیاکننده بر نرخ نشست پوشش نیز سدیم هیپوفسفیت با غلظت‌های ۵، ۱۰، ۱۵، ۲۰ و ۲۵ g/L به حمام پوشش‌دهی اضافه شد. نتایج بدست آمده در نمودار نرخ نشست بر حسب هر یک از موارد ترسیم گردید. بعلاوه رفتار خوردگی پوشش‌ها توسط آزمون‌های پلاریزاسیون و طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی (EIS) با استفاده از دستگاه پتانسیواستات/گالوانواستات EG&G مدل ۲۷۳A پس از ۳۰ دقیقه غوطه‌وری در محلول ۳/۵ wt.٪ NaCl بررسی شد. آزمایش‌ها در سل خوردگی استاندارد با سیستم سه الکترودی متشکل از الکترود پلاتینی به عنوان الکترود کمکی و الکترود مرجع Ag/AgCl انجام گرفت. پلاریزاسیون با سرعت اسکن ۱mV/S انجام شد. آزمون‌های EIS در محدوده فرکانس بین ۰/۰۱ تا ۱۰۰۰۰۰ هرتز انجام و نتایج حاصل توسط نرم‌افزار Zview2 تحلیل شد.

۳- نتایج و بحث

۳-۱ - مورفولوژی و ترکیب پوشش

شکل ۱ تصویر SEM از سطح پوشش Ni-Co-P ترسیب شده با ترکیبات جدول ۱ با غلظت ۵ g/L سولفات کبالت و ۲۵ g/L سدیم هیپوفسفیت پس از ۲ ساعت پوشش‌دهی را نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود مورفولوژی پوشش شامل کولونی‌هایی است که در سرتاسر سطح توزیع شده‌اند. نتایج حاصل از آنالیز EDS پوشش‌های Ni-P و Ni-Co-P نیز در جدول ۲ آورده شده است. با توجه به جدول مشاهده می‌شود که با افزودن کبالت به حمام درصد فسفر پوشش اندکی افزایش یافته است.

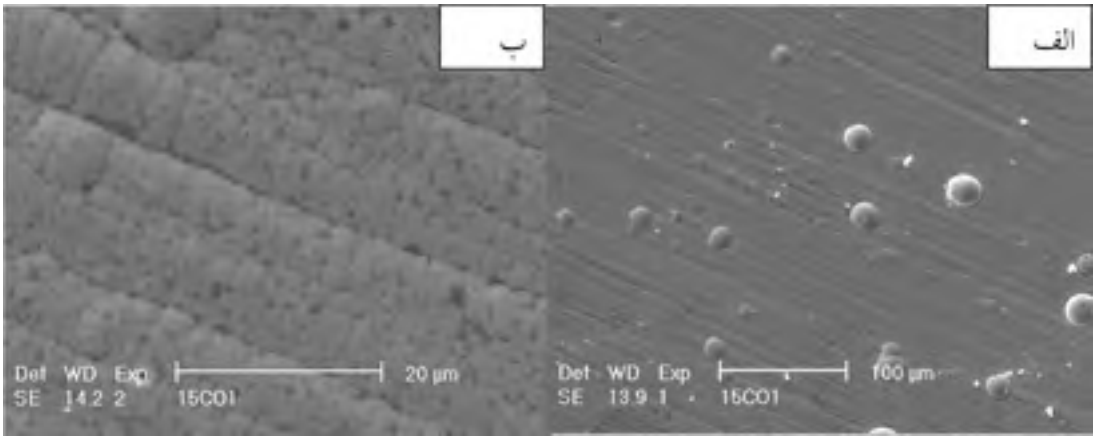
۳-۲ - اثر پارامترهای حمام بر نرخ نشست پوشش

اثر پارامترهای حمام بر نرخ نشست پوشش‌های الکترولس Ni-Co-P به عنوان تابعی از pH حمام پوشش‌دهی، غلظت سولفات کبالت و غلظت سدیم هیپوفسفیت به ترتیب در شکل‌های ۲ تا ۴ آورده شده است. چنانچه در شکل ۲ مشاهده می‌شود، با افزایش pH حمام نرخ نشست ابتدا افزایش و سپس کاهش می‌یابد.

با توجه به استفاده از سدیم هیپوفسفیت به عنوان عامل کاهنده، واکنش اکسیداسیون یون هیپوفسفیت تامین‌کننده‌ی الکترون مورد نیاز برای فرایند کاهش یون‌های فلزی می‌باشد. در محیط‌های قلیایی این واکنش مانند واکنش ۱ رخ می‌دهد:

$$H_2PO_2^- + 2OH^- \leftrightarrow H_2PO_3^{2-} + H_2O + 2e^- \quad (1)$$

با توجه به واکنش ۱، با افزایش pH نرخ اکسیداسیون هیپوفسفیت افزایش پیدا کرده و در نتیجه نرخ نشست افزایش می‌یابد. این در

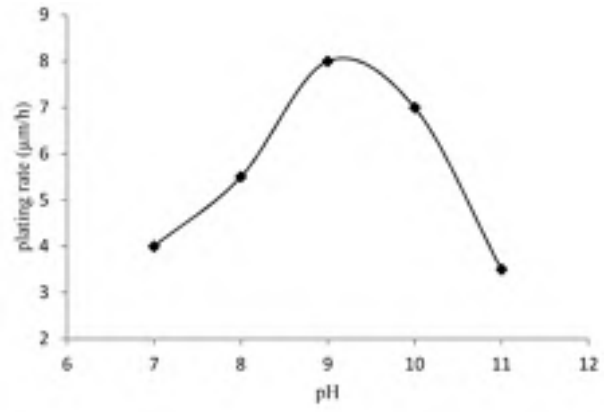


شکل ۱- تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از سطح پوشش Ni-Co-P با دو بزرگنمایی الف)x۲۰۰ و ب) x۱۶۰۰.

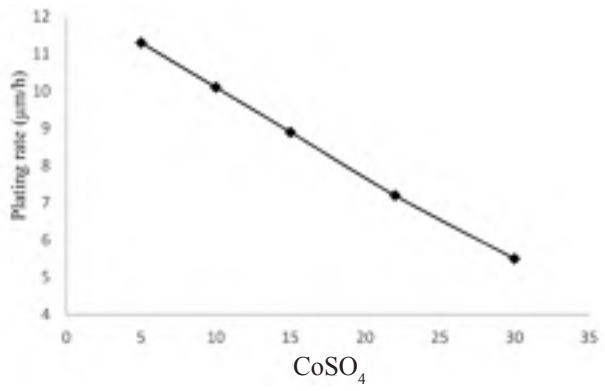
جدول۲- آنالیز EDS پوشش Ni-Co-P

پوشش	Ni (wt.%)	Co (wt.%)	P (wt.%)
Ni-P	۹۱/۲۲	–	۸/۷۸
Ni-Co-P	۷۲/۰۸	۱۸/۷۸	۹/۱۴

حالی است که روند افزایش نرخ پس از رسیدن به یک مقدار بیشینه متوقف شده و در مقادیر بالاتر pH کاهش مییابد. علت این امر به ناپایداری حمام در pH های بالاتر، به خصوص بالاتر از ۱۱ که هیدورکسیدهای نیکل و کبالت تشکیل می‌شوند، نسبت داده شده است [۱۷]. در نتیجه pH = ۹ بالاترین نرخ نشست را تضمین می کند. اثر غلظت سولفات کبالت در حمام بر نرخ نشست در شکل ۳ نشان داده شده است. با توجه به شکل، با افزایش غلظت سولفات کبالت در حمام و ثابت نگه داشتن غلظت سولفات نیکل، نرخ نشست کاهش می‌یابد. کاهش نرخ می‌تواند به فعالیت بالاتر نیکل نسبت به کبالت مرتبط شود. ماتسوبارا (Matsubara) و همکارانش همچنین کاهش در نرخ نشست با افزایش مقدار کبالت در حمام را گزارش کرده اند. آلبرت (Albert) و همکارانش پیشنهاد داده اند که کبالت یک اکسید پایدار با اکسیژن حل شده تشکیل میدهد که غلظت مؤثر یون کبالت را در محلول کاهش میدهد. آن‌ها همچنین گزارش کرده اند که ترسیب الکترولس کبالت تحت کنترل نفوذ است [۱۸]. احتمالا مجموع این عوامل نرخ ترسیب پوشش را کاهش میدهند.

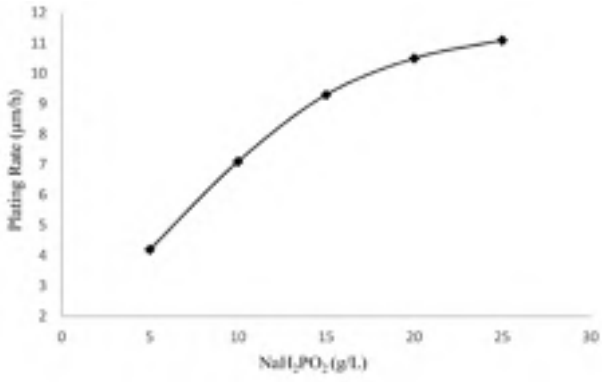


شکل۲- نرخ نشست پوشش برحسب pH حمام (ترکیب حمام مطابق با جدول ۱ با ۵g/L سولفات کبالت و ۲۵g/L سدیم هیپوفسفیت).



شکل ۳- نرخ نشست بر حسب غلظت سولفات کبالت در حمام (ترکیب حمام مطابق با جدول ۱ با ۲۵g/L سدیم هیپوفسفیت و تنظیم pH در مقدار ۹).

شکل ۴ نرخ نشست پوشش بر حسب غلظت سدیم هیپوفسفیت را نشان می‌دهد. همان‌طور که در شکل مشهود است، با افزایش غلظت سدیم هیپوفسفیت نرخ افزایش می‌یابد.



شکل٤- نرخ نشست بر حسب غلظت سدیم هیپوفسفیت (ترکیب حمام مطابق با جدول ۱ با ۵g/L سولفات کبالت و تنظیم pH در مقدار ۹).

با توجه به نقش عامل کاهنده در تامین الکترون‌های مورد نیاز برای کاهش کاتیون‌های فلزی، با افزایش غلظت سدیم هیپوفسفیت، الکترونهای در دسترس افزایش پیداکرده و نرخ نشست بیشتر میشود. هرچند به دلیل محدود شدن نرخ در دسترس بودن کاتیون‌های فلزی توسط عامل کمپلکس کننده، این افزایش به صورت خطی نیست.

۳-۳- بررسی رفتار خوردگی پوششها به روش پلاریزاسیون و طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی

منحنی‌های پلاریزاسیون زیرلایه و پوشش‌های Ni-P و Ni-Co-P در شکل ۵ نشان داده شده است. پتانسیل خوردگی (E_{corr}) و جریان خوردگی (i_{corr}) با استفاده از برون‌یابی تافل از منحنی‌های پلاریزاسیون بدست آمده‌اند. برای محاسبه‌ی مقاومت پلاریزاسیون از رابطه ۱ استفاده شده است.

$$R_p = b_a.b_c/(۲/۳\cdot۳ (i_{corr})(b_a+ b_c)) \quad (۱)$$

درصد تخلخل پوشش‌ها نیز از رابطه ۲ محاسبه شده:

$$\% \text{ porosity} = R_{ps}/R_p \times 10^{(-\Delta E/b_a)} \quad (۲)$$

که در آن R_p و R_{ps} به ترتیب نشان‌دهنده‌ی مقاومت پلاریزاسیون پوشش و زمینه و ΔE تغییرات پتانسیل خوردگی پوشش نسبت به زمینه می‌باشد [۱۹]. پارامترهای خوردگی و مقادیر محاسبه شده‌ی مقاومت پلاریزاسیون و درصد تخلخل دو پوشش Ni-Co-P و Ni-P در جدول ۳ آورده شده است.

چنانچه در شکل ۵ مشاهده می‌شود، E_{corr} برای پوشش‌ها مثبت‌تر از فولاد St۳۷ بوده و i_{corr} نیز کاهش یافته است. به طور کلی

تمام پوشش‌های پایه Ni-P مقاومت به خوردگی مطلوبی دارند. دلیل این امر به وجود اتم‌های فسفر در ساختار پوشش مربوط می‌شود. در واقع با قرار گرفتن پوشش در معرض محیط خورنده و انحلال نیکل، سطح غنی از اتم‌های فسفر شده که در واکنش با مولکول‌های آب یک لایه جذبی از آنیون‌های هیپوفسفیت تشکیل می‌دهند [۲۰]. این لایه به عنوان محافظ عمل کرده و از رسیدن مولکول‌های آب به سطح پوشش و هیدراته کردن نیکل و انحلال بیشتر آن جلوگیری می‌کند [۲۱].

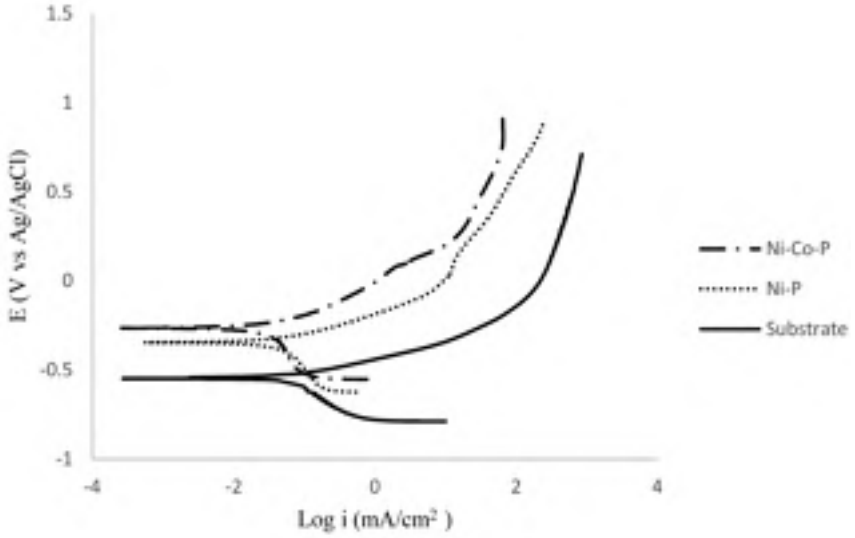
با توجه به جدول ۳ مشاهده می‌شود که پوشش Ni-Co-P نسبت به پوشش Ni-P پتانسیل خوردگی مثبت‌تر و جریان خوردگی کم‌تری داشته و مقاومت پلاریزاسیون آن بالاتر است. نتایج بدست آمده بیان کننده‌ی پایین‌تر بودن درصد تخلخل پوشش Ni-Co-P نسب به پوشش Ni-P می‌باشد. در حقیقت با افزودن کبالت به پوشش Ni-P در محدوده استفاده شده در این تحقیق، تخلخل پوشش کاهش یافته و طبیعتا مقاومت به خوردگی افزایش می‌یابد. علاوه براین، همان‌طور که در جدول ۲ مشاهده می‌شود، نتایج آنالیز EDS نشان‌دهنده‌ی بیش‌تر بودن درصد فسفر در پوشش سه‌تایی می‌باشد. با در نظر گرفتن نقش فسفر در بهبود مقاومت به خوردگی پوشش‌ها، روند مشاهده شده می‌تواند به بالاتر بودن درصد فسفر در پوشش Ni-Co-P نسبت به پوشش Ni-P مرتبط شود.

شکل ۶ منحنی‌های نایکویست بدست آمده از آزمون طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی را برای دو پوشش Ni-P و Ni-Co-P نشان میدهد. با توجه به نمودارها برای هر نمونه یک نیم‌دایره مشهود است که نشان‌دهنده‌ی وجود یک ثابت زمانی می‌باشد. قطر نیم‌دایره نیز معیاری از مقاومت پلاریزاسیون است.

به منظور شبیه‌سازی فرآیند خوردگی در این تست از مدار معادل نشان داده شده در شکل ۷ استفاده شده است. در مدار شکل ۷، R_s مقاومت محلول، R_p مقاومت پلاریزاسیون و CPE عنصر فاز- ثابت است. به دلیل اینکه نیم‌دایره‌های نمودار نایکویست نیم‌دایره‌های کاملی نیستند، نمی‌توان رفتار ظرفیتی سیستم را توسط خازن توجیه کرد و به این ترتیب از عنصر فاز- ثابت در مدار معادل استفاده می‌شود. برای محاسبه ظرفیت واقعی پوشش‌ها با استفاده از پارامترهای CPE از رابطه ۳ استفاده شده است [۲۲].

$$C = ((T \times R)^{(1/P)})/R \qquad (۳)$$

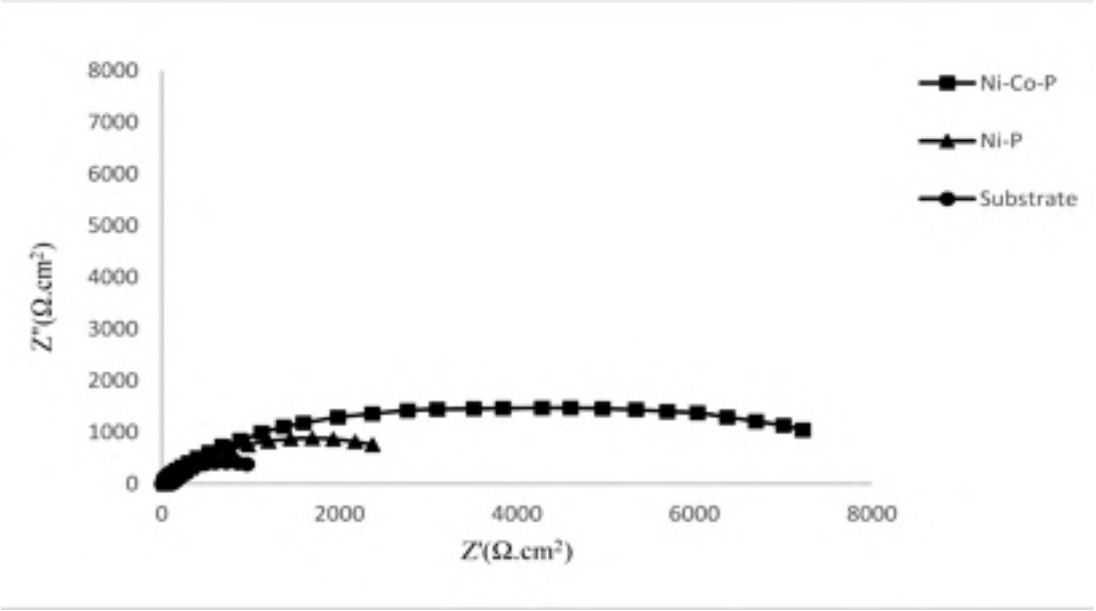
که در آن T همان CPE-T و P همان CPE-P می‌باشد. پارامترهای خوردگی بدست آمده از آزمون امپدانس در جدول ۴ آورده شده است.



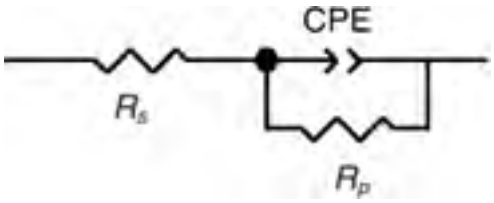
شکل ۵- منحنی پلاریزاسیون زیرلایه و دو پوشش Ni-P و Ni-Co-P (پس از ۲ ساعت پوشش‌دهی در حمام الکترولس مطابق جدول ۱ با ترکیبات ۱۵g/L سولفات کبالت، ۲۵g/L سدیم هیپوفسفیت و pH = ۹) در محیط ۳/۵wt.٪ NaCl .

جدول ۳- پارامترهای الکتروشیمیایی آزمون پلاریزاسیون پوشش‌های Ni-P و Ni-Co-P در محیط ۳/۵wt.٪ NaCl .

	E_{corr} (mV)	i_{corr} (μA/cm²)	R_p (ohm.cm²)	Porosity(%)
St37	-۵۴۶	۳۵	۵۰۸	-
Ni-P	-۳۳۳	۲۶	۷۸۰	۰/۰۲
Ni-Co-P	-۲۶۳	۱۲	۱۵۱۰	۰/۰۰۳



شکل ۶- منحنی‌های نایکویست زیرلایه و پوشش‌های Ni–P و Ni–Co–P در محیط ۳/۵ wt.٪ NaCl .



شکل ۷. مدار معادل الکتریکی پوشش‌های Ni–P وNi–Co–P .

جدول ٤- پارامترهای مدار معادل الکتریکی پوشش‌های Ni–P و Ni–Co–P در محیط ۳/۵ wt.٪ NaCl .

	R_{ct} (Ω.cm²)	CPE-T (f.cm⁻²)	CPE-P	C(f)
Ni-P	۳۸۵۶	۴/۷۴۲۱۸ ×۱۰$^{-۴}$	۰/۵۲۹۵	۸۱۰/۷۵ ×۱۰$^{-۶}$
Ni-Co-P	۷۸۴۳	۱/۸۱۴۴ ×۱۰$^{-۵}$	۰/۶۱۵۲	۵/۳۵۸۹ ×۱۰$^{-۶}$

با مقایسه‌ی مقادیر مقاومت پلاریزاسیون (R_{ct}) و ظرفیت پوشش‌ها مشاهده می‌شود که پوشش Ni-Co-P نسبت به پوشش Ni-P مقاومت بالاتر و ظرفیت پایین‌تری دارد. از آنجا که ظرفیت واقعی پوشش‌ها معیاری از میزان تخلخل پوشش است، نتایج بدست آمده نشان‌دهنده‌ی کاهش تخلخل پوشش در اثر افزودن عنصر کبالت می‌باشد. بنابراین، مشابه با آنچه از آزمون پلاریزاسیون نتیجه‌گیری شد، وجود عنصر کبالت در پوشش Ni-P تخلخل پوشش را کاهش داده و مقاومت پلاریزاسیون آن را افزایش می‌دهد و سبب بهبود مقاومت به خوردگی این پوشش‌ها می‌شود.

نتیجه‌گیری

از آزمون‌های انجام شده موارد زیر استنتاج می‌شود:

• بهترین مقدار pH برای ترسیب پوشش Ni-Co-P، pH=۹ می‌باشد. مقادیر کم‌تر نرخ نشست پایین و مقادیر بیش‌تر ترسیب هیدروکسیدهای فلزی و ناپایداری حمام را نتیجه می‌دهد.

• با افزایش غلظت عامل احیاکننده و کاهش غلظت سولفات کبالت نرخ نشست افزایش می‌یابد.

• با توجه به نتایج بدست آمده از آزمون‌های پلاریزاسیون و طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی، افزودن عنصر کبالت به پوشش Ni-P منجر به کاهش تخلخل پوشش و افزایش مقاومت پلاریزاسیون شده و به این ترتیب مقاومت به خوردگی را بیشتر از پوشش Ni-P افزایش میدهد.

