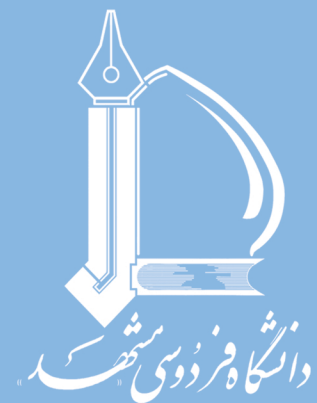




نشریه مهندسی

متالورژی و مواد

(نشریه دانشکده مهندسی)

(علمی - پژوهشی)

- ۱ ارتباط بین کرنش دوقلویی و پدیده‌ی چروکیدگی سطحی در تغییر شکل موم‌سان فولاد آستنیتی منگنزی
مجید عباسی - شهرام خیراندیش - جلال حجازی - یوسف خرازی
- ۱۳ بررسی خواص مکانیکی و مغناطیسی ماده‌ی مرکب لایه‌ای $\text{Cu/Ni/Fe}_3\text{O}_4$ تولید شده به روش اتصال نورد تجمعی (ARB)
امیرحسین اسلامی - سید مجتبی زبرجد - محمد محسن مشکسار
- ۲۷ تأثیر اندازه‌ی دانه بر عمق نفوذ نیتروژن در ساختارهایی از فولاد با اندازه‌ی دانه متفاوت CK۴۵
نگار عباسی اول - خدیجه فرجام حاجی آقا حسین آقاجانی
- ۳۷ مشخصه‌یابی و بررسی تأثیر بلورینه شدن بر تخلخل موجود در پوشش متشکل از اکسیدهای فلزی مخلوط آلومینیم/منیزیم/تیتانیم
زهرانصاری - مصطفی علیزاده - عباس صادق زاده عطار
- ۴۹ تأثیر رنگ‌دانه‌ی ضد خوردگی استرانسیم-آلومینیم پلی فسفات بر عمل کرد پوشش حفاظتی اپوکسی
رضا نادری محمودی - ابولفضل درویش - محمد مهدویان احدی
- ۶۱ تأثیر عوامل سطحی آنیونی و کاتیونی بر رسوب‌دهی الکتروشیمیایی پوشش نانو ماده‌ای مرکب نیکل-نیتريد تیتانیم
نفیسه پرهیزکار - ابوالقاسم دولتی - رویا آقابابازاده
- ۷۳ بررسی مقایسه‌ای رفتار خوردگی چهار فولاد آستنیتی کروم و منگنزدار و فولاد زنگ‌زن ۳۱۶ کم کربن در محلول ۱/۰ مولار اسید سولفوریک
آرش فتاح‌الحسینی - سجاد علی‌زاد - محسن اسدی اسدآباد
- ۸۷ بررسی تأثیر پتانسیل کاتدی بر شکل بلوری رسوب‌های آهنی بر روی فولاد کم کربن و مقاومت به خوردگی آن‌ها در آب دریای خلیج فارس
مریم شرفی - محمود پاکشیر - محمد جعفر هادیان فرد - رضا بازرگان لاری
- ۹۹ فلزگری کهن و استحصال مس در محوطه‌ی باستانی هفت تپه‌ی خوزستان، هزاره‌ی دوم قبل از میلاد (یادداشت پژوهشی)
امید عودباشی - سید محمدامین امامی - حسین احمدی - پرویز دوامی

سال ۲۵، شماره ۲

بهار و تابستان، ۱۳۹۳



نشریه مهندسی متالورژی و مواد

ISSN: 2008-7462

علمی-پژوهشی

سر دبیر: جلیل وحدتی خاکی

مدیر مسوول: علی حائریان اردکانی

صاحب امتیاز: دانشگاه فردوسی مشهد

شماره نامه مجوز: ۱۴۸۴۲۳

هیأت تحریریه:

دکتر رسول آذری خسروشاهی	دانشیار	دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی سهند تبریز
دکتر رضا باقری	استاد	دانشکده مهندسی و علم مواد، دانشگاه صنعتی شریف
دکتر جعفر جوادپور	استاد	دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه علم و صنعت ایران
دکتر علی حائریان اردکانی	استاد	مشهد، مؤسسه آموزش عالی سجاد
دکتر محسن حداد سبزواری	استاد	گروه متالورژی و مواد، دانشکده مهندسی، دانشگاه فردوسی مشهد
دکتر سید مجتبی زبرجد	استاد	گروه متالورژی و مواد، دانشکده مهندسی، دانشگاه فردوسی مشهد
دکتر سید عبدالکریم سجادی	استاد	گروه متالورژی و مواد، دانشکده مهندسی، دانشگاه فردوسی مشهد
دکتر مهدی صالحی	استاد	دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی اصفهان
دکتر محمدرضا طوقی نژاد	دانشیار	دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی اصفهان
دکتر حسین عربی	استاد	دانشکده مهندسی متالورژی و مواد، دانشگاه علم و صنعت ایران
دکتر مهرداد کاشفی تربتی	دانشیار	گروه متالورژی و مواد، دانشکده مهندسی، دانشگاه فردوسی مشهد
دکتر علیرضا کیانی رشید	استاد	گروه متالورژی و مواد، دانشکده مهندسی، دانشگاه فردوسی مشهد
دکتر محمد هادی مؤید	استاد	گروه متالورژی و مواد، دانشکده مهندسی، دانشگاه فردوسی مشهد
دکتر جلیل وحدتی خاکی	استاد	گروه متالورژی و مواد، دانشکده مهندسی، دانشگاه فردوسی مشهد

ویراستار متن: دکتر محمد مزینانی

مسوول دفتر نشریه: تکتیم هوشمند

این نشریه در کتابخانه منطقه‌ای علوم و تکنولوژی شیراز (ISC) نمایه می‌شود. <http://www.srlst.com>

نشانی: مشهد - دانشگاه فردوسی مشهد - دانشکده مهندسی - دفتر نشریه - صندوق پستی: ۹۱۷۷۵-۱۱۱۱

تلفن: ۸۸۰۶۰۲۴ فاکس: ۸۷۶۳۳۰۱-۵۱۱ پست الکترونیکی: ejour@um.ac.ir وب سایت: <http://jm.um.ac.ir>

چاپ: مؤسسه چاپ و انتشارات دانشگاه فردوسی مشهد

فهرست مطالب

۱	مرتبط بین کرنش دوقلوبی و پدیده‌ی چروکیدگی سطحی در تغییر شکل موم‌سان فولاد آستیتی منگیزی	مجید عباسی - شهرام خیراندیش جلال حجازی - یوسف خرازی
۱۳	بررسی خواص مکانیکی و مغناطیسی ماده‌ی مرکب لایه‌ای Cu/Ni/Fe ₃ O ₄ تولید شده به روش اتصال نورد تجمعی (ARB)	امیرحسین اسلامی - سید مجتبی زبرجد محمد محسن مشکسار
۲۷	تأثیر اندازه‌ی دانه بر عمق نفوذ نیتروژن در ساختارهایی از فولاد با اندازه‌ی دانه متفاوت CK45	نگار عباسی اول - خدیجه فرجام حاجی آقا حسین آقاجانی
۳۷	مشخصه‌یابی و بررسی تأثیر بلورینه شدن بر تخلخل موجود در پوشش متشکل از اکسیدهای فلزی مخلوط آلومینیم/ منیزیم/ تیتانیم	زهره انصاری - مصطفی علیزاده عباس صادق زاده عطار
۴۹	تأثیر رنگ‌دانه‌ی ضدخوردگی استرانسیم- آلومینیم پلی فسفات بر عمل کرد پوشش حفاظتی اپوکسی	رضا نادری محمودی - ابولفضل درویش محمد مهدویان احدی
۶۱	تأثیر عوامل سطحی آنیونی و کاتیونی بر رسوب‌دهی الکتروشیمیایی پوشش نانوماده‌ی مرکب نیکل- نیتريد تیتانیم	نفیسه پرهیزکار - ابوالقاسم دولتی رویا آقابابازاده
۷۳	بررسی مقایسه‌ای رفتار خوردگی چهار فولاد آستیتی کروم و منگنزدار و فولاد زنگ‌زن ۳۱۶ کم کربن در محلول ۰/۱ مولار اسید سولفوریک	آرش فتاح الحسینی - سجاد علی‌زاد محسن اسدی اسدآباد
۸۷	بررسی تأثیر پتانسیل کاتدی بر شکل بلوری رسوب‌های آهنی بر روی فولاد کم کربن و مقاومت به خوردگی آن‌ها در آب دریای خلیج فارس	مریم شرفی - محمود پاکشیر- محمد جعفر هادیان فرد - رضا بازرگان لاری
۹۹	فلزگری کهن و استحصال مس در محوطه‌ی باستانی هفت تپه‌ی خوزستان، هزاره‌ی دوم قبل از میلاد (یادداشت پژوهشی)	امید عودباشی - سید محمدامین امامی حسین احمدی- پرویز دوامی

ارتباط بین کرنش دوقلویی و پدیده‌ی چروکیدگی سطحی در تغییر شکل مومسان فولاد آستنیتی منگنزی*

مجید عباسی^(۱) شهرام خیراندیش^(۲) جلال حجازی^(۳) یوسف خرازی^(۴)

چکیده

در این مقاله، ارتباط بین پدیده‌های چروکیدگی و ترک‌دار شدن سطحی با کرنش دوقلویی در تغییر شکل مومسان فولاد هادفیلد بررسی شده است. نقش عواملی مانند انرژی نقص چیدمان و میزان کرنش دوقلویی در تحلیل این رفتار بررسی می‌شود. نمونه‌هایی از فولاد هادفیلد با مقادیر مشخصی از کربن، منگنز و آلومینیم (یعنی با انرژی‌های نقص چیدمان متفاوت)، به روش ریخته‌گری دقیق تولید شدند. نمونه‌ها در دمای محیط تحت آزمون کشش قرار گرفتند. چروکیدگی و ایجاد ترک‌های سطحی به همراه سازوکارهای تغییر شکل مومسان این فولادها، با استفاده از میکروسکپ‌های نوری و الکترونی روبشی ارزیابی شدند. مشاهدات نشان دادند که چروکیدگی در فولادهای آستنیتی منگنزی با سازوکار کرنش دوقلویی در آن‌ها مرتبط است. این سازوکار تغییر شکل به علت ایجاد کرنش حجمی و چرخش دانه‌ها، سبب چروکیدگی سطوح آزاد دانه‌ها و در ادامه‌ی آن، ترک‌دار شدن نمونه شدند. افزون بر این، مشاهده شد که این چروکیدگی و ترک‌دار شدن با افزایش کرنش، بیش‌تر و خشن‌تر می‌شوند.

واژه‌های کلیدی چروکیدگی، دوقلویی، فولاد آستنیتی منگنزی، انرژی نقص چیدمان.

Correlation between Twinning and Surface Rumpling Phenomenon during Plastic Deformation of Austenitic Manganese Steel

M. Abbasi Sh. Kheirandish J. Hejazi Y. Kharrazi

Abstract

In this paper, the correlation between the surface rumpling and cracking phenomena with twinning mechanism during plastic deformation of Hadfield steel has been investigated. The effect of stacking fault energy and the amount of strain are evaluated. The experimental samples with specific amounts of carbon, manganese and aluminum resulting in different stacking fault energies, were produced using investment casting process. The tensile tests were conducted at ambient temperature. The microscopic and macroscopic investigations were done using optical and scanning electron microscopes. The observations have shown that surface crinkling of austenitic manganese steels is related to twinning mechanism during plastic deformation. This plastic deformation mechanism causes rotation and inhomogeneous deformation of the grains and therefore, surface grains with free surfaces were becoming more crinkled and cracked. It was observed that crinkling and cracking phenomena takes place more and coarser with an increase in the strain.

Key Words Rumpling, Twinning, Austenitic Manganese steel, Stacking fault energy.

*نسخه‌ی نخست مقاله در تاریخ ۹۰/۰۶/۰۷ و نسخه‌ی پایانی آن در تاریخ ۹۲/۱۱/۲۸ به دفتر نشریه رسیده است.

(۱) نویسنده‌ی مسئول، استادیار، گروه مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی نوشیروانی بابل

(۲) استاد، دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه علم و صنعت ایران

(۳) استاد، دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه علم و صنعت ایران

(۴) استاد، دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه علم و صنعت ایران

مقدمه

فولادهای آستنیتی منگنزار موسوم به هادفیلد با ترکیب اسمی ۱۳ درصد وزنی منگنز و ۱/۲ درصد وزنی کربن، دارای ترکیب منحصر به فردی از خواص مکانیکی و مقاومت به سایش هستند [1]. طی چند سال اخیر، تحقیقات زیادی انجام شده است تا سازوکارهای تغییر شکل مومسان و کارسختی این فولادها که تا سالیان زیادی نامشخص و مبهم بود، به درستی شناخته شود. در برخی از موارد، مشاهده شده است که اشتباه‌ها و تضادهایی در سازوکارهای معرفی شده وجود دارند. از جمله‌ی آن‌ها می‌توان به "استحاله‌ی مارتنزیتی در اثر تغییر شکل مومسان" (Transformation Induced Plasticity, TRIP) اشاره کرد [2]. انتظار می‌رود که فلزاتی با ساختار FCC دستگاه‌های لغزش بیش‌تری داشته باشند و دوقلویی در آن‌ها کم‌تر رخ دهد، اما بررسی‌ها نشان داده‌اند که در آلیاژهای با ساختار FCC و انرژی نقص چیدمان کم، دوقلویی در اثر تغییر شکل مومسان به وجود می‌آید. به چنین پدیده‌ای، "دوقلویی شدن در اثر کرنش مومسان" (Twinning Induced Plasticity, TWIP) گفته می‌شود [3,4]. تحقیقات جدید روی تک‌بلورها به کمک میکروسکپ‌های الکترونی عبوری (TEM) مشخص کرده‌اند که کرنش دوقلویی، سهم زیادی را در تغییر شکل مومسان فولاد هادفیلد داراست [5,6].

در فولاد هادفیلد، انرژی نقص چیدمان پایین (در حدود 23 mJ/m^2) به‌ازای ۱۲ درصد منگنز) برای شبکه‌ی آستنیت فوق اشباع از کربن، سبب تقویت کرنش دوقلویی و هم‌چنین، پیرسازی کرنشی دینامیکی می‌شود [5]. برهم‌کنش این سازوکارها با لغزش نابجایی‌ها، سبب ایجاد رفتاری منحصر به فرد از جمله نرخ کارسختی، چقرمگی و مقاومت به سایش بسیار بالا می‌شود [1,7-9]. افزون بر این، افزودن آلومینیم سبب افزایش انرژی نقص چیدمان و در نتیجه، تضعیف کرنش دوقلویی در فولاد هادفیلد می‌شود [10-12].

چروکیدگی سطحی، پدیده‌ای است که حین تغییر شکل مومسان برخی از آلیاژها به‌ویژه فولاد هادفیلد،

مشاهده می‌شود. این پدیده، به "پوست پرتقالی شدن" (Orange Peeling) سطح نیز موسوم است. در اثر وقوع این پدیده، سطح تغییر شکل یافته دچار چین خوردگی، ناصافی‌ها و پستی-بلندی‌های متعدد می‌شود. در ادامه و با افزایش کرنش و افزایش چروکیدگی، سطح ترک‌دار می‌شود. محققان، این رفتار را به تغییر شکل ناهمگن دانه‌ها مرتبط دانسته‌اند و معتقدند که چروکیدگی زمانی رخ می‌دهد که تغییر شکل تنها در یک دستگاه لغزش رخ می‌دهد [13,14]. هر چند سازوکارهای تغییر شکل مومسان در فولادهای آستنیتی منگنزار به‌خوبی شناخته و تشریح شده است، ولی رابطه‌ی بین پدیده‌ی چروکیدگی و کرنش دوقلویی ارزیابی نشده است. بنابراین، هدف از انجام این تحقیق، بررسی و تحلیل دقیق‌تر مشخصات پدیده‌های چروکیدگی و ترک‌دار شدن سطحی و ارزیابی رابطه‌ی آن‌ها با ایجاد دوقلویی است که در سه فولاد با اکتیویتی نسبی متفاوت برای کرنش دوقلویی (بر اساس ترکیب شیمیایی و انرژی نقص چیدمان آن‌ها) انجام شده است. سازوکارهای تغییر شکل مومسان و شکست این فولاد، در مقاله‌ی دیگری از همین نویسندگان بررسی شده است [15].

روش تحقیق

جدول (۱)، ترکیب شیمیایی اسمی و انرژی نقص چیدمان محاسبه شده‌ی آلیاژهای منتخب برای تولید نمونه‌ها را نشان می‌دهد. از آلومینیم برای تغییر محسوس انرژی نقص چیدمان [10-12]، استفاده شده است. انرژی نقص چیدمان بر اساس ترکیب شیمیایی و با استفاده از رابطه‌ی (۱) محاسبه شده است [16,۱۷].

$$\gamma_{sf} = 20 - 259X_{Fe} + 21X_{Mn} - 24595X_C + 297X_{Al} - 90X_{Si} - 466 \frac{X_{Fe}X_{Mn}}{X_{Fe} + X_{Mn}} + 2550 \frac{X_{Fe}X_C}{X_{Fe} + X_C} + 3323 \frac{X_{Fe}X_{Al}}{X_{Fe} + X_{Al}} + 107 \frac{X_{Fe}X_{Si}}{X_{Fe} + X_{Si}} \quad (1)$$

که در آن، X_{Si} و X_C ، X_{Al} ، X_{Mn} ، X_{Fe} کسر مولی عناصر مختلف در آلیاژ هستند.

برای عملیات ذوب، از کوره‌ی القائی فرکانس بالا با ظرفیت حداکثر ۲۵ کیلوگرم استفاده شد. نمونه‌ی کشش مطابق با استاندارد ASTM A 781/A-781M [24]، به صورت قطعه‌ای نزدیک به شکل نهایی، درون قالب‌های سرامیکی ریخته‌گری شد. همه‌ی نمونه‌های ریخته شده، به مدت زمان یک ساعت در محدوده دمای $1075-1065^\circ\text{C}$ عملیات حرارتی انحلال قرار گرفتند و سپس، در آب سریع سرد شدند تا و ساختاری کاملاً آستنیتی با محدوده اندازه‌ی دانه‌ی ۱۰۰ تا ۵۰۰ میکرومتر به دست آید. پس از عملیات حرارتی، ابعاد دقیق نمونه‌های کشش با سنگ‌زنی حاصل شد. در مرحله‌ی بعد، آزمون کشش در دمای محیط و با نرخ کرنش $2 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ ، برای بررسی رفتار کششی و چروکیدگی انجام شد. سختی‌سنجی قبل و بعد از آزمون کشش و به روش ویکرز انجام شد. هر آزمون حداقل سه بار تکرار شد.

برای انجام مطالعات میکروسکوپی، از روش حکاکی دومرحله‌ای استفاده شد. برای این منظور، نمونه در مرحله‌ی اول به مدت زمان چند ثانیه در محلول نایتال ۲ درصد غوطه‌ور شد و سپس، با الکل شسته و با جریان هوای گرم خشک شد. پس از آن، با غوطه‌وری نمونه در محلول ۱۰ درصد HCl در الکل، لایه‌ی نازک زرد-قهوه‌ای رنگ از روی سطح نمونه برداشته شد. این فرایند دو تا سه بار انجام شد. سپس، نمونه با الکل شسته و با جریان هوای گرم خشک شد.

این روش حکاکی، وضعیت کلی ساختار و دانه‌ها را مشخص می‌کند. به طور خاص در صورت وجود کاربید، آن را به خوبی نمایان می‌سازد [18]. افزون بر این، از روش حکاکی الکتروشیمیایی شامل محلول ۳۰ درصد HCl در الکل، استفاده شد تا وضعیت دوقلوها در نمونه‌های تغییر شکل یافته بهتر نمایان شود. ویژگی این روش این است که تنها تأثیر مرزدانه و دوقلوهای مکانیکی مشخص می‌شود و باندهای لغزش نمایان نمی‌شوند. در این روش، نمونه به مدت زمان ۳۰ ثانیه تحت چگالی جریان $0.25-0.5 \text{ A/cm}^2$ در ولتاژ ۴ تا ۶ ولت، حکاکی شد [18].

از میکروسکپ‌های نوری و الکترونی روبشی برای بررسی‌های ریزساختاری و مشاهده‌ی دوقلوهای مکانیکی در ساختار نمونه‌ی تغییر شکل یافته استفاده شد. این مطالعات شامل مشاهده‌ی سطوح چروک خورده‌ی نمونه‌های کشش نیز بوده است. افزون بر این، برای تحلیل ساختاری از دستگاه پراش پرتوی ایکس (XRD) مدل زایسرت (Seisert) آلمان با لامپ مس (پرتوی $K\alpha$ با طول موج 1.54 آنگستروم تحت ولتاژ 40 kV و جریان 30 mA) مجهز به فیلتر (از جنس نیکل) و تکرنگ کننده‌ی (از جنس گرافیت تک‌بلور) استفاده شد. تحلیل‌های ساختاری قبل و پس از تغییر شکل موم‌سان انجام شدند. اندازه‌گیری پراش پرتوی ایکس در محدوده‌ی 10 تا 120 درجه برای محور 2θ انجام شد و فاصله‌ی بین هر اندازه‌گیری 0.17 درجه و مدت زمان توقف برابر با $2/1$ ثانیه در هر درجه بود.

جدول ۱ ترکیب شیمیایی و انرژی نقص چیدمان محاسبه شده برای آلیاژهای منتخب

SFE** mJ/m ²	ترکیب شیمیایی (درصد وزنی)					کد اختصاری*	نوع فولاد
	Fe	Si	Al	Mn	C		
۲۹	۸۴/۴	۰/۱	۰	۱۴	۱/۴	L	L SFE
۳۵	۸۳/۲	۰/۱	۱/۵	۱۴	۱/۲	M	M SFE
۵۵	۸۱/۵	۰/۱	۳	۱۴	۱/۴	H	H SFE

* کد گذاری بر اساس میزان انرژی نقص چیدمان است.

** مقدار انرژی نقص چیدمان بر اساس ترکیب شیمیایی محاسبه شده است. نحوه‌ی محاسبه به طور کامل در مرجع‌های [16] و [۱۷] آمده است.

نتایج و بحث

بررسی خواص کششی

در جدول (۲)، خواص کششی، سختی قبل و پس از آزمون کشش و محدوده اندازه‌ی دانه، در سه فولاد ریخته‌گری شده‌ی مورد تحقیق ارائه شده است. با توجه به این‌که نمونه‌ها در پوسته‌ی سرامیکی ریخته‌گری شدند، دارای دانه‌بندی غیریکنواخت، درشت و پراکنده بودند. البته، البته بزرگ بودن اندازه دانه سبب کاهش انرژی نقص انباشتگی می‌شود و از این طریق آسان‌تر می‌شود [۱۹].

مطابق با نتایج ارائه شده در جدول (۲)، مشاهده می‌شود که فولاد L استحکام تسلیم و سختی اولیه‌ی پایینی دارد، ولی از استحکام کششی، ازدیاد طول نسبی و سختی نهایی بسیار بالاتری برخوردار است. به عبارت دیگر، فولاد L با انرژی نقص چیدمان کمتر، دارای چقرمگی و نرخ کارسختی بالاتری است. در مقابل در فولادهای M و H، با افزودن آلومینیم و افزایش انرژی نقص چیدمان، استحکام تسلیم و سختی اولیه کمی افزایش می‌یابند، اما استحکام کششی و ازدیاد طول نسبی کاهش می‌یابند. این کاهش در فولاد H بسیار محسوس است. این تغییر رفتار فولادها را می‌توان به تأثیر کرنش دوقلویی مرتبط دانست، چرا که وقوع سازوکار دوقلویی شدن در اثر کرنش موم‌سان به شدت تابعی از انرژی نقص چیدمان است، به طوری که با افزایش آلومینیم، انرژی نقص چیدمان افزایش یافته و کرنش دوقلویی تضعیف شده است [۱۶، ۱۹، ۲۰].

در فولاد L، میزان کم انرژی نقص چیدمان و غلظت بالای عناصر بین‌نشین (کربن به میزان ۱/۲ درصد وزنی یا ۵ تا ۸ درصد اتمی) سبب می‌شود تا تنش برشی لازم برای لغزش افزایش یابد و در مقابل، شرایط برای کرنش دوقلویی بالاتر تسهیل می‌شود. به بیان دیگر، اکتیویته‌ی نسبی دوقلویی بیش‌تر از لغزش است [21]. با افزودن آلومینیم و افزایش انرژی نقص چیدمان، اکتیویته‌ی نسبی دوقلویی در مقایسه با لغزش کاهش می‌یابد [10-12, 22]. بنابراین، میزان ازدیاد طول

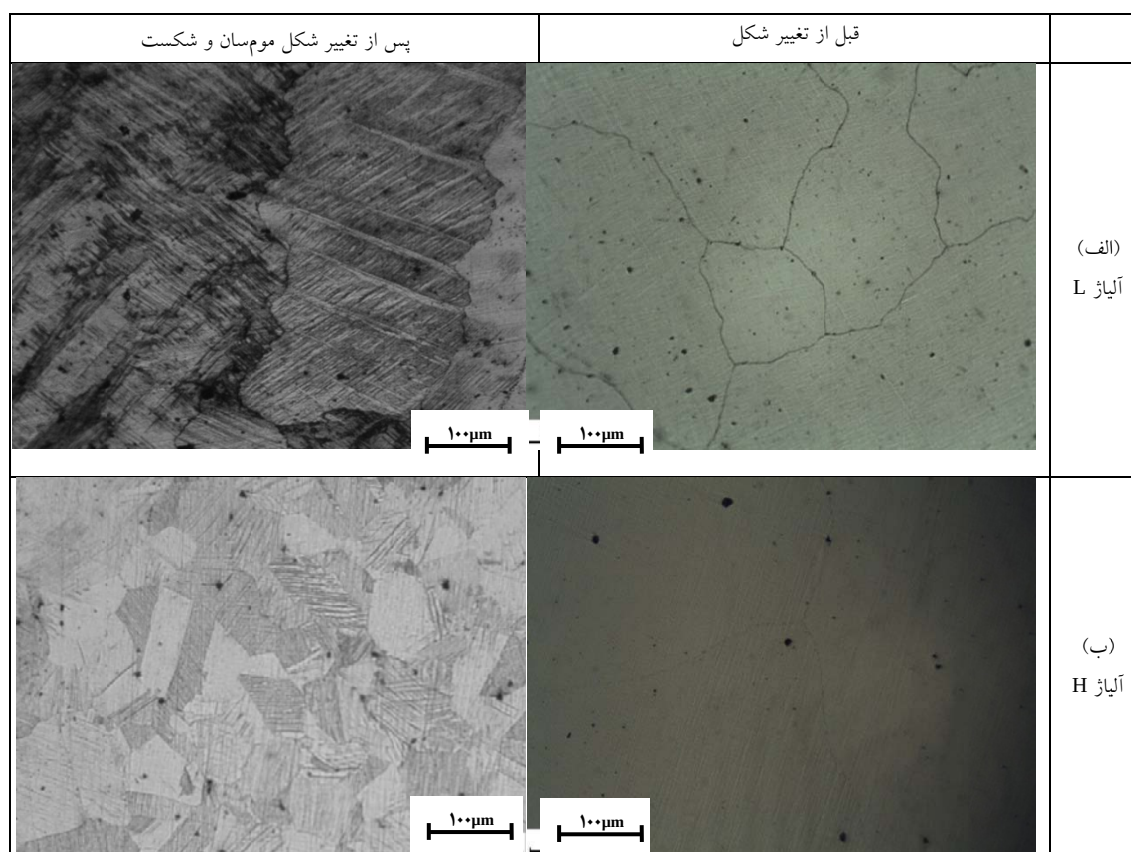
نسبی و استحکام کششی کاهش می‌یابند [23-27].

در شکل (۱)، تصویرهای به‌دست آمده میکروسکپ نوری قبل و پس از تغییر شکل موم‌سان نمونه‌ها مشاهده می‌شوند. در این تصاویر، ریزساختار آستیتی فولاد بدون کاریدها قبل از تغییر شکل موم‌سان و نشانه‌های تغییر شکل موم‌سان در زیر سطح شکست فولادهای L و H پس از تغییر شکل موم‌سان، کاملاً مشهود است. در شکل (۲)، نمودار پراش پرتوی ایکس نمونه‌ها قبل و پس از آزمون کشش نیز نشان می‌دهد که استحاله‌ی مارتنزیتی در اثر تغییر شکل موم‌سان در هیچ یک از سه فولاد مورد بررسی رخ نداده است و فاز آستیت اولیه در نتیجه‌ی اعمال کرنش، پایدار بوده است. بنابراین، این نشانه‌ها مؤید وقوع کرنش دوقلویی است. همان‌گونه که در شکل (۱-الف) مشاهده می‌شود، نشانه‌های کرنش دوقلویی در فولاد L شامل دوقلویی‌های ظریف‌تر و ریزتر (ریزدوقلویی) هستند و همچنین، در بخش دوقلویی شده نیز نشانه‌های ایجاد دوقلویی ثانویه نیز مشاهده می‌شود. این رفتار در تمامی طول سنجی نمونه کشش قابل مشاهده است. این در حالی است که رفتار کرنش دوقلویی در فولاد H، به دانه‌های کم‌تری محدود است، ولی به صورت یکنواخت در کل طول سنجی مشاهده نشد. افزون بر این، در تصویرهای شکل (۱) مربوط به پس از تغییر شکل موم‌سان، مشاهده می‌شود که وقوع کرنش‌های دوقلویی سبب ایجاد دانه‌های فرعی درون دانه‌های بزرگ اولیه شده‌اند. در ناحیه‌ی دوقلویی شده هم نشانه‌های زیادی از ریزدوقلویی‌های ثانویه به چشم می‌خورند. بنابراین، کرنش دوقلویی نه تنها سبب جلوگیری از رشد ترک‌ها و حفره‌های اولیه (عموماً ناشی از آخال‌ها) می‌شود، بلکه با ایجاد چرخش در دانه‌ها، سبب ایجاد دستگاه‌های لغزش جدید حول محور کشش می‌شود [۱۹، 21]. به این ترتیب، تعامل سازگار دوقلویی شدن و لغزش نابجایی‌ها در شبکه‌ی

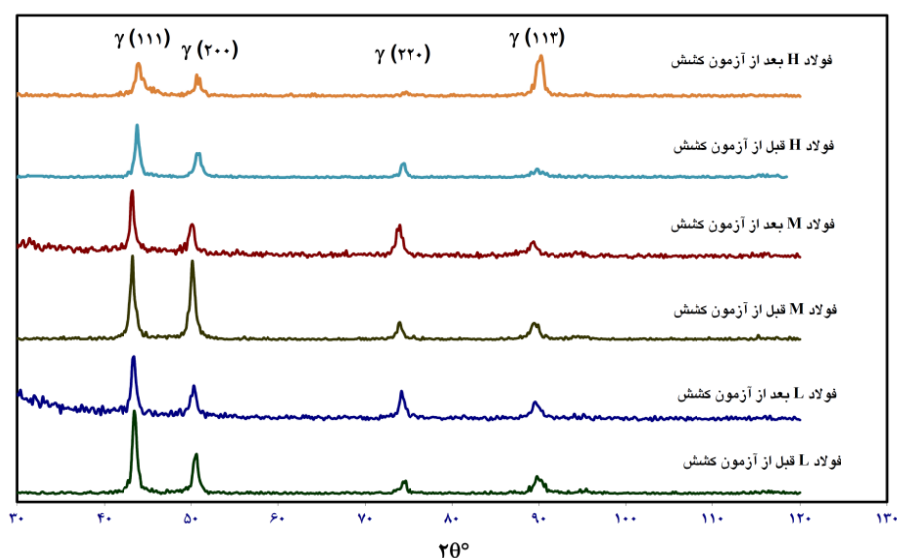
FCC فولاد هادفیلد سبب بهبود چقرمگی آن می‌شود. بین کرنش‌های دوقلویی و لغزش کم‌تر می‌شود و در مقابل، با افزودن آلومینیم و کاهش سهم کرنش دوقلویی، مطابق با شکل (۱-ب)، این تعامل سازنده سرانجام، فولاد از چقرمگی کم‌تری برخوردار می‌شود. داده‌های جدول ۲ نیز این مطلب را تأیید می‌کنند.

جدول ۲ خواص کششی، سختی و محدوده اندازه‌ی دانه در سه فولاد مورد تحقیق

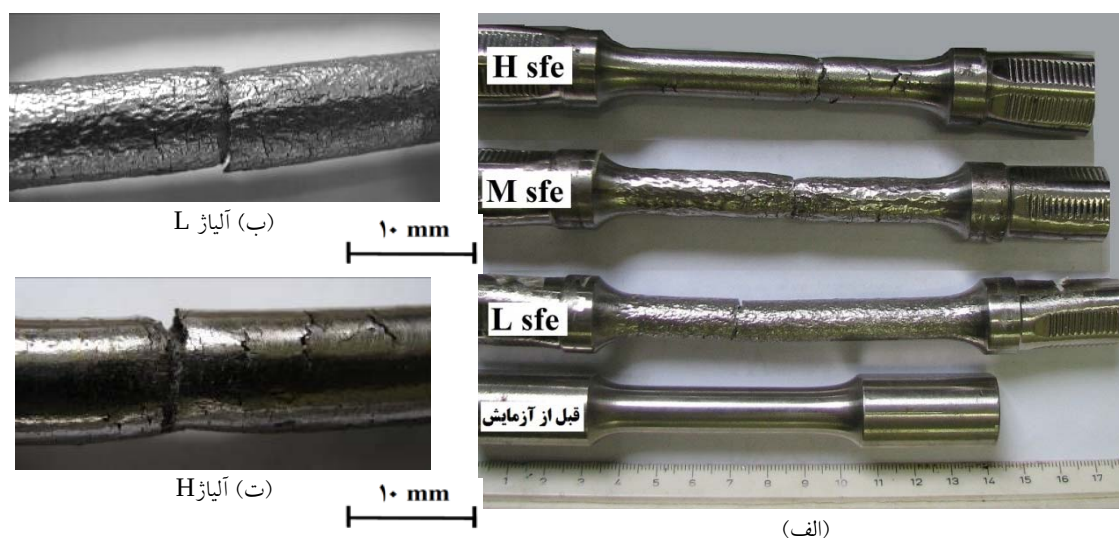
محدوده اندازه‌ی دانه‌ها (μm)	سختی پس از شکست (HV)		سختی اولیه (HV)		ازدیاد طول نسبی (%)		استحکام کششی (MPa)		استحکام تسلیم (MPa)		کد آلیاژ
	متوسط	انحراف معیار	متوسط	انحراف معیار	متوسط	انحراف معیار	متوسط	انحراف معیار	متوسط	انحراف معیار	
۴۰۰-۱۰۰	۵۲۰	۱۱	۵	۱۹۰	۱/۵	۵۱	۱۵/۷	۹۰۵	۵/۶	۴۱۴	L
۴۰۰-۱۰۰	۴۶۰	۲۸	۰/۶	۲۱۸	۲	۴۹	۱۰/۱	۷۹۶	۱/۵	۴۲۷	M
۵۰۰-۱۰۰	۴۳۲	۶	۴	۲۱۵	۰/۳	۱۸/۸	۸/۶	۷۳۲	۱۱	۴۷۱	H



شکل ۱ تصویرهای میکروسکپ نوری قبل و پس از تغییر شکل موم‌سان؛ (الف) فولاد L و (ب) فولاد H (روش حکاکی: الکتریکی در محلول اسید کلریدریک ۳۰ درصد)



شکل ۲ نمودار پراش پرتوی ایکس مربوط به نمونه‌های منتخب قبل و پس از آزمون کشش که نشان‌دهنده‌ی پیک‌های ساختار FCC است (اندیس صفحه‌های مربوط به پیک‌ها بر روی نمودار مشخص شده است)



شکل ۳ (الف) تصویرهای نمونه‌های کشش قبل و پس از آزمون، (ب) و (ت) تصویرهایی از منطقه‌ی شکست در دو آلیاژ L و H. به چروکیدگی سطح و وجود ترک‌های سطحی ظریف و خشن به‌ویژه در منطقه‌ی گسیختگی، توجه کنید.

مشاهدات چروکیدگی و ترک‌دار شدن سطحی

مطالعه به‌طور یکسان مشاهده نمی‌شود. چروکیدگی به‌طور یکنواخت در کل طول سنجه با ترک‌دار شدن، به دو صورت ظریف و خشن قابل مشاهده است. مطابق با شکل (۳-ب)، سطح نمونه‌ی کشش مربوط به آلیاژ L بعد از شکست، دارای ترک‌های سطحی ظریف‌تر با چروکیدگی یکنواخت در کل طول سنجه است، در حالی که در شکل (۳-ت)، آلیاژ حاوی مقادیر بالایی

شکل (۳)، وضعیت ظاهری و ابعادی نمونه‌های کشش قبل و پس از آزمون کشش را نشان می‌دهد. مشخص است که در سرتاسر طول سنجه، چروکیدگی سطحی رخ داده است و افزون بر این، وجود ترک‌های سطحی به‌ویژه در منطقه‌ی گسیختگی، بسیار نمایان است. با این‌حال، این وضعیت در آلیاژهای مورد

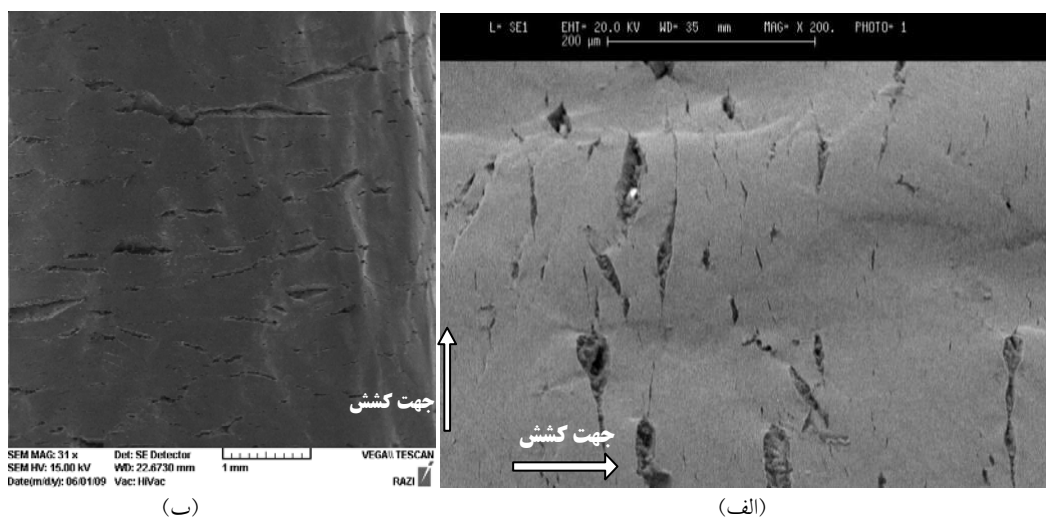
دقیق تر ترک‌های سطحی بر روی سطح نمونه‌ی کشش آلیاژهای L و M را نشان می‌دهد. ترک‌های سطحی تقریباً پس از ۲۵ درصد ازدیاد طول قابل مشاهده بودند که عمود بر راستای کشش و به‌طور یکنواخت در کل طول سنجه گسترش یافته بودند. مشاهده‌ی این ترک‌ها نشان می‌دهد که ذراتی از جنس کاربیدها و یا ناخالصی‌های غیرفلزی، می‌توانند منشاء تشکیل آن‌ها باشند. افزون بر این، شکل آن‌ها تقریباً به‌صورت بیضی است، یعنی در مرکز پهن‌تر و در دو طرف باریک‌تر است. مطابق با تصویرهای شکل‌های (۵) و (۶) که از مقطع عمودی نمونه‌های کشش تهیه شده‌اند، این ترک‌ها رشد عمقی محدودی نسبت به سطح دارند و به درون نمونه گسترش چندانی نمی‌یابند. شکل (۷)، نمونه‌ای نادر از یک ترک سطحی را نشان می‌دهد که به‌طور چشم‌گیری توانسته است تا در داخل نمونه رشد کند. به‌راحتی می‌توان تغییر جهت‌های متوالی رشد این ترک را به‌دلیل حضور نشانه‌های تغییر شکل موم‌سان (دوقلویی شدن) مشاهده کرد.

از آلومینیم (آلیاژ H)، دارای ترک‌های سطحی بزرگ‌تری است و چروکیدگی در منطقه‌ی شکست متمرکز شده است.