• با توجه به نقش فسفر در بهبود مقاومت به خوردگی پوشش‌های پایه نیکل- فسفر، بهتر بودن مقاومت به خوردگی پوشش سه‌تایی می‌تواند به بالاتر بودن درصد فسفر آن مرتبط باشد.

مراجع

[1] B. Oraon, G. Majumdar, and B. Ghosh, "Parametric optimization and prediction of electroless Ni–B deposition", Materials & Design, 28(7), 2007,Pp. 2138-3147.

[2] R. Taheri, I.N.A. Oguocha, and S. Yannacopoulos, "The tribological characteristics of electroless NiP coatings", Wear, 249(5–6) 2001, Pp. 389-396.

[3] E. Rudnik, K. Kokoszka, and J. Lapsa, "Comparative studies on the electroless deposition of Ni–P, Co–P and their composites with SiC particles", Surface and Coatings Technology,. 202(12), 2008, Pp. 2584-2590.

[4] R.C. Agarwala, and V. Agarwala, "Electroless alloy/composite coatings: A review", Sadhana,. 28(3-4) 2003, Pp. 475-493.

[5] S. Ranganatha , T. Venkatesha, and K. Vathsala, "Development of electroless Ni–Zn–P/nano-TiO2 composite coatings and their properties", Applied Surface Science, 256(24), 2010, Pp. 7377-7383.

[6] M. Novak, D. Vojtech, and T. Vitu, "Influence of heat treatment on tribological properties of electroless Ni–P and Ni–P–Al2O3 coatings on Al–Si casting alloy", Applied Surface Science, 256(9) 2010, Pp. 2956-2960.

[7] W. Riedel, "Electroless nickel plating", 1991: ASM International.

[8] X.-C. Wang, W.-B. Cai, W.-J. Wang, H.-T. Liu, and Z.-Z. Yu, "Effects of ligands on electroless Ni–P alloy plating from alkaline citrate–ammonia solution", Surface and Coatings Technology, 168(2), 2003, Pp.300-306.

[9] B.S. Choudhury, S. Datta, R. Sen, B. Oraon, and G. Majumdar, "Parametric optimization of electroless Ni-P coating using weighted principal component analysis (WPCA) and Taguchi method", International Journal of Applied Engineering Research,,2010 5(4) Pp.601-618.

[10] W.C. Wang, R. H. Vora, E. T. Kang, and K. G. Neoh, "Electroless plating of copper on fluorinated polyimide films modified by surface graft copolymerization with 1-vinylimidazole and 4-vinylpyridine", Polymer Engineering & Science,44(2), 2004, Pp. 362-375.

[11] S.C. Domenech, E. Lima Jr, V. Drago, J. C. De Lima, N. G. Borges Jr, A. O. V. Avila, and V. Soldi, "Electroless plating of nickel–phosphorous on surface-modified poly(ethylene terephthalate) films", Applied Surface Science, 220(1–4), 2003, Pp. 238-250.

[12] T.-C. Huang, M.-C. Wei, and H.-I. Chen, "Preparation of hydrogen-permselective palladium–silver alloy composite membranes by electroless co-deposition", Separation and Purification Technology, 32(1–3): 2003, Pp.239-245.

[13] Y. Huang, K. Shi, Z. Liao, Y. Wang, L. Wang, and F. Zhu, "Studies of electroless Ni–Co–P ternary alloy on glass fibers", Materials letters, 2007. 61(8), Pp.1742-1746.

[14] H. Ashassi-Sorkhabi, H. Dolati, N. Parvini-Ahmadi, and J. Manzoori, "Electroless deposition of Ni–Cu–P alloy and study of the influences of some parameters on the properties of deposits", Applied surface science, 185(3): 2002, Pp. 155-160.

[15] Y. Gao, ZJ. Zheng, M. Zhu, and CP. Luo, "Corrosion resistance of electrolessly deposited Ni–P and Ni–W–P alloys with various structures", Materials Science and Engineering: A, 381(1): 2004, Pp. 98-103.

[16] T.S.N. Sankara Narayanan, A. Stephan, and S. Guruskanthan, "Electroless Ni–Co–B ternary alloy deposits: preparation and characteristics", Surface and Coatings Technology, 179(1): 2004, Pp. 56-62.

[17] A.A. Aal, A. Shaaban, and Z.A. Hamid, "Nanocrystalline soft ferromagnetic Ni–Co–P thin film on Al alloy by low temperature electroless deposition", Applied Surface Science,. 254(7): 2008, Pp.1966-1971.

[18] A. Ahmad, KM. Ghauri, AA. Noshahi, and JPG. Farr, "Influence of heat treatment on the autocatalytic ni-p and ni-co-p deposits", 2013.

[۱۹] م.احتشام‌زاده، مقدمه‌ای بر کاربرد طیف‌نگاری امپدانس الکتروشیمیایی در مطالعه خوردگی. انتشارات دانشگاه شهید باهنر کرمان. چاپ اول، کرمان، ایران. ۱۳۸۵.

[20] H. Ashassi-Sorkhabi, and S.H. Rafizadeh, "Effect of coating time and heat treatment on structures and corrosion characteristics of electroless Ni–P alloy deposits", Surface and Coatings Technology,176(3) , 2004, Pp. 318-326.

[21] J. Flis, and D. Duquette, "Effect of phosphorus on anodic dissolution and passivation of nickel in near-neutral solutions", Corrosion,41(12), 1985, Pp. 700-706.

[22] M.E. Orazem, and B. Tribollet, "Electrochemical impedance spectroscopy", John Wiley & Sons, 48, 2011.

بررسی اثر دما، زمان غوطه وری و pH پوشش تبدیلی فسفاته روی بر روی زمینه فولاد نورد سرد: مطالعه رفتار الکتروشیمیایی و ریخت شناسی

سید محمد معروفی[۱]، علی اصغر سرابی[۲]*، حسین عیوض محمدلو[۳]

[۱] کارشناسی، دانشکده مهندسی پلیمر و رنگ، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران،ایران
[۲] استادیار، دانشکده مهندسی پلمیر و رنگ، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران، ایران
[۳] دانشجوی دکتری، دانشکده مهندسی پلیمر و رنگ، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران، ایران

* نویسنده مسئول: Sarabi@aut.ac.ir

تاریخ دریافت: ۱۳۹۳/۰۶/۲۷ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۳/۱۱/۲۰

چکیده

پوشش فسفاته روی یکی از پوشش‌های تبدیلی است که به دلیل مقاومت به خوردگی مناسب آن، استفاده و کارایی زیادی در صنایع مختلف دارد. در این تحقیق مقاومت به خوردگی پوشش تبدیلی فسفاته روی بر روی زمینه فولاد نورد سرد (CRS) با زمان های غوطه وری متفاوت (۱، ۵ و ۲۵ دقیقه)، دماهای غوطه وری متفاوت (۵۷-۳۷ درجه سانتیگراد) و pH های متفاوت (۱/۷ ، ۲/۷، ۳/۷، ۴/۷ و۵/۷) با استفاده از آزمون پلاریزاسیون (DC) و آزمون طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی (EIS) ارزیابی گردید. نتایج آزمون ها نشان داد که بیشترین مقاومت به خوردگی برای نمونه های پوشش داده شده در شرایط دمایی ۴۷ درجه سانتیگراد و زمان غوطه وری ۲۵ دقیقه و pH=۲/۷ حاصل شد. این مقدار نشان دهنده بهبود تقریبا ۲۲۵ برابری نسبت به نمونه بدون پوشش است. همچنین مورفولوژی نمونه پوشش داده شده در شرایط بهینه توسط دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی (FE-SEM) بررسی شد. ساختار دانه‌ای و توزیع این مناسب کریستال ها بر روی سطح نمونه، دلیلی برای توجیه نتایج بدست آمده از آزمون های الکتروشیمیایی برای این نمونه است.

کلمات کلیدی: فسفاته روی، پوشش تبدیلی، فولاد نورد سرد، پلاریزاسیون، طیف سنج امپدانس الکتروشیمایی، میکروسکوپ الکترونی روبشی

Investigation of effect of solution pH, immersion time and solution temperature of zinc phosphate conversion coating on cold rolled steel: Morphological and electrochemical study

S. M. Maroofi[1], A. A. Sarabi[2]*, H. Eivaz Mohammadloo[3]

[1] M.Sc Student, Faculty of Polymer Engineering & Color Technology, Amirkabir University of Technology.

[2] Assistant Prof., Faculty of Polymer Engineering & Color Technology, Amirkabir University of Technology.

[3] Ph.D. Student, Faculty of Polymer Engineering & Color Technology, Amirkabir University of Technology.

*** Corresponding Author: Sarabi@aut.ac.ir**

Submission: 2014, 10, 26 Acceptance: 2015, 01, 22

Abstract

Phosphate conversion coating is one of the conversion coatings that have high applications indifferent industries due to the good corrosion resistance. In this study, anti-corrosion resistance of the zinc phosphate conversion coatings on cold rolled steel (CRS) with different immersion times (1, 5 and 25 min), different solution temperatures (37-57 ° C) and different pH values (1.7, 2.7, 3.7, 4.7 and 5.7) was studied, using direct current (DC) polarization and electrochemical impedance spectroscopy (EIS). Electrochemical results revealed that the best anti-corrosion resistance from zinc phosphate conversion coating was obtained in 47 °C , immersion time of 25 minutes and pH =2.7. In this point the polarization resistance (Rp) value is 225 times higher than the bare sample polarization resistance (Rp: 0.39 $k\Omega.cm^2$). Also the morphology of coated sample in optimum condition by using a field emission scanning electron microscope (FE-SEM) was evaluated. The granular structure and uniform distribution of crystals on the sample surface is a reason to confirm the obtained results from electrochemical tests for optimized sample.

Keywords: Zinc phosphate, Conversion coating, Cold rolled steel, Polarization, Electrochemical impedance spectroscopy, Scanning electron microcopy

۱- مقدمه

فولاد به دلیل رفتار مقاومت به خوردگی مناسب، قیمت کم و کارایی بهتر، کاربرد وسیعی در مهندسی و زمینه‌های پزشکی دارد [۳-۱]. با این وجود رفتار خوردگی فولاد به گونه‌ای است که می‌تواند خسارت‌های زیادی به بار آورد، در نتیجه نیازمند آماده سازی به منظور محافظت در برابر خوردگی است. آماده سازی سطوح فلزات قبل از اعمال پوشش‌های تبدیلی به منظور چسبندگی بهتر و محافظت در برابر خوردگی انجام می‌شود. یکی از آماده سازی‌های موثر، اعمال پوشش‌های تبدیلی شیمیایی است [۱]. رایج‌ترین پوشش تبدیلی مورد استفاده برای سطوح فلزات آهنی و غیر آهنی ایجاد یک لایه فسفاته است. فسفاته فرایندی است که در طی آن سطح فلز با هدف افزایش مقاومت به خوردگی و چسبندگی بهتر پوشش‌های آلی، آماده می‌شود. نتیجه‌ی این فرآیند، پوششی پیوسته، غیرهادی و سخت است که شدیداً به فلز چسبندگی دارد. پوشش تبدیلی فسفاته مقاومت به خوردگی نسبتاً خوب از خود نشان می‌دهد و به عنوان یک مانع (barrier) در زیرلایه رنگ برای جلوگیری از فرایند خوردگی عمل می‌کند[۴-۲]. پوشش‌های فسفاته به سه دسته فسفاته آهن، فسفاته منگنز و فسفاته روی تقسیم بندی می‌شوند. مزیت پوشش فسفاته روی در مقایسه با فسفاته آهن و کروماته مقاومت به خوردگی بهتر این پوشش تبدیلی است.

ژانگ (Zhang) و همکاران [۵] نشان دادند که با تشکیل پوشش فسفاته بر روی فولاد زنگ نزن، مقاومت به خوردگی و چسبندگی نسبت به فلز بدون پوشش افزایش می‌یابد.

کومار (Kumar) و همکاران [۶] با بررسی خواص سطح و ساختار پوشش فسفاته روی بر روی زمینه آلیاژ فولاد کم کربن در زمان‌های غوطه وری از ۶۰ تا ۱۸۰۰ ثانیه نشان دادند که ضخامت لایه فسفاته با افزایش زمان غوطه وری می‌تواند افزایش یابد، این مقدار می‌تواند بین ۵ تا ۳۵ میکرون متفاوت باشد.رفتار پلاریزاسیون پتانسیودینامیک نمونه‌های فسفاته شده در زمان‌های غوطه وری متفاوت، بیانگر نجیب‌تر شدن پتانسیل خوردگی نمونه‌هایی با زمانغوطه وری ۶۰۰ ثانیه و بیشتر است. همچنین سرعت خوردگی این نمونه‌ها به طور قابل ملاحظه‌ای کاهش می‌یابند.

پاپیک (Popic) و همکاران[۷] اثر دمای حمام فسفاته آهن را بر روی ریخت‌شناسی و پوشانندگی سطح بر روی زمینه فولاد کم کربن بررسی کرده‌اند و با انجام آزمون‌های میکروسکوپ الکترونی روبشی به این نتیجه دست یافته اند که در حمام فاقد سدیم نیتریت افزایش دما تا ۷۰ درجه سانتیگراد سبب افزایش پوشانندگی سطح می‌شود.

جدیک (Jegdic) و همکاران [۸] اثر غلظت شتابدهنده سدیم نیتریت در حمام فسفاته آهن بر خواص ضد خوردگی و ریخت شناسی سطح پوشش‌های پودری پلی استر اعمال شده روی لایه فسفاته را بررسی کردند. پوششهای پلی استر بر روی فلزات آماده سازی شده در حمام فسفاته آهن دارای شتابدهنده نسبت به پوشش‌های پلی استر بر روی فلزات آماده سازی شده در حمام فسفاته آهن بدون شتابدهنده، از چسبندگی و مقاومت به خوردگی بهتری برخوردار هستند. لازم به ذکر است هر دو حمام آماده سازی با شتابدهنده و بدون شتابدهنده باعث افزایش مقاومت به خوردگی و چسبندگی پوشش در مقایسه با پوشش اعمالی بر روی فلز بدون آماده سازی شده‌اند.

امروزه تحقیقات فراوانی در راستای استفاده از روش‌های مختلف اصلاح سطحی سطوح فلزی جهت کاربردهای گوناگون در حال انجام می‌باشد. با توجه به اینکه فرآیندهای تشکیل پوشش توسط مواد اصلاح سطحی و خصوصیات پوشش نهایی به شدت می‌تواند از فلزی به فلز دیگر تغییر نماید اصلاح سطحی سطوح فلزی نظیر آلومینیوم، فولاد و گالوانیزه به عنوان پرکاربردترین سطوح فلزی از توجه بیشتری برخوردار بوده است. از طرفی دیگر نکته قابل توجهی که می‌توان در تحقیقات اخیر مشاهده نمود توجه بیشتر محققین به استفاده از پوشش‌های تبدیلی بر روی سطوح آلومینیوم و گالوانیزه می‌باشد. در مقابل تحقیقات انجام شده در بخش پوشش‌های اعمال شده بر روی زمینه از جنس فولاد نورد سرد بسیار محدودتر گزارش شده و شاید این دلیل بتواند توجیه کننده استفاده از پوشش های تبدیلی بر روی زمینه فولادی در این تحقیق باشد. در این تحقیق رفتار مقاومت به خوردگی پوشش فسفاته روی بر روی زمینه فولاد نورد سرد با متغیرهایی همچون pH، زمان غوطه وری و دمای غوطه وری با استفاده از آزمون های DC و EIS مورد ارزیابی قرار گرفت. همچنین از دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی به منظور بررسی مورفولوژی پوشش‌ها استفاده شد.

۲- روش تحقیق

۲-۱- آماده سازی مواد و نمونه‌ها:

ورقه‌های فولادی از نوع نورد سرد در اندازه‌های ۳۰ میلیمتر× ۲۰میلیمتر × ۰/۷ میلیمتر برش داده شدند. در جدول شماره ۱ آنالیز عنصری نمونه‌ها گزارش شده است.

نمونه‌های فولادی ابتدا توسط کاغذهای سمباده‌های ۸۰۰ و ۱۲۰۰ پولیش داده شدند. سپس نمونه‌ها در محلول پتاسیم هیدروکسید ۱۰

جدول۱- آنالیز عنصری نمونه فولاد نورد سرد

عناصر	آلومینیوم	گوگرد	فسفر	منگنز	کربن	آهن
درصد وزنی	۰/۰۳	۰/۰۰۶	۰/۰۰۹	۰/۰۴	۰/۰۰۲	مابقی درصد

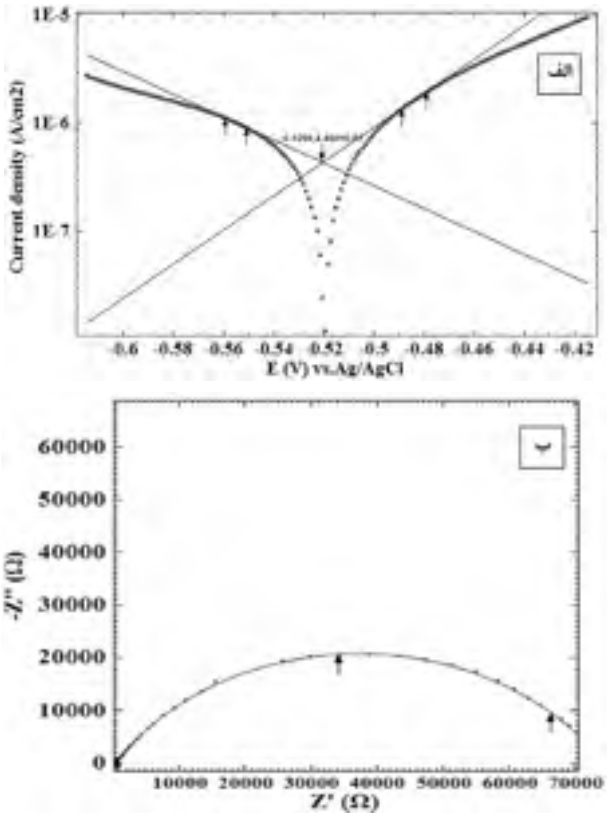
درصد وزنی به مدت ۱۰ دقیقه چربی‌زدایی شدند. در نهایت به منظور تشکیل پوشش فسفاته نمونه‌ها پس از آماده سازی در حمام فسفاته غوطه ور شدند. در بین تمام مراحل، شستشو با آب دیونیزه نیز انجام شده است. ترکیبات حمام فسفاته مورد استفاده در این تحقیق در جدول شماره ۲ آمده است.

جدول۲- ترکیبات حمام فسفاته مورد استفاده در این تحقیق

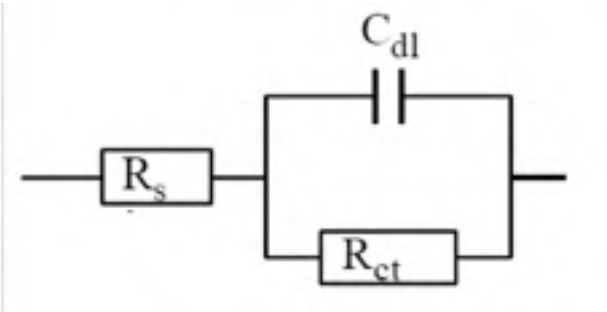
ترکیب	غلظت(gr/L)
اسید فسفریک	۱۱/۳ (mL/L)
اکسید روی	۵
نیتریت سدیم	۱

۲-۲- مشخصات آزمون‌ها

به منظور اندازه گیری آهنگ خوردگی نمونه‌های فولاد پوشش شده و ارزیابی تکمیلی و دقیق‌تر رفتار مقاومت به خوردگی پوشش‌های تبدیلی، به ترتیب از آزمون‌های پلاریزاسیون (DC) و طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی (EIS) استفاده شد. برای این منظور از دستگاه AUTOLAB PGSTAT 302N استفاده گردید.آزمون DC با نرخ اسکن ۱ میلی ولت بر ثانیه در محدوده پتانسیل ۱۰۰± میلی ولت در مقایسه با پتانسیل مدار باز (OCP)، و همچنین آزمون EIS در محدوده فرکانسی ۱۰ میلی هرتز تا ۱۰ کیلوهرتز انجام شد. آزمون‌هابر روی سطحی به اندازه ۱ سانتی متر مربع جدا شده از پوشش مخلوط بیزوکس- کلوفونی در محیط ۳/۵ درصد وزنی کلرید سدیم انجام شدند. در هر دو آزمون DC و EIS از یک سیستم سه الکترودی مشتمل بر الکترود مرجع /Ag AgCl، الکترود کمکی پلاتین و نیز الکترود کار (نمونه فلزی پوشش داده شده) بهره گرفته شد. به منظور تحلیل داده‌های بدست آمده از آزمون‌های پلاریزاسیون و طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی از نرم افزار NOVA 1.8 بهره گرفته شد. با استفاده از این نرم افزار و تکنیک برون یابی تافل (Tafel Extrapolation) برای آزمون DC در محدوده ۵۰ ± میلی ولت، مقدار جریان خوردگی نمونه‌ها محاسبه گردید. در شکل ۱ الف و ب به ترتیب نمونه‌ای از تکنیک برون یابی تافل و نمودار برازش شده توسط مدار معادل (نشان داده شده در شکل ۲) در کنار نقاط تجربی بدست آمده (به عنوان مثالی از برازش) مشاهده می‌شود. همچنین برای هر نمونه ۳ آزمون صورت گرفت تا از تکرارپذیری اطمینان حاصل شود. همچنین مطالعه‌ی ریز ساختار و مورفولوژی سطح بوسیله‌ی دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی(FE-SEM, Tescan) صورت گرفت، به این منظور سطح نمونه‌ها ابتدا با یک لایه نازک از فلز طلا (Au) توسط روش پاشش اسپاتر پوشش داده شدند و سپس میکروساختار آن ها به کمک یک میکروسکوپ الکترونی روبشی مشاهده گردید.



شکل ۱- الف) نمونه ای از تکنیک برون یابی تافل ب) نمودار برازش شده توسط مدار معادل در کنار نقاط تجربی بدست آمده.