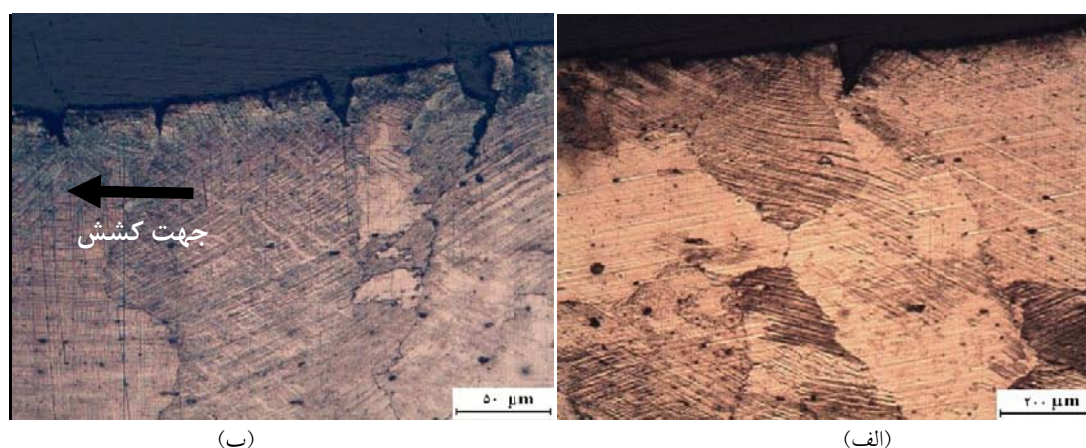
مشاهده‌ی چشمی حین آزمایش و پس از شکست نمونه‌های کشش آلیاژهای L و M که درصد ازدیاد طول مناسبی داشتند، نشان داد که سطح نمونه‌های کشش در همان مراحل اولیه‌ی تغییر شکل موم‌سان، شروع به چروکیدگی می‌کند و با افزایش میزان تغییر شکل، این چروکیدگی زیاد می‌شود. در ادامه، ترک‌های سطحی زیادی با ابعادی در حدود چند صد میکرومتر تا حدود چند میلی‌متر به‌وجود می‌آیند. بنابراین، برای تشریح این پدیده می‌توان به سازوکار تغییر شکل موم‌سان و پدیده‌ی کرنش دوقلویی در آن‌ها توجه کرد [15].

مشاهدات میکروسکوپی مربوط به چروکیدگی و ترک‌دار شدن سطح

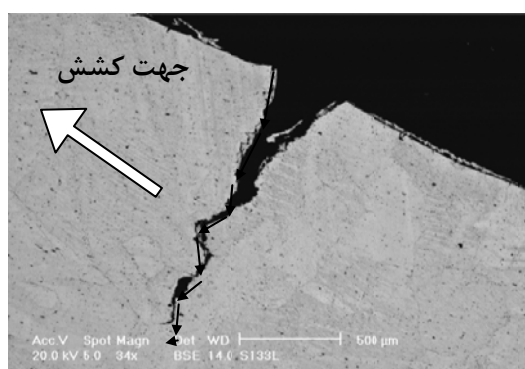
شکل (۴)، تصویرهای میکروسکپ الکترونی روبشی مربوط به چروکیدگی سطح و مشخصات



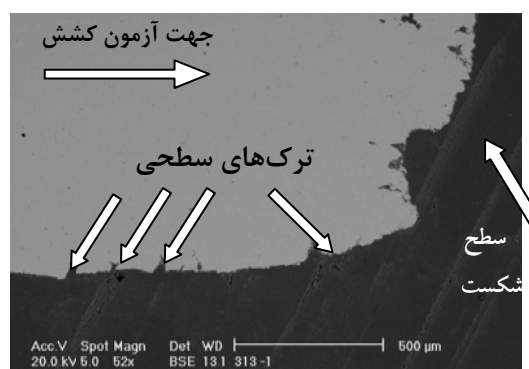
شکل ۴ تصویرهای میکروسکپ الکترونی روبشی از چروکیدگی و ترک‌های سطحی در نمونه‌ی کشش؛ (الف) آلیاژ L و (ب) آلیاژ M



شکل ۵ تصویرهای میکروسکپ نوری از ترک‌های سطحی در مقطع طولی نمونه‌ی کشش مربوط به آلیاژ L در دو بزرگنمایی مختلف (بعد از حگاک‌ی الکتروشیمیایی، نشانه‌های ریزدوقلویی مشهودند)



شکل ۷ تصویر میکروسکپ الکترونی روبشی از تغییر جهت‌های مداوم رشد ترک سطحی در مقطع طولی نمونه‌ی کشش مربوط به آلیاژ L پس از شکست

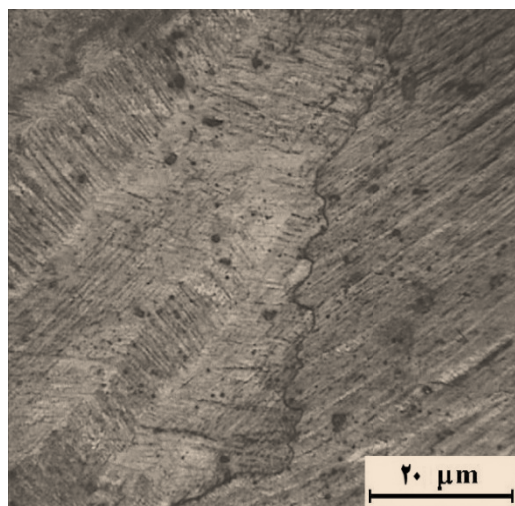


شکل ۶ تصویر میکروسکپ الکترونی روبشی از ترک‌های سطحی در مقطع طولی نمونه‌ی کشش مربوط به آلیاژ H

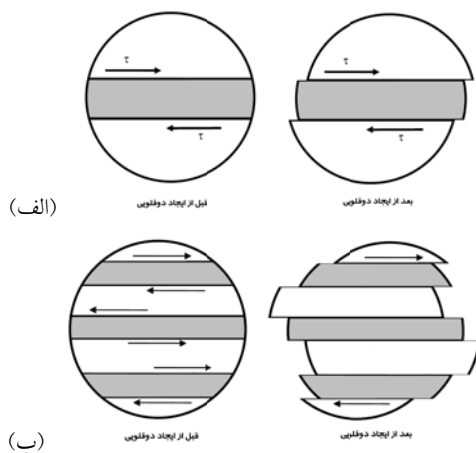
سنجه مشاهده می‌شود. این رفتار سبب می‌شود تا شکست نمونه‌های کشش بدون گلوئی شدن اتفاق بیافتد [13-15]. هر چه سهم لغزش در ایجاد تغییر شکل بیش‌تر شود، به همان اندازه چروکیدگی سطحی کم‌تر می‌شود و فقط به منطقه‌ای محدود می‌شود که دانه‌های آن در شرایط دوقلویی شدن قرار دارند. بنابراین، در آلیاژ H که حاوی درصد بالایی از آلومینیم است و انرژی نقص چیدمان آن زیاد است، لغزش (بر خلاف دوقلویی شدن) سهم زیادی از تغییر شکل موم‌سان را بر عهده دارد [15]، و در نتیجه، چروکیدگی سطحی بسیار کمی رخ می‌دهد و این چروکیدگی معمولاً در نزدیکی منطقه‌ی شکست و به‌صورت خشن

در آلیاژهای L و M که دارای انرژی نقص چیدمان کم و متوسطی هستند و دوقلویی شدن سازوکار اصلی تغییر شکل موم‌سان آنهاست [15,17]، چروکیدگی سطحی را می‌توان به‌خوبی در تمامی طول سنجه مشاهده کرد. در این آلیاژها، هر چه نیروی لازم برای ایجاد دوقلویی بیش‌تر باشد (با افزایش میزان کربن یا آلومینیم)، چروکیدگی سطحی خشن‌تر است [17]. در مقابل، هر چه دوقلویی شدن راحت‌تر صورت گیرد (با کاهش مقدار کربن و افزایش منگنز [15])، چروکیدگی سطحی ظریف‌تر صورت می‌گیرد. با این وجود، با توجه به نقش اصلی دوقلویی شدن در تغییر شکل موم‌سان، این چروکیدگی در کل سطح

زیر سطحی و چقرمگی بیش تر آن، ترک‌های تشکیل شده با برخورد با لایه‌های ریزدوقلویی، امکان نفوذ به عمق قطعه را ندارند و رشد آن‌ها در حد چند میکرومتر محدود می‌شود. بنابراین، ترک‌های سطحی قادر به رشد به درون دانه نیستند و به این ترتیب، عامل شکست نیستند [15].



شکل ۸ تصویر میکروسکپ نوری از کرنش دوقلویی و اعوجاج و کنگره‌ای شدن مرز دانه در اثر وقوع کرنش حجمی دوقلویی در فولاد L

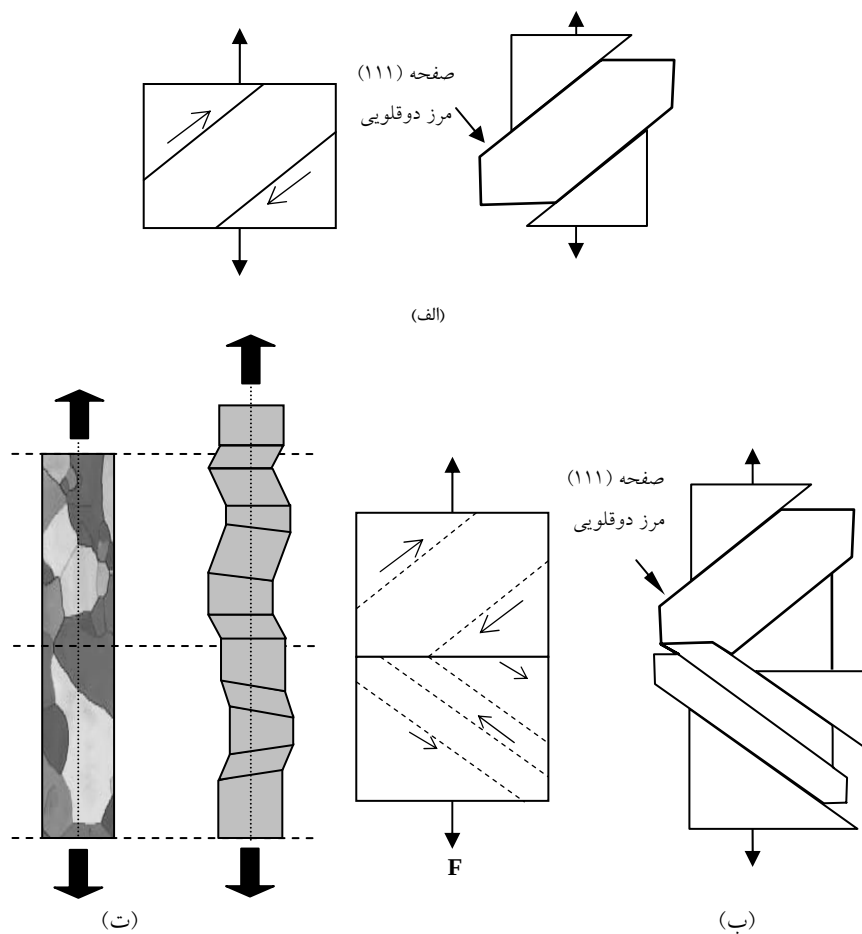


شکل ۹ تصویرهای نمادین از نقش دوقلویی در ایجاد چروکیدگی سطحی از مقطع عرضی؛ (الف) با ایجاد یک دوقلویی و (ب) با ایجاد سه دوقلویی که ظاهری زیگزاگی بر روی سطح آزاد ایجاد می‌کنند

مشاهده می‌شود.

برای تحلیل نقش دوقلویی در چروکیدگی، باید توجه داشت که در اثر ایجاد دوقلویی، دانه‌ها شروع به چرخش و جهت‌گیری مجدد می‌کنند [۱۹]. از طرف دیگر، یک دانه حداقل به سه بخش تقسیم می‌شود. دو بخش با ساختار آینه‌ای و بخش دیگر آن دوقلویی است که بین دو بخش اول قرار دارد. دو بخش اول، در دو جهت مخالف یک‌دیگر بر روی صفحه‌ی دوقلویی جابه‌جا می‌شوند. این جابجایی، یک نوع کرنش و تغییر شکل حجمی است [۱۹، ۲۱]. تغییر شکل ناهمگن مرز دانه در اثر دوقلویی، سبب اعوجاج و کنگره‌ای شدن مرز دانه‌ها می‌شود [15]. شکل (۸)، نمونه‌ای از این پدیده را در فولاد L به خوبی نشان می‌دهد. اگر دانه‌ی دوقلویی شده به سطح آزاد قطعه راه داشته باشد، این تغییر شکل ناهمگن سبب ایجاد اعوجاج یا ناهمگنی (چروکیدگی) در سطح می‌شود. در چنین شرایطی، اگر در یک دانه دوقلویی زیادی به وجود آید (به صورت ریزدوقلویی)، آنگاه مطابق با شکل (۳-ب)، اعوجاج و چروکیدگی سطح و مرز دانه بیش تر و ظریف تر می‌شود. به بیان دیگر، کرنش دوقلویی در دانه‌های منتهی به سطح، سبب وقوع کرنش‌های حجمی در جهت‌های مختلف و در نتیجه، چروکیدگی سطحی می‌شود و با بیش تر شدن میزان کرنش، این چروکیدگی بیش تر می‌شود. برای تشریح بهتر این وضعیت، تصویرهایی نمادین از نقش دوقلویی در ایجاد چروکیدگی سطحی، در شکل‌های (۹) و (۱۰) ارائه شده‌اند.

کرنش و چروکیدگی سطحی سبب ایجاد تنش‌های برشی در سطح می‌شوند و در نتیجه، سطح که استحکام و چقرمگی کم‌تری نسبت به درون ماده دارد، ترک‌دار می‌شود [15]. در چنین شرایطی، وجود آخال‌ها و یا فازهای رسوبی حل نشده در نزدیکی سطح، سبب تسریع ترک‌دار شدن سطح می‌شوند [13، 14]. از سوی دیگر، به علت کار سخت شدن لایه‌های



شکل ۱۰ تصویرهای نمادین از نقش دوقلویی در ایجاد چروکیدگی سطحی در کشش نمونه از مقطع طولی؛
(الف) تک دانه، (ب) دو دانه و (ت) چند دانه

نتیجه گیری

۱- سطح فولاد هادفیلد در اثر وقوع کرنش دوقلویی، به شدت چروکیده می شود و با ادامه ی مراحل تغییر شکل تا شکست، ترک دار می شود. این چروکیدگی و ترک دار شدن، در سرتاسر طول سنجه به طور یکنواخت ایجاد می شود.

۲- در فولاد هادفیلد، رشد ترک‌های سطحی در اثر برخورد با لایه‌های دوقلویی در زیر سطح، محدود می‌شوند و در نتیجه، از عمق بسیار کم، عموماً کم‌تر از ۱۰۰ میکرومتر، برخورد دارند.

۳- با افزودن آلومینیم و افزایش انرژی نقص چیدمان، کرنش دوقلویی تضعیف می‌شود. در نتیجه، پدیده‌های

تقدير و تشکر

نویسندگان این مقاله، مراتب تشکر خود را نسبت به مدیران و کارکان محترم شرکت‌های ریخته‌گری فولاد طبرستان و ریخته‌گری دقیق ساری و جناب آقای دکتر محمود شریعتی عضو محترم هیأت علمی دانشگاه فردوسی مشهد، به‌واسطه‌ی حمایت‌ها و همکاری‌های ارزشمندشان اعلام می‌دارند.

مراجع

1. ASM Handbook, Vol. 1, 10th Edition, Properties and Selection: Irons, Steels, and High Performance Alloys, Section: Specialty Steels and Heat-Resistant Alloys: Austenitic Manganese Steels, (2005).
2. Dastur, Y.N. and Leslie, W.C., "Mechanism of work hardening in Hadfield manganese steel", *Metallurgical Transaction A*, Vol. 12, 749-759, May, (1981).
3. Asgari, S., El-Danaf, E., Kalidindi, S.R. and Doherty, R.D., "Strain hardening regimes and microstructural evolution during large strain compression of low stacking fault energy FCC alloys that form deformation twins", *Metallurgical and Materials Transactions A*, Vol. 28, 1781-1795, September, (1997).
4. Kalidindi, S.R., "Modeling the strain hardening response of low SFE FCC alloys", *International Journal of Plasticity*, Vol. 14, No. 12, 1265-1277, (1998).
5. Karaman, I., Sehitoglu, H., Gall, K., Chumlyakov, Y.I. and Maier, H.J., "Deformation of single crystal Hadfield steel by twinning and slip", *Acta Materialia*, Vol. 48, 1345-1359, (2000).
6. Karaman, I., Sehitoglu, H., Chumlyakov, Y.I., Maier, H.J. and Kireeva, I.V., "Extrinsic stacking faults and twinning in Hadfield manganese steel single crystals", *Scripta Materialia*, Vol. 44, 337-343, (2001).
7. Abbasi, M., Kheirandish, Sh., Kharrazi, Y. and Hejazi, J., "On the comparison of the abrasive wear behavior of aluminum alloyed and standard Hadfield steels", *Wear*, 268, 202-207, (2010).
8. Karaman, I., Sehitoglu, H., Beaudoin, A.J., Chumlyakov, Y.I., Maier, H.J. and Tomea, C.N., "Modeling the deformation behavior of Hadfield steel single and polycrystals due to twinning and slip", *Acta Materialia*, Vol. 48, 2031-2047, (2000).
9. Bayraktar, E., Khalid, F.A. and Levallant, C., "Deformation and fracture behaviour of high manganese austenitic steel", *Journal of Materials Processing Technology*, Vol. 147, 145-154, (2004).
10. Lai H.J. and Wan C.M., "The study of deformation twins in the austenitic Fe-Mn-C and Fe-Mn-Al-C alloys", *Scripta Metallurgica*, Vol. 23, Issue 2, 179-182, February, (1989).
11. Zuidema, B.K., Subramanyam, D.K. and Leslie, W.C., "The effect of aluminum on the work hardening and wear resistance of Hadfield manganese steel", *Metallurgical Transaction A*, Vol. 18, 1629-1639, September, (1987).
12. Canadinc, D., Sehitoglu, H., Maier, H.J. and Chumlyakov, Y.I., "Strain hardening behavior of aluminum alloyed Hadfield steel single crystals", *Acta Materialia*, Vol. 53, 1831-1842, (2005).
13. Rittel, D. and Roman, I., "Tensile fracture of coarse-grained cast austenitic manganese steels", *Metallurgical Transaction A*, Vol. 19, 2269-2277, September, (1988).
14. Rittel, D. and Roman, I., "Tensile deformation of coarse-grained cast austenitic manganese steels", *Materials Science and Engineering A*, Vol. 110, 77-87, March, (1989).
15. Abbasi, M., Kheirandish, Sh., Kharrazi, Y. and Hejazi, J., "The fracture and plastic deformation of aluminum alloyed Hadfield steels", *Journal of Materials Science and Engineering A*, Vol. 513-514, 72-76, (2009).
16. Allain, S., Chateau, J.P., Bouaziz, O., Migot, S. and Guelton, N., "Correlations between the calculated stacking

- fault energy and the plasticity mechanisms in Fe-Mn-C alloys", *Materials Science and Engineering A*, Vol. 387-389, 158-162, (2004).
۱۷. عباسی م.، بررسی تاثیر آلومینیم بر ساختار و خواص مکانیکی فولادهای آستنیتی منگنزی، پایان نامه دکتری، دانشگاه علم و صنعت ایران، (۱۳۸۸).
18. ASM Handbook, Vol. 9, Metallography and Microstructures, Austenitic Manganese Steel Castings, (2004).
۱۹. هرتز برگ، رد.، تغییر شکل و مکانیک شکست مواد و آلیاژهای مهندسی، ترجمه علی کبر اکرامی، موسسه انتشارات علمی دانشگاه صنعتی شریف، (۱۳۸۵).
۲۰. سجادی، س.ع.ک.، رفتار مکانیکی مواد، دانشگاه فردوسی مشهد، (۱۳۸۴).
21. Allain, S., Chateau, J.P. and Bouaziz, O., "A physical model of the twinning-induced plasticity effect in a high manganese austenitic steel", *Materials Science and Engineering A*, Vol. 387-389, 143-147, (2004).
22. Oh, B.W., Cho, S.J., Kim, Y.G., Kim, Y.P., Kim, W.S. and Hong, S.H., "Effect of aluminum on deformation mode and mechanical properties of austenitic Fe-Mn-Cr-Al-C alloys", *Materials Science and Engineering A*, Vol. 197, No. 2, 147-156, (1995).
23. Bouaziz, O., Allain, S., Scott, C.P., Cugy, P., Barbier, D., High manganese austenitic twinning induced plasticity steels: A review of the microstructure properties relationships", *Current Opinion in Solid State and Materials Science* 15, 141-168, (2011).

بررسی خواص مکانیکی و مغناطیسی ماده‌ی مرکب لایه‌ای $\text{Cu/Ni/Fe}_3\text{O}_4$ تولید شده به روش اتصال نورد تجمعی (ARB)*

امیرحسین اسلامی^(۱) سید مجتبی زبرجد^(۲) محمد محسن مشکسار^(۳)

چکیده

روش تغییر شکل مومسان شدید (Severe Plastic Deformation) به عنوان یکی از روش‌های تولید مواد با اندازه دانه‌ی نانومتری مطرح می‌باشد. برای ایجاد یک ساختار با دانه‌های نسبتاً ریز، لازم است تا از طریق اعمال کرنش‌های مومسان زیاد، چگالی بالایی از نابجایی‌ها ایجاد شوند. فرایند نورد تجمعی به عنوان یکی از پرکاربردترین روش‌های اعمال تغییر شکل مومسان شدید و دستیابی به ساختارهای نانومتری به ویژه در ورق‌ها و در مقیاس صنعتی، مطرح می‌باشد. در پژوهش حاضر، از فرایند اتصال نورد تجمعی برای تولید ماده‌ی مرکب $\text{Cu/Ni/Fe}_3\text{O}_4$ لایه‌ای استفاده شده است. برای این منظور، از مس و نیکل خالص تجاری و نانو ذرات Fe_3O_4 استفاده شده است. تعداد پنج مرحله نورد تحت شرایط بدون استفاده از روان‌کار همراه با پیش گرمایش در دمای 500°C قبل از هر مرحله‌ی نورد، اعمال شد. نمونه‌های استاندارد از درون قطعات نورد شده تهیه شد و ریزساختار آن‌ها با استفاده از میکروسکپ نوری و الکترونی و خواص مکانیکی آن‌ها به وسیله انجام آزمون‌های سختی و کشش، ارزیابی شد. افزون بر این، نقش هم‌زمان ذرات تقویت کننده‌ی اکسید آهن و نورد بر رفتار مغناطیسی ماده‌ی مرکب لایه‌ای توسط دستگاه مغناطیس سنج (Vibrating Sample Magnetometer) بررسی شد.

واژه‌های کلیدی فرایند نورد تجمعی، خواص مکانیکی و مغناطیسی، ساختار لایه‌ای

Investigation of Mechanical and Magnetic Properties of $\text{Cu/Ni/Fe}_3\text{O}_4$ Multi-Layer Composite Produced by Accumulative Roll Bonding (ARB)

A. H. Eslami S. M. Zabarjad M. M. Moshksar

Abstract

Techniques of severe plastic deformation have been successfully used for the production of novel metallic microstructures. Among different types of these techniques, accumulative roll bonding (ARB) has been extensively used to produce multi-layered composites. In the present study, a new manufacturing process for $\text{Cu/Ni-1vol\% Fe}_3\text{O}_4$ composites was developed by using Copper and Nickel sheets together with micron sized Fe_3O_4 particles as the starting materials. It was observed that as the number of ARB passes increased, the Nickel layers were necked and fractured. After five ARB passes, a multi-layer $\text{Cu/Ni-Fe}_3\text{O}_4$ composite including homogeneously distributed fragmented Nickel layers with the Fe_3O_4 particles in the Copper matrix was achieved. The structure as well as the mechanical properties of this composite were studied at different stages of ARB process. With an increase in the applied strain during ARB passes, the strength of composite samples increased, but the elongation decreased. In addition, the magnetic behavior by magnetic device detector (VSM) and tensile tests were performed in order to investigate the mechanical behavior of ARB products. Finally, the scanning electron microscope (SEM) was used to study the microstructure of layers in composites samples.

Key Words Accumulative roll bonding, Magnetic and mechanical properties, Layered structures.

* نسخه‌ی نخست مقاله در تاریخ ۹۱/۹/۱۱ و نسخه‌ی پایانی آن در تاریخ ۹۲/۱۲/۴ به دفتر نشریه رسیده است.

(۱) نویسنده‌ی مسئول، مربی، گروه ساخت و تولید، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد مشهد

(۲) استاد، گروه مهندسی مواد، دانشگاه شیراز

(۳) استاد، گروه مهندسی مکانیک، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد مرودشت

مقدمه

پیشرفت‌های اخیر در صنایع نظامی، برق و الکترونیک، خودروسازی، قطارهای برقی، ابزارهای مغناطیسی در صنایع پزشکی و ایجاد میدان‌های مغناطیسی بسیار قوی، مستلزم استفاده از موادی با رسانایی بالا، خواص مغناطیسی خوب و قیمت مناسب می‌باشد. اصولاً به‌اثبات رسیده است که فلزات و مواد فوق ریزدانه با اندازه دانه‌ی کم‌تر از ۱ میکرون، خواص فیزیکی و مکانیکی مناسبی را نسبت به مواد با اندازه دانه‌ی معمولی دارند. به‌همین منظور، تحقیقات زیادی درباره‌ی مواد مرکب و آلیاژهای مس با نایوبیم، نیکل، آهن، کرم و نقره انجام شده است.

ریز کردن دانه یکی از روش‌های مهم استحکام‌بخشی مواد است که نسبت به سایر روش‌های استحکام‌بخشی، از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است. با این روش می‌توان هم‌زمان به ترکیب مناسبی از استحکام و انعطاف‌پذیری دست یافت. این در حالی است که در روش‌های دیگر، افزایش استحکام با کاهش چشم‌گیر انعطاف‌پذیری همراه است. یکی از روش‌هایی که ریز کردن دانه را به‌همراه دارد، تغییر شکل موم‌سان شدید (Severe Plastic Deformation) می‌باشد. در حقیقت، این روش بر پایه‌ی ایجاد کرنش‌های موم‌سان بسیار زیاد در ماده استوار است و به این دلیل، به روش‌های تغییر شکل شدید معروف است. تغییر شکل‌های شدید موم‌سان ناشی از انواع فرایندهای مکانیکی، می‌تواند سبب ایجاد ساختار نانو و در مواردی، تغییر ترکیب شیمیایی ماده شود [1-3].

نورد تجمعی اتصالی (ARB)، یکی از روش‌های مهم تغییر شکل شدید است. در این فرایند، تغییر شکل موم‌سان زیادی با چند مرحله نورد متوالی به نمونه اعمال می‌شود. مزیت این روش، توانایی آن در تولید ورق با ساختار نانو در مقیاس صنعتی مانند صنایع نظامی، می‌باشد. به‌همین دلیل، اخیراً از این روش برای تولید مواد مرکب چند لایه استفاده شده است [4].

در سال‌های اخیر، مواد مرکب فلزی چند لایه به‌علت خواص مکانیکی و فیزیکی برجسته، مورد توجه زیادی واقع شده‌اند [5]. در اکثر تحقیقات

صورت گرفته در این ارتباط، از یک فلز یا آلیاژ برای فرایند ARB استفاده شده است و تولید ماده‌ی مرکب لایه‌ای در حضور ماده‌ی سرامیکی سوّم، کم‌تر مورد توجه قرار گرفته است [2]. به‌عنوان مثال، می‌توان به مواد مرکب زمینه آلومینیمی تقویت شده با ذرات سرامیکی مانند B_4C و Al_2O_3 و SiC اشاره نمود که به‌دلیل خواص مکانیکی و فیزیکی مناسب، به‌طور گسترده‌ای در صنایع مختلف مانند صنایع نظامی، خودروسازی، هوافضا و انرژی هسته‌ای استفاده می‌شوند. این مواد مرکب به‌دلیل داشتن خواص بی‌نظیری مانند استحکام بالا، چگالی پایین، مقاومت به خوردگی خوب، قابلیت عملیات حرارتی خوب و فرایندهای تولید متنوع، توجهی زیادی را به خود جلب کرده‌اند، به‌طوری که امروزه به‌عنوان یک ماده‌ی سازه‌ای پیشرفته، مورد استفاده قرار می‌گیرند.

اخیراً، تلاش‌های زیادی برای بهبود خصوصیات مغناطیسی مواد صورت گرفته است. برای بهبود و پیشرفت در این حوزه، به ترکیبی جدید با اشباع مغناطیسی بالاتر نیاز است. مس فلزی است با رسانایی الکتریکی و حرارتی بالا و جزو فلزات دیامغناطیسی به‌حساب می‌آید [5]. به‌منظور بهبود خواص مغناطیسی، می‌توان از فلزات فرومغناطیس مانند نیکل، در کنار مس سود جست. نیکل فلزی سخت، انعطاف‌پذیر، رسانای جریان برق و مقاوم به خوردگی است. این عنصر جزو فلزات فرومغناطیس است و افزون بر این، دارای خواص مغناطیسی خوبی می‌باشد. نیکل مانند فلزات دیگر، برای بهبود خواص مکانیکی به‌ویژه استحکام، می‌تواند ریز دانه شود، اما با توجه به این که خواص مغناطیسی با ریز دانه شدن رابطه‌ی عکس دارد، به‌نظر می‌رسد که اگر چه در حالت نانوساختار خواص مکانیکی آن بهبود می‌یابد، ولی خواص مغناطیسی آن افت پیدا می‌کند [6].

هدف اصلی از انجام این تحقیق، حذف تأثیر منفی کار موم‌سان شدید بر خواص مغناطیسی نیکل با افزودن نانوذرات اکسید آهن (Fe_3O_4) می‌باشد. اکسید آهن (مگنتیت) به‌عنوان ماده‌ای فری مغناطیس شناخته

در جدول (۲) آورده شده‌اند.

تولید ماده‌ی مرکب لایه‌ای مس-نیکل-اکسید آهن.
برای انجام فرایند، ابتدا ورق‌های مس و نیکل به ابعاد مشخص بریده شدند و از دو نوار مس و نیکل به ضخامت ۱ میلی‌متر و طول و عرض به ترتیب ۱۲ و ۴ سانتی‌متر، برای شروع فرایند استفاده شد. در ابتدا برای از بین بردن چربی‌ها و دیگر آلودگی‌های سطحی، نوارها به مدت زمان ۵ دقیقه در آستون غوطه‌ور شدند. سپس برای ایجاد یک پیوند مناسب، برس‌کاری سطوح ورق‌ها توسط برس خورشیدی انجام شد. روند انجام فرایند نورد تجمعی برای مواد مرکب مس-نیکل-اکسید آهن، در شکل (۱) نشان داده شده است.

می‌شود که در دمای اتاق، رفتاری آبرپارامغناطیسی از خود نشان می‌دهد و دارای نفوذپذیری بالاتری نسبت به فرومغناطیس‌ها می‌باشد [7]. با قرار دادن اکسید آهن در بین لایه‌ها، مواد مرکب لایه‌ای با ساختار ریز دانه و خواص مغناطیسی خوب ایجاد خواهد شد و در نهایت، خواص مکانیکی و مغناطیسی ماده‌ی مرکب لایه‌ای $\text{Ni/Cu/Fe}_3\text{O}_4$ حاصل از فرایند نورد تجمعی مطالعه خواهند شد.

روش تحقیق

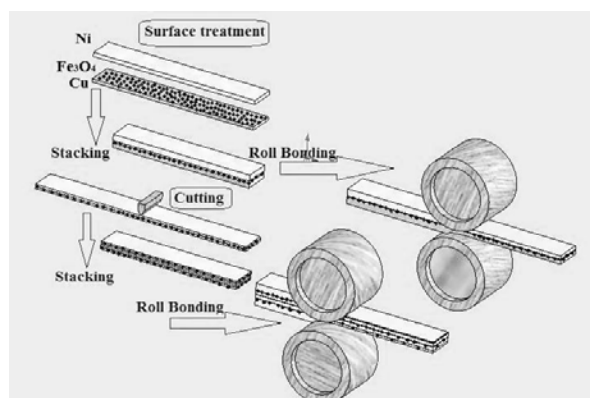
مواد اولیه. مواد مورد استفاده در این پژوهش، نوارهای مس و نیکل خالص تجاری و پودر اکسید آهن (مگنتیت) با اندازه دانه‌ی میانگین ۲۰۰ نانومتر بوده‌اند. ترکیب و ابعاد آن‌ها، در جدول (۱) و ویژگی‌های آن‌ها،

جدول ۱ مشخصات ورق‌های اولیه‌ی مورد استفاده

ابعاد ورق	ترکیب شیمیایی (درصد وزنی)	جنس ورق
۱۲۰×۴۰×۱ mm	99Ni, 0.2Cu, 0.4Fe, 0.35Mn, 0.015Si, 0.02S, 0.015C	نیکل خالص تجاری
۱۲۰×۴۰×۱ mm	4Cu, 0.68Zn, 0.18Fe, 0.52Pb, 98 0.48Co, 0.019Sn, 0.012Cd, 0.009Cr	مس خالص تجاری

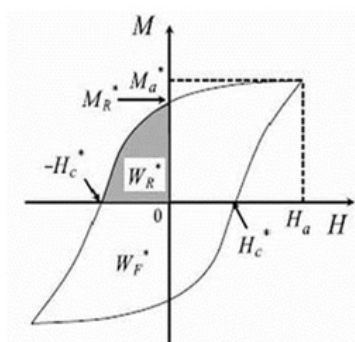
جدول ۲ خواص مکانیکی مس و نیکل به‌کار رفته در این تحقیق

استحکام تسلیم (MPa)	سختی (HV)	ازدیاد طول (%)	فلز
203.7	81	9.8	نیکل
87.5	62	32.8	مس



شکل ۱ فرایند نورد تجمعی برای تهیه‌ی ماده‌ی مرکب مس-نیکل-اکسید آهن

در پایان، اندازه‌گیری و تحلیل خواص مغناطیسی شامل اشباع مغناطیسی (M_s)، پس ماند مغناطیسی (M_R) و نیروی وادارندگی مغناطیسی (H_C)، با استفاده از روش مغناطیس سنج با نمونه‌ی ارتعاشی VSM، انجام شد. در شکل (۲)، عوامل مؤثر بر حلقه‌ی هیستریزیس نمایش داده شده است.



شکل ۲ عوامل مؤثر بر حلقه‌ی هیستریزیس

نتایج و بحث

تغییرات ریزساختار ماده‌ی مرکب لایه‌ای Cu/Ni/Fe₃O₄ در فرایند نورد تجمعی. تغییرات ریزساختاری ورق‌های ماده‌ی مرکب Cu/Ni/Fe₃O₄ در طول فرایند نورد تجمعی در دوره‌های مختلف، توسط میکروسکپ‌های نوری و الکترونی روبشی بررسی شدند. با توجه به تصویرهای تهیه شده با استفاده از میکروسکپ نوری در شکل (۳)، می‌توان پیوستگی لایه‌ها، کاهش ضخامت و نحوه‌ی توزیع ذرات Fe₃O₄ در ماده‌ی مرکب Cu/Ni/Fe₃O₄ را تا گذر پنجم مشاهده کرد. شکل (۳)، تصویر میکروسکپ نوری از مقطع کناری RD-ND مربوط به ورق ماده‌ی مرکب را نشان می‌دهد که در مرحله‌ی افزودن پودر Fe₃O₄، اعمال کاهش سطح مقطع بیش از ۶۰ درصد و پس از آن، نورد تجمعی به میزان ۵۰ درصد کاهش سطح مقطع، سبب ایجاد جوش و اتصال مناسب بین لایه‌ها شده است. ورق‌ها فرایند نورد تجمعی را بدون عیب تا دور پنجم پشت سر گذاشتند، اما افزایش چگالی نابجایی و کاهش اندازه‌ی دانه، سبب افزایش کرنش سختی ماده و در نتیجه، تردی آن شده است که این امر موجب

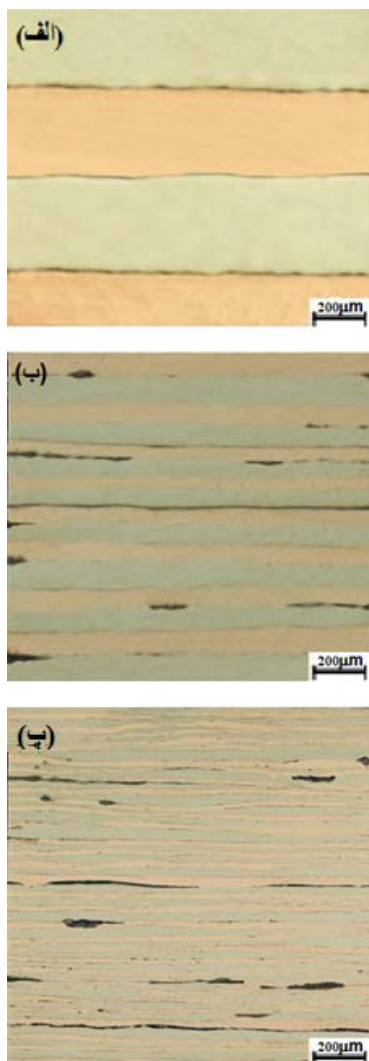
قطر سیم‌های برس ۰/۴ میلی‌متر و از جنس آهن بود. استفاده از سماده‌ی سیمی، بالاترین زبری سطح را ایجاد می‌کند و سبب ایجاد قوی‌ترین اتصال لایه‌ای بین ورق‌ها می‌شود. پس از آماده‌سازی سطوح، بین دو نوار مس و نیکل با ابعاد یکسان، یک لایه از ذرات پودر Fe₃O₄ (۱٪ وزنی) با استفاده از آلك به‌گونه‌ای یکنواخت پراکنده شد. فرایند افزودن ذرات Fe₃O₄ تنها در گذر اول نورد و برای تولید ساندویچ اولیه صورت گرفت.

به‌این ترتیب، دو سطح برس‌کاری شده بر روی هم قرار گرفتند و چهارگوشه‌ی آن توسط سیم‌های مسی مقید شد تا حین نورد بر روی هم نلغزند. ضخامت ساندویچ اولیه ۲/۲ میلی‌متر بود که پس از گذر صفر، به ۱ میلی‌متر کاهش یافت (یعنی ۶۰٪ کاهش ضخامت). دستگاه نورد مورد استفاده دارای غلطک‌هایی به قطر ۱۸۰ میلی‌متر بود و سرعت آن به میزان ۴۰ دور بر دقیقه تنظیم شد. نمونه پس از گذر صفر، از وسط به دو نیم شد و پس از آماده‌سازی مجدد و مهار چهارگوشه‌ی آن و پیش گرمایش در دمای ۵۰۰ °C به مدت ۵ زمان ۵ دقیقه، مجدداً به میزان ۵۰ درصد کاهش ضخامت، نورد شد. این فرایند تا پنج دور بدون استفاده از روان‌کار انجام گرفت. پس از هر مرحله‌ی نورد، نمونه‌هایی برای انجام آزمون‌های مختلف تهیه شدند. سطح مقطع کناری ورق‌های جوش خورده، پس از سنباده‌زنی و پولیش‌کاری با پارچه و خمیر الماسه، با میکروسکپ نوری مشاهده شد تا نحوه‌ی جوش خوردگی ورق‌ها بررسی شود. افزودن بر این، صفحه‌های حاوی جهت نورد، توسط میکروسکپ الکترونی روبشی (SEM) مطالعه شدند و در نهایت، برای مطالعه‌ی خواص مکانیکی (استحکام کششی، ازدیاد طول و نمودارهای تنش-کرنش)، آزمون کشش با استفاده از دستگاه Zwick 250 انجام شد. در ادامه، برای اندازه‌گیری سختی نمونه‌ها، از دستگاه سختی‌سنج ویکرز مدل Bohler با نیروی ۲۵ گرم و زمان اعمال نیروی ۱۰ ثانیه استفاده شد.