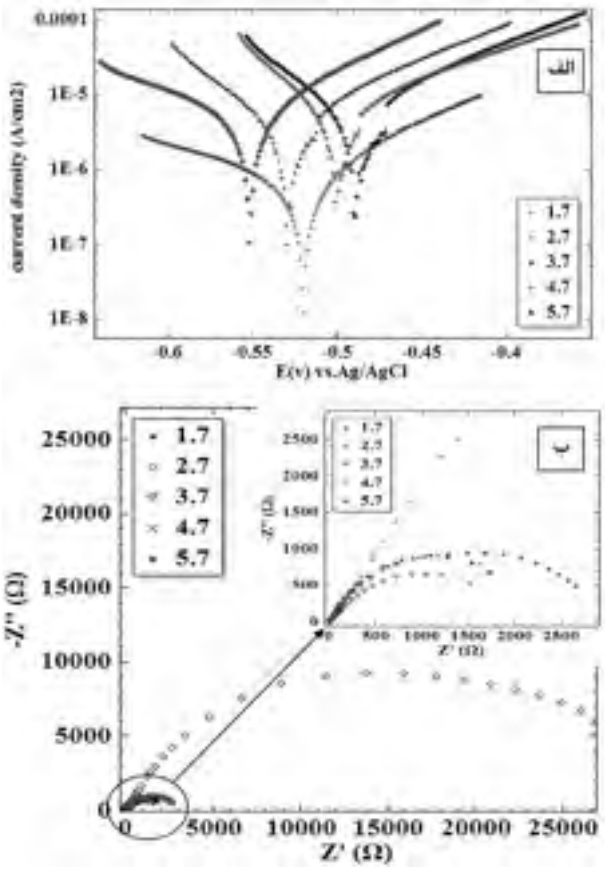
شکل ۲- مدار معادل مورد استفاده در برازش داده‌های مربوط به آزمون طیف سنج امپدانس الکتروشیمیایی

۳- نتایج و بحث

۳-۱- اثر pH

شکل ۳ الف و ب به ترتیب نمودارهای پلاریزاسیون و طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی برای نمونه‌های پوشش داده شده در pHهای

۱/۷ ، ۲/۷، ۳/۷، ۴/۷ و۵/۷ در دمای محیط، زمان غوطه وری ۱۵ دقیقه و غلظت شتابدهنده ۱ گرم بر لیتر را نشان می‌دهد. دانسیته جریان خوردگی (i_{corr}) نمونه های فولاد پوشش شده توسط محلول فسفاته روی توسط آزمون پلاریزاسیون و مقاومت پلاریزاسیون پوشش (R_p) توسط آزمون طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی مورد ارزیابی قرار گرفت.



شکل ۳- الف) مقایسه تاثیر pH محلول بر رفتار جریانهای آندیک و کاتدیک در منحنی های پلاریزاسیون این نمونه ها ب) نمودار نایکوییست حاصل از آزمون طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی پوشش های تبدیلی تشکیل شده در pH های متفاوت

با توجه به شکل ۳-ب پنج منحنی با رفتار یکسان مشاهده می‌شود که همگی فقط شامل یک قوس می‌باشند. با توجه به قطر منحنی‌ها در شکل ۳-ب مشاهده می‌شود که نمونه‌ی پوشش داده شده در محلول با pH برابر با ۲/۷ بزرگ‌ترین قطر را دارد و در مراتب بعدی pHهای دیگر قرار می گیرند. از آنجایی که قطر این نیم‌دایره‌ها می تواند معیاری از مقاومت پلاریزاسیون در نظر گرفته شود و هر چه قطر منحنی بزرگ‌تر باشد مقاومت پلاریزاسیون بزرگ‌تر و رفتار حفاظتی بهتری مشاهده می‌شود [۹]، نمونه پوشش داده شده در pH=۲/۷ بیشترین مقاومت و بهترین رفتار حفاظتی را در مقابل خوردگی نشان می‌دهد. اطلاعات حاصل از نمودارهای شکل ۳ در جدول شماره ۳ ارائه شده است که با توجه به جدول مشاهده می‌شود با افزایش pH محلول، مقدار مقاومت پلاریزاسیون در ابتدا افزایش و سپس کاهش می‌یابد. بیشترین مقدار مقاومت برابر با ۳۲۴۳۰ اهم.سانتی متر مربع می‌باشد که متعلق به نمونه‌ی پوشش داده شده در pH=۲/۷ است. برای pHهای دیگر مقاومت در حدود ۲۰۰۰ الی ۳۰۰۰ اهم.سانتی متر مربع است که با توجه به این مقادیر در تمامی نمونه‌ها افزایش قابل توجهی نسبت به مقاومت فلز بدون پوشش (۳۹۰ اهم.سانتی متر مربع) بدست آمده است. همانطور که در جدول ۳ و از نتایج حاصله از آزمون الکتروشیمیایی پلاریزاسیون مشخص است، کمترین مقدار دانسیته جریان خوردگی برای نمونه پوشش داده شده در محلولpH=۲/۷ مشاهده میگردد (دانسیته جریان = ۰/۴۷ $\mu A/cm^2$). از طرف دیگر دانسیته جریان خوردگی برای فولاد بدون پوشش تبدیلی برابر با ۱۴/۵۳ $\mu A/cm^2$ است. با توجه به مقادیر پتانسیل خوردگی در جدول ۳ مشاهده می شود که پوشش تبدیلی تشکیل شده در pH های مختلف باعث جابجایی پتانسیل خوردگی به مقادیر مثبت تر (نوبل تر) برای همه‌ی نمونه‌ها در اکثر pH ها می‌شود. این شیفت نشان دهنده‌ی پایین آمدن احتمال انجام واکنش از نظر ترمودینامیکی است. لازم به ذکر است که مثبت ترین پتانسیل خوردگی مربوط به نمونه ی اصلاح شده در کمترین pH است.

در نهایت از هر دو آزمون پلاریزاسیون و امپدانس الکتروشیمیایی این نتیجه قابل حصول است که آزمون‌ها در این زمینه یکدیگر را تایید کرده و pH بهینه حمام فسفات روی در این تحقیق برابر ۲/۷ است. دلیل این موضوع می‌تواند این مطلب باشد که در pH های پایین

جدول ۳- مقادیر دانسیته جریان، پتانسیل خوردگی و مقاومت به خوردگی برای نمونه های پوشش شده در pH های مختلف

نمونه	۱/۷	۲/۷	۳/۷	۴/۷	۵/۷	بدون پوشش
i_{corr} ($\mu A/cm^2$)	*۴/۷۷(±۰/۱۳)	۰/۴۷(±۰/۰۸)	۴/۳۸(±۰/۱۸)	۴/۱۳(±۰/۲۲)	۴/۰۱(±۰/۱۱)	۱۴/۵۳(±۰/۱۵)
E_{corr} (V)	-۰/۴۶۷	-۰/۵۲۰	-۰/۴۹۰	-۰/۵۰۱	-۰/۵۵۱	-۰/۵۳۸
R_p ($k\Omega.cm^2$)	۲/۱۲	۳۲/۳۴	۲/۶۵	۲/۲۴	۲/۹۶	۰/۳۹

* مقادیر داخل پرانتز محدوده تغییرات دانسیته جریان خوردگی در تکرارها می باشد.

نرخ اکسایش فلز بسیار بالاتر از تشکیل پوشش بوده و همچنین پوشش در شرایط بسیار اسیدی به لحاظ ترمودینامیکی نمی‌تواند خوب تشکیل شود. علاوه بر این موارد حل شدن پوشش در pHهای پایین نیز کاهش ضخامت پوشش و نایکنواختی آن را باعث می‌گردد. در مقابل در pHهای بالا شرایط تشکیل پوشش از نقطه نظر ترمودینامیکی فراهم شده اما بدلیل نرخ پایین اکسایش فلز سرعت تشکیل پوشش پایین بوده که این مسئله مجددا کاهش ضخامت پوشش تبدیلی در pHهای بالا را در بر خواهد داشت. لذا میتوان اینگونه نتیجه‌گیری نمود که تشکیل مناسب پوشش در یک pH خاص امکان‌پذیر می‌باشد[۱۰].

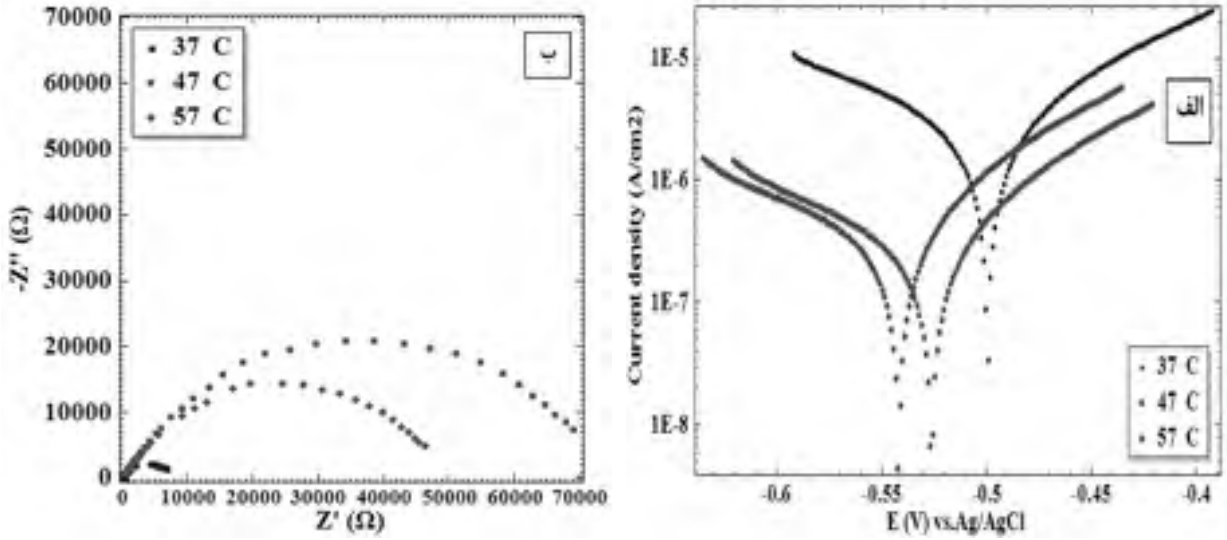
۳-۲- اثر دمای محلول غوطه وری

شکل ۴ الف و ب به ترتیب نشان دهنده نمودارهای پلاریزاسیون و نایکوییست به منظور ارزیابی دانسیته جریان خوردگی (i_{corr}) (پتانسیل خوردگی) و همچنین رفتار مقاومت به خوردگی و الکتروشیمیایی نمونه‌های فولاد پوشش داده شده در دمای ۳۷، ۴۷ و ۵۷ درجه سانتیگراد توسط محلول فسفاته روی است.

همانطور که از شکل ۴-الف مشاهده می‌شود قسمت‌های آندی نمودارها شبیه به هم است و تفاوت در دانسیته جریان خوردگی را می توان به تفاوت در شاخه‌های کاتدی نمودار مربوط دانست به این معنی که با تغییرات دما نواحی کاتدی که عمل رسوب پوشش بر روی آن ها اتفاق می افتد بیشتر تحت تاثیر قرار می گیرند و پوشش بیشتری در این نواحی رسوب می کند. یک فاکتور موثر دیگر این است که افزایش دما تا مقداری می تواند به سرعت تشکیل و رشد کریستال ها کمک شایانی کند از طرف دیگر دماهای بالاتر نیز می توانند باعث حل شدن کریستال ها در محیط اسیدی شوند که این امر می تواند توجیهی بر دانسیته جریان خوردگی بالاتر دمای ۵۷ درجه سانتی گراد در مقایسه با دمای ۴۷ °C باشد.

جدول شماره ۴ مقادیر دانسیته جریان خوردگی، پتانسیل خوردگی و مقاومت به خوردگی حاصل از نمودارهای پلاریزاسیون و نایکوییست برای نمونه‌های پوشش داده شده در دماهای ۳۷، ۴۷ و ۵۷ درجه سانتیگراد بازمان غوطه‌وری و pH ثابت رانشان می‌دهد. همانطور که در جدول ۴ مشخص است، کمترین مقدار دانسیته جریان خوردگی برای نمونه استیل پوشش شده در دمای محلول ۴۷ درجه سانتیگراد مشاهده می‌گردد (i_{corr}=0.043 μA/cm^2). این مقدار دانسیته جریان خوردگی بسیار کمتر از دانسیته جریان خوردگی فلز بدون پوشش (i_{corr}=14.53 μA/cm^2) است.

شکل ۴ الف و ب و همچنین جدول شماره ۴ بیانگر این هستند که در این تحقیق با افزایش دما مقدار دانسیته جریان خوردگی کاهش



شکل٤- الف) مقایسه تاثیر دماهای مختلف غوطه وری بر رفتار جریانهای آندیک و کاتدیک در منحنی‌های پلاریزاسیون این نمونه‌ها ب)نمودار نایکوییست حاصل از آزمون طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی پوشش‌های تبدیلی تشکیل شده در دماهای غوطه وری متفاوت

جدول ٤- مقادیر دانسیته جریان، پتانسیل خوردگی و مقاومت به خوردگی برای نمونه های پوشش داده شده در دماهای غوطه وری مختلف

نمونه	۳۷°C	۴۷°C	۵۷°C	بدون پوشش
i_{corr} (μA/cm^2)	۱/۴۵(±۰/۱۶)	۰/۰۴۳(±۰/۲۱)	۰/۳۲۰(±۰/۰۹)	۱۴/۵۳(±۰/۱۵)
E_{corr} (V)	-۰/۴۹۹	-۰/۵۲۶	-۰/۵۲۲	-۰/۵۳۸
R_p (kΩ.cm^2)	۸/۱۸	۷۳/۸۰	۴۸/۹۵	۰/۳۹

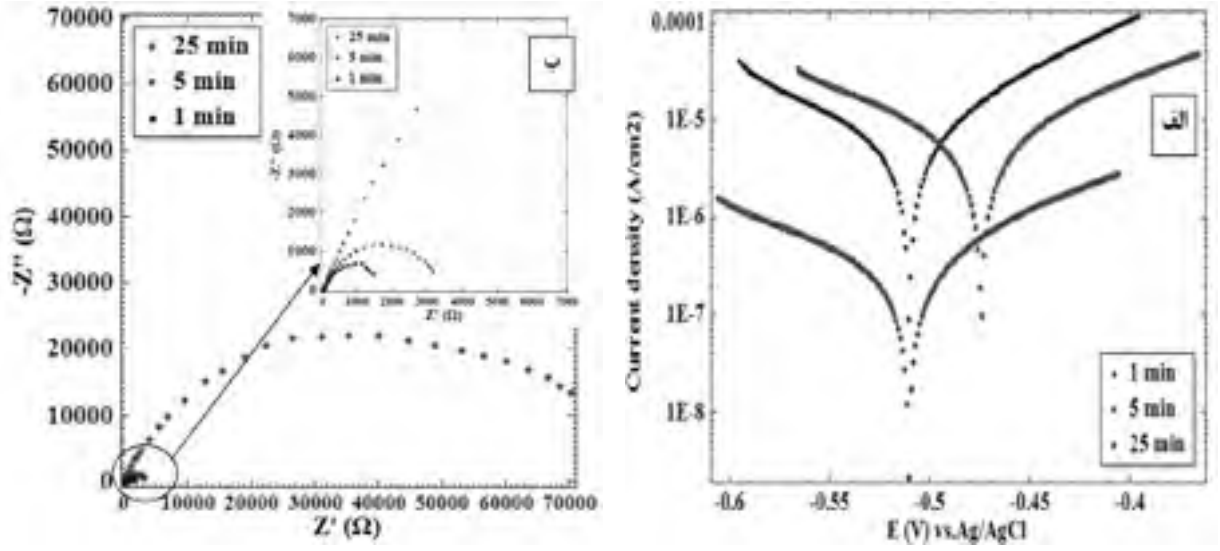
و مقاومت به خوردگی افزایش می‌یابد ولی این افزایش دارای یک نقطه بهینه است به این معنی که در یک دما یا محدوده دمایی خاص کمترین مقدار دانسیته جریان خوردگی و بیشترین مقاومت به خوردگی به دست می‌آید و پس از آن روند دانسیته جریان خوردگی رو به افزایش و مقاومت به خوردگی رو به کاهش است ولی با وجود این افزایش در دانسیته جریان خوردگی و کاهش در مقاومت به خوردگی همچنان دانسیته جریان خوردگی از دماهای پایین‌تر از دمای بهینه، کمتر و مقدار مقاومت به خوردگی از همین مقدار در دماهای پایین تر از دمای بهینه، بیشتر است. دلیل این موضوع ایجاد شدن میکروترک‌ها بر روی سطح نمونه در اثر دمای زیاد حمام است که تاثیر منفی بر روی مقاومت به خوردگی می‌گذارد همچنین از سوی دیگر دمای پایین حمام پوشش تبدیلی انرژی اولیه مورد نیاز برای تشکیل پوشش را تامین نمی‌کند [۱۱].

۳-۳- اثر زمان غوطه وری

شکل ۵ الف و ب به ترتیب نمودارهای پلاریزاسیون و منحنی‌های نایکوییست نمونه‌های پوشش شده در زمان های ۱، ۵ و ۲۵ دقیقه در محلول ۳/۵ درصد وزنی نمک طعام را نشان می‌دهد. با استفاده از این نمودارها به ترتیب دانسیته جریان خوردگی (i_{corr}) و همچنین رفتار مقاومت به خوردگی نمونه‌های فولادی پوشش شده توسط محلول فسفاته روی در زمان‌های غوطه وری متفاوت مورد ارزیابی قرار گرفت. همانطور که در شکل ۵-ب مشاهده می‌شود نمونه پوشش داده شده با زمان غوطه وری ۲۵ دقیقه بیشترین قطر منحنی نایکوییست را دارد و همانطور که دیدیم به این معنی است که این نمونه بیشترین مقاومت به خوردگی را از خود نشان داده است.

جدول ۵ مقادیر دانسیته جریان خوردگی، پتانسیل خوردگی و مقاومت به خوردگی مستخرج از نمودارها رابرای نمونه‌های پوشش شده در زمان‌های مختلف با ثابت بودن بقیه پارامترها نشان می‌دهد.

با توجه به اعداد جدول ۵ قابل مشاهده است که پتانسیل تمام نمونه ها نسبت به حالت بدون پوشش به سمت پتانسیل مثبت تر (نوبل تر) رفته است و همچنین دانسیته جریان خوردگی نمونه‌ها کاهش یافته است. همانطور که در جدول ۵ مشاهده می شود برای نمونه با زمان غوطه وری ۲۵ دقیقه بهترین مقاومت به خوردگی از روی نمودارها بدست آمده است. این امر به این دلیل است که مدت زمانی که نمونه در محلول پوشش تبدیلی غوطه ور می‌ماند با مقاومت به خوردگی پوشش در ارتباط است. زیرا اگر نمونه مدت زمان کمی در محلول بماند پوشش بصورت کامل بر روی سطح تشکیل نمی‌شود و یا اگر پوششی تشکیل شود بسیار نازک خواهد بود و نمی‌تواند سطح فلز را به خوبی محافظت کند [۱۲].



شکل۵- الف) مقایسه تاثیر زمان غوطه وری بر رفتار جریانهای آندیک و کاتدیک در منحنی های پلاریزاسیون نمونه ها ب)نمودار نایکوییست حاصل از آزمون طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی پوشش های تبدیلی تشکیل شده در زمان های غوطه وری متفاوت

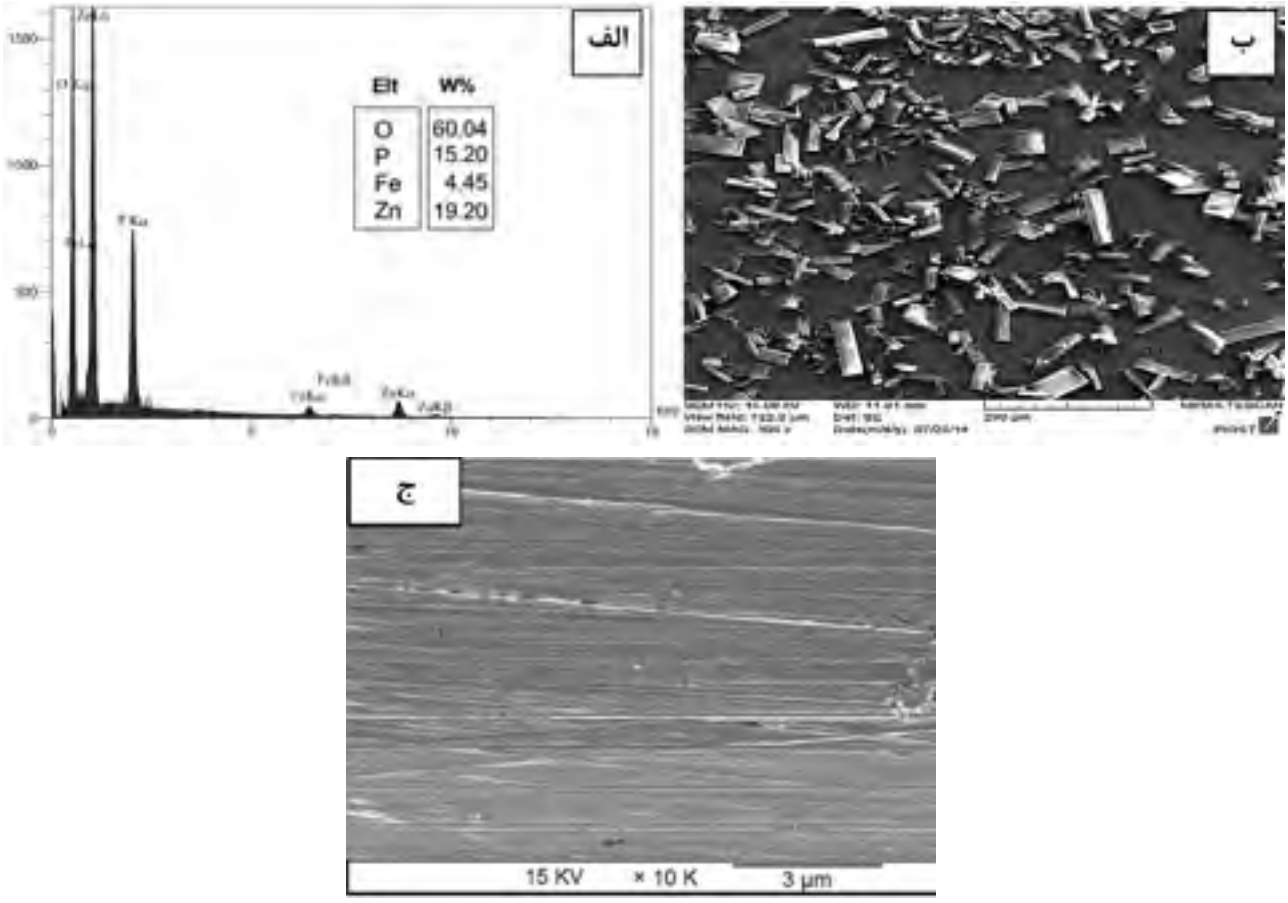
جدول ۵- مقادیر دانسیته جریان، پتانسیل خوردگی و مقاومت به خوردگی برای نمونه های پوشش داده شده در زمان‌های غوطه وری مختلف

نمونه	۱ دقیقه	۵ دقیقه	۲۵ دقیقه	بدون پوشش
i_{corr} ($\mu A/cm^2$)	۴/۳۲(±۰/۰۶)	۳/۷۹(±۰/۱۵)	۰/۱۹(±۰/۱۸)	۱۴/۵۳(±۰/۱۵)
E_{corr} (V)	-۰/۵۱۱	-۰/۴۷۴	-۰/۴۸۵	-۰/۵۳۸
R_p ($k\Omega.cm^2$)	۱/۶۶	۳/۴۴	۸۸/۳۲	۰/۳۹

۳-٤- بررسی مورفولوژی سطح

طیف شناسایی عنصری و تصاویر میکروسکوپ الکترونی گرفته شده از نمونه بهینه به ترتیب در شکل ۶ الف و ب نشان داده شده‌اند که این نمونه در شرایط دمایی ۴۷ درجه سانتیگراد، با زمان غوطه وری ۲۵ دقیقه، pH=۲/۷ و غلظت شتابدهنده یک گرم بر لیتر پوشش‌دهی شده است.

در شکل ۶- الف آنالیز عنصری از سطح نمونه موجود نشان داده شده است که وجود عناصر کریستال‌های فسفاته بر روی سطح را تایید می‌کند. همچنین در شکل ۶-ب کریستال‌های فسفاته با ساختار دانه‌ای شکل و ساختاری تقریبا مشابه ساختار فاز هوپیت وجود دارند[۵] و تراکم و توزیع مناسب آن‌ها نیز در تصاویر به صورت کامل قابل مشاهده است که این دلیلی بر مقاومت بالای نمونه‌ها در این شرایط خاص است و نتایج آزمون‌های پلاریزاسیون و طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی را تایید می‌کند.



شکل ۶- تصاویر الف) طیف شناسایی عنصری و ب) میکروسکوپ الکترونی روبشی، از سطح نمونه ی بهینه ج) میکروسکوپ الکترونی روبشی از سطح نمونه بدون پوشش بعد از آماده سازی فیزیکی

نتیجه گیری

در این تحقیق اثر متغیرهای فرآیندی (دما و زمان غوطه‌وری و pH محلول) بر مقاومت به خوردگی پوشش تبدیلی فسفاته روی اصلاح شده بر روی زمینه‌ی فولاد مورد بررسی و مطالعه قرار گرفت و به نتایج زیر می‌توان اشاره نمود: بر اساس منحنی‌های پلاریزاسیون، همه‌ی نمونه‌های پوشش داده شده مقاومت به خوردگی بهتری در مقایسه با فولاد بدون پوشش دارند. همچنین مقادیر پتانسیل خوردگی برای همه‌ی نمونه‌ها به مقادیر مثبت‌تر شیفت پیدا کرد و دانسیته جریان خوردگی برای تمام نمونه‌ها نسبت به دانسیته جریان خوردگی فلز بدون پوشش کاهش یافت.

از سوی دیگر با بررسی متغیرهای مختلف این نتیجه حاصل شد که پارامترهای pH و دمای حمام در یک محدوده دارای بهینه مقدار است و نمودار روند تغییر دانسیته جریان خوردگی و مقاومت به خوردگی با افزایش پارامتر مورد نظر به صورت ماکزیمم دار است و به صورت خطی تغییر نمی‌کند. اما روند افزایش در پارامتر زمان غوطه وری به صورت خطی است.

همچنین از این اطلاعات می‌توان فهمید که دمای محلول و زمان غوطه وری شدیداً در ارتباط با یکنواختی و در نتیجه مقاومت به خوردگی پوشش است و اثر pH محلول بر روی مقاومت به خوردگی پوشش بسیار کمتر از اثر دمای محلول غوطه وری در سطوح بررسی شده است.

مراجع

[1] S. Adhikari, Hexafluorozirconic acid based surface pretreatments: Characterization and performance assessment, Electrochimica Acta, Vol. 56, No. 4, 2011, Pp. 1912-1924.

[2] ASTM Handbook. Corrosion: Fundamentals, Testing, and Protection, vol. 13A, ASTM International, OH, USA, 2005, Pp. 712–720.

[3] G. Critchlow, Chemical conversion coatings for structural adhesive bonding of plain carbon steels, International ournal of adhesion and adhesives, Vol. 20, No. 2, 2000, Pp. 113-122.

[4] L. Fedrizzi, Corrosion study of industrial painting cycles for garden furniture, Progress in organic coatings, Vol. 46, No. 1, 2003, Pp. 62-73.

[5] X. Zhang, Facile preparation of hopeite coating on stainless steel by chemical conversion method, Surface and Coatings Technology, Vol. 240, 2014, Pp. 361-364.

[6] A. Kumar, Microstructural characterization and surface properties of zinc phosphated medium carbon low alloy steel, Surface and Coatings Technology,Vol. 206, No. 17, 2012, Pp. 3693-3699.

[7] J.P. Popic, The effect of deposition temperature on the surface coverage and morphology of iron-phosphate coatings on low carbon steel, Applied Surface Science, Vol. 257, No. 24, 2011, Pp. 10855-10862.

[8] B. V. Jegdić, The EIS investigation of powder polyester coatings on phosphated low carbon steel: The effect of NaNO2 in the phosphating bath, Corrosion Science, Vol. 53, No. 9, 2011, Pp. 2872-2880.

[9] Y. S. Choi,Effects of Cr, Cu, Ni and Ca on the corrosion behavior of low carbon steel in synthetic tap water, Journal of alloys and compounds, Vol. 391, No. 1, 2005, Pp. 162-169.

[10] H. EivazMohammadloo, A comprehensive study of the green hexafluorozirconic acid-based conversion coating, Progress in Organic Coatings, Vol. 77, No. 2, 2014, Pp. 322-330.

[11] K.H. Yang, Study of vanadium-based chemical conversion coating on the corrosion resistance of magnesium alloy, Materials Chemistry and Physics, Vol.101, No. 2, 2007, Pp. 480-485.

[12] M. Fouladi, Effect of phosphating time and temperature on microstructure and corrosion behavior of magnesium phosphate coating, Electrochimica Acta, Vol. 106, 2013, Pp. 1-12.

[13] Y. L. Cheng, Phosphating process of AZ31 magnesium alloy and corrosion resistance of coatings, Transactions of Nonferrous Metals Society of China, Vol. 16, No. 5, 2006, Pp 1086-1091.

[14] L.Y. Niu, A study and application of zinc phosphate coating on AZ91D magnesium alloy, Surface and Coatings Technology, Vol. 200, No. 9, 2006, Pp. 3021-3026..

[15]T.S.N. Sankara Narayanan, Surface pretreatment by phosphate conversion coatings a review, Rev. Adv. Mater. Sci, Vol. 9, 2005, Pp. 130-177.

[16] K.W. Cho, Microstructure and electrochemical characterization of trivalent chromium based conversion coating on zinc, Electrochimica Acta, Vol. 52, No. 13, 2007, Pp. 4449-4456

[17] S.K. Dhoke, Electrochemical behavior of nano-iron oxide modified alkyd based waterborne coatings, Materials Chemistry and Physics, Vol. 117, No. 2, 2009, Pp. 550-556.

[18] G. Saravanan, Corrosion behavior of Cr electrodeposited from Cr (VI) and Cr (III)-baths using direct (DCD) and pulse electrodeposition (PED) techniques, Corrosion Science, Vol. 51, No. 1, 2009, Pp. 197-202.

[19] F. Deflorian, EIS study of organic coating on zinc surface pretreated with environmentally friendly products, Progress in Organic Coatings, Vol. 52, No. 4, 2005, Pp. 271-279.

بررسی خوردگی نواحی جوش فولاد کم آلیاژ A517

محمد عابدین زاده

کارشناس ارشد خوردگی و حفاظت از مواد، شرکت فولاد گستر آتیه سپاهان

*** نویسنده مسئول: mohammadabedinzade@yahoo.com**

تاریخ دریافت: ۱۳۹۳/۰۸/۰۹ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۳/۱۱/۲۲

چکیده

در این پژوهش بررسی سطوح خوردگی نواحی جوش فولاد کم آلیاژ A517-Grade B شامل (HAZ-Base-Weld) و همچنین کوپل های آن نواحی بررسی شده است.برای جوشکاری ورق فولاد A517 از فرایند جوشکاری(SMAW) توسط الکترود (E11018 M) استفاده شد .سپس نمونه هایی جهت آزمونهای پلاریزاسیون سیکلی ، تافلی و آزمون غوطه وری تهیه شده و مورد آزمون قرار گرفت . با توجه به اینکه این نوع فولاد در ساخت بدنه زیر دریایی کاربرد داشته و بررسی خوردگی مقاطع جوش آن بویژه در عمقهای بیشتر از ۲۵۰متر حائز اهمیت میباشد، بررسی نتایج بدست آمده در این تحقیق همگی حاکی از آن می باشد که جوشکاری فولاد A517 توسط الکترود E11018-M نه تنها منجر به حساس شدن منطقه تحت اثر حرارت (HAZ) ناشی از جوشکاری نشده بلکه مقاومت خوردگی بسیار ممتازی را در منطقه مذکور ایجاد نموده است.

کلمات کلیدی: Weld، Base، HAZ ، پلاریزاسیون سیکلی ، پلاریزاسیون تافلی ، فولاد کم آلیاژ ، کوئنچ و تمپر.

Investigated the corrosion Steels Weld area A517

M. Abedinzadeh
Master degree material engineering، Folad gostar atie Sephan Company.

*** Corresponding Author: mohammadabedinzade@yahoo.com**

Submission: 2014, 10, 31 Acceptance: 2015, 02, 10

Abstract
This study investigated the corrosion of low alloy steel weld areas A517 – grade B contains (HAZ-Base-Weld) and the coupling of the areas surveyed. For welding of A517 steel plate welding (SMAW) electrode (E11018 M) then samples were used for cyclic polarization tested, TOEFEL and immersion test was developed and tested. Insomuch this type of steel in the structure of the submarine application and check corrosion levels of welding , especially at depths greater than 250 meters is important , the sensitization of the heat affected zone(HAZ) is not caused by welding but excellent corrosion resistance in the region has created.

Keywords: HAZ-WELD-BASE

۱- مقدمه

فولادهای کم آلیاژ آن دسته از آلیاژهایی هستند که مجموع عناصر آلیاژی و کربن آن کمتر از ۸٪ باشد. به جز آن دسته فولادهای ساده کربنی که با وانادیم , نایوبیوم و یا تیتانیوم, میکرو آلیاژ شده اند، اکثر فولادهای کم آلیاژ به عنوان فولادهای کم آلیاژ کوئنچ و تمپر شده و عملیات حرارتی شده برای کاربردهای مهندسی مناسب هستند و با گریدهای مختلفی مورد استفاده واقع میشوند. مطالعات گوناگونی پیرامون ویژگیهای اتصالات جوشکاری شده انجام شده است. سختی و خوردگی، این فولادها می تواند به وسیله عملکردهای جوشکاری که شامل تغییرات متالورژیکی در HAZ است تحت تاثیرقرار گیرد [۱،۲،۳]. خوردگی گالوانیکی در آب دریا یکی از مسائل مهمی است که به علت هدایت الکتریکی بالای آب دریا و اتصال آلیاژهای مختلف بوجود می آید. شرایط خوردگی می تواند به علت ترکیبات شیمیایی مختلف، غلظت مواد محلول، شرایط تلاطم، دما، خلوص فلزات و غیره متفاوت باشد. با توجه به اینکه تقسیم‌بندی گروه ها بر اساس کربن معادل می‌باشد و با افزایش کربن معادل، حساسیت به ترک در منطقه HAZ افزایش می‌یابد، لذا به ترتیب اولویت می توان از گروه های A، B، E، F، H، P و Q استفاده کرد. با توجه به تحقیقات انجام گرفته، از گروه های Q، H، F و B نمی‌توان در کاربردهای کمتر از ۵۰- فارنهایت و بیشتر از ۸۰۰ فارنهایت استفاده کرد[۱۲،۷].در محیطهای دریایی و در عمق ۲۵۰ متر، گروه B دارای مقاومت بهتری در برابر خوردگی می‌باشد (محیط دریایی متوسط) و در محیطهای دریایی و در عمق ۲۵ متر، گروه F دارای مقاومت بهتری در برابر خوردگی می‌باشد (محیط دریایی شدید) [۱۳]. گروه B و F در بین انواع گروه فولاد A517 ASTM دارای وضعیت بهتری می‌باشند و در اکثر مطالعات انجام شده، تمرکز بر روی دو گروه B و F بوده است، بنابراین برای کاربردهای دریایی، گروه B و F توصیه می‌شود.

فولاد ASTM A517 یکی از انواع فولادهای کم آلیاژ کوئنچ و تمپر شده با استحکام و چقرمگی بالا و قابلیت جوشکاری مطلوب می‌باشد که از آن برای ساخت بویلرها و مخازن تحت فشار، تانکرهای ذخیره و حمل جاده‌ای، تجهیزات پالایشگاهی و پتروشیمی و تجهیزات مربوط به زیردریایی ها استفاده می گردد. علاوه بر این مزیت دیگر این فولاد، پایین بودن نسبت هزینه به استحکام آن می‌باشد. به لحاظ کاربرد ویژه این فولاد در شرایط محیطی مختلف، آگاهی و شناخت خواص مکانیکی و جوشکاری فولاد A517 از اهمیت خاصی برخوردار است.

۲- روش تحقیق

در این تحقیق سعی شده است که کلیات مربوط به ترکیب شیمیایی ، جوشکاری و بویژه بررسی خوردگی نواحی جوش فولاد A517-Grade B ارائه گردد تا اطلاعات مربوطه در هنگام طراحی ها مورد استفاده قرار گیرد. ابتدا نمونه ها که از ورق فولاد A517 که قبلاً در دمای ۱۲۰°C عملیات حرارتی شده و سپس کوئنچ و تمپر گشته (محیط کوئنچ آب یا روغن و دمای تمپرینگ بیش از (۵۵۰°C-۵۰۰) و به مدت زمان نیم ساعت می‌باشد تهیه شده و سپس نمونه ها توسط تکنیک جوشکاری (SMAW) و توسط نوع فیلر پر کننده الکترود (E11018 M) جوش داده شدند و سپس جهت انجام بررسی های خوردگی این نمونها جهت تعیین نواحی مختلف جوش برای تست آماده سازی شد .(شکل ۱) آزمونهای در نظر گرفته شده برای این تحقیق : آزمونهای پلاریزاسیون سیکلی و تافلی از نواحی جوش که شامل (HAZ -Base-Weld) و همچنین کوپل های آنها که شامل شش ناحیه : (Base/ HAZ -Base/ HAZ /HAZ -weld/weld/Base- HAZ -Weld) است گرفته شد . آزمون غوطه وری نیز در محلول سدیم کلرید ۳/۵ درصد در بازه شش ماه برای نمونه جوشکاری شده و نمونه بدون جوشکاری انجام شد و سپس بعد از محاسبه کاهش وزن و محاسبه سرعت خوردگی از کلیه مقاطع خورده شده جهت بررسی ریز ساختارها و بحث درباره نوع خوردگی توسط میکروسکوپ الکترونی نوری بررسی هایی صورت گرفت جدول(۴)که نتیجه حاصله حاکی از مقاومت به خوردگی این فولاد در حالت جوشکاری شده نیز در آب دریا و محیط شبیه سازی شده یعنی محلول سدیم کلرید ۳/۵ درصد می باشد.

۳- مشخصات فولاد ASTM A517-Grade B

فولادهای A517-Grade B آلیاژی برن دار با حداقل استحکام تسلیم ۶۹۰ پاسکال بوده که به صورت وسیع درتجهیزات متحرک ، پل ها ، محفظه های تحت فشار ، تانک های ذخیره کشتی ها و اجزاء دارای حرکت چرخشی استفاده میشوند. این فولادها از دمای حداقل ۸۹۰°C با آب سریع سرد شده و سپس درحداقل ۶۲۰°C تمپر میشوند . لذا دارای ساختاری شامل بینیت تمپر شده و مارتنزیت تمپر شده می باشند[۴].

فولادهای A517 از گروه فولادهای سازه ای کوئنچ و تمپر شده با ترکیبی از خواص مکانیکی مناسب هستند. مهمترین این خواص استحکام تسلیم بالا (حداقل استحکام تسلیم(ksi ۱۰۰۰-۶۹۰)، جوش پذیری و تافنس خوب در دماهای پایین میباشد. استفاده از این فولادهای پر استحکام باعث کاهش هزینه و افزایش راندمان میگردد. هرچند جوش پذیری این فولادها خوب است اما برای ایجاد یک اتصال موفق باید به برخی نکات مهم توجه داشت. از جمله مهمترین این نکات عملیات پسگرم میباشد.

٤- ترکیب شیمیایی ASTM A517

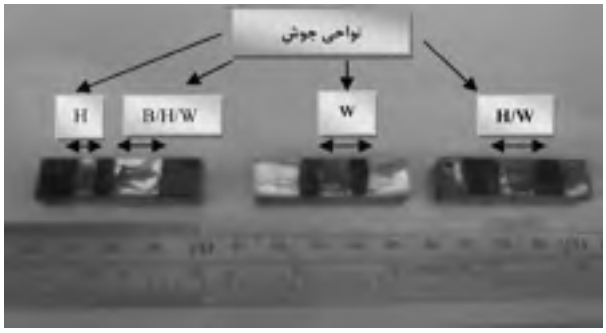
این نوع فولاد در استانداردهای مختلف معادل با EN 10028-6 Grade P690Q و شماره استاندارد های 1.8907/1.8917/1.8937 می‌باشد و به لحاظ ترکیب شیمیایی دارای گروه های متفاوتی بوده(گروه های A، B، E، F، H ،P،Q) که این گروه ها بر اساس ضخامت و ترکیب شیمیایی فولاد بوده و از لحاظ خواص مکانیکی دارای خواص مشابهی می‌باشند[۱۴].آنالیز شیمیایی فولاد A517-Grade B در جدول(۱) اشاره شده است:

٥- جوشکاری فولاد A517

فرآیند جوشکاری استفاده شده در این تحقیق، جوشکاری (S.M.A.W) میباشد . برای جوشکاری فولادهای A517 مناسب بودن استحکام، ضربه پذیری و چقرمگی خیلی مهم است. لذا انتخاب الکترود یکی از مهمترین عوامل موثر بر خواص مکانیکی است. درجوشکاری قوسی به روش دستی دو الکترود M-E۱۱۰۱۸ E11018-G مطابق دسته بندی AWSA5/5 که مربوط به جوشکاری فولادهای کم آلیاژ با الکترودهای روپوش دار است به عنوان مناسب ترین الکترود توصیه شده است.[۵]. پارامترهای جوشکاری و ترکیب شیمیایی فلز جوش در جدولهای (۲) و (۳) نشان داده شده است

٦- آماده‌سازی نمونه‌ها

نمونه‌ها که از ورق فولاد A517 میباشد،در دمای ۱۲۰°C عملیات حرارتی شده و سپس کوئنچ و تمپر گشته (محیط کوئنچ آب یا روغن و دمای تمپرینگ بیش از (۵۵۰°C–۵۰۰) و به مدت زمان نیم ساعت می‌باشد) تهیه شده و سپس نمونه ها توسط تکنیک جوشکاری مورد نظر(SMAW) جوشکاری شده و برای انجام بررسی‌های خوردگی ، نمونه‌هایی از فولاد A517 تهیه گردید؛ ابعاد این نمونه‌ها جهت آزمون پلاریزاسیون برای نمونه های جوشکاری شده ^{cm} (۲*۴*۱) و برای حالت فلز پایه^{cm}(۲*۴*۱/۱) در نظر گرفته شد و برای بررسی میکروسکوپی از آزمون SEM نیز از نمونه های با ابعاد ذکر شده در حالت جوش داده شده ودر حالت فلز پایه استفاده گردید. پس از برشکاری اولیه، نمونه‌ها به منظور اعمال پوشش در مرحله آماده‌سازی سطح قرار گرفتند. نمونه‌ها برای آزمایشهای مختلف پلاریزاسیون و آنالیز میکروسکوپ الکترونی SEM تهیه شدند که تصویر آنها در شکل (۱) نشان داده شده است.



شکل ۱- نمونه های لاک زده شده فولاد A517 جهت انجام آزمون پلاریزاسیون.

۷- آماده‌سازی سطح

سطح هرکدام از نمونه‌ها با توجه به شرایط آزمایش و اهداف تحقیق بایستی صاف و صیقلی و عاری از هر گونه خراش و شیاری تهیه شود، درنتیجه در آزمایشگاه از روش پولیش دستی توسط کاغذ سنباده‌های Sic با شماره‌های ۲۴۰، ۳۶۰، ۶۰۰ و ۱۰۰۰ استفاده شد. سپس با استفاده از پولیش ۰/۰۳ میکرون و ۰/۰۵ میکرون سطح نمونه‌ها صیقلی شدند. پس از انجام پولیش دستی نمونه‌ها توسط استن و الکل چربیگیری شده و توسط خشک‌کن برقی خشک گردیدند. نمونه‌های

جدول ۱- آنالیز شیمیایی فولاد A517-Grade B

Ci	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Ni	Al	Co
۰/۰۲	۰/۲۶	۰/۸۶	۰/۰۲	۰/۰۰۴	۰/۵۶	۰/۱۸	۰/۰۳	۰/۰۵	۰/۰۱
Nb	**Ti**	**V**	**W**	**Sn**	**B**	**As**	**Zr**	**Cs**	**c**
۰/۰۰۲	۰/۰۱	۰/۰۶	۰/۰۱۵	۰/۰۰۲	۰/۰۰۱	۰/۰۰۵	۰/۰۰۳	۰/۰۱	۰/۰۰۴

جدول ۲- پارامترهای جوشکاری(S.M.A.W)

Specification of electrodes	ASTM E 11018-M
Diameter of electrodes (mm)	3.25
Current intensity (A)	110..120
Voltage (V)	22
Arc travelling speed (cm/s)	0.7
Estimated net Heat Input (kJ/cm)	2.85
Preheat	None

جدول ۳- ترکیب شیمیایی فلز جوش الکترود E11018-M

C	Mn	Si	Cr	Ni	Mo
0/06	1/80	0/5	/35	2/20	0/40

آماده‌شده توسط محلول نایتال ۲ درصد اسید سولفوریک و الکل اچ شده و سپس توسط میکروسکوپ نوری مورد بررسی قرار گرفتند.
مراحل آماده سازی شامل:
الف) چربی گیری و اسیدشویی جهت آزمایشات پلاریزاسیون
ب) سنباده زنی، پولیش و اچ جهت انجام آزمایشات متالوگرافی
ج) چربی‌گیری، پولیش و پوشش‌دهی جهت انجام آزمایشات میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)

۸- تهیه محلول‌های آزمایش

۸-۱- تهیه محلول‌های پاک کننده و چربی گیری

جهت چربی گیری برای نمونه های غوطه وری، قبل از غوطه وری از محلول اسید سولفوریک ۲۰ درصد بعلاوه محلول ۰/۱ مولار تیو اوره استفاده شد و برای بعد از غوطه وری و جهت بدست آوردن وزن ثانویه از محلول اسید کلریدریک ۲۰ درصد استفاده شد.