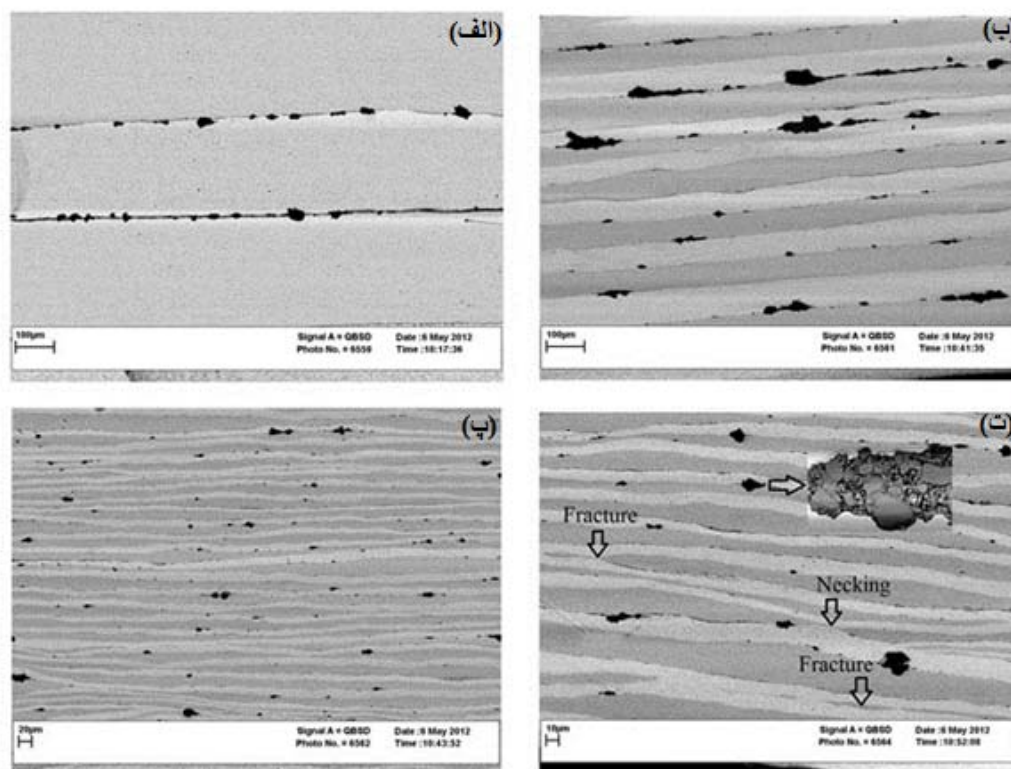
ذرات Fe_3O_4 سبب تسریع گلویی شدن و شکست در لایه‌های نیکل شده است، به‌طوری که در گذر پنجم شاهد شکست لایه‌های نیکل می‌باشیم، در صورتی که در ماده‌ی مرکب Cu/Ni که فاقد ذرات Fe_3O_4 است، شکست در گذر هفتم رخ داده است. با اعمال کرنش بیش‌تر به ماده‌ی مرکب و در صورت امکان، ادامه‌ی فرایند تا دروهای بالاتر، گلویی شدن و جدایش و ریزتر شدن لایه‌های تقویت کننده افزایش یافته است و توزیع یکنواختی از لایه‌های نیکل و ذرات Fe_3O_4 در زمینه‌ی مس حاصل شده است.

پارگی ورق‌ها پس از دور پنجم نورد تجمعی شد. در شکل (۴)، تغییرات ریزساختار ماده‌ی مرکب مس-نیکل - اکسید آهن در طی دوره‌های مختلف فرایند نورد تجمعی که توسط میکروسکپ الکترونی روبشی تهیه شده است، نشان داده شده است.

همان‌طور که در شکل (۴) مشاهده می‌شود، با ادامه‌ی فرایند و پس از دور سوم، پیوستگی لایه‌های نیکل تحت تأثیر کرنش اعمالی در فرایند قرار گرفته و با افزایش تعداد دوره‌های اعمالی، گلویی شدن شدت یافته است و به‌دنبال آن، جدایش و شکست در لایه‌های نیکل اتفاق افتاده است. افزون بر این، حضور



شکل ۳ تصویرهای میکروسکپ نوری از مراحل اول (الف)، سوم (ب) و پنجم (پ) مربوط به ماده‌ی مرکب $\text{Cu/Ni/Fe}_3\text{O}_4$



شکل ۴ تصویرهای میکروسکپ الکترونی روبشی از مراحل اول (الف)، سوم (ب) و پنجم (پ) مربوط به ماده‌ی مرکب $\text{Cu/Ni/Fe}_3\text{O}_4$

همان‌طور که در بخش قبلی نیز بیان شد، می‌توان شکست ناهمگن لایه‌های نیکل به‌صورت قطعه‌های کوچک درون مس را به تفاوت در خواص مکانیکی لایه‌های مس و نیکل نسبت داد. این تفاوت ناشی از تفاوت در تنش سیلان فازها، اصطکاک میان زمینه‌ی مس و لایه‌های نیکل و اصطکاک مابین غلطک و سطح نمونه می‌باشد [۸-۱۰]. این اثر با افزایش تعداد دورهای فرایند نورد تجمعی تضعیف می‌شود (شکل ۴). همان‌گونه که در شکل (۴) مشاهده می‌شود، با پیشرفت فرایند نورد تجمعی تعداد لایه‌ها به‌گونه‌ای مداوم افزایش یافته است که این سبب افزایش همگنی و توزیع یکنواخت ذرات Fe_3O_4 در جهت عمودی ورق شده است. با این‌حال، ذرات در بین لایه‌ها باقی‌مانده‌اند و در برخی از مناطق به‌صورت خوشه‌ای پخش شده‌اند. به‌دلیل انسجام و سختی بالای لایه‌های مس و نیکل در طی فرایند نورد تجمعی، ذرات نتوانسته‌اند در لایه‌ها به‌صورت همگن و مناسب نفوذ

با افزایش تعداد دورهای فرایند نورد، ذرات Fe_3O_4 در زمینه‌ی مس و نیکل پراکنده شده‌اند. افزون بر این، مشاهده می‌شود که لایه‌های نیکل در گذرهای اولیه‌ی تولید ساندویچ، یکپارچگی خود را حفظ کرده‌اند (شکل ۴-الف). پس از آن، گلوپی شدن و شکست موضعی به‌صورت تدریجی و پیوسته در دورهای متوالی اتفاق افتاده‌اند و در نهایت، شاهد جدایی لایه‌های نیکل می‌باشیم (شکل ۴-پ و ت). پس از انجام پنج دور فرایند نورد تجمعی، ماده‌ی مرکبی با قطعه‌های نیکل شکسته شده و توزیع همگنی از ذرات Fe_3O_4 در زمینه‌ی مس به‌دست آمده است (شکل ۴-ت).

زمینه‌ی مس به‌عنوان واسطه و انتقال‌دهنده‌ی نیرو به نوار نیکل و ذرات Fe_3O_4 عمل می‌کند و تمام فضای میان لایه‌های نیکل و ذرات پودر را پر می‌کند. مطابق با تصویرهای شکل (۴)، با افزایش تعداد دورهای فرایند نورد تجمعی و با افزایش کرنش، ضخامت لایه‌های نیکل کاهش یافته‌اند.

بهینه در یک ماده‌ی مرکب، به‌ویژه بهترین ترکیب استحکام و انعطاف‌پذیری، ذرات تقویت‌کننده‌ی ریز با کسر حجمی بالا مورد نیاز است. اما، داشتن این دو ویژگی به‌طور هم‌زمان با مشکلاتی همراه است، زیرا در مواد مرکب با ذرات ریز، تمایل به توزیع نایک‌نواخت ذرات و ایجاد خوشه‌های ذرات پودر زیاد است و این باعث افت شدید انعطاف‌پذیری ماده می‌شود، به‌گونه‌ای که آسیب‌ها در محل خوشه‌های ذرات به‌شکل متمرکز شروع به تشکیل می‌کنند. توزیع تنش در یک ماده‌ی مرکب در معرض نیروی خارجی، نایک‌نواخت است [11]. در نزدیکی یک خوشه، تنش‌های سه بعدی قابل توجهی که بسیار بزرگ‌تر از تنش اعمالی هستند، ایجاد می‌شوند که منجر به شتاب‌گیری شروع شکست در خوشه می‌شود [9-11].

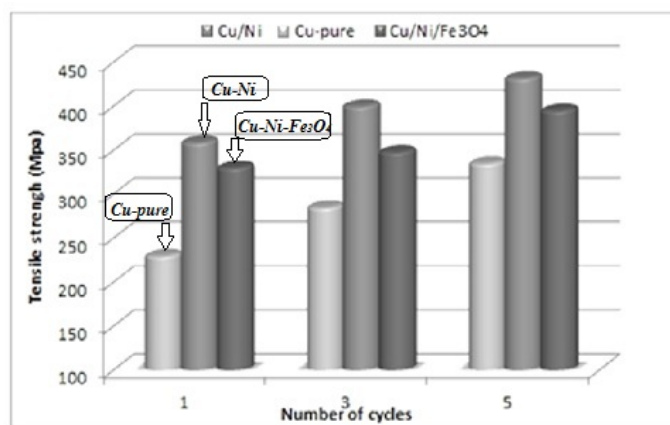
افزون بر این، با افزایش میزان خوشه‌ای شدن، در کاهش شدیدی در چقرمگی شکست مواد مرکب مشاهده می‌شود [12]. بنابراین، توزیع یکنواخت ذرات تقویت‌کننده در مواد مرکب یکی از ملزومات ساختاری مهم آن‌هاست.

استحکام کششی مواد مرکب مس-نیکل-اکسید آهن تولید شده به‌روش نورد تجمعی. شکل (۵)، تغییرات استحکام کششی مواد مرکب Cu/Ni، Cu و Cu/Ni/Fe₃O₄ را طی دوره‌های مختلف فرایند نورد تجمعی را نشان می‌دهد.

کنند و در نهایت، حضور ذرات با کاهش سطح تماس فلز-فلز، بر کیفیت و استحکام جوش تأثیر منفی داشته است. افزون بر این، خوشه‌ای شدن ذرات، سبب ایجاد تمرکز تنش و تأثیر نامطلوب بر خواص مکانیکی می‌شود (شکل ۴ و ۵).

مطلب دیگر که باید به آن توجه داشت، وجود یک تنش آستانه‌ای لازم برای برقراری پیوند بین لایه‌های فلزی است. اگر مقدار تنش به‌کار رفته از این تنش آستانه کم‌تر باشد، سطوح بکر فلز نمی‌توانند پیوندی قوی با هم برقرار کنند [13]. مقدار این تنش آستانه، با حضور ذرات افزایش می‌یابد. بر مبنای فرضیه‌ی سد انرژتی، قبل از برقراری اتصال بین دو فلز، باید بر یک سد انرژتی غلبه کرد. بالاتر از این مقدار، استحکام پیوند ایجاد شده به‌سرعت افزایش می‌یابد و به‌ازای مقادیری کم‌تر از آن، آلودگی‌های موجود در سطح، تماس دو فلز بکر را به تأخیر می‌اندازند و سبب کاهش استحکام پیوند ایجاد شده می‌شوند [۹].

مسأله‌ی مهم در این‌جا آن است که اولاً در حضور ذرات، تنش آستانه‌ی بیش‌تری برای غلبه بر لایه‌ی اکسیدی سطح نیاز است تا مقابله‌ی فلزات بکر زیر سطحی با هم وجود داشته باشد. دوم آن‌که، اگر چه ذرات به شکستن لایه‌ی اکسیدی در سطح کمک کرده‌اند، اما خود به‌عنوان مانعی برای تماس سطوح بکر فلزات با یک‌دیگر و برقراری پیوند مطرح هستند. گفتنی است که به‌منظور دستیابی به ویژگی‌های



شکل ۵ مقایسه‌ی استحکام کششی مواد مرکب Cu/Ni/Fe₃O₄ و Cu/Ni، Cu

ناشی از اصطکاک بین غلطک و نمونه و اصطکاک بین خود لایه‌ها، سبب افزایش کرنش معادل و افزایش استحکام می‌شود [۱۳].

۳- از دیگر عوامل، می‌توان به تنش‌های باقی‌مانده از طریق تأثیر بر حرکت نابجایی‌ها و تعداد لایه‌ها و ضخامت آنها اشاره کرد که در افزایش استحکام مؤثرند [11-13]. اگر چه مس و نیکل هر دو ساختار FCC دارند، اما سختی، ضخامت و ضریب‌های کار سختی متفاوتی دارند. بنابراین، تغییر شکل توأمان لایه‌های مس و نیکل موجب به‌وجود آمدن تنش‌های فشاری و کششی در لایه‌های مس و نیکل و در نتیجه، تنش‌های باقی‌مانده بین لایه‌ای می‌شود. تعداد لایه‌ها و ضخامت آنها نیز در استحکام چند لایه مؤثرند. ریز دانه شدن با توجه به رابطه‌ی هال-پچ، موجب افزایش استحکام می‌شود.

نرخ کرنش در مواد مرکب Cu/Ni و Cu/Ni/Fe₃O₄ تولید شده با نورد تجمعی در دوره‌های مختلف، در شکل (۶) نشان داده شده است. ازدیاد طول مس تولید شده با فرایند نورد تجمعی بسیار بالاتر از مواد مرکب Cu/Ni می‌باشد و به دلیل تفاوت زیاد آنها، با مواد مرکب فوق‌الذکر قابل مقایسه نمی‌باشد. بنابراین، در شکل (۶) تنها تأثیر حضور ذرات Fe₃O₄ در کاهش کرنش نسبت به ماده‌ی مرکب Cu/Ni بررسی شده است. به‌طور کلی، می‌توان مشاهده کرد که حضور ذرات تقویت کننده‌ی Fe₃O₄ باعث افزایش تردی و به دنبال آن، کاهش نرخ کرنش شده است. افزون بر این، تمایل ذرات به خوشه‌ای شدن سبب ایجاد تمرکز تنش، شروع و انتشار ترک در آزمون کشش می‌شود و به علت ضخامت لایه‌ی تقویت کننده‌ی ذرات پودر Fe₃O₄ و توزیع غیریکنواخت آن در برخی از نواحی، زمینه به شدت تحت تمرکز تنش قرار می‌گیرد و در نتیجه، به سرعت دچار تسلیم و شکست می‌شود، زیرا با حضور ذرات در بین لایه‌ها و

همان‌طور که در شکل (۵) دیده می‌شود، با افزایش تعداد دوره‌های فرایند نورد تجمعی شاهد افزایش استحکام کششی در هر سه نمونه می‌باشیم. افزایش چگالی نابجایی و کاهش اندازه‌ی دانه سبب افزایش کرنش سختی در ماده و در نتیجه، تردی آن می‌شود و این امر سبب پارگی ورق‌ها پس از دور پنجم نورد تجمعی شده است. افزون بر این، می‌توان به کرنش سختی به لیل افزایش چگالی نابجایی حاصل از تغییر شکل اشاره کرد که سبب افزایش استحکام می‌شود. این عامل در مراحل اولیه‌ی فرایند نورد تجمعی نقش مهمی را ایفا می‌کند، به گونه‌ای که با افزایش تعداد مراحل نورد و ایجاد ساختار ریز دانه و بهبود اندازه‌ی دانه، تأثیر آن کاهش می‌یابد [11-13].

در شکل (۵) و در مورد نمونه‌ی حاوی ذرات Fe₃O₄، مشاهده می‌کنیم که با افزایش دوره‌های فرایند نورد تجمعی، استحکام کششی ماده‌ی مرکب حاصل افزایش پیدا می‌کند و در نهایت، پس از ۵ دور فرایند نورد تجمعی، به مقدار ۳۸۵ MPa می‌رسد. عوامل مختلفی به شرح زیر در افزایش استحکام ماده‌ی مرکب تولید شده به روش نورد تجمعی تأثیر گذارند:

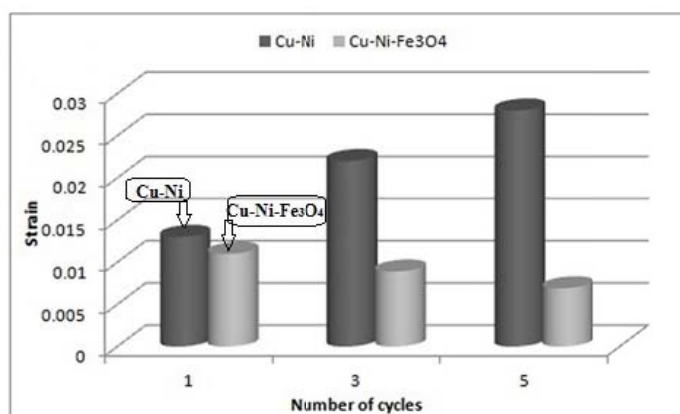
۱- در گام اول، می‌توان به کرنش سختی به دلیل افزایش چگالی نابجایی حاصل از تغییر شکل اشاره کرد که سبب افزایش استحکام می‌شود. این عامل در مراحل اولیه‌ی فرایند نورد تجمعی نقش مهمی دارد و با افزایش تعداد مراحل نورد و ایجاد ساختار ریز دانه و بهبود اندازه‌ی دانه، تأثیر آن به تدریج کم می‌شود [11-13].

۲- در ادامه‌ی فرایند نورد تجمعی، ریز دانه شدن در مراحل نهایی فرایند بسیار مؤثر است. در ساختار فوق ریز دانه، ایجاد مرزهای جدید با توجه به رابطه‌ی هال پچ (فرضیه‌ی استحکام هال-پچ یا ارتباط σ_b با $d^{-1/2}$)، موجب استحکام بخشی می‌شود. افزون بر این، اثر کرنش برشی ایجاد شده در طی فرایند نورد تجمعی

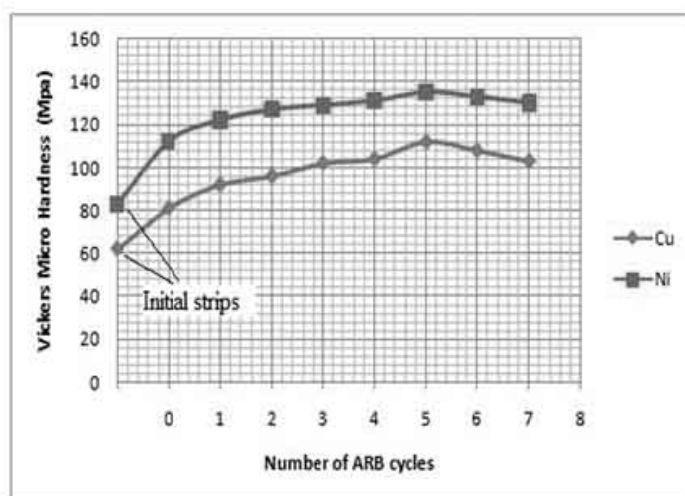
ریزسختی با افزایش تعداد گذرهای فرایند را نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود، با افزایش دروهای فرایند نورد تجمعی، ریزسختی هر دو زمینه‌ی مس و لایه‌های تقویت کننده‌ی نیکل افزایش می‌یابد. سختی دو نمونه، به‌ترتیب از مقادیر اولیه‌ی ۶۱ و ۸۲ به ۱۰۳ و ۱۳۰ مگاپاسکال برای لایه‌های مس و نیکل افزایش می‌یابد. مشاهده می‌شود که پس از نورد اتصالی اولیه‌ی مس-نیکل، افزایش قابل ملاحظه‌ای در سختی لایه‌های مس و نیکل رخ داده است و سپس، با پیشرفت فرایند نورد تجمعی، نرخ افزایش سختی در هر دو فلز به‌صورت نسبی کاهش یافته است.

کاهش تماس فلز با فلز، استحکام پیوند بین لایه‌های کاهش می‌یابد. این نتیجه مشابه با یافته‌های لوید در خصوص نقش ذرات تقویت کننده بر میزان ازدیاد طول می‌باشد [11].