۸-۲- تهیه محلول غوطه وری

جهت غوطه وری نمونه ها چون محیط شبیه سازی دریا در آزمایشگاه می باشد، از محلول سدیم کلرید ۳/۵ درصد استفاده شد ، به نحوی که مقدار ۳/۵ گرم نمک بدون ید، در بشر به حجم ۱۰۰ میلی لیتر در آب دو بار تقطیر حل میگردد.

۹- تکنیکهای ارزیابی

جهت بررسی و ارزیابی خوردگی فولاد A517 در محلول سدیم کلرید ۳/۵ درصد از تکنیکهای الکتروشیمیایی مانند منحنی‌های پلاریزاسیون پتانسیودینامیک با استفاده از دستگاه کوانتومتری Metal Scan مدل Arun 2500 ساخت کشور انگلستان که با الکترود تنگستن و محیط گاز آرگون استفاده شد و مطالعات میکروسکوپی بوسیله میکروسکوپ نوری مدل Olympus PME3 و میکروسکوپ M الکترونی (SE) از نوع Philips مدل XL30 SERIES انجام گرفت و برای آزمون غوطه وری به روش کاهش وزن کمک گرفته شد.

۸- اندازه گیری سرعت خوردگی به روش غوطه وری :

این آزمون در محلول سدیم کلرید ۳/۵ درصد و در محیط آب دریا انجام گرفت این روش مطابق با استاندارد ASTM G52 انجام شد. اولین مرحله بازرسی در آزمایش غوطه وری، بازرسی چشمی می باشد که در فواصل معین انجام میگردد و نتایج حاصل ثبت می گردد. دومین مرحله شامل خارج کردن نمونه ها ازمحیط آزمایش و انجام عملیات تمیز کاری و اسید شویی، چربی گیری و در نهایت توزین نمونه ها می باشد. در ادامه اختلاف وزن حاصل را بدست آورده و با کمک رابطه زیر[۸]، سرعت خوردگی را بر حسب یک هزارم اینچ نفوذ در سال (mpy) بدست می آورند.

$$C.R(mpy) = W534/DAT$$

W: کاهش وزن در آزمون غوطه وری بر حسب میلی گرم
T: زمان آزمون بر حسب ساعت
D: چگالی نمونه بر حسب گرم بر سانتیمتر مکعب
A: سطح نمونه که در تماس با محلول خورنده می باشد و بر حسب اینچ مربع
در شکل (۲) که نشان دهنده نمونه‌ها قبل و بعد از خوردگی است، بر روی نمونه بعد از غوطه‌وری محصولات خوردگی را به راحتی می‌توان دید.

۱۰- بررسی میکروسکوپی ریز ساختار نمونه‌های خورده شده بعد از غوطه وری

به جهت مطالعه ریزساختار، ملزم به برداشتن محصولات خوردگی و رسوبات تشکیل شده بر روی سطح بوده، که بدین منظور نمونه ها را ابتدا در محلول اسید کلریدریک ۲۰ درصد به مدت ۵ الی ۱۰ ثانیه اسید شویی کرده و سپس نمونه ها با آب و برس نرم لاستیکی کاملاً شسته و در الکل اسید شویی و سپس با استن و وزش باد گرم خشک می شوند. سپس ساختار تک تک نمونه ها زیر میکروسکوپ نوری بررسی و عکس برداری شده تا فازهای خورده شده و سالم مورد مطالعه قرار گیرند.

۱۱- بررسی میکروسکوپی ریز ساختار قبل ازغوطه وری

نتایج نشان می دهد که تشکیل ساختارهای بینیت- مارتنزیت در ناحیه تحت تاثیر گرما (HAZ) ناشی از نرخ سرمایشی بالای ناحیه آستنیت شده نزدیک به ناحیه مذاب می باشد سختی این فولادها می تواند به وسیله جوشکاری که شامل تغییرات متالورژیکی در HAZ است





شکل۲- نمونه فولاد A517 قبل از غوطه وری سمت راست و بعد از غوطه وری سمت چپ، محصولات خوردگی کاملاً مشهود است

تحت تاثیرقرار گیرد[۹و۱۰].

این فولاد دارای ویژگیهای مهمی نظیر، دوام طولانی مدت قبل از انتقال آستنیت به پرلیت- فریت در دمای(۶۵۰-۵۵۰°C) با بینیت کمتر و ساختارهای مارتنزیت، بجای ساختارهای ترکیب شده بینیت پراز پرلیت- فریت(که به سادگی حاصل میشود) بوده و دارای چقرمگی و یکنواختی خوبی بویژه بعد از گرمایش است. مارتنزیت در درجه حرارت نسبتاً بالا(حدود۴۰۰°C) شروع به تشکیل می کند و بنابراین مقاومت خوبی در مقابل شکست از خود نشان می دهد. دیگر آنکه فریت آن وابسته به سخت شدن ثانویه حاصل از رسوب کاربیدهای وانادیم در درجه حرارت ۵۷۰°C می باشد. گرمای جوشکاری ناحیه ذوب را مذاب نموده و درجه حرارت ناحیه نزدیک به خط ذوب را تا درجه حرارت بالا افزایش می دهد. در اینصورت فریت کاملا به آستنیت تبدیل می شود و تغییرات ریزساختاری در HAZ انجام می گردد که وابسته به سینتیک های ناشی از تشکیل آستنیت و اندازه دانه آن می باشد. مشاهدات میکروسکوپی تشکیل نواحی زیر را آشکار می سازد:

a) ناحیه ذوب، بسرعت منجمد و سرد می شود با ساختاری که شامل مارتنزیت سفید ترکیب شده با بینیت تیره می باشد (شکل۳).

b) ناحیه HAZ ، با حدود۰/۳ تا ۰/۸ میلی متر وسعت که در آن آستنیت در طی گرمایش تشکیل می شود که باعث انتقال کامل فریت به آستنیت شده و ایجاد ساختار بینیت- مارتنزیت را میسر می سازد (شکل۳).

نتایج نشان می دهد تشکیل ساختارهای ترکیب شده مارتنزیت- بینیت در اتصال جوشکاری شده، ناشی از نرخ سرمایش بالا در ناحیه نزدیک به ناحیه مذاب می باشد. ناحیه HAZ ، ناشی از حضور ساختار مارتنزیت است که باعث افزایش سختی و کاهش چقرمگی می شود. در مورد این نوع جوشکاری، عرض HAZ معمولاً زیاد است، بعلاوه تنش های باقیمانده عموماً سطح ناحیه جوش را افزایش می دهد. در(شکل۳). نیز بخوبی ناحیه Base و HAZ از یکدیگر متمایز است.



شکل ۳- نمایی از نواحی جوش فولاد A517 از چپ به راست Fusion Zone/HAZ/Base

جدول ٤- نتایج بدست آمده در آزمون غوطه وری در محلول سدیم کلرید ۳/۵ درصد از نمونه های جوشکاری شده و بدون جوش فولاد A517 در بازه شش ماهه (سطح نمونه ۳/۳ اینچ مربع) ۱-: نمونه بدون جوش ۲-: نمونه جوشکاری شده

	ماه اول		ماه دوم		ماه سوم		ماه چهارم		ماه پنجم		ماه ششم	
	۱	۲	۱	۲	۱	۲	۱	۲	۱	۲	۱	۲
وزن اولیه(mg)	٤٦٩٣٤/٣	٦٦٣٥٤/٦	٤٧٨٦٥/٦	٦٥٩١٧/٧	٤٧٥٣٠/٨	٦٥٥٢٢/٦	٤٧٣٩٧/٧	٦٥٥٦/٦	٤٧٣٥٣/٣	٦٥١٩١/٤	٤٧٣١٦/٧	٦٥٠١٨/٦
وزن ثانویه(mg)	٤٥٩١٥/٨	٦٥٠٥٣/٤	٤٧١٣٢/٦	٦٥١٦٨/٦	٤٧٠٣١/٥	٦٤٩٩٨/٧	٤٧١٠١/٤	٦٥٢٢٥/٣	٤٧٢٠٩/٦	٦٤٩٩٩/٥	٤٧٣٤٩/٣	٦٤٩٣٨/٣
کاهش وزن(mg)	١٠١٨/٥	١٣٠٢/٣	٧٣٨/٠	٧٩٤/١	٤٩٩/٣	٥٢٣/٩	٢٩٦/٣	٣٣٦/٣	١٤٣/٧	١٩١/٩	٦٣١٤	٨٠/٣
سرعت خوردگی(mpy)	٤/٨	٦/٨	٤/٣	٤/٧	٣/٥	٤/١	٣/٦	٤/١	٣	٣	١/٩	٢/٥

۱۲- بررسی سرعت خوردگی و بررسی میکروسکوپی ریز ساختار بعد ازغوطه وری در محلول سدیم کلرید ۳/۵ درصد

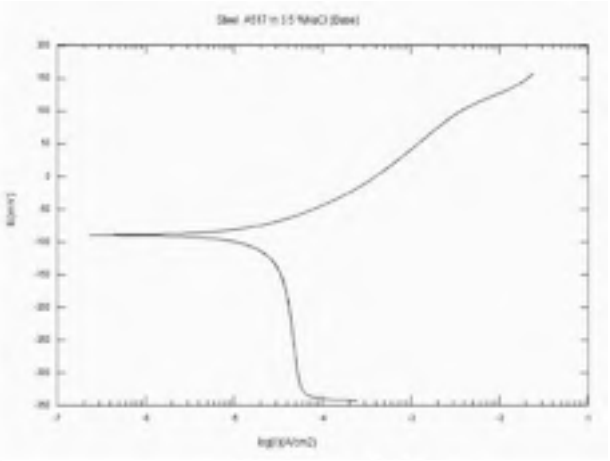
از نتایج بدست آمده از جدول زیر جهت بررسی سرعت خوردگی بر اساس کاهش وزن می توان اینطور استنباط نمود که خوردگی به صورت موضعی و در سطح نمونه ها ایجاد گردید ولی منجر به ایجاد حفره های عمیق در نمونه ها نگردیده است و بر روی کاهش وزن نمونه ها اثر بسیار کمی دارد. سرعت خوردگی بعد از یک بازه شش ماهه برای نمونه پایه حدود ۶/۸mpy و در حالت جوشکاری شده حدود ۴/۸mpy رسیده است که این حاکی از این می باشد که فیلر بکار رفته (E11018-M) در جوشکاری بسیار مطلوب می باشد.
سرعت خوردگی با اینکه سیر صعودی در بازه شش ماهه داشته ولی از نظر نرخ خوردگی بسیار پایین بوده است، مشاهده شده که نمودارها نمودار به صورت سهمی می باشند و این یک حالت مطلوب را نشان می دهد. همچنین ساختار نمونه که قبل از غوطه وری نیز بررسی شده تا حدود زیادی حفظ گردیده است.

۱۳- بررسی های منحنی های پلاریزاسیون نواحی مختلف جوش فولاد A517 در محلول ۳/۵ درصد سدیم کلرید:

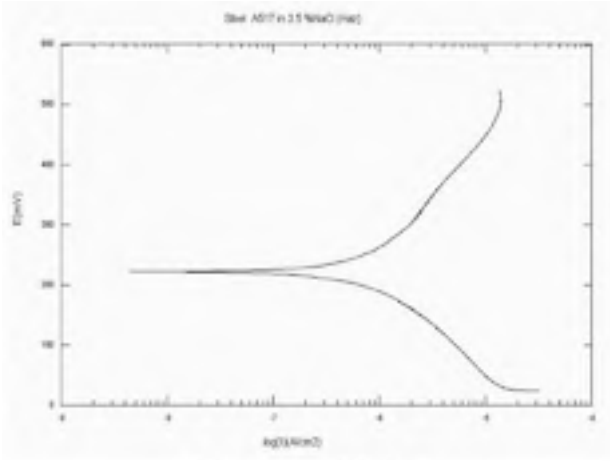
منحنی های پلاریزاسیون فولاد A517 در قسمتهای ذکر شده به ترتیب در نمودار های (۴) تا (۹) آورده شده است. در آزمون پلاریزاسیون نسبت سطح مناطق Weld ،Base ، HAZ در تستهای کوپل در همه موارد۱/۱= A HAZ /A weld در نظر گرفته شده است. مطابق منحنی های پلاریزاسیون فولاد A517، در ناحیه HAZ واکنش کاتدی غالب واکنش کاتدی تصاعد هیدروژن است در صورتی که در سایر نواحی واکنش کاتدی غالب واکنش تصاعد اکسیژن است. در شاخه های آندی منحنی های پلاریزاسیون فولاد مورد بررسی در نواحی مختلف بغیر از تغییر شیب آنها، تغییر خاصی مشاهده نشد. مقایسه و بررسی نتایج حاصل از اکستراپولاسیون منحنی های پلاریزاسیون فولاد A517 درنواحی مورد بررسی در جدول (۲) نشان داده شده است. مقایسه پتانسیل خوردگی در شش قسمت نشان داد که در قسمتهای بدون حالت کوپل (HAZ, Base, Weld) ناحیه HAZ در مثبت ترین و ناحیه Base در منفی ترین پتانسل خوردگی قرار گرفته اند. در کوپل ناحیه HAZ با نواحی Weld و Base پتانسیل خوردگی کاهش یافته و در کوپل با ناحیه Weld این کاهش بیشتر مشاهده شد. در حالت کوپل سه ناحیه مذکور نیز پتانسیل خوردگی بین دو حالت کوپل قبلی قرار می گیرد. بررسی دانسیته جریان خوردگی و سرعت خوردگی سه ناحیه HAZ, Base, Weld نشان داد که کمترین دانسیته جریان خوردگی و درنتیجه سرعت خوردگی متعلق به ناحیه HAZ بوده و بیشترین سرعت خوردگی به ناحیه Base تعلق دارد. در واقع این نتیجه حاصل می شود که میزان خوردگی الکترود مورد استفاده برای جوش کاری کمتر از فلز پایه است و همچنین تنش حرارتی که ممکن است در حین جوش کاری به ناحیه HAZ وارد شده بدلیل کنترل آن اثرمثبتی بر خوردگی فلز پایه داشته است و باعث کاهش سرعت خوردگی آن شده است. کاهش سرعت خوردگی و مثبت تر شدن پتانسیل خوردگی ناحیه HAZ نشان دهنده کاتد بودن فلز جوش نسبت به فلز پایه می باشد .همچنین انتظار می رود که وقتی این دو ناحیه در کنار همدیگر قرار گیرند فلز جوش کاتد شود و فلز پایه آند گردد. همیشه قسمت آندی در پیلهای گالوانیکی خورده می شود. از آنجا که جوشها بیشتر حساس به خوردگی هستند مطلوب است که وضعیتی انتخاب گردد که جوشها در حالت کاتدی قرار داشته باشد. اگر جوش وضعیت کاتدی داشته باشد پیل گالوانیک تشکیل شده در فصل مشترک برای انواع خوردگی (شیاری- حفره دار شدن یا خوردگی بین دانه ای) ناشی از زوج گالوانیکی خطرناک نخواهد بود. با توجه به نتایج بدست آمده، شرایط ذکر شده لحاظ گردیده ونشانگر آنست که رفتار الکتروشیمیایی فلز جوش نسبت به نمونه پایه بهتر بوده و از نظر الکتروشیمیائی اختلاف زیادی بین چگالی جریان خوردگی فلز جوش با نواحی دیگر وجود ندارد و علت بهبود در رفتار فلز جوش نسبت به فلز پایه را می توان به حل شدن فازهای ثانویه و یا ناخالصیهای موجود در فلزپایه در منطقه جوش نسبت داد. همچنین سرعت سرمایش زیاد باعث میگردد که از نفوذ عناصر آلیاژی در طول جوشکاری امتناع شود. نظر به اینکه عناصر آلیاژی در فلز جوش به طور یکنواخت توزیع می شوند هر دو فاز فریت و آستنیت دارای ترکیبات مشابهی می باشند، بنابراین فریت در میکروساختار برای مقاومت خوردگی مضر نخواهد بود. در منحنی های فوق هیچ مدرکی از قله یا ماکزیمم موضعی که نشانگربر انتقال از حالت اکتیو به پسیو باشد وجود ندارد. دلیل آنهم اینست که احتمالاً حضور فیلم اکسیدی و تشکیل آن قبلاً در هوا و روی نمونه های فولادی می باشد که یک حالت نسبتاً پسیو روی نمونه ها تشکیل داده است . به علت سرمایش زیاد فلز جوش مقدار فریت بیشتری در فلز جوش باقی مانده است.
مقایسه سرعت خوردگی در نواحی کوپل بین HAZ/ Weld و HAZ/ Base نشان میدهد که کوپل دوم سرعت خوردگی کمتری نسبت به کوپل اول دارد که در حالت کوپل سه گانه نیز سرعت خوردگی در حالت مطلوبی نسبت به حالت Base دارد. این نتایج در گرافهای مقایسه ای در قسمتهای بعدی بحث خواهد شد. در واقع با مقایسه سرعت خوردگی شش ناحیه مورد بررسی و آزمایش مشاهده شد که همه نواحی نسبت به ناحیه Base از سرعت خوردگی کمتری برخوردار هستند که این یک حالت مطلوب برای خوردگی نواحی جوش می باشد.

۱۴- مقایسه نموداری از نواحی جوش(پلاریزاسیون تافل)

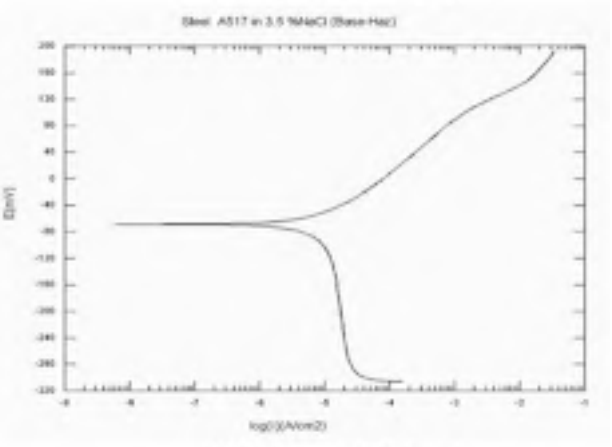
نتایج حاصل از اکستراپولاسیون منحنی های پلاریزاسیون فولاد A517 درنواحی مختلف مورد بررسی قرار گرفت. در این قسمت توسط گرافهایی که در نمودارهای (۱۰) تا (۱۳) نمایش داده شده مهر تاییدی بر نتایج بدست آمده از نمودارهای پلاریزاسیون خواهد بود. همانطور که از نمودارهای اشکال (۱۰) تا (۱۳) جهت مقایسه نواحی (Base/ HAZ /Weld) دیده می شود، ناحیه HAZ با ۷/۲۲ میلی ولت در بالاترین و مثبت ترین و ناحیه Base با ۲۰/۹۰ - میلی ولت در پایین ترین و منفی ترین پتانسیل از جهت خوردگی قرار دارد. بنابراین مشکلی از لحاظ خوردگی بخصوص گالوانیکی پیش نخواهد آمد. همچنین با مقایسه نمودارها از جهت اندازه گیری سرعت و جریان خوردگی مشاهده میگردد که ناحیه Base با ۱۹/۱mpy و



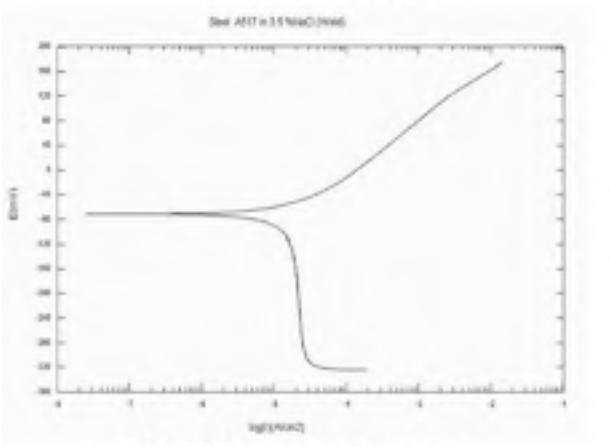
نمودار ٤- ناحیه HAZ



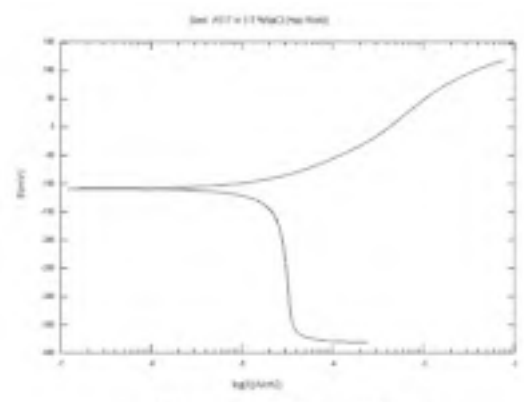
نمودار ۵- ناحیه Base



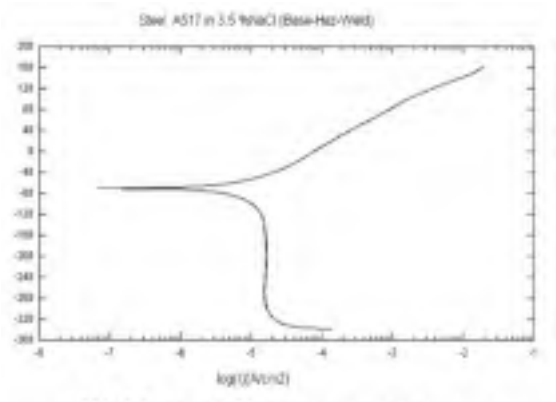
نمودار ۶- ناحیه Weld



نمودار ۷- ناحیه HAZ/Base



نمودار ۸- ناحیه HAZ/WELD



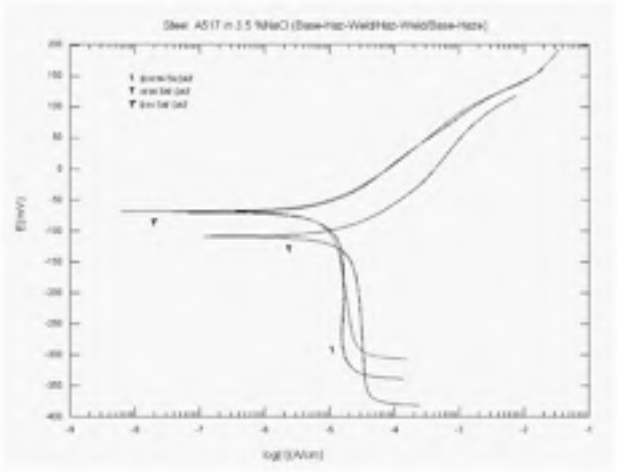
نمودار ۹- ناحیه Weld HAZ/Base

جدول ۵- نتایج بدست آمده از منحنی های پلاریزاسیون جهت فولاد A517 در سدیم کلرید ۳/۵ درصد