ریزسختی ماده‌ی مرکب مس-نیکل. سختی لایه‌های مس و نیکل روی نمونه‌ها در دورهای مختلف فرایند، به‌وسیله‌ی دستگاه ریزسختی سنج اندازه‌گیری شد. همان‌طور که انتظار می‌رود، سختی نمونه‌ها با افزایش تعداد گذرهای فرایند افزایش می‌یابد و نرخ افزایش سختی در گذرهای اولیه بیش از گذرهای بعدی است، زیرا بخش عمده‌ی تجمع نابجایی‌ها و کار سختی در گذرهای اولیه رخ می‌دهد. شکل (۷)، افزایش



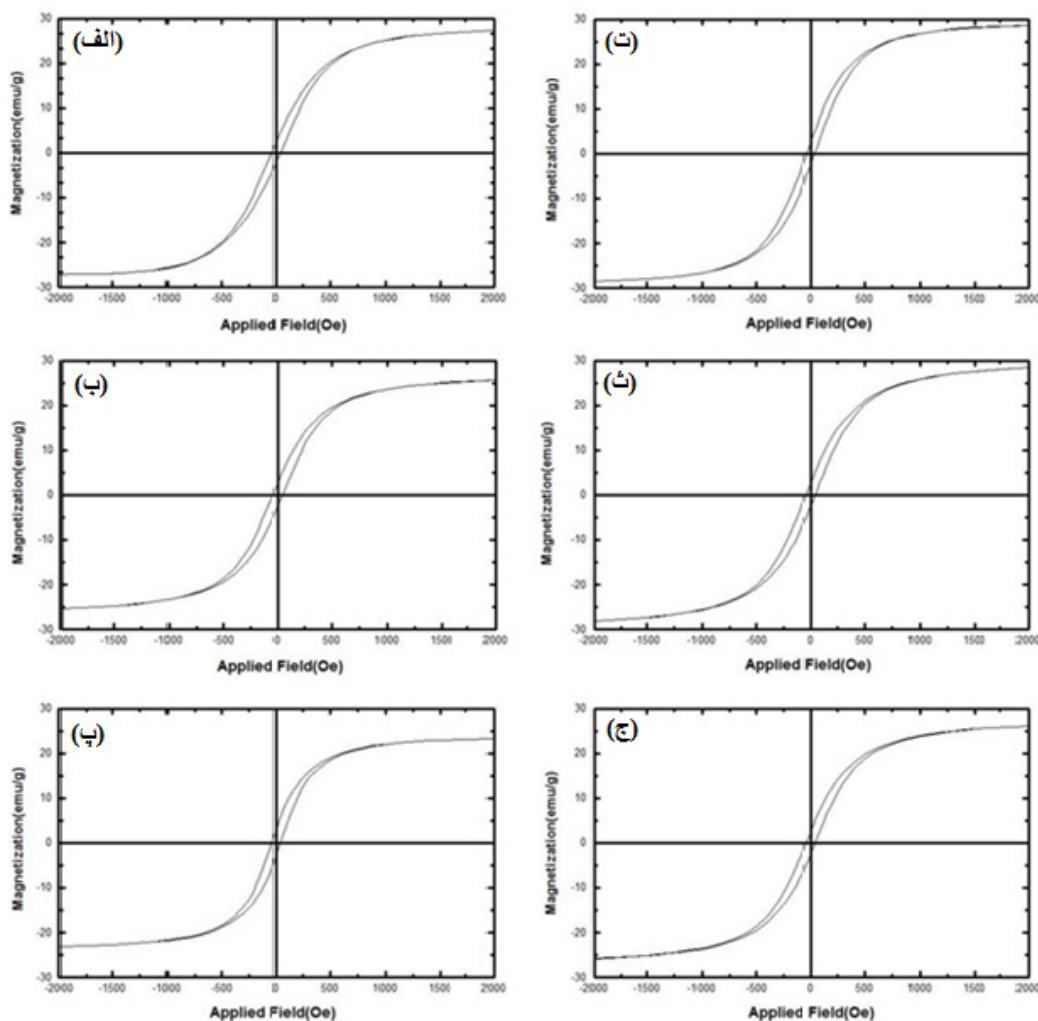
شکل ۶ مقایسه‌ی کرنش در مواد مرکب Cu/Ni و Cu/Ni/Fe₃O₄ تولید شده به‌روش نورد تجمعی



شکل ۷ نتایج اندازه‌گیری ریزسختی مربوط به مقطع RD-ND از لایه‌های مس و نیکل طی دورهای مختلف فرایند نورد تجمعی

دلالیت دارد. هر چه مقدار H_C کوچک‌تر باشد، ماده در میدان‌های پایین‌تر، مغناطش القا شده‌ی پسماند را از دست می‌دهد و از طرفی، به‌راحتی نیز به مغناطش اشباع می‌رسد. همان‌طور که در نمودارهای هیسترسیس شکل (۸) می‌توان مشاهده کرد، مقادیر نیروی وادارنگی مغناطیسی (H_C)، پسماند مغناطیسی (MR) و اشباع مغناطیسی (M_S) تحت تأثیر لایه‌های نیکل و ذرات Fe_3O_4 ، تغییرات چشم‌گیری داشته‌اند و هم‌چنین، می‌توان حضور مؤثرتر لایه‌های نیکل نسبت به ذرات Fe_3O_4 را در ایجاد خواص مغناطیسی مشاهده کرد، به‌طوری که سبب ایجاد حلقه‌های مغناطیسی باریک و تولید یک ماده‌ی نرم مغناطیسی شده است.

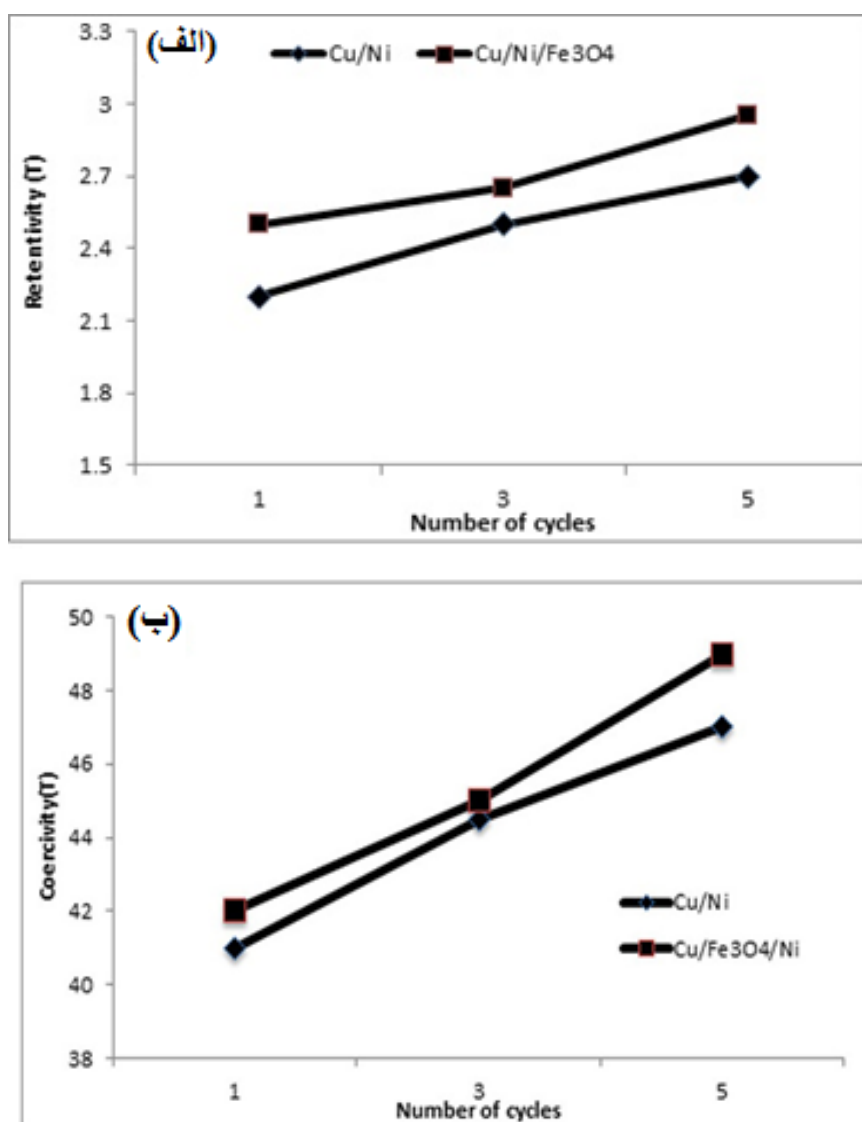
بررسی خواص مغناطیسی مواد مرکب مس- نیکل- اکسید آهن تولید شده به‌روش نورد تجمعی. رفتار مغناطیسی مواد عمدتاً به ساختار الکترونی آن‌ها بستگی دارد که می‌توانند دوقطبی‌های مغناطیسی را ارائه دهند. دوقطبی‌ها ذرات بنیادی مغناطیسی هستند و تأثیرات متقابل بین این دو قطبی‌ها، نوع رفتار مغناطیسی را مشخص می‌کنند. نمودار هیسترسیس مربوط به ماده‌ی مرکب لایه‌ای مس- نیکل- اکسید آهن در طی دوره‌های مختلف فرایند نورد تجمعی، در شکل (۸) نشان داده شده است. نمودار فوق نشان‌گر ایجاد یک ماده‌ی مغناطیس نرم می‌باشد. مقدار H_C (نیروی وادارنگی مغناطیسی)، بر نرم یا سخت بودن ماده‌ی فرومغناطیس



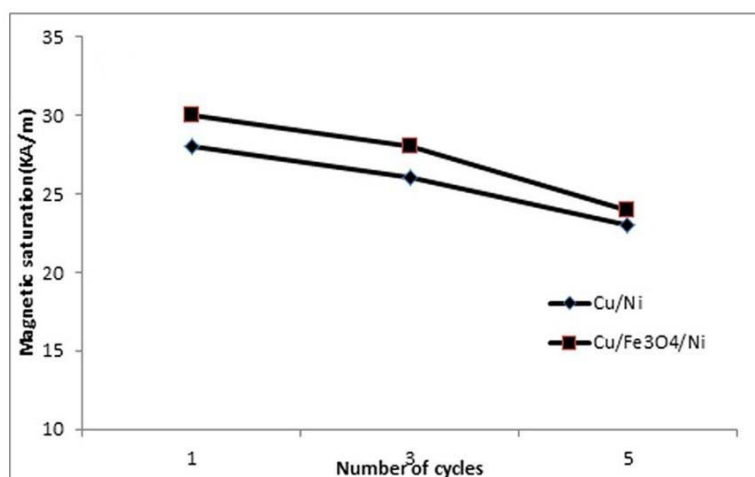
شکل ۸ نمودارهای هیسترسیس مربوط به مراحل مختلف فرایند نورد تجمعی؛ الف) گذر اول، ب) گذر سوم، پ) گذر پنجم برای ماده‌ی مرکب Cu/Ni و ت) گذر اول، ث) گذر سوم، ج) گذر پنجم برای ماده‌ی مرکب $Cu/Ni/Fe_3O_4$

پنجم رسیده است. همان‌طور که در شکل (۹) نشان داده شده است، استفاده از ذرات Fe_3O_4 در ماده‌ی مرکب Cu/Ni سبب بهبود و افزایش مقادیر پس‌ماند مغناطیسی و نیروی وادارنگی مغناطیسی شده است. البته با توجه به ماهیت مغناطیسی سخت ذرات Fe_3O_4 ، تأثیر افزایشی بر روی مقادیر پس‌ماند مغناطیسی چشم گیرتر است.

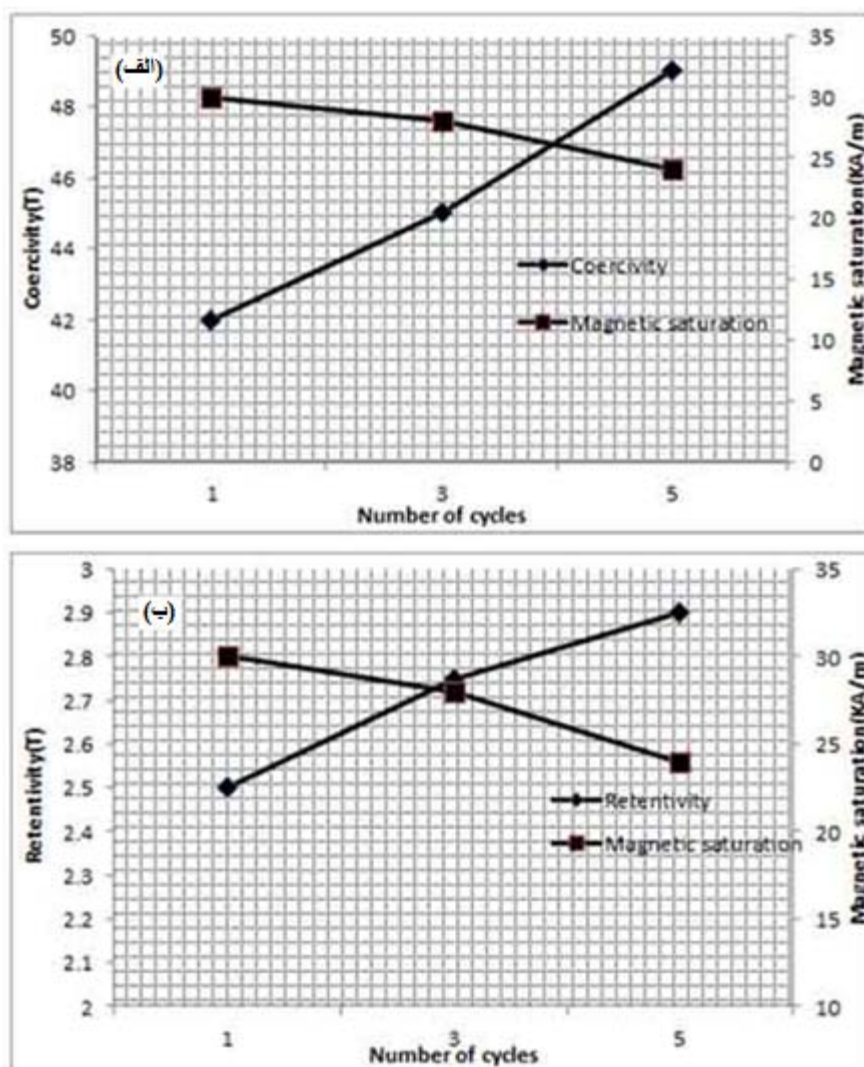
با توجه به نتایج شکل (۹)، پس‌ماند مغناطیسی (M_R) و مقدار نیروی وادارنگی مغناطیسی (H_C) برای هر دو ماده‌ی مرکب، با افزایش تعداد دورهای فرایند‌نورد تجمعی همراه با بهبود اندازه‌ی دانه، افزایش یافته‌اند. به عبارت دیگر، بیش‌ترین مقدار نیروی وادارنگی مغناطیسی (۴۹ Oe) در گذر پنجم فرایند‌نورد تجمعی به‌دست آمده است. افزون بر این، پس‌ماند مغناطیسی از مقدار اولیه‌ی ۲.۵ T در گذر اول، به ۲.۹ T در گذر



شکل ۹ مقایسه‌ی خواص مغناطیسی ماده‌ی مرکب مس-نیکل و ماده‌ی مرکب مس-نیکل-اکسید آهن در طی دورهای مختلف فرایند نورد تجمعی، الف) نمودار پس‌ماند مغناطیسی و ب) نمودار نیروی وادارنگی مغناطیسی



شکل ۱۰ مقایسه‌ی اشباع مغناطیسی ماده‌ی مرکب Cu/Ni و ماده‌ی مرکب Cu/Ni/Fe₃O₄ در طی دوره‌های مختلف فرایند نورد تجمعی



شکل ۱۱ مقایسه‌ی خواص مغناطیسی ماده‌ی مرکب مس-نیکل در طی دوره‌های مختلف فرایند نورد تجمعی، الف) نمودار پس‌ماند مغناطیسی- اشباع مغناطیسی و ب) نمودار نیروی وادارنگی مغناطیسی- اشباع مغناطیسی

۱- با افزایش تعداد دورهای فرایند نورد تجمعی، توزیع یکنواخت‌تری از ذرات Fe_3O_4 در بین لایه‌های مس و نیکل به دست آمد. افزون بر این، با افزایش تعداد مراحل نورد تجمعی، لایه‌های تقویت کننده نیکل شروع به گلوپی شدن و شکست کردند، به طوری که در گذر پنجم، توزیع نسبتاً یکنواختی از ذرات Fe_3O_4 و لایه‌های تقویت کننده نیکل در زمینه‌ی مس حاصل شد.

۲- با افزایش تعداد دورهای فرایند نورد تجمعی، استحکام و تردی ماده‌ی مرکب $\text{Cu/Ni/Fe}_3\text{O}_4$ افزایش یافت، اما به دلیل حضور ذرات Fe_3O_4 تمایل به خوشه‌ای شدن ذرات، استحکام کششی پایین‌تری نسبت به ماده‌ی مرکب Cu/Ni به دست آمد.

۳- با افزایش تعداد دورهای فرایند نورد تجمعی، ریزسختی زمینه‌ی مس و لایه‌های تقویت کننده‌ی نیکل افزایش یافتند.

۴- مشاهده شد که مقادیر نیروی وادارنگی مغناطیسی (H_C)، پس ماند مغناطیسی (M_R) و اشباع مغناطیسی (M_S) تحت تأثیر لایه‌های نیکل و ذرات Fe_3O_4 ، تغییرات مطلوب و چشم‌گیری داشته‌اند. حضور مؤثرتر لایه‌های نیکل نسبت به ذرات Fe_3O_4 در بهبود خواص مغناطیسی قابل مشاهده بود، به طوری که سبب ایجاد حلقه‌های مغناطیسی باریک و تولید یک ماده‌ی نرم مغناطیسی شد. افزون بر این، مقادیر پس ماند مغناطیسی (M_R) و نیروی وادارنگی مغناطیسی (H_C) با افزایش تعداد دورهای فرایند نورد تجمعی، همراه با بهبود اندازه‌ی دانه، افزایش یافتند.

اما به طور کلی می‌توان فرایند نورد تجمعی را در بهبود و افزایش مقادیر پس ماند مغناطیسی و وادارنگی مغناطیسی کارآمد دانست. همان‌طور که در شکل (۱۰) مشاهده می‌شود، با افزایش تعداد دورهای فرایند نورد تجمعی، اشباع مغناطیسی (M_S) در هر دو ماده‌ی مرکب کاهش یافته است. از دیگر تأثیرات ایجاد شده ناشی از حضور ذرات Fe_3O_4 در ماده‌ی مرکب Cu/Ni ، افزایش مقدار اشباع مغناطیسی می‌باشد و این تفاوت، در گذرهای اولیه‌ی فرایند متمایزتر است.

اما به طور قطع می‌توان گفت که با افزایش تعداد دورهای نورد تجمعی و به دلیل قرارگیری قطب‌ها در جهت خلاف میدان در کلیه‌ی نمونه‌ها ناشی از عواملی هم‌چون افزایش نابجایی‌ها و مرز دانه‌ها، مقادیر اشباع مغناطیسی کاهش می‌یابد. نمودارهای شکل (۱۱) با عبور و انطباق منحنی‌های پس ماند مغناطیسی و وادارنگی مغناطیسی با منحنی اشباع مغناطیسی، تعداد دورهای مناسب فرایند نورد تجمعی برای داشتن مقدار بهینه و مناسب از هر دو عامل را نشان می‌دهد. همان‌طور که در این دو نمودار مشاهده می‌شود، پس از گذر سوم فرایند، منحنی‌ها با هم تلاقی دارند که این نشان‌گر مقادیر بهینه‌ای از سه عامل پس ماند مغناطیسی، وادارنگی مغناطیسی و اشباع مغناطیسی است.

نتیجه‌گیری

در تحقیق حاضر، از فرایند نورد تجمعی به‌طور موفقیت‌آمیزی در تولید ماده‌ی مرکب لایه‌ای $\text{Cu/Ni/Fe}_3\text{O}_4$ استفاده شد. تا دور پنجم نورد تجمعی، نمونه‌هایی با شکل‌پذیری مناسب و قطعاتی بدون عیب درشت به دست آمد. افزون بر این، نتایج زیر به دست آمدند:

مراجع

1. S. C. Tjong, and H. Chen, "Nanocrystalline materials and coatings", Materials Science and Engineering, Vol. 45, pp. 1-88, (2004).
2. B.A. Movchan, FD. Lemkey, "Mechanical properties of fine-crystalline two-phase materials", Materials

- Science and Engineering A, Vol 224, 136–45, (1997).
3. Y. S. Kim, S. H. Kang, and D. H. Shin, "Effect of rolling direction on the microstructure and mechanical properties of accumulative roll bonding (ARB) processed commercially pure 1050 aluminum alloy", Materials Science Forum, Vols. 503-504, pp.681-686, (2006).
4. M. Perez-Prado, T. Del Valle and O. A. Ruano, "Grain refinement of Mg-Al-Zn alloys via accumulative roll bonding", Scripta Materialia, Vol. 51, pp.1093-1097, (2004).
5. J. Mc. Keown, A. Misra, H. Kung, R.G. Hoagland, M. Nastasi, "Microstructures and strength of Nano scale Cu-Ag multi-layers", Scripta Mater, Vol 46, 593–598, (2002).
6. R. Grössinger, R. Sato, D. Holzer, M. Dahlgren, "Properties, Benefits, and Application of Nanocrystalline Structures in Magnetic", Materials, Physical B, Vol 44, pp.248- 275, (2000).
7. Mc. Michael RD, RD. Shull, L.J. Swartzendruber, L.H. Bennett, RE. Watson, "Magnetocaloric effect in superparamagnets", J Magn Mater, Vol 111, pp.29-33. (1992)
8. Y. Estrin, R.J. Hellmig, SC. Baik, HS. Kim, HG. Brokmeier, "Microstructure and texture development in copper and aluminums under ECAP", Ultrafine Grained Materials III. Vol32, pp.134-142, (2004).
9. H. Sekine and R Chen, "A combined microstructure strengthening analysis of SiCp/Al metal matrix composites", Composites, Vol. 26, pp. 183-8, (1995).
10. C. Lu, K. Tieu and D. Wexler, "Significant enhancement of bond strength in the accumulative roll", Materials Science and Engineering A, Vol 324, pp.278–292, (2007).
11. M. Alizadeh, "Comparison of nanostructured Al/B₄C composite produced by ARB and Al/B₄C composite produced by RRB process", Materials Science and Engineering A, Vol 528, pp.578–582, (2010).
12. X. Huang, N. Kamikawa, N. Hansen, "Strengthening mechanisms in nanostructured aluminum", Mater Sci Eng. A, Vol 483, pp.102–4, (2008).
13. L. Ghalandari and M. M. Moshksar, "High Strength and High Conductive Cu/Ag Multilayer Produced by ARB", Journal of Alloys and Compounds, Vol 506, pp.257-268, (2010).