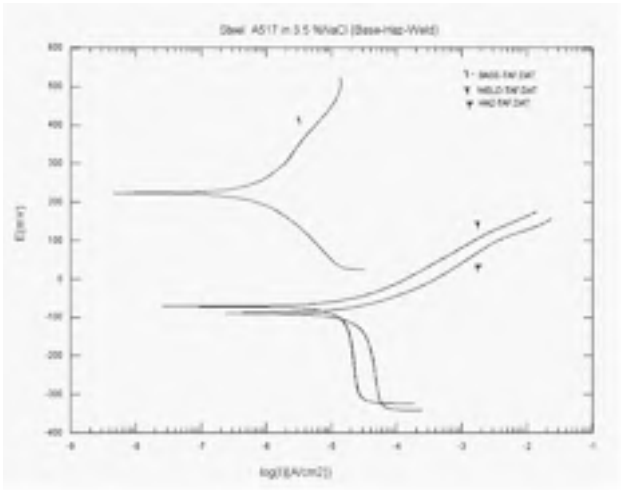
منطقه نمونه از مقاطع جوش	شرایط آزمایش	OCP (V)	Beta anodic (mV/dec)	Beta cathodic (mv/dec)	E(I=0) (mV)	icorr (μA/cm2)	Corrosion Rate (mpy)
HAZ	سدیم کلرید ۳/۵درصد در دمای 25^{0c}	-/۲۷	۲/۵	۱/۷	۲۲۱/۷	۱/۱	۰/۵
Weld	سدیم کلرید ۳/۵درصد در دمای 25^{0c}	-۰/۰۷	۹/۲	۳/۸	-۷۲/۵	۲٤/٤	۱۱/۳
Base	سدیم کلرید ۳/۵درصد در دمای 25^{0c}	-۰/۰۹	۹/۳	۲/۱	-۹۰/۲	٤۱/٤	۱۹/۱
HAZ - Weld	سدیم کلرید ۳/۵درصد در دمای 25^{0c}	-۰/۱۳	۱/۰	٦/۳	-۱۰۹/۹	۳٤/۵	۱۸/۲
Base - HAZ	سدیم کلرید ۳/۵درصد در دمای 25^{0c}	-۰/۰۵	۷/۵	۵/۵	-۷۳/۹	۲٤	۱۱/۰
Base - HAZ - Weld	سدیم کلرید ۳/۵درصد در دمای 25^{0c}	-۰/۰۸	۸/۷	۲۱/۰	-۷۰/۷	۱٦/۳	۷/۵

($41/4\mu A/cm^2$) دارای بیشترین سرعت خوردگی و ناحیه HAZ با ۰/۵mpy و($1/1\mu A/cm^2$) دارای کمترین سرعت خوردگی می باشد که این حالت بیانگر آنست که نمونه بدست آمده از ناحیه HAZ رفتار بهتری نسبت به نمونه های دیگر از خود نشان می دهد. همانطور که در نتایج بدست آمده در قبل نیز اشاره شد، پتانسیل خوردگی نمونه HAZ نسبت به پتانسیل خوردگی نواحی دیگر با همین شرایط و در نواحی Weld و Base افزایش نشان داده و این در حالی است که جریان خوردگی که معرف سرعت خوردگی نیز است، نسبت به نمونه های Weld و Base. کاهش یافته است که این امر بیانگر رفتار بهتر مقاومت به خوردگی این ناحیه است. همچنین مشاهده میگردد که منحنی ها به سمت پتانسیل های منفی تر انتقال پیدا کرده و جریان خوردگی نیز کاهش یافته است. در واقع الکترود استفاده شده برای جوشکاری از میزان خوردگی کمتری نسبت به فلز زمینه Base برخوردار بوده که این یک حالت مطلوب است.

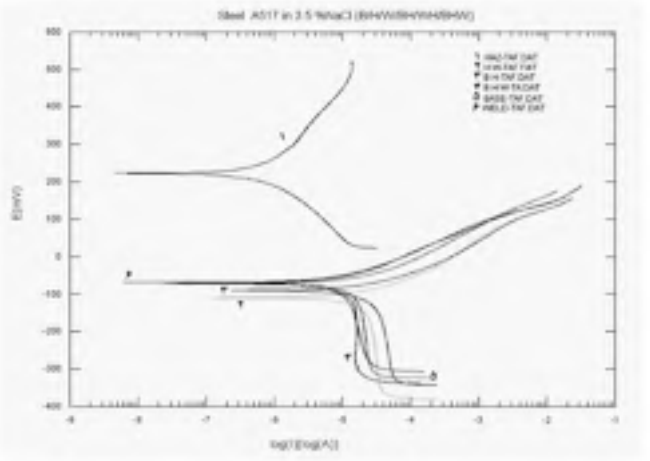
در مقایسه نواحی کوپل در نمودار های (۱۱) و (۱۲) و (۱۳) همانطور که دیده میشود یک حالت میانگین بین نواحی اصلی قرار دارد. سرعت خوردگی در حالت کوپل شده چون نسبت به حالتهای Base و HAZ کمتر شده و یک حالت میانگین پیدا کرده می توان اینطور استنباط کرد که پتانسیل خوردگی فلز قبل از اتصال مثبت بوده و باعث گردیده که یک حالت آندی و کاتدی بین دو فلز پیدا شود. هرچه فاصله پتانسیلهای و خوردگی دو فلز نسبت به قبل از اتصال بیشتر باشد، بعد از اتصال سرعت خوردگی آند افزایش یافته و سرعت خوردگی کاتد کمتر میگردد. بنابراین پتانسیل خوردگی دو فلز باید نزدیک به همدیگر باشد که اثرات گالوانیک آنها به حداقل برسد همچنین میزان تغییرات سرعت خوردگی بستگی به نوع فلزات متصل شده دارد که در این نوع اتصال هم فلز جوش و هم فلز پایه از خاصیتهای پارامتری و خوردگی نزدیک به هم برخوردار می باشند. بنابراین از لحاظ پارامترهای خوردگی حالت میانگین نسبت به حالتهای غیر کوپل دارند.



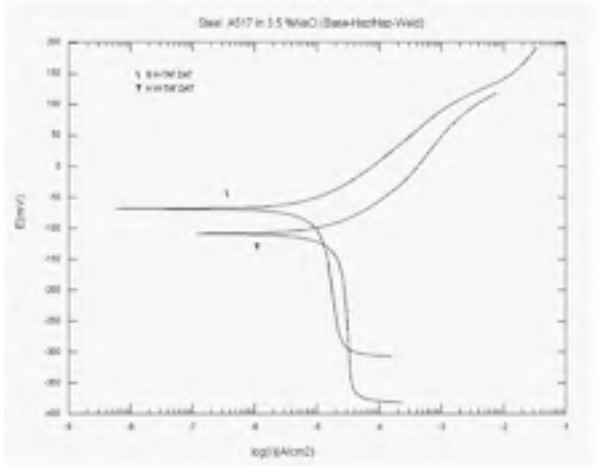
شکل ۱۰- نواحی (Base- HAZ -Weld/ HAZ -Weld/Base- HAZ)



شکل ۱۱ - نواحی (Base/ HAZ /Weld)



شکل ۱۲ - نواحی (Base- HAZ -Weld/ HAZ -Weld/Base- HAZ /B/H/W)



شکل ۱۳ - نواحی (Base- HAZ / HAZ -Weld)

۱۵- بررسی سطوح خوردگی توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)

۱-۱۴- بررسی مورفولوژی منطقه Base پس از پلاریزاسیون تافل

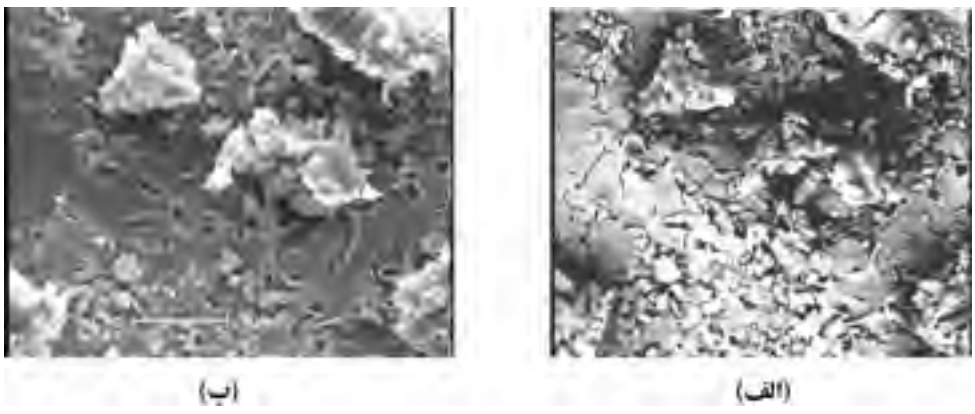
همانطور که در تصاویر شکل (۱۴) دیده می شود، خوردگی در منطقه فلز پایه از شدت بیشتری برخوردار است به طوری که میزان رشد و تجمع محصولات خوردگی در آن بسیار بیشتر از دو ناحیه دیگر یعنی نواحی Weld و HAZ است. سطح فولاد بطور یکنواخت خورده شده است و محصولات سطح را پوشانده اند. محصولات ماهیت هیدروکسیدی - اکسیدی داشته که پس از خشک شدن دچار ترک خوردگی شده اند. نکته ای که در رابطه با مورفولوژی محصولات خوردگی در منطقه فلز پایه، مورد توجه قرار می گیرد وجود آثار آزاد شدن گاز، ترک خوردگی محصولات در اکثر مناطق و همچنین رشد نسبتاً متخلخل محصولات می باشد. این عوامل به طور کلی می توانند زمینه ادامه خوردگی و عدم امکان پسیو شدن نمونه در طی مراحل خوردگی را فراهم سازند. که مورد مذکور توسط نتایج تست پلاریزاسیون تافل نیز تایید شده است.

۲-۱۴- بررسی مورفولوژی منطقه Weld پس از پلاریزاسیون تافل

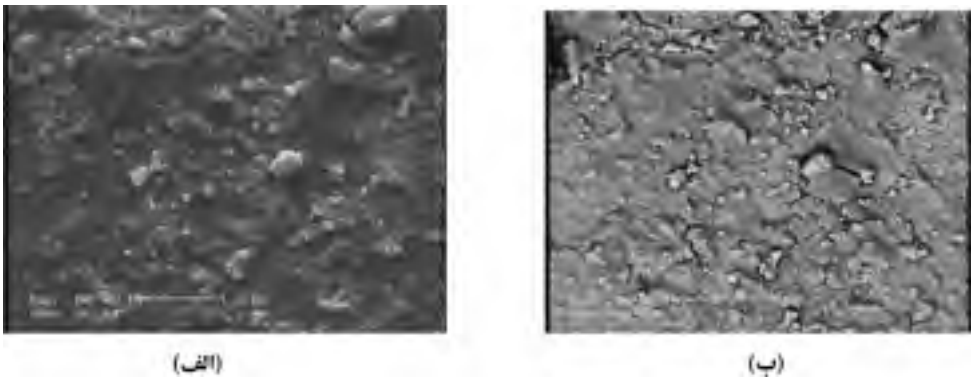
با مقایسه تصاویر شکل (۱۵) به خوبی می توان دید که شدت خوردگی در منطقه جوش کمتر از منطقه فلز پایه است به طوری که مقدار محصولات خوردگی ایجاد شده روی آن بسیار کمتر بوده است. نکته قابل توجه در تصاویر شکل(۱۵) وجود ترکهایی روی سطح محصولات خوردگی است که ممکن است با ایجاد امکان تماس محیط خورنده با سطح فلز و یا ناشی از حذف آب و خشک شدن محصولات است و می تواند جلوی ایجاد لایه پسیو روی سطح گرفته و منجر به تداوم خوردگی شود که این موضوع توسط تستهای پلاریزاسیون تافلی نیز تایید شده است.

۳-۱۴- بررسی مورفولوژی منطقه HAZ پس از پلاریزاسیون تافل:

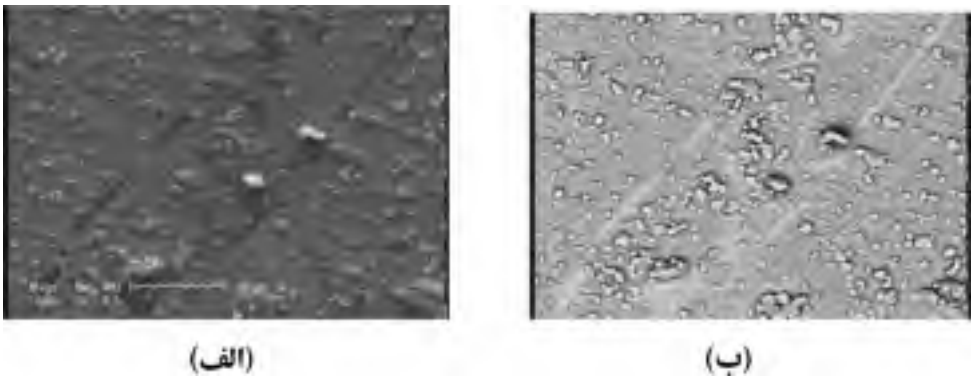
همانطور که با مقایسه تصاویر ارایه شده در شکلهای قبل و شکل(



شکل ۱۴- تصاویر (SEM) از فلز پایه پس از تست پلاریزاسیون تافل(الف) توسط آشکارگر SE و (ب) توسط آشکارگر BSE تهیه شده.



شکل ۱۵- تصاویر (SEM) از جوش پس از تست پلاریزاسیون تافل (الف) توسط آشکارگر SE و (ب) توسط آشکارگر BSE تهیه شده.



شکل ۱۶- تصاویر (SEM) از منطقه HAZ (الف) توسط آشکارگر SE و (ب) توسط آشکارگر BSE تهیه شده.

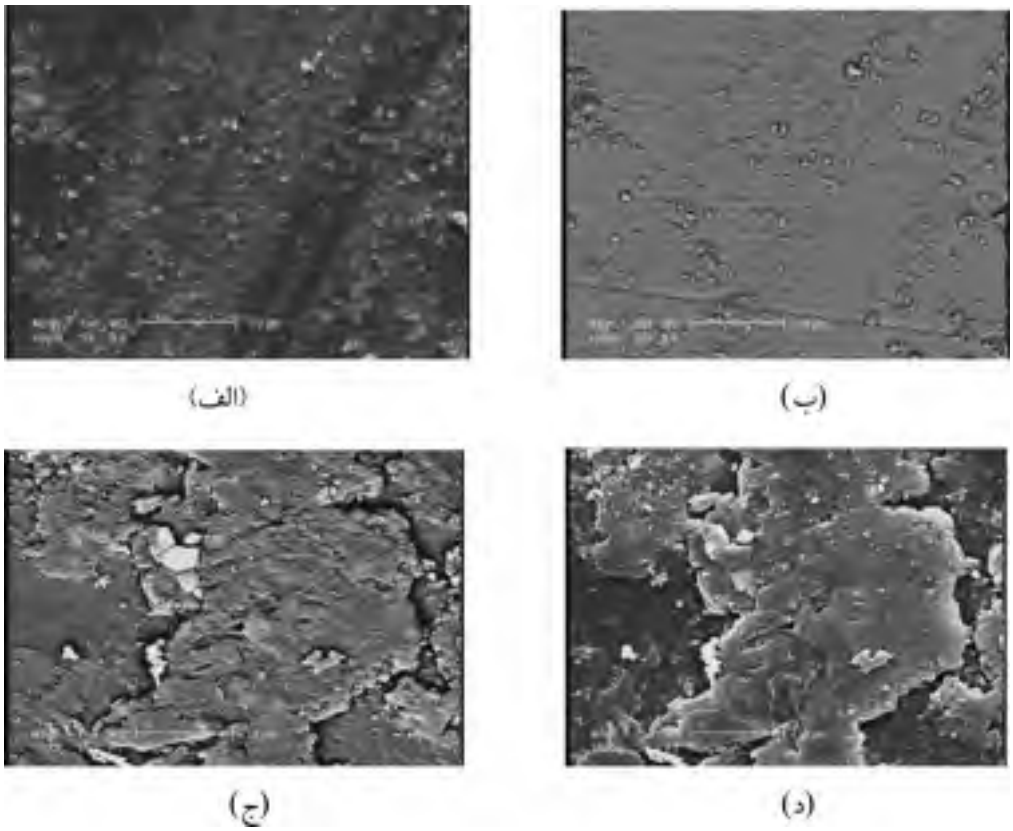
۱۶) مشخص می گردد، خوردگی در ناحیه HAZ بسیار ناچیز بوده و از لحاظ مورفولوژی رشد به صورت فازهای سطحی رشد نموده است و به نظر می رسد محصولات خوردگی لایه ای را در روی سطح فلز تشکیل داده اند که در این صورت امکان پلاریزاسیون آندی فولاد را فراهم می کند. این موضوع در نتایج تست تافل نیز مشاهده شده است. بنابر آنچه گفته شد کنترل حرارتی انجام شده در حین جوشکاری و فلز جوش انتخاب شده مناسب بوده و توانسته شرایط مناسبی را از لحاظ مقاومت به خوردگی در منطقه HAZ جوش به وجود آورد، اهمیت این موضوع وقتی مشخص می گردد که یاد آور شویم که معمولا در فرایندهای جوشکاری حساس شدن منطقه HAZ و افت خواص متالورژیکی در آن مشکل بزرگی بشمار می رود[۱۱].

۴-۱۴- بررسی مورفولوژی منطقه HAZ /Base پس از پلاریزاسیون تافل :

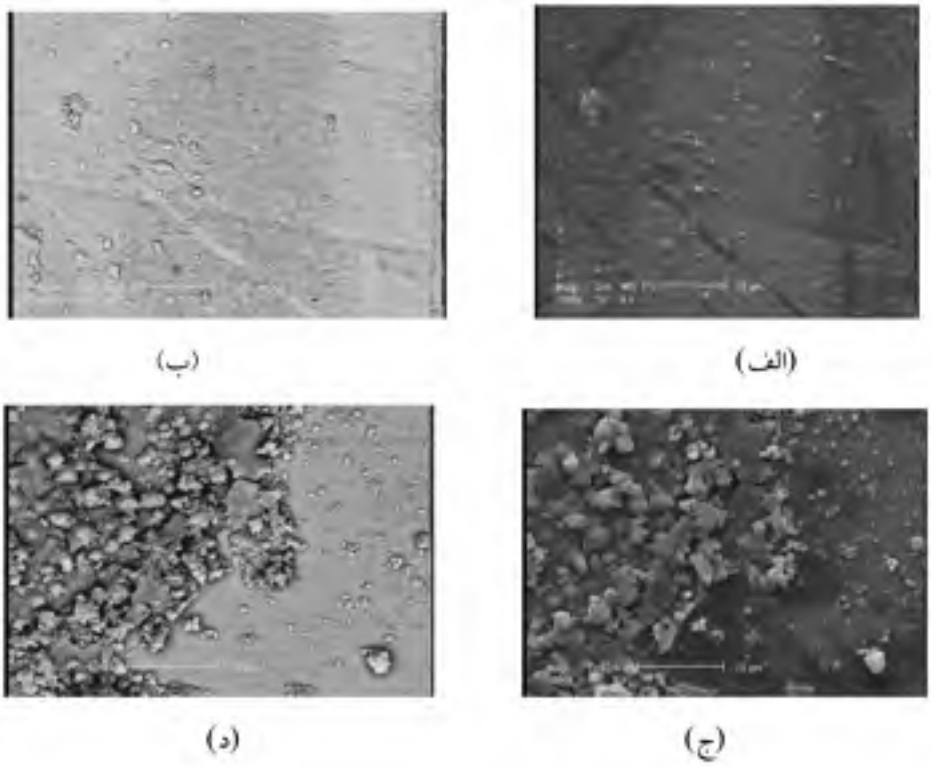
همانطور که در تصاویر شکل (۱۷- الف و ج)که توسط آشکارگر SE تهیه شده اند دیده می شود در منطقه HAZ خوردگی کمتر اما در Base رشد، تجمع و تراکم محصولات خوردگی افزایش می یابد. تصاویر شکل (۱۷- ب و د) که با آشکارگر BSE تهیه شده اند، مقاومت ناحیه HAZ در برابر خوردگی و خوردگی کمتر فلز پایه را تایید می نماید. مساله ای دیگری که با توجه به تصاویر تهیه شده می بایست مورد توجه قرار گیرد رفتار رشد محصولات خوردگی در دو منطقه بررسی شده است. با توجه به تصاویر مذکور به خوبی دیده می شود که هرچند در هر دو ناحیه شدت خوردگی و به طبع آن میزان محصولات خوردگی کم است اما در ناحیه HAZ همان مقدار محصولات ناچیز به صورت پراکنده تر ایجاد شده است. که این موضوع می تواند منجر به شکل گیری لایه محافظ و همچنین امکان پسیو شدن نمونه در مراحلی از تست پلاریزاسیون را متصور می سازد که از لحاظ رفتار خوردگی در ناحیه HAZ یک نمونه جوشکاری شده مثبت می باشد.

۵-۱۴- بررسی مورفولوژی منطقه HAZ/ Weld پس از پلاریزاسیون تافل :

با بررسی میکروگرافهای تهیه شده از کوپل HAZ/ Weld به خوبی دیده می شود که با حرکت از منطقه HAZ به سمت جوش خوردگی تشدید می گردد و از لحاظ مورفولوژی نیز تغییرات فاحشی ایجاد می گردد و محصولات لایه ای باضخامت ناچیز به توده های رشد کرده تبدیل می شود که به دلیل ایجاد ترک (که می تواند ناشی از خروج گازها باشد) زمینه تداوم خوردگی را فراهم نموده است.



شکل ۱۷- تصاویر (SEM) از کوپل HAZ /Base پس از آزمون پلاریزاسیون ، ، ((الف) توسط آشکارگر SE و (ب) توسط آشکارگر BSE تهیه شده: هر دو منطقه HAZ)، ((ج) توسط آشکارگر SE و (د) توسط آشکارگر BSE تهیه شده: هر دو منطقه Base)



شکل ۱۸- تصاویر (SEM) از کوپل HAZ /Weld پس از تست پلاریزاسیون تافل، ، ((الف) توسط آشکارگر SE و (ب) توسط آشکارگر BSE تهیه شده:هر دو منطقه HAZ)، ((ج) توسط آشکارگر SE و (د) توسط آشکارگر BSE تهیه شده: هر دو منطقه weld)

۱۴-۶- بررسی مورفولوژی منطقه Base پس از پلاریزاسیون سیکلی

همانطور که در تصاویر شکل(۱۹) مشاهده می گردد منطقه فلز پایه در اثر خوردگی تا حدی تخریب شده است و آثار ایجاد حفره در آن مشاهده می گردد.