تأثیر اندازه‌ی دانه بر عمق نفوذ نیتروژن در ساختارهایی از فولاد با اندازه‌ی دانه متفاوت CK45 *

نگار عباسی اول^(۱) خدیجه فرجام حاجی آقا^(۲) حسین آقاجانی^(۳)

چکیده

در این تحقیق، تأثیر اندازه‌ی دانه بر میزان نفوذ نیتروژن در فولاد CK45 بررسی شده است. به منظور به دست آوردن ریزساختارهایی از فولاد با اندازه‌ی دانه‌ی مختلف، نمونه‌های تهیه شده از این فولاد در دماها و زمان‌های مختلف تاب‌کاری و نرماله شدند. ریزساختار نمونه‌ها پس از انجام عملیات حرارتی، با استفاده از میکروسکپ مطالعه شد. اندازه‌ی دانه‌ی نمونه‌ها، با استفاده از نرم افزار کلمکس (Clemex) اندازه‌گیری شد. سپس، نمونه‌ها به روش پلاسمای DC نیتروژن‌دهی شدند و بعد از انجام این عملیات، دوباره متالوگرافی انجام شد. نمونه‌ها با استفاده از میکروسکپ‌های نوری و الکترونی روبشی و با انجام آزمون پراش پرتوی ایکس مطالعه شدند. نتایج نشان دادند که یک معادله‌ی توانی را می‌توان برای تغییرات عمق نفوذ بر حسب چگالی مرز دانه (GBD) پیشنهاد کرد.

واژه‌های کلیدی فولاد CK45، عملیات حرارتی، نیتروژن‌دهی پلاسمایی، اندازه‌ی دانه، عمق نفوذ.

The Effect of Grain Size on Diffusion of Nitrogen in Heat Treated CK45 Plain Carbon Steel

N. Abbasi aval kh. Farjam h. Aghajani

Abstract

In this study, the effect of grain size on nitrogen diffusion into CK45 steel has been investigated. In order to obtain structures with different grain sizes, the steel samples were annealed and normalized at various temperatures and times. After heat treatment, the microstructures of test samples were analyzed by optical microscope. The grain size was determined using Clemex software. Specimens were then exposed to DC plasma nitriding treatment and they were analyzed again using optical and scanning electron microscopes as well as through X-ray diffraction technique. The results showed that a power-law equation may be obtained for the variations of diffusion depth versus the grain boundary density (GBD). According to this equation, the diffusion depth decreases with a decrease in the grain size of the steel.

Key Word CK45 Steel, Heat treatment, Plasma Nitriding, Grain size, Diffusion depth.

*نسخه‌ی نخست مقاله در تاریخ ۹۱/۱۱/۳ و نسخه‌ی پایانی آن در تاریخ ۹۳/۲/۱۰ به دفتر نشریه رسیده است.

(۱) نویسنده‌ی مسئول، دانشجوی کارشناسی ارشد، دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه علم و صنعت ایران

(۲) دانشجوی کارشناسی ارشد، دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی سهند

(۳) استادیار، دانشکده مهندسی مکانیک، دانشگاه تبریز

مقدمه

امروزه، نیتروژن دهی پلاسمایی به عنوان یک روش سخت کردن سطحی در گستره وسیعی از صنایع مرتبط با محصولات آهن، چدن، تیتانیم و سایر فلزات، به کار می رود. تعداد زیادی از متغیرهای عملیاتی که به طور دلخواه انتخاب می شوند و دقیقاً با محدودیت های وسیع تنظیم می شوند، این امکان را فراهم می کنند تا ساختارهای مخصوص و خواصی که در محصولات نیتروژن دهی شده معمولی یافت نمی شوند، توسط نیتروژن دهی پلاسمایی ایجاد شوند. به همین علت، نیتروژن دهی پلاسمایی در بسیاری از موارد بر فرایندهای نیتروژن دهی معمولی مقدم است [1]. این فرایند، مقاومت به خوردگی [2-6]، سایش [7]، و خستگی [8,9]، را در اکثر قطعات به طور مؤثری بهبود می دهد و فرایندی تمیز از دیدگاه زیست محیطی است [10]. افزون بر این، ابداع نیتروژن دهی پلاسمایی امکان کاربرد آن را در مورد فولادهای ساده ی کربنی (غیر آلیاژی) فراهم کرده است [8]. واضح است که پیش عملیات فولاد مانند آلیاژسازی، کار سرد و عملیات حرارتی، می تواند خواص آن را به طور قابل ملاحظه ای تغییر دهد [11]. در حالت کلی، آلیاژسازی و کار سرد، سطح تنش و استحکام کششی ماده را تعیین می کند، در حالی که عملیات حرارتی، ریزساختار و اندازه ی دانه و در نهایت، نفوذ را تحت تأثیر قرار می دهد. کاهش اندازه ی دانه فولاد از $1000 \mu\text{m}$ تا nm ۱۳، باعث افزایش نفوذ به میزان ۱۰۰۰ برابر در فرایند نیتروژن دهی پلاسمایی می شود [12]. در تحقیقاتی که در مورد تأثیر اندازه ی دانه و نفوذ نیتروژن در فولاد زنگ نزن و فولاد ابزار صورت گرفته است، مشاهده

شده است که عملیات تاب کاری با افزایش اندازه ی دانه، نفوذ را کاهش می دهد و عملیات نرماله کردن با کاهش اندازه ی دانه، باعث افزایش نفوذ نیتروژن در فولاد می شود [13,14]. البته تاکنون رابطه ی دقیقی برای تعیین ارتباط دقیق نفوذ نیتروژن با اندازه ی دانه در فرایند نیتروژن دهی پلاسمایی ارائه نشده است. هدف از انجام این مطالعه، تحقیق در مورد تأثیر اندازه ی دانه بر عمق نفوذ نیتروژن در ساختارهایی با اندازه ی دانه ی متفاوت در فولاد ساده ی کربنی CK45 است.

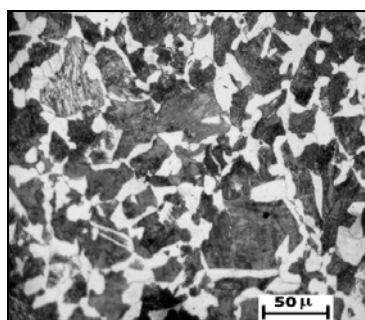
مواد مصرفی و روش تحقیق

در این تحقیق، از فولاد CK45 (AISI 1045) استفاده شد. فولاد CK45، یک فولاد غیرآلیاژی است که جزو فولادهای ماشین سازی و ساختمانی طبقه بندی می شود [1]. ترکیب شیمیایی این فولاد در جدول (۱) ارائه شده است.

نمونه های آزمایش به شکل دیسک هایی به قطر ۲ سانتی متر و ارتفاع ۱ سانتی متر از یک میل گرد به قطر ۵ سانتی متر و طول ۱۵ سانتی متر، بریده شدند. به منظور مطالعه ی تأثیر اندازه ی دانه بر میزان نفوذ نیتروژن، فرایندهای عملیات حرارتی تاب کاری و نرماله کردن در دماهای مختلف بر روی نمونه ها انجام شدند. برای تاب کاری نمونه ها، از شش دمای ۸۰۰، ۸۲۰، ۸۴۰، ۸۶۰، ۸۸۰ و ۹۰۰ درجه ی سانتی گراد استفاده شد. هر یک از نمونه ها، به مدت زمان ۳۰ دقیقه در دمای آستینیت شدن قرار گرفت و سپس، در کوره ی خاموش سرد شد. برای نرماله کردن نمونه ها، از چهار دمای ۸۶۰، ۸۸۰، ۹۰۰ و ۹۲۰ درجه ی سانتی گراد استفاده شد [۱۵].

جدول ۱ ترکیب شیمیایی فولاد CK45 (روش اندازه گیری: کوآنتومتری)

عنصر	C	Si	Mn	P	Cr	Mo	Ni	Fe
درصد وزنی	۰/۴۴۸	۰/۲۵۱	۰/۶۶۰	۰/۰۱۵	۰/۰۴۹	۰/۰۱۷	۰/۰۵۸	باقی مانده



شکل ۱ تصویر میکروسکپ نوری از نمونه‌ی مرجع

تعدادی از تصویرهای میکروسکپ نوری از نمونه‌های تاب‌کاری شده، در شکل (۲) ارائه شده‌اند. همان‌گونه که در این شکل دیده می‌شود، ریزساختار هنوز هم شامل فاز فریت و بسته‌های پرلیت است. با توجه به نوع فرایند عملیات حرارتی (تاب‌کاری)، اندازه‌ی دانه‌ی فریت بزرگ‌تر از نمونه‌ی مرجع است. این را می‌توان به علت رشد دانه‌های فریت در اثر قرارگیری در دمای عملیات حرارتی نسبت داد. عوامل مربوط به اندازه‌ی دانه‌ی این نمونه‌ها به همراه سختی آن‌ها، در جدول (۲) ارائه شده‌اند. نتایج ارائه شده در این جدول، بیان‌گر آن هستند که با افزایش دمای تاب‌کاری، اندازه‌ی دانه افزایش می‌یابد. این رفتار به دلیل رشد دانه‌های آستنیت و در نتیجه، رشد دانه‌های فریت پس از استحاله‌ی آستنیت به فریت است. تعدادی از تصویرهای میکروسکپ نوری نمونه‌های نرماله شده، در شکل (۳) آمده‌اند. همان‌طور که در این شکل مشاهده می‌شود، در ریزساختار هنوز هم فاز فریت و بسته‌های پرلیت وجود دارند. با توجه به نوع فرایند عملیات حرارتی (نرماله کردن)، اندازه‌های فریت و پرلیت کوچک‌تر از نمونه‌های مرجع و تاب‌کاری شده هستند. این را می‌توان به سرعت سرد شدن نمونه‌ها نسبت داد که در این حالت، بیش‌تر از نمونه‌های تاب‌کاری شده است. عوامل مربوط به اندازه‌ی دانه‌های این نمونه‌ها به همراه سختی آن‌ها، در جدول (۲) آورده شده است. نتایج ارائه شده در این جدول، بیان‌گر آن است که با افزایش دما، سختی کاهش می‌یابد. افزون بر این، مشاهده می‌شود که با

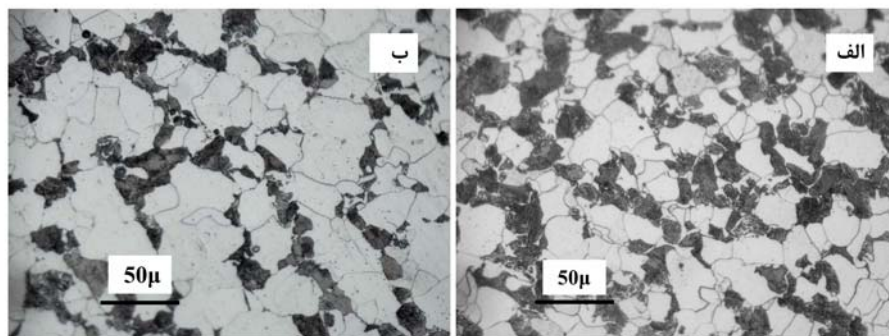
هر یک از نمونه‌ها، به مدت زمان ۱۵ دقیقه در دمای آستنیت شدن قرار گرفت و سپس، در هوا سرد شد. پس از انجام عملیات حرارتی، ریزساختار نمونه‌ها با میکروسکپ نوری مطالعه شد و اندازه‌ی دانه‌ی نمونه‌ها با استفاده از نرم‌افزار کلمکس (Clemex) اندازه‌گیری شد. سپس، همه‌ی نمونه‌ها شامل نمونه‌هایی مرجع و عملیات حرارتی شده، تحت عملیات نیتروژن‌دهی پلاسمایی قرار گرفتند. نیتروژن‌دهی پلاسمایی با ترکیب گاز $5\% \text{H}_2 - 95\% \text{N}_2$ در دمای 550°C به مدت زمان ۵ ساعت به وسیله‌ی دستگاه پالسی جریان مستقیم در مقیاس نیمه صنعتی و با دامنه‌ی ولتاژ ۵۰۰ تا ۶۵۰ ولت، شدت جریان ۲ تا ۳/۵ آمپر و تحت فشار ۱ تا ۱۰ میلی‌اتمسفر، انجام شد. نمونه‌ها پس از انجام عملیات نیتروژن‌دهی پلاسمایی، دوباره متالوگرافی شدند و برای بررسی عمق نفوذ نیتروژن، تحت بررسی‌های میکروسکپ نوری و الکترونی روبشی قرار گرفتند. عمق نفوذ، با استفاده از نرم‌افزار کلمکس (Clemex) اندازه‌گیری شد. افزون بر این، به منظور تعیین ساختار فازی لایه‌ی ترکیبی، نمونه‌ها تحت آنالیز پراش پرتوی ایکس قرار گرفتند. سختی نمونه‌ها قبل از عملیات نیتروژن‌دهی، به روش ویکرز و با نیروی ۶۲/۵ کیلوگرم با استفاده از فرورونده‌ی الماسی به شکل هرم مربع‌القاعده، اندازه‌گیری شد. پس از نیتروژن‌دهی، سختی نمونه‌ها توسط دستگاه ریزسختی سنج با نیروی ۲۵ گرم، اندازه‌گیری شد.

نتایج و بحث

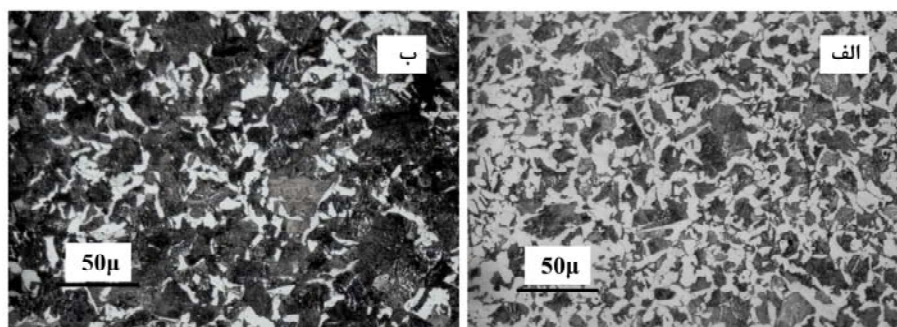
در شکل (۱)، تصویر میکروسکپ نوری از نمونه‌ی مرجع نشان داده شده است. همان‌طور که در این شکل دیده می‌شود، ریزساختار فولاد شامل مناطق فریت (سفید رنگ) به همراه بسته‌های پرلیت (تیره) می‌باشد. سختی این نمونه، در حدود $243/3$ ویکرز اندازه‌گیری شد.

سطح همه‌ی نمونه‌ها، شامل Fe_4N و $\text{Fe}_{2.3}\text{N}$ بودند. تشکیل این فازها در سطح فولاد CK45، در تحقیق محبوبی و فتاح [16]، که از روش نیتروژن‌دهی پلاسمایی استفاده شده است نیز گزارش شده است.

افزایش دمای نرماله کردن، اندازه‌ی دانه افزایش می‌یابد. این رفتار، به دلیل رشد دانه‌های آستنیت و در نتیجه، رشد دانه‌های فریت پس از استحاله‌ی آستنیت به فریت است. پس از نیتروژن‌دهی، سطح نمونه‌ها ابتدا توسط پرتوی ایکس بررسی شد. فازهای تشکیل شده در



شکل ۲ تصویرهای میکروسکپ نوری مربوط به نمونه‌های تاب‌کاری شده در دمای ۸۶۰ °C (الف) و ۹۰۰ °C (ب).



شکل ۳ تصویرهای میکروسکپ نوری مربوط به نمونه‌های نرماله شده در دمای ۸۶۰ °C (الف) و ۹۰۰ °C (ب).

جدول ۲ اندازه‌ی دانه و سختی نمونه‌های تاب‌کاری شده و نرماله شده قبل از نیتروژن‌دهی

نمونه	دمای عملیات حرارتی (°C)	سختی قبل از عملیات حرارتی (HV)	قطر دانه‌ها (μm)	مساحت دانه (μm ²)	محیط دانه (μm)	تعداد دانه در ۱۰۰۰ μm ²
مرجع	-	۲۴۳/۳	۱۲/۷	۵۰۶/۷۱	۴۳/۶	۷/۸۲
نرماله شده	۸۶۰	۲۰۳	۸/۹۸	۲۵۳/۳۴	۳۰/۷	۱۵/۲۷
	۸۸۰	۱۹۶/۵	۹/۷۰	۲۹۵/۵۹	۳۵/۲	۱۲/۹۰
	۹۰۰	۱۹۳	۹/۷۶	۲۹۹/۲۶	۳۱/۲	۱۱/۸۰
	۹۲۰	۱۹۰	۱۰/۴	۳۳۹/۷۹	۳۳/۵	۱۱/۴۰
تاب‌کاری شده	۸۰۰	۱۸۰	۱۲/۶	۴۹۸/۷۶	۴۱/۷	۶/۹۷
	۸۲۰	۱۷۷	۱۳/۱	۵۳۹/۱۳	۴۲/۳	۶/۸۲
	۸۴۰	۱۷۶	۱۳/۳	۵۵۷/۷۲	۴۱	۶/۷۴
	۸۶۰	۱۷۲	۱۴/۲	۶۳۳/۴۷	۴۴/۳	۶/۲۳
	۸۸۰	۱۶۶	۱۴	۶۱۵/۷۵	۴۴/۲	۶/۱۳
	۹۰۰	۱۶۱	۱۴/۴	۶۵۱/۴۴	۴۵/۱	۴/۵۷

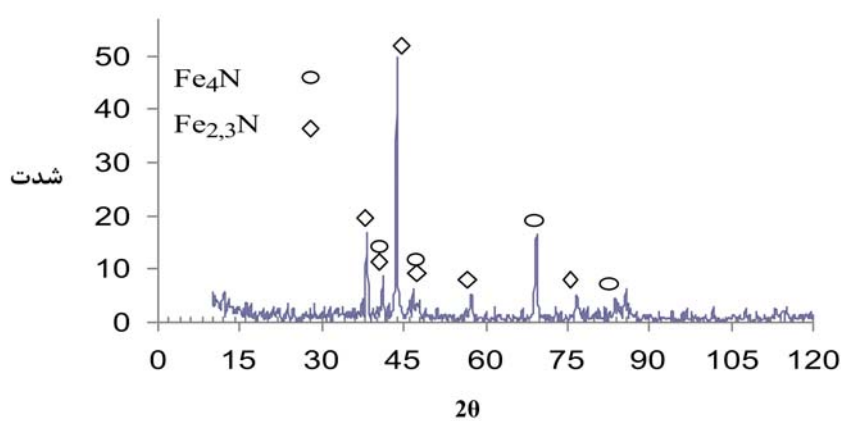
عمق‌های نفوذ نیتروژن، در جدول (۳) آمده‌اند. همان‌طور که مشاهده می‌شود، سختی سطح نمونه‌ها با افزایش دمای نرماله کردن و تابکاری افزایش می‌یابد. بنابراین، می‌توان گفت که افزایش دمای عملیات حرارتی منجر به افزایش اندازه‌ی دانه می‌شود. با افزایش اندازه‌ی دانه، نفوذ حجمی بر نفوذ مرز دانه‌ای غالب می‌شود. با در نظر گرفتن این واقعیت که نرخ نفوذ حجمی از نرخ نفوذ مرز دانه‌ای کم‌تر است، اتم‌های نیتروژنی که از سطح نمونه نفوذ می‌کنند، در نواحی نزدیک به سطح انباشته می‌شوند. انباشتگی اتم‌های نیتروژن در سطح نمونه، منجر به تشکیل نیتريد آهن با غلظت بالایی از نیتروژن می‌شود (Fe_{2-3}N) به جای Fe_4N تشکیل می‌شود [19]. Fe_{2-3}N نوعی از نیتريد با سختی بالاتر است و به این ترتیب، سختی سطح با تشکیل این نیتريد افزایش می‌یابد [19]. این نتیجه در توافق با نتایج حاصل از پراش پرتوی ایکس است. این نتیجه، با استفاده از نتایج حاصل از عمق نفوذ نیز ثابت می‌شود. تحقیق دیگری که توسط آقاجانی و همکاران [13] نشان داده شده است که با انجام فرایندهای مختلف عملیات حرارتی مانند تابکاری و نرماله کردن می‌توان اندازه‌ی دانه را تغییر داد و در نتیجه، باعث افزایش یا کاهش نفوذ شد. در این مطالعه، مشخص شده است که با عملیات تابکاری، اندازه‌ی دانه‌ها افزایش می‌یابد و در نتیجه، چگالی مرز دانه‌ها کاهش می‌یابد، به‌طوری که این کاهش، باعث کاهش مسیرهای مرجح برای نفوذ نیتروژن می‌شود. در این حالت، سازوکار غالب، نفوذ حجمی است. این در حالی است که نفوذ از مسیر مرز دانه‌ها نیز ممکن است رخ دهد [13]. مرزهای دانه در فولادها بسیار صاف و مستقیم است، ولی در تابکاری، افزایش دما باعث افزایش انحنای مرزهای دانه می‌شود. اگر چه رسوب در مرز دانه در دماهای بالا مشاهده نمی‌شود، ولی مرزها انحنای زیادی می‌یابند و مرزهای دندانه‌دار تولید می‌شوند. این

در شکل (۴)، نتایج بررسی پراش پرتوی ایکس به‌دست آمده از سطح نمونه ارائه شده است. بررسی مقطع نمونه‌های نیتروژن‌دهی شده نیز حکایت از نفوذ نیتروژن در زیر لایه دارد، به‌گونه‌ای که می‌توان لایه‌ی نفوذی تشکیل شده را از زیر لایه تفکیک کرد. به‌عنوان مثال، تصویر سطح مقطع نمونه پس از نیتروژن‌دهی، در شکل (۵) نشان داده شده است. در این شکل دیده می‌شود که افزون بر نفوذ نیتروژن، تغییراتی هم در ساختار سطحی نمونه ایجاد شده است. به‌منظور تفکیک بهتر این تغییرات، سطح مقطع نمونه توسط میکروسکپ الکترونی رومیزی بررسی شد. نتایج این بررسی در شکل (۶) دیده می‌شوند. مشاهدات حاکی از آن است که نفوذ نیتروژن در سطح موجب شکستن لایه‌های پرلیت شده است. این رفتار می‌تواند به‌دلیل نفوذ نیتروژن به پرلیت و تشکیل نیترو کاربید آهن ($\text{Fe}_3(\text{C},\text{N})$) باشد. همان‌طور که در شکل (۶) دیده می‌شود، نفوذ افزون بر ساختار پرلیت، مرزدانه را نیز تحت تأثیر قرار داده است، چرا که رسوب‌های نیتريد آهن در مرز دانه‌ها مشاهده می‌شوند. بدیهی است که نفوذ مرز دانه‌ای در دماهای پایین، سریع‌تر از نفوذ حجمی است [17].