شکل۱۹- میکروگراف تهیه شده توسط (SEM) از فلز پایه پس از تست پلاریزاسیون سیکلی

۱۴-۷- بررسی مورفولوژی منطقه HAZ پس از پلاریزاسیون سیکلی

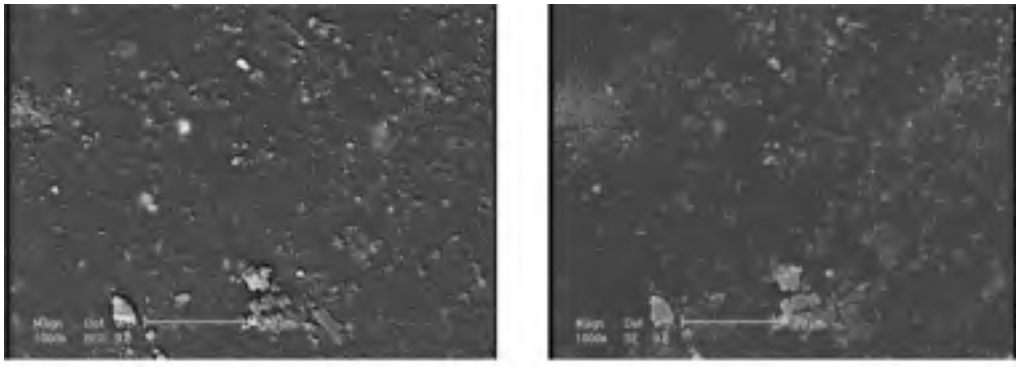
با توجه به تصاویر ارائه شده در شکلهای (۱۹و ۲۰ و ۲۱) دیده می شود که مشابه نتایج تست پلاریزاسیون تافلی خوردگی در منطقه HAZ بسیار کمتر از نواحی دیگر است. که این موضوع امتیاز بزرگی برای پروسه جوشکاری از لحاظ انتخاب فلز جوش و کنترل حرارتی جوشکاری به شمار می رود.

۱۴-۸- بررسی مورفولوژی منطقه Weld پس از پلاریزاسیون سیکلی

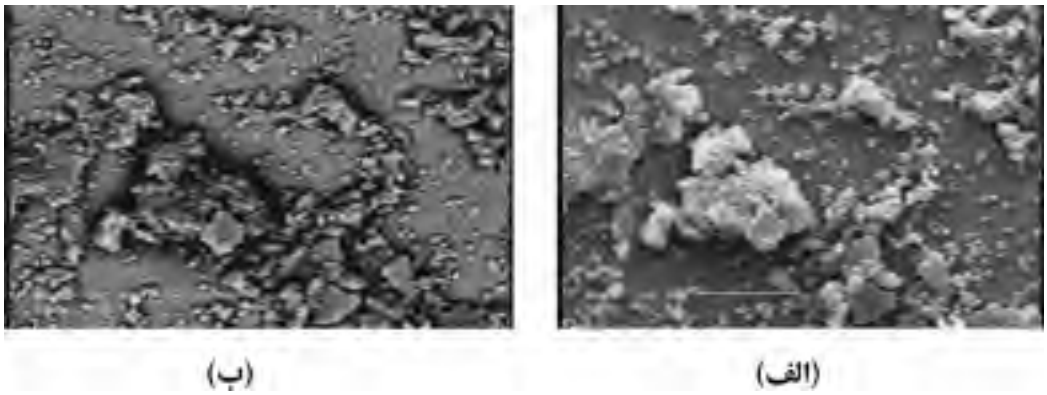
با مقایسه تصاویر در شکلهای (۱۹و ۲۰ و ۲۱) دیده می شود که مشابه نتایج تست پلاریزاسیون تافل خوردگی در منطقه جوش نسبت به فلز پایه از شدت کمتر و نسبت به منطقه HAZ از شدت بیشتری برخوردار می باشد.

۱۴-۹- بررسی مورفولوژی منطقه HAZ /Base پس از پلاریزاسیون سیکلی

همانطور که در تصاویر (-۲۲ الف و ج) که توسط آشکارگر SE تهیه شده اند دیده می شود در منطقه HAZ خوردگی بسیار ناچیز بوده است اما در Base رشد، تجمع و تراکم محصولات خوردگی افزایش می یابد. تصاویر (-۲۲ ب و د) که با آشکارگر BSE تهیه شده اند، مقاومت شدید HAZ در برابر خوردگی و خوردگی بسیار بیشتر فلز پایه نسبت به آن را تایید می نماید.



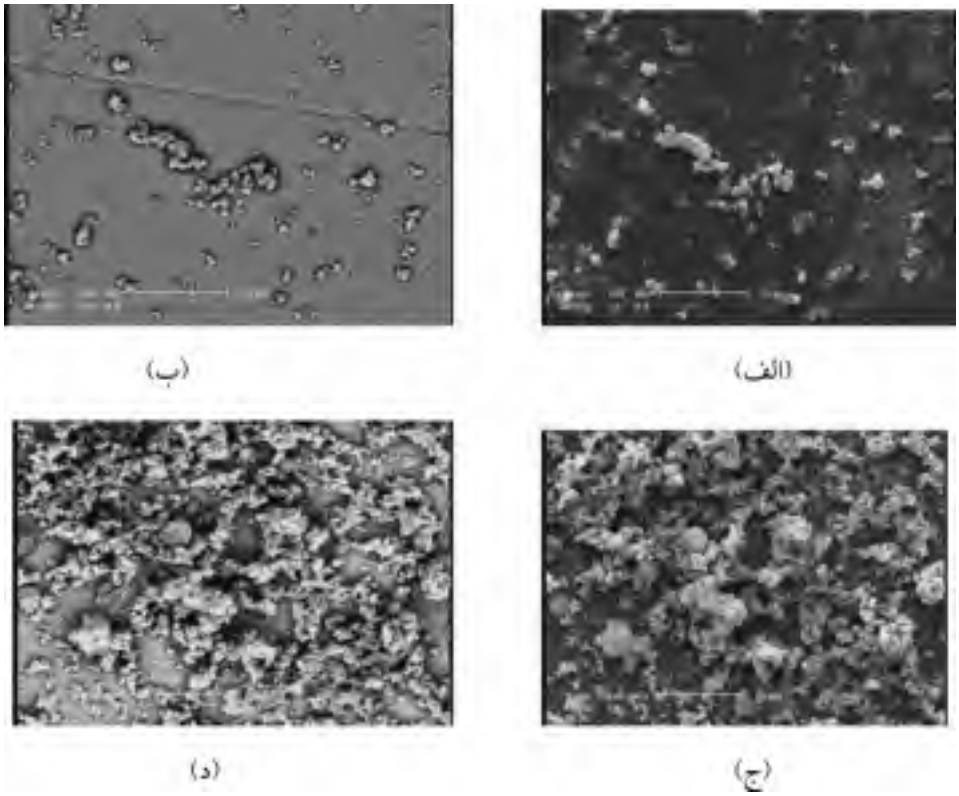
شکل ۲۰- تصاویر (SEM) از منطقه HAZ پس از پلاریزاسیون سیکلی. (الف) توسط آشکارگر SE و (ب) توسط آشکارگر BSE تهیه شده



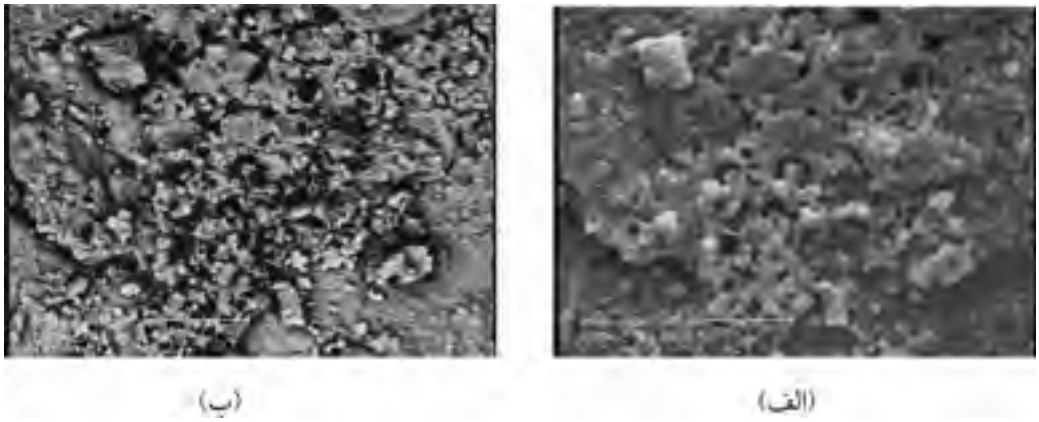
شکل ۲۱- تصاویر (SEM) از جوش پس از تست پلاریزاسیون سیکلی. (الف) توسط آشکارگر SE و (ب) توسط آشکارگر BSE تهیه شده

۱۰-۱٤- بررسی مورفولوژی منطقه HAZ /Weld پس از پلاریزاسیون سیکلی

همانطور که در تصاویر شکل(۲۳) مشاهده می شود شدت خوردگی در منطقه موردبحث از کلیه مناطق بررسی شده پس از تست پلاریزاسیون سیکلی شدید تر است . هر چند که خوردگی مناطق تشکیل دهنده کوپل یعنی جوش و HAZ به طور جداگانه از منطقه فلز پایه کمتر بود. با توجه به مورفولوژی محصولات خوردگی در منطقه مورد بحث آثار رشد شدید محصولات، وجود حفرات و ترک خوردگی محصولات به وضوح قابل مشاهده است.



شکل ۲۲- تصاویر (SEM) از کوپل HAZ/ Base پس از تست پلاریزاسیون سیکلی، ((الف) توسط آشکارگر SE و (ب) توسط آشکارگر BSE تهیه شده:هر دو منطقه HAZ)، ((ج) توسط آشکارگر SE و (د) توسط آشکارگر BSE تهیه شده: هر دو منطقه Base)



شکل ۲۳- تصاویر (SEM) از کوپل HAZ /Weld . (الف) توسط آشکارگر SE و (ب) توسط آشکارگر BSE تهیه شده

نتیجه گیری :

خوردگی مقاطع جوش این نوع فولاد (A517) که در ساخت بدنه زیر دریایی کاربرد دارد ، بویژه در عمقهای بیشتر از ۲۵۰متر حائز اهمیت میباشد ، بررسی نتایج بدست آمده در این تحقیق همگی حاکی از آن می باشد که جوشکاری فولاد A517 توسط الکترود E11018-M نتنها منجر به حساس شدن منطقه تحت اثر حرارت (HAZ) ناشی از جوشکاری نشده بلکه مقاومت خوردگی بسیار ممتازی را در منطقه مذکور ایجاد نموده است.

مراجع

[1] KIM Yj, IIW Doc.Sc.X-F-08, 1998
[2] RAk I., TREIBER A: Eng. Fract . Machinics 64 ,1999, Pp.401-415.
[3] ONORO J., RANNINGER C., J.Mater, 68, .Process Technology, 1997, Pp.68-70
[4] Modern Arc Welding Technology by Nadkarani, Pp.525-531
[5] افخمی، ع.، بررسی اثرات تنش‌زدایی و تعمیرات بر مقاطع جوشکاری شده آلیاژهای A۵۱۷ و ST-۳۷، پژوهشکده زیرسطحی اصفهان، ۱۳۸۲.
[6] ASTM Standard, A517/ A517M, 1993
[7] Sterjovski, Z., "Investigation of post weld treatment of pressure vessel steels", PhD thesis, University of Wollongong, Australia, 2003
[8] Fontana. M arms G. and Greene, Norbert D: Corrosion Engineering, New York, and McGraw Hill. 1985
[9] LAMBERT-PERLADE A., Gauregesa.F, PINEAU A, Act Material IA 52, 2004, Pp. 2337-2348.,
[10] METZBOWERE.A.etal., SC, and techno, 1999-Vol.6,of Welding and joining, Pp. 368-374
[11] J.R.Davis, Corrosion of Weldments, Forms of weld Corrosion, Pp. 3-4
[12] Douglas, A. Thomas, "Guidelines for fabricating and processing plate steel", Bethlehem Steel Corporation, 2000,Pp. 1-97.
[13] ASM Handbook, corrosion, Vol. 13, 1997.
[14] Http://www.bisalloy.com.au/Bisplate80PV.pdf

بررسی تأثیر عوامل متالورژیکی بر رفتار خوردگی آلیاژ زیرکونیم ـ نیوبیم

محمد رضا ثنائیان[۱]، رامین شجاع قره باغ[۲]، رمضان سبحان وردی[۳]، محسن اسدی اسد آباد[۴]*

[۱] کارشناس ارشد، گروه مواد، دانشگاه صنعتی سهند تبریز
[۲] کارشناس ارشد، گروه مواد ، دانشگاه تربیت مدرس تهران
[۳] کارشناس ارشد، گروه مواد، دانشگاه صنعتی سهند تبریز
[۴] دکتری مهندسی مواد، پژوهشگاه علوم وفنون هسته‌ای، اصفهان

*** نویسنده مسئول: msasadi@aeoi.org.ir**

تاریخ دریافت: ۱۳۹۳/۰۹/۱۸ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۳/۱۱/۲۱

چکیده

در تحقیق حاضر، به بررسی تأثیر عوامل متالورژیکی بر رفتار خوردگی آلیاژ Zr-Nb، در محیط سدیم کلرید ۳/۵٪ در دمای ۶۰ °C پرداخته شد. برای بررسی ریزساختار آلیاژ بعد از فرایندهای مختلف از میکروسکوپ‌های نوری و الکترونی روبشی استفاده شد. رفتار خوردگی آلیاژ مذکور به کمک طیف‌نگاری امپدانس الکتروشیمیائی (EIS) و پلاریزاسیون پتانسیودینامیک مورد ارزیابی قرار گرفت. نتایج نشان دادند که افزودن عنصر آلیاژ نیوبیم منجر به افزایش سختی آلیاژ شد و مقاومت به پلاریزاسیون آن را تقریبا ۱۵ برابر افزایش داد. در حالی که افزایش استحکام در اثر ریز شدن دانه‌ها به کمک فرایندهای شکل دهی تأثیر معکوسی بر رفتار خوردگی آلیاژ گذاشت. بدین گونه که مقاومت به خوردگی آن را ۷ برابر کاهش داد. با توجه به نتایج می‌توان بیان کرد که برای دست یابی به آلیاژی با استحکام بالا و مقاومت به خوردگی مناسب باید شرایط بهینه‌ای را اتخاذ کرد.

کلمات کلیدی: آلیاژ Zr-Nb، افزایش استحکام، پلاریزاسیون پتانسیودینامیک.

An investigation of the Metallurgical Factors Effect on Corrosion Behavior of Zr-Nb Alloy

M.R Sanaeian[1] , R. Sh. Gharabagh[2], R. Sobhanverdi [1], M. AsadiAsad Abad *[3]

[1] Depatment of materials engineering, Sahand university of technology, Tabriz.
[2] Department of Materials Science, Faculty of Engineering, Tarbiat Modares University, Tehran.
[3] School of Materials, Institute of Nuclear Science and Technology, Esfahan.

*** Corresponding Author: msasadi@aeoi.org.ir**

Submission: 2014, 12, 09 Acceptance: 2015, 02, 09

Abstract
In this work, the effect of metallurgical factors on corrosion behavior of Zr-1%Nb in %3.5 NaCl media at 60°C was investigated. After different processes, the microstructure of the treated alloy was analyzed by optical and scanning electron microscopes. Corrosion behavior of the specimens was evaluated by electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and potensiodynamic polarization. The results showed that addition of Nb as alloying element, result in increasing both the hardness and polarization resistance of the alloy. While strengthening by deformation process led to refining the grains of the alloy but it had reverse effects on corrosion behavior of the alloy as it decreased the polarization resistance, up to 7 times less than untreated sample. This shows that it is necessary to optimize the conditions of deformation process to access high strength alloy together good corrosion resistance.

Keywords: Zr-Nb alloy, strengthening, potensiodynamic polarization.

۱- مقدمه

یکی ازفرایندهای مهم در راکتورها، انتقال حرارت می‌باشد. این حرارت به وسیله سطوح به آب منتقل می‌شود که هرچه فرایندانتقال حرارت را به خوبی انجام دهند راندمان راکتور افزایش می‌یابد.ازطرف دیگر در طول فرایند،آب باسرعت ۱۰ متر برثانیه با فشار و دمای بالا (۱۰ مگا پاسکال و ۲۵۰ تا ۳۱۰°C) باعث خوردگی لوله‌های تحت فشار می‌شوند [۱]. به همین دلیل استفاده از آلیاژهایی با مقاومت به خوردگی زیاد و در عین حال دارای استحکام مناسب برای تحمل فشار در دماهای بالا و محیط خورنده ضروری می‌باشد.

روش‌های مختلفی برای افزایش استحکام آلیاژها بدون توجه به تأثیر آنها بر رفتار خوردگی مواد وجود دارد که از این بین ریز دانه شدن فلزات که به کمک فرایندهای ترمومکانیکی یا کار سرد حاصل می‌شود منجر به بهبود خواص مکانیکی مثل استحکام، سایش و چقرمگی فلز بدون تغییر ترکیب شیمیائی می‌شود [۲-۵]. در مقابل، افزودن عناصر آلیاژی روشی دیگر برای افزایش استحکام است که ترکیب شیمیائی فلز را تغییر می‌دهد.

زیرکونیم در درجه اول بخاطر ضریب جذب نوترون پائین جهت استفاده به عنوان لوله‌های تحت فشارغوطه‌ور در آب سنگین و غلاف درآب سبک بسیار موردتوجه قرارگرفته است. پایداری لایه پسیو تشکیل شده بر روی سطح زیرکونیم و نیز مقاومت در برابر تردی هیدروژنی و خوردگی از دیگر از دیگر علل استفاده از این فلز بعنوان غلاف سوخت است که در درجه دوم قرار می‌گیرد[۶]. نیوبیم نیز همانند زیرکونیم در گستره وسیعی از محیط‌ها با فیلم اکسیدی (Nb_2O_5) پوشیده می‌شود که آن را از خوردگی محافظت می‌کند. ضمناً افزودن عنصر آلیاژی نیوبیم به ترکیب زیرکونیم منجر به پایداری فاز β در این آلیاژ شده و مقاومت به خوردگی آن را در برابر صدمات ناشی از تشعشع افزایش می‌دهد[۶-۹].

هدف از کار حاضر، بررسی تأثیر عوامل افزایش استحکام مثل افزایش عنصر آلیاژی نیوبیم و ریزدانه کردن بر رفتار خوردگی آلیاژ Zr-Nb در محیط سدیم کلرید ۳/۵٪ در دمای ۶۰°C است که به کمک طیف نگاری امپدانس الکتروشیمیائی (EIS) و پلاریزاسیون پتانسیودینامیک مورد ارزیابی قرار گرفته است.

۲- روش تحقیق

مطالعه‌ی تاثیر افزودن عنصر آلیاژی، به وسیله‌ی تولید دو نمونه آلیاژ Zr-Nb با مقادیر ترکیب شیمیایی متفاوت از عنصر Nb(۱٪ (M) و ۲/۵٪ (G)) اما با مقدار شدت اعمال کار سرد یکسان صورت گرفت. برای بررسی تاثیر عملیات شکل دهی، سه نمونه‌ی دیگر با ترکیب شیمیایی یکسان (آلیاژ Zr-%2.5Nb) اما سختی‌های مختلف تولید شدند. تفاوت در سختی‌ها به وسیله‌ی تغییر در شدت اعمال کار سرد بدست آمدند (کم (K)، متوسط (G) و زیاد (I)).

نمونه ها برای متالوگرافی برش خورده و با کاغذ کاربید سیلیسیم تا مش ۳۰۰۰ ساییده شدند. سپس با خمیرالماسه ۱ میکرومتر به صورت دستی پولیش شدند. در ادامه نمونه ها توسط محلول $\%95H_2O+\%HF$ اچ شده و تحت مطالعات میکروسکوپی قرار گرفتند.

تصاویر ریزساختاری نوری در بزرگنمایی های مختلف توسط میکروسکوپ نوری مدل لایتز تهیه گردید. برای مشاهده ریزساختارنمونه‌ها همچنین از میکروسکوپ الکترونی روبشی PhilipsXL-30 استفاده شد.خواص خوردگی آلیاژ به کمک دستگاه پتانسیواستات/گالوانواستات اتولب (Autolab, model 302N) بررسی شد و به کمک امپدانس الکتروشیمیائی در محلول سدیم کلرید ۳/۵٪ در دمای ۶۰°C مورد آزمایش قرار گرفتند. قبل از انجام آزمایش جهت ثابت شدن پتانسیل مدار باز، نمونه‌ها بمدت ۳۰ دقیقه در محلول خورنده غوطه‌ور شدند. در این آزمایش از سل سه الکترودی استفاده شد که الکترود Ag/AgCl اشباع الکترود مرجع، پلاتین به عنوان الکترود کمکی و نمونه‌ها به عنوان الکترود کار انتخاب شدند. ضمناً سطح در تماس با محلول خورنده نمونه‌ها برابر با $0/36\ cm^2$ بود. محدوده فرکانس انجام آزمایش امپدانس الکتروشیمیائی، ۱۰ میلی هرتز تا ۱۰۰ کیلو هرتز در پتانسیل مدار باز با دامنه انحراف ۱۰ میلی ولت انتخاب شد.

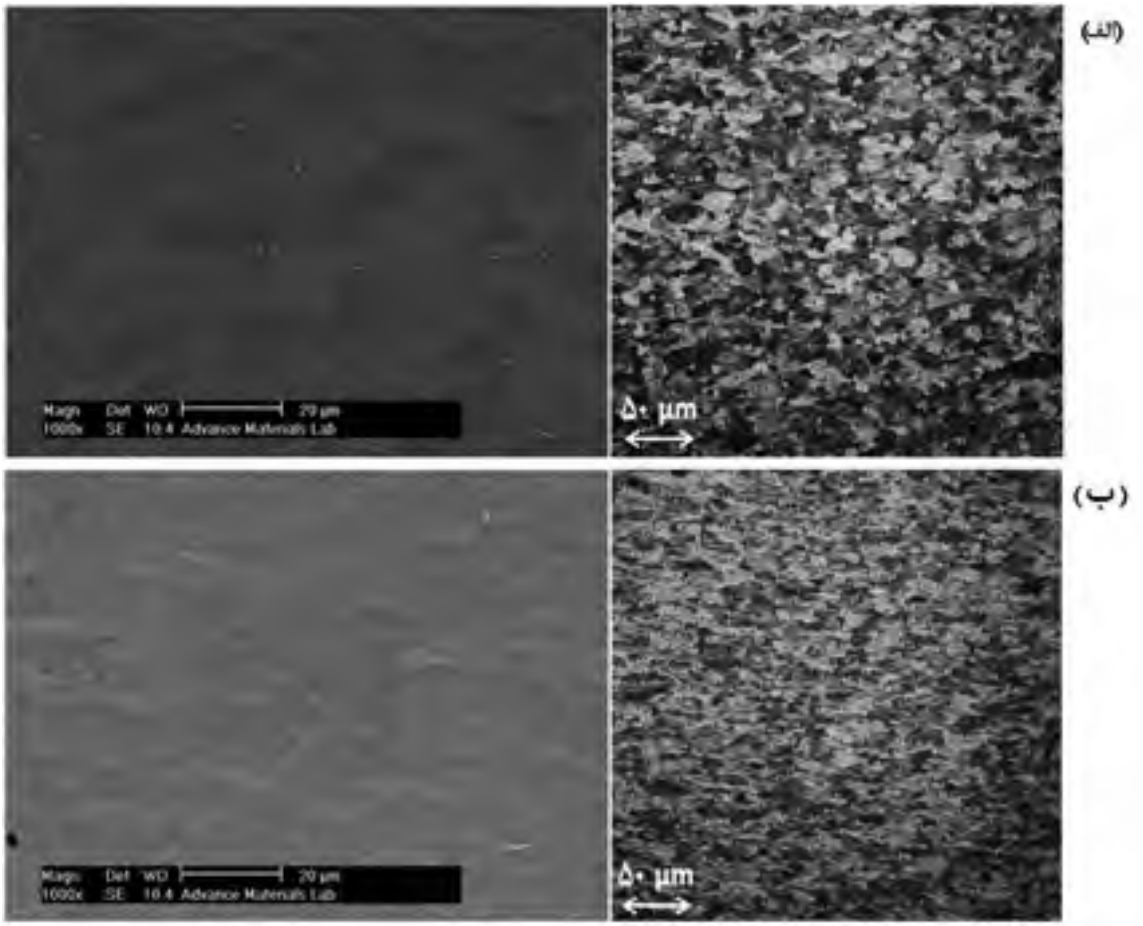
۳- نتایج و بحث

۳-۱ - تأثیر افزودن عنصر آلیاژی

شکل ۱ نتایج حاصل از بررسی‌های ریزساختاری بر روی آلیاژ در اثر تغییر ترکیب شیمیایی (افزودن عنصر آلیاژی Nb) را نشان می‌دهد. تصویر ۱ الف از سمت راست به ترتیب تصاویر میکروسکوپ نوری و الکترونی را نشان می‌دهد که مربوط به آلیاژ Zr-%1Nb است که متشکل از فازهای α و β است. در این تصویر فازهای α به رنگ روشن بوده و فازهای β تیره‌تر ظاهر شده‌اند.

مطابق شکل ۱ ب، افزایش عنصر آلیاژی Nb و تشکیل آلیاژ Zr-%2.5Nb، منجر به ریزتر شدن دانه‌های آلیاژ مذکور شده است و ضمناً مطابق جدول ۱ سختی آلیاژ را افزایش داده است. افزایش سختی آلیاژ را می‌توان به افزایش تنش در شبکه کریستالی زیرکونیم به خاطر قرار گرفتن عناصر نیوبیم در تعداد بیشتری از مکان‌های بین‌نشینی به دلیل افزایش درصد عنصر آلیاژی نیوبیم و نیز ریزتر شدن دانه‌های آلیاژ نسبت داد[۱۰].

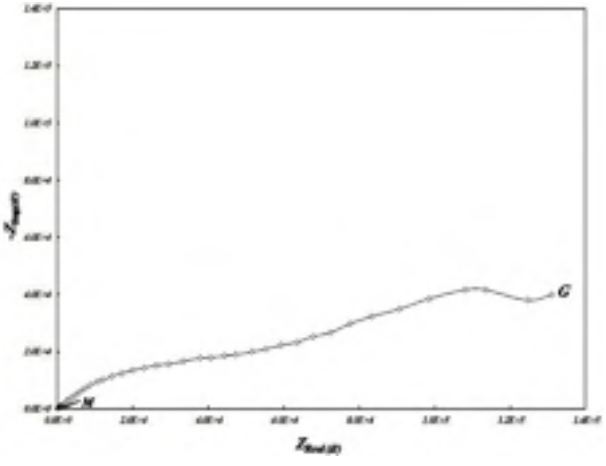
تأثیر افزودن عنصر آلیاژی بر رفتار خوردگی آلیاژ در اشکال ۲ و ۳ بترتیب به کمک طیف‌نگاری امپدانس الکتروشیمیائی (دیاگرام نایکوئیست) و دیاگرام پلاریزاسیون پتانسیودینامیک نشان داده شده است. مطابق شکل ۲ افزایش عنصر آلیاژی منجر به بزرگتر شدن نیم دایره نایکوئیست شده و مقاومت به خوردگی آلیاژ را افزایش داده است. جدول ۲ داده‌های بدست آمده از آزمون پلاریزاسیون پتانسیودینامیک را نشان می‌دهد که حاکی از افزایش ۱۵ برابری مقاومت پلاریزاسیون، کاهش ۶ برابری نرخ خوردگی و انتقال پتانسیل خوردگی به مقادیر منفی‌تر است.



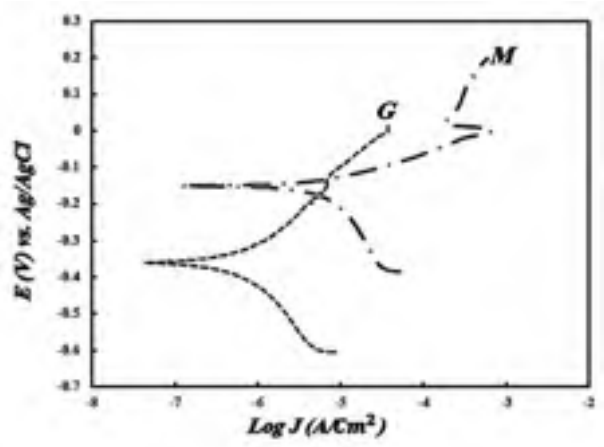
شکل۱- تصویر متالوگرافی حاصل از میکروسکوپ نوری و میکروسکوپ الکترونی از نمونه الف) M، ب)G.

جدول ۱- مقادیر سختی اندازه‌گیری شده از نمونه‌های M و G.

کد نمونه	سختی نمونه (ویکرز)
M	۱۶۹
G	۱۷۴



شکل ۲- دیاگرام نایکوئیست مربوط به دو نمونه G و M.



شکل۳- نمودارهای پلاریزاسیون پتانسیودینامیک دو نمونه G و M بدست آمده در محلول سدیم کلرید ۳.۵ ٪ در دمای۶۰°C.

افزایش مقاومت به خوردگی آلیاژ Zr-%2.5Nb نسبت به Zr-%1Nb را می‌توان به افزایش درصد وزنی فاز بتا با توجه به دیاگرام فازی آلیاژ و افزایش ضخامت لایه اکسیدی Nb_2O_5 نسبت داد که از آلیاژ در برابر یون‌های مهاجم و خورنده کلر حفاظت می‌کند [۷ و ۱۱]. در رابطه باانتقال پتانسیل خوردگی نمونه G به مقادیر منفی‌تر نسبت به نمونه M باید گفت که در مراجع [۱۲و۱۳] انتقال پتانسیل خوردگی به مقادیر منفی‌تر باوجودافزایش مقاومت به خوردگی (کاهش دانسیته جریان خوردگی) را به ایجاداختلال درانجام واکنش‌های کاتدی خوردگی مثل احیای هیدروژن واکسیژن نسبت داده‌اند.

۲-۳- بررسی تأثیر افزایش شدت کار سرد

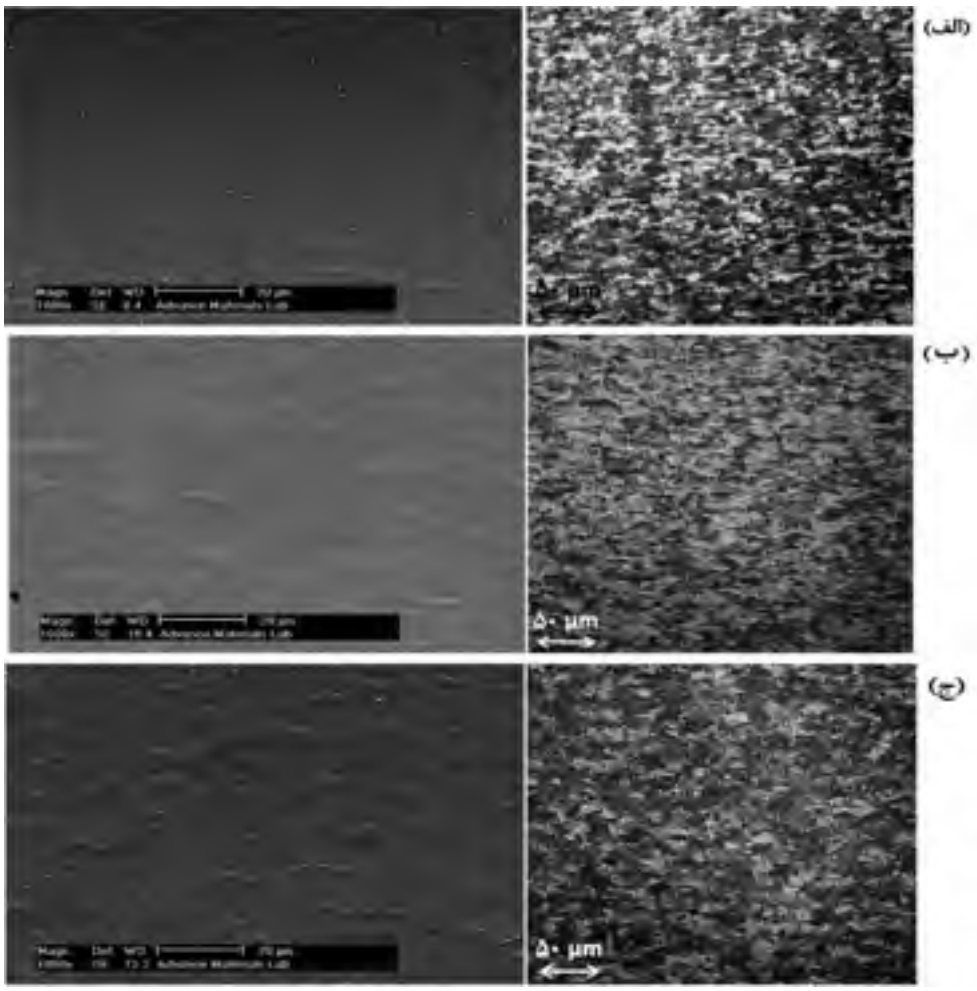
مطابق شکل۴ افزایش کار سرد منجر به ریزتر شدن دانه‌ها و به تبع آن مطابق جدول ۳ باعث افزایش سختی نمونه‌ها شده است.

جدول ۲- داده‌های بدست آمده از آزمون پلاریزاسیون پتانسیودینامیک.

نمونه	β_a (mV/dec)	β_C (mV/dec)	E_{Corr}(mV)	J_{Corr} ($\mu A/cm^2$)	R_p (kΩ)	نرخ خوردگی(mpy)
G	۱۸۹/۴۶۰	۳۴۲	-۳۶۱/۹۲	۰/۹۶۳	۱۵۲/۷۱۰	۰/۴۳۶۷
M	۲۲۷/۷۳۰	۶۰/۶۵۱	-۱۴۹/۵۷۰	۵/۸۳۵	۹/۹۰	۲/۶۴

جدول ۳- مقادیر سختی اندازه گیری شده از نمونه‌های K، G و I.

کد نمونه	سختی نمونه (ویکرز)
K	۱۷۰
G	۱۷۴
I	۲۰۴

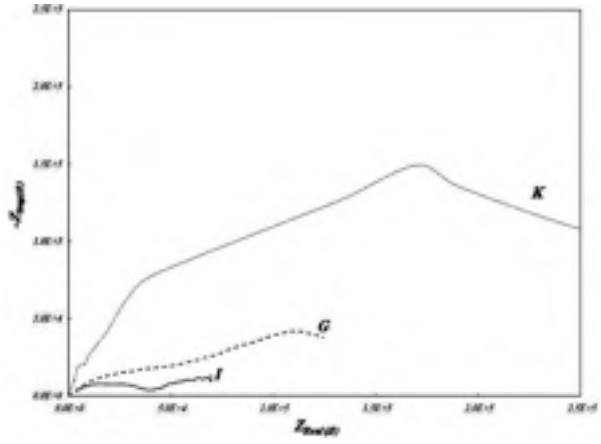


شکل ٤- تصویر متالوگرافی حاصل از میکروسکوپ نوری و میکروسکوپ الکترونی از نمونه الف) K، ب)G و ج) I.

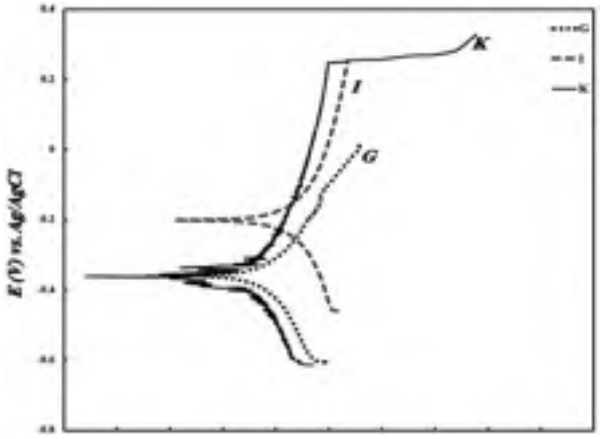
باتوجه به اینکه مکانیزم افزایش استحکام دراین حالت ریزتر شدن دانه‌ها و افزایش تنش‌های پس ماند در ماده ونیزافزایش مرزدانه‌ها به عنوان موانعی دربرابر حرکت نابجائی‌هامی‌باشد[۱۰].

لذا این پدیده، منجرشده است تا مطابق دیاگرام نایکوئیست و پلاریزاسیون ارائه شده دراشکال ۵ و ۶ با افزایش سختی ازمقاومت به خوردگی آلیاژ کاسته شود. به طوری که مطابق شکل ۶ آلیاژ باشدت اعمال کارسرد کم ازمحدوده پتانسیل پسیو تقریباً ۰/۵ ولت برخورداراست که با افزایش شدت کار سرد لایه پسیو از بین رفته و برای نمونه I مقاومت پلاریزاسیون باندازه ۷ برابر کاهش یافته است. کاهش مقاومت به خوردگی آلیاژ در اثر افزایش شدت اعمال کار سرد را می‌توان به افزایش مرزدانه‌ها در اثر ریز شدن آنها نسبت داد. زیرا با ورود آلیاژ به محیط خورنده مرز دانه‌ها عوامل مخرب مثل یون‌های کلر را به خود جذب کرده و منجر به تسریع خوردگی آلیاژ می شوند. پدیده افزایش جذب مرزدانه ها را می توان ناشی از سطح بالای انرژی آنها دانست [۱۴].

دلیل دیگر برای افزایش نرخ خوردگی آلیاژهایی که شدت اعمال کار سرد در آنها زیاد بوده است می‌تواند ناشی از زیادتر شدن تنش‌های پس‌ماند باشد چرا که گزارش شده است که تنش‌های پس‌ماند قادرند تا انرژی آزاد مواد را تغییر داده و بر عملکرد سطوح در تماس با محیط خورنده اثر گذارند. بطوری که باعث می‌شوند تا در شرایطی که امکان پسیو شدن آلیاژ در آنها وجود ندارد، نرخ خوردگی افزایش یابد [۱۵ و ۱۶].



شکل ۵- دیاگرام نایکوئیست مربوط به نمونه‌های K، G و I.



شکل ۶- نمودارهای پلاریزاسیون پتانسیودینامیک دو نمونه K، G و I بدست آمده در محلول سدیم کلرید ۳/۵٪ در دمای ۶۰°C.

جدول ٤- داده‌های بدست آمده از آزمون پلاریزاسیون پتانسیودینامیک.

نمونه	β_a (mV/dec)	β_C (mV/dec)	E_{Corr}(mV)	I_{Corr} (μA/cm²)	R_p (kΩ)	نرخ خوردگی (mpy)
G	۱۸۹/۴۶۰	۳۴۲	-۳۶۱/۹۲	۰/۹۶۳	۱۵۲/۷۱۰	۰/۴۳۶۷
I	۵۰۴/۶۴۰	۵۸۴/۰۵	-۱۹۶/۶	۴/۹۶	۶۵/۸۲۶	۲/۲۵
K	۷۶/۷۹	۱۳۷/۶۹	-۳۶۷/۷	۰/۱۳	۴۶۵/۷۱	۰/۰۵۵۱

نتیجه‌گیری

نتایج حاصل از این کار تحقیقاتی نشان داد که افزایش درصد عنصر آلیاژ Nb منجر به افزایش همزمان استحکام و مقاومت به خوردگی آلیاژ Zr-Nb در محیط سدیم کلرید ۳/۵٪ در ۶۰°C می‌شود.در حالیکه انجام کار سرد با وجود اینکه به خاطر ریزدانه کردن و افزایش تنش‌های پس‌ماند در نمونه‌ها منجر به افزایش سختی نمونه‌ها می‌شود اما باعث کاهش مقاومت به خوردگی نمونه‌ها به سبب افزایش محل‌های پرانرژی می‌شود. به همین دلیل جهت بالا بردن استحکام و مقاومت به خوردگی آلیاژ Zr-Nb، روش افزایش عنصر آلیاژی پیشنهاد می‌شود. در صورت محدودیت از لحاظ استفاده از عنصر آلیاژی بخاطر هزینه یا موارد دیگر می‌توان از روش ریزکردن دانه‌ها استفاده کرد اما بایستی به خاطر مسائل ذکر شده حالتی بهینه را اتخاذ کرد.

مراجع

[1] M.A. Maguire, G.A. McRae, Pro. Conf. NACE Northern Area Eastern, Ottawa, 1999, Pp. 24-27.

[2] A.Balakrishnan, B.C Lee, T.N. Kim, B.B Panigrahi, Corrosion behavior of ultrafine grained Titanium in simulated body fluid for implant application, Trends Biomater. Artif.Organs, Vol. 22, No. 1, 2008, Pp. 58-64.

[3] E.Kus, Z. Lee, S. Nutt, F. Mansfeld, A comparison of the corrosion behavior of nanocrystalline and conventional Al 5083 samples, Corrosion, vol. 62, No. 2, 2006, Pp. 152-161.

[4] M.-K.Chung, Y.-S. Choi, J.-G.Kim, Y.-M.Kim, J.-C, Lee, Effect of number of ECAP pass time on the electrochemical properties of 1050 Al alloy, Mater.Sci. Eng. A, vol. 366, No 2, 2004, Pp. 282-291.

[5] G.B. Hamu, D. Eliezer, L. Wagner, The relationship between severe plastic deformation microstructure and corrosion behavior of AZ31 magnesium alloy, J.Alloys Comp. Vol. 468, No 1-2, 2009, Pp. 222-229.

[6] Dan Gabriel Cacuci (Ed.), Handbook of NuclearEngineering, Volume III, section 13.4.1, Springer Science+ BusinessMedia LLC, Spring Street, New York, NY,USA, 2010.

[7] Allen, T. R., Konings, R. J. M., & Motta, A. T., Corrosion of Zirconium alloy, Comprehensive Nuclear Materials, Vol. 5, 2012, Pp. 49-68).

[8] Cox, B., Low temperature (<300°C) oxidation of zircaloy-2 in water, Journal of Nuclear Materials Vol. 25, No. 3, 1968, Pp. 310-321.

[9] Cox, B., Rate controlling processes during the pre-transition oxidation of Zirconium alloys, Journal of Nuclear Materials, Vol. 31, No.1, 1969, Pp. 48-66.

[10] George E. Dieter, Mechanical Metallurgy, McGraw-Hill Book Company (UK) Limited, 4nd Ed., 1988.

[11] ASM Metals Handbook, Alloy Phase Diagrams, Vol 03, 1992.

[12] Gang Kong, Lingyan Liu, Jintang Lu, ChunshanChe, Zheng Zhong, Corrosion behavior of lanthanum-based conversion coating modified with citricacid on hot dip galvanized steel in aerated 1 M NaCl solution, Corrosion Science, Vol. 53, No. 4, 2011, Pp. 1621-1626.

[13] A. de Frutos, M.A. Arenas, Y. Liu, P. Skeldon, G.E. Thompson, J. de Damborenea, A. Conde, Influence of pre-treatments in cerium conversion treatmentof AA2024-T3 and 7075-T6 alloys,Surface & Coatings Technology, Vol. 202, No. 16, 2008, Pp. 3797-3807.

[14] K. D. Ralston, N. Birbilis, Effect of grain size on corrosion: A Review, Corrosion, Vol. 66, No. 7, 2010, Pp 075005-75005-13.

[15] B. Davepon, J.W. Schultze, U. König, C. Rosenkranz, Crystallographic orientation of single grains of polycrystalline titanium and their influence on electrochemical processes, Surf. Coat. Technol., Vol. 169-170 2003, Pp. 85-90.

[16] W. Li, D.Y. Li, Variation of work function and corrosion behaviors of deformed copper surfaces, Appl. Surf. Sci., Vol. 240, No 1-4, 2005, Pp. 388-395.

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 بنام 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

بایستی موارد مندرج در بند ۴ بطور کامل و دقیق به نشانی corrosionengineering@ica.ir و یا corrosion.journal@gmail.com ارسال شود.

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. 4, No. 3 (Serial No. 13), Nov. 2014, 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
Study of chloride ion concentration effect on the corrosion behavior of Alkoxysilane Coating on copper substrate *S. Adhami , M. Atapour , A.R. Allafchian*	7
Effect of RuO_2 in Corrosion Behavior of Ti anode in FFC-Cambridge Process for Titanium Metal Winning *R. Naghizadeh , K. Jafarzadeh, R. Mahdavi*	17
Comparsion of corrosion resistance of Ni-W-PCTFE nanocomposite coatings with Ni-W coatings in the 3.5%wt NaCl Solution. *M.G. Hosseini, H.Teimouriniya*	27
Corrosion behavior and effect of bath parameters on plating rate of electroless Ni-Co-P ternary alloy coatings *S. Amanian, S.R. Allahkaram*	37
Investigation of effect of solution pH, immersion time and solution temperature of zinc phosphate conversion coating on cold rolled steel: Morphological and electrochemical study *S.M. Maroofi, A.A. Sarabi, H. Eivaz Mohammadloo*	45
Investigated the corrosion Steels Weld area A517 *M. Abedinzadeh*	55
An investigation of the Metallurgical Factors Effect on Corrosion Behavior of Zr-Nb Alloy *M.R Sanaeian , R. Sh. Gharabagh, R. Sobhanverdi, M. AsadiAsad Abad*	71

Quarterly Journal of
Corrosion Sciences and Engineering

Vol. 4, No. 3 (Serial No. 13), Nov. 2014, ISSN: 2251-6417

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

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

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

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

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

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

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

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