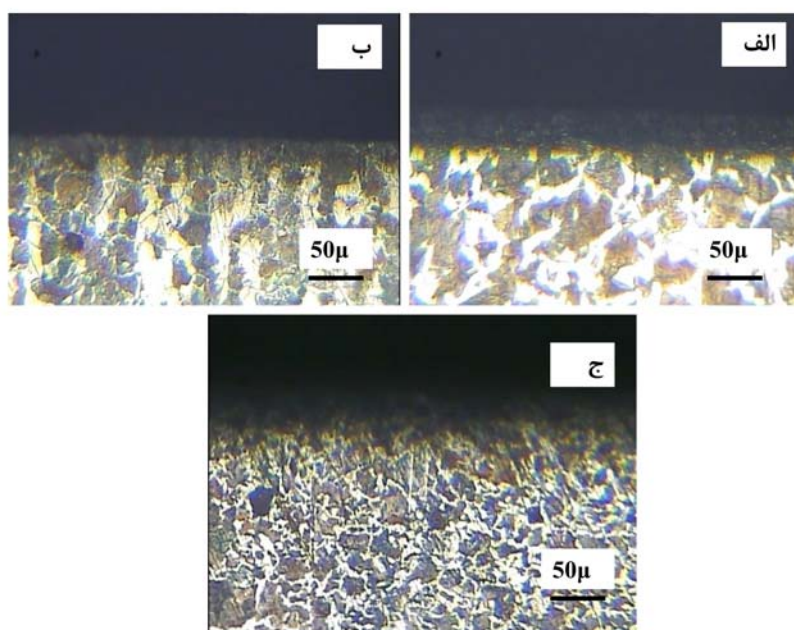
در تحقیقی که توسط محبوبی و عبدالوهابی انجام شده است، نشان داده شده است که با توجه به وابستگی ضریب‌های نفوذ حجمی و مرز دانه‌ای به دما، عمق نفوذ در این دو حالت متفاوت است. در دماهای پایین، با توجه به تحرک کم اتم‌های نیتروژن، نفوذ از مسیرهایی با فشردگی کم‌تر (مانند مرز دانه‌ها) صورت می‌گیرد. بنابراین، اتم‌های نیتروژن در طول مرزها قادر خواهند بود تا در عمق بیش‌تری نسبت به نواحی فشرده‌تر (مانند دانه‌ها و با سازوکار نفوذ حجمی) نفوذ یابند. این در حالی است که با افزایش دما، تحرک اتم‌های نیتروژن افزایش می‌یابد و نفوذ حجمی غالب می‌شود [18]. با توجه به این موضوع، عمق نفوذ نیتروژن به‌سمت درون نمونه‌ها اندازه‌گیری شد.

افزایش می‌دهند [20]. در این مطالعه، عمق نفوذ نیتروژن در نمونه‌های تاب‌کاری شده افزایش نیافته است. بنابراین، به نظر می‌رسد که تاب‌کاری تأثیری در ماهیت مرزهای دانه نداشته است و مرزهای دندانه‌دار را ایجاد نکرده است. افزون بر این، تأثیر ممانعت کنندگی نیتريد‌های آهن را باید در نظر گرفت. با تولید این رسوب‌ها در مرزهای دانه، عمق نفوذ کاهش می‌یابد.

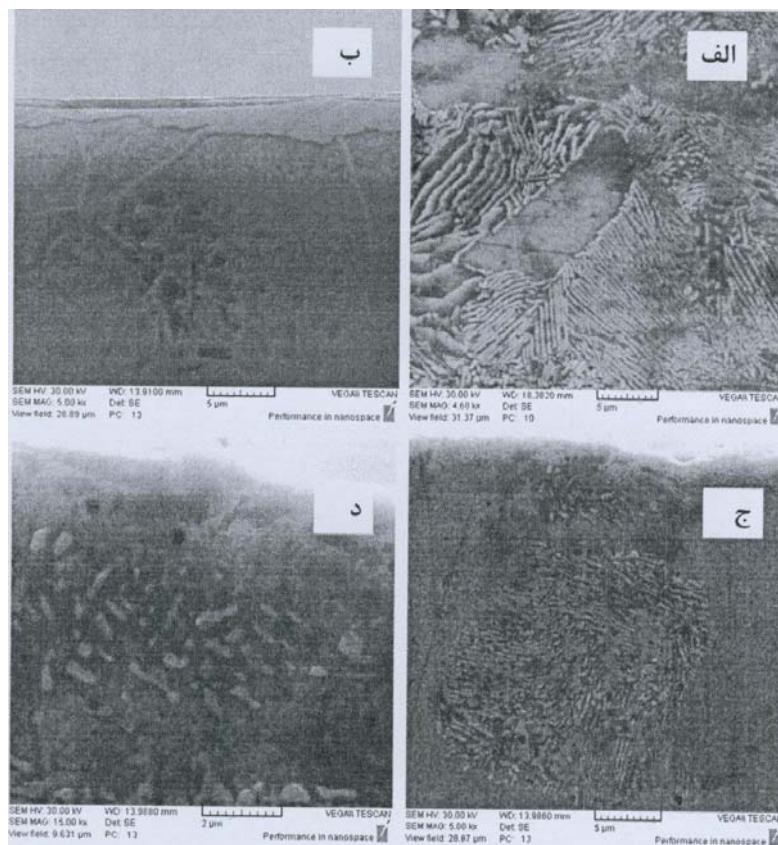
مرزهای دندانه‌دار با مهاجرت مرزها در دماهای انحلال بالا، تولید می‌شوند. دلیل دیگر، تأثیر ممانعت کنندگی رسوب‌ها (کاربیدها) می‌باشد [20]. این کاربیدها در مرزهای دانه باعث ایجاد مرزهای دندانه‌دار می‌شوند [20]. مرزهای دندانه‌دار از لغزش مرزهای دانه جلوگیری می‌کنند و باعث تغییر شکل دانه‌ها می‌شوند. افزون بر این، مرزهای دندانه‌دار مقاومت به خزش را بهبود می‌بخشند و نفوذ را از طریق مرزهای دانه



شکل ۴ طیف پراش پرتوی ایکس مربوط به نمونه‌ی مرجع پس از نیتروژن‌دهی.



شکل ۵ تصویرهای میکروسکپ نوری مربوط به مقطع نمونه‌های مرجع (الف)، تاب‌کاری شده در دمای 860°C (ب) و نرماله شده در دمای 860°C (پ).



شکل ۶ تصویرهای میکروسکپ الکترونی روبشی مربوط به نمونه‌های نیتروژن‌دهی شده؛ الف) نمونه‌ی مرجع، ب) نرماله شده در دمای 900°C و پ و ت) تابکاری شده در دمای 900°C .

جدول ۳ سختی سطح و عمق نفوذ نمونه‌های نیتروژن‌دهی شده

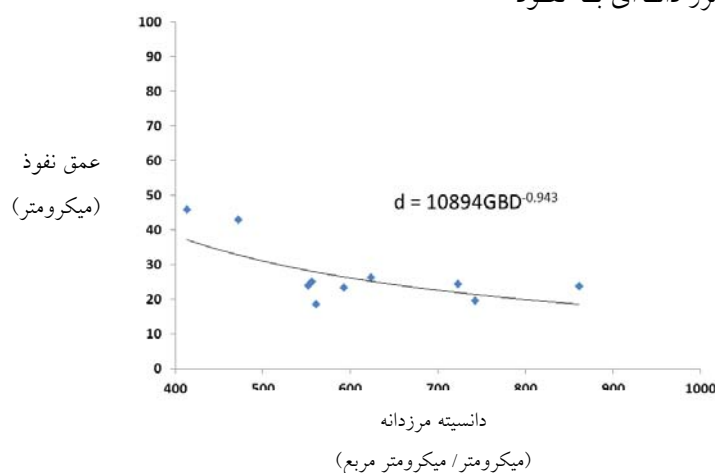
نمونه	دمای عملیات حرارتی ($^{\circ}\text{C}$)	سختی بعد از عملیات حرارتی (0.025 HV)	عمق نفوذ (μm)
مرجع	—	۷۲۴	۲۶/۲۵
نرماله شده	۸۶۰	۷۸۲	۲۳/۸۶
	۸۸۰	۱۰۰۲	۱۹/۶۹
	۹۰۰	۱۰۰۶	۲۴/۴۲
	۹۲۰	۱۱۶۸	۴۰/۹۵
تابکاری شده	۸۰۰	۴۷۳	۲۴/۱۵
	۸۲۰	۹۱۹	۱۸/۶۴
	۸۴۰	۸۹۴	۲۳/۳۷
	۸۶۰	۱۲۴۶	۲۵/۲
	۸۸۰	۱۰۰۶	۴۳/۰۵
	۹۰۰	۱۳۷۸	۴۵/۹۴

دانه). بنابراین، انتظار نفوذ بیش‌تری از مسیر مرزدانه‌ها وجود دارد و این، منجر به افزایش نفوذ می‌شود [13].

این در حالی است که با انجام عملیات نرماله کردن، چگالی مرز دانه‌ها افزایش می‌یابد (با کاهش اندازه‌ی

حجمی یا ترکیبی از آن‌ها تغییر خواهد کرد. تصویرهای میکروسکپ الکترونی روبشی، این روند را نشان می‌دهند (شکل ۶). همان‌طور که در این تصویرها دیده می‌شود، نفوذ حجمی از صفحه‌های پرلیت صورت می‌گیرد، اما این صفحه‌ها مکان‌های مرجّحی برای نفوذ نیستند. از طرف دیگر، نفوذ حجمی باعث شکستن صفحه‌ها و تشکیل فروکربونیتريدها خواهد شد. بنابراین، کاهش نفوذ با کاهش اندازه‌ی دانه، با تشکیل نیتريدهای مرز دانه‌ای ارتباط پیدا می‌کند. با ترسیم تغییرات عمق نفوذ بر حسب چگالی مرز دانه (GBD)، مشاهده می‌شود که افزایش چگالی مرز دانه باعث کاهش عمق نفوذ می‌شود. چگالی مرز دانه با ضرب کردن محیط یک دانه در تعداد دانه‌ها در هر ۱۰۰۰ میکرومتر مربع به دست می‌آید. این نتیجه با نتایج به دست آمده توسط سایر محققان [13,18]، در تضاد است. مطالعات قبلی نشان داده‌اند که عمق نفوذ با کاهش اندازه‌ی دانه و افزایش چگالی مرزهای دانه کاهش می‌یابد. این در حالی است که شکل (۷) نشان می‌دهد که افزایش چگالی مرزهای دانه، باعث کاهش عمق نفوذ می‌شود. همان‌طور که مشاهده می‌شود، رابطه‌ی $d = A \times GBD$ بین چگالی مرزهای دانه و عمق نفوذ برقرار است (که در آن، d ، A ، و n به ترتیب عمق نفوذ، ثابت نفوذ نیتروژن، چگالی مرزهای دانه و توان نفوذ می‌باشد). مقدار n به دست آمده از این رابطه برابر با ۰/۹۴۳ می‌باشد.

افزایش اندازه‌ی دانه در عملیات تاب‌کاری و کاهش نفوذ ناشی از آن، در تحقیقی که توسط مَندل و مائُوا انجام شده است، نشان داده شده است [14]. نوع عیب‌های بلوری، در نفوذ حالت جامد بسیار مهم است. ساختارهای با فشردگی کم‌تر، باعث نفوذ سریع‌تر اتم‌ها می‌شوند. مرزهای دانه به دلیل انرژی بالاتر و ساختار بازتر، مکان مناسبی برای جوانه‌زنی و رشد رسوب‌ها هستند. بنابراین، نفوذ از طریق مرزهای دانه سریع‌تر از نفوذ حجمی در فلزات و سرامیک‌هاست [21]. در حالت کلی، ضریب نفوذ مرز دانه‌ای در هر دمایی بالاتر از ضریب نفوذ حجمی است. این تفاوت، با کاهش دما افزایش می‌یابد. در دماهای پایین‌تر، ضریب نفوذ مرز دانه‌ای اهمیت بیشتری دارد و عمق نفوذ از مرزهای دانه بزرگ‌تر از عمق نفوذ حجمی است. با افزایش غلظت اتم‌های حل شده در مرز دانه، اتم‌ها از مرزهای دانه به درون دانه‌ها نفوذ می‌کنند [17]. بنابراین، با کاهش اندازه‌ی دانه، سطح مرز دانه‌ی بیش‌تری برای نفوذ فراهم می‌شود و این، باعث مهم شدن نقش مرزهای دانه در فرایند نفوذ خواهد شد [19]. در مورد برخی از عناصر، مانند نیتروژن، که توانایی برهم کنش با زیر لایه را دارند، به نظر می‌رسد که در ابتدای فرایند، افزایش چگالی مرزهای دانه منجر به افزایش نفوذ می‌شود، ولی تشکیل نیتريدها در مرزهای دانه در نتیجه‌ی واکنش شیمیایی آهن و نیتروژن، به عنوان یک مانع نفوذ در ادامه‌ی فرایند عمل خواهد کرد [19]. در این حالت، سازوکار نفوذ از نفوذ مرز دانه‌ای به نفوذ



شکل ۷ ارتباط بین عمق نفوذ و چگالی مرز دانه.

نفوذ مرز دانه ای برتری دارد. افزایش چگالی مرز دانه می تواند منجر به تشکیل نیتrideها و ایجاد موانع نفوذ در این نواحی شود. این رفتار به این علت است که ضریب نفوذ نیتروژن در نیتrideهای آهن کم تر از ضریب نفوذ نیتروژن در آهن α یا مرزهای دانه است. افزون بر این، نتایج به دست آمده نتایج حاصل از سختی سنجی سطح را تأیید می کنند. همان طور که مشاهده می شود، چگالی مرز دانه در دماهای بالاتر کم تر است و این باعث نفوذ حجمی نیتروژن می شود. در مورد نتایج سختی نیز این روند قابل مشاهده است.

نتیجه گیری

به کارگیری عملیات حرارتی قبل از نیتروژن دهی، تأثیر زیادی در عمق نفوذ نیتروژن دارد، زیرا عملیات حرارتی اندازه ی دانه و در نتیجه ی آن، مسیرهای نفوذ را تغییر می دهد. عمق نفوذ نیتروژن با انجام فرایندهای مختلف عملیات حرارتی مانند نرماله کردن و تاب کاری قابل تغییر است.

در این تحقیق، یک معادله ی توانی برای تغییرات عمق نفوذ بر حسب چگالی مرز دانه پیشنهاد شد. این معادله نشان می دهد که کاهش اندازه ی دانه منجر به افزایش عمق نفوذ می شود.

علامت منفی در توان رابطه $d = 10894 \text{ GBD}^{-0.943}$ نشان می دهد که دانسیته مرزدانه ها به صورت معکوس با عمق نفوذ در ارتباط است و بنابراین مقدار $|n|$ به ۱ نزدیک است. نشان می دهد که چگالی مرز دانه ها به صورت معکوس با عمق نفوذ در ارتباط است. بنابراین، مقدار $|n|$ به ۱ نزدیک است. وقتی n عددی بین ۰/۵ و ۱ می باشد، یک واکنش شیمیایی سازوکار کنترل کننده است [22]. این رفتار می تواند نشان دهنده ی این واقعیت باشد که در مراحل اولیه، نفوذ از مرز دانه ها به دلیل چگالی بالای آن ها، انجام می گیرد و افزایش زمان نیتروژن دهی، منجر به اشباع شدن مرزها از اتم های نیتروژن و تشکیل نیتride آهن در مرزهای دانه می شود. از آن جا که تشکیل نیتride آهن یک واکنش شیمیایی است، نزدیکی n به ۱ توجیه پذیر است. از تصویرهای میکروسکپ الکترونی روبشی می توان متوجه شد که نفوذ نیتروژن منجر به شکست لایه های پرلیت می شود. شکستن لایه های پرلیت، در نتیجه ی انتقال نفوذ نیتروژن از مرزهای دانه به درون دانه است. این فرایند تأیید می کند که نفوذ مستقل از تأثیر مرز دانه ها انجام گرفته است و به این ترتیب، به حالت حجمی تغییر یافته است. بنابراین، با در نظر گرفتن معادله ی حاصل از شکل (۷)، می توان نتیجه گرفت که در هر دمایی از نیتروژن دهی، نفوذ حجمی بر

مراجع

- Edenhofer, B., "Physical & Metallurgical aspects of ion nitriding- part 1", Heat treatment, Vol. 1, pp. 23-28, (1974).
- Liu, C.L., Chu, P.k., Lin, G.Q. and Qi, M., "Anti-corrosion characteristics of nitride-coated AISI 316L stainless steel coronary stents", Surface & Coating Technology, Vol. 201, pp. 2802-2806, (2006).
- Li, C.X. and Bell, T., "Corrosion properties of plasma nitride AISI 410 martensitic stainless steel in 3.5% NaCl and 1% HCl aqueous solutions", Corrosion Science, Vol.48, pp. 2036-2049, (2006).
- Li, C.X. and Bell, T., "Corrosion properties of active screen plasma nitrided 316 austenitic stainless steel", Corrosion Science, Vol. 46, pp. 1527-1547, (2004).

5. Fossati, A., Borgioli, F., Galvanetto, E. and Bacci, T., "Glow-Discharge nitriding of AISI 316L austenitic stainless steel: influence of treatment time", Surface & Coating Technology, Vol. 200, pp. 3511-3517, (2006).
6. Olzon-Dionysio, M., de Souza, S.D., Basso, R.L.O. and de Souza, S., "Application of Mössbauer spectroscopy to the study of corrosion resistance in NaCl Solution of plasma nitride AISI 316L stainless steel", Surface & Coating Technology, Vol. 202, pp. 3607-3614, (2008).
7. Karaoğlu, S., "Structural characterization and wear behavior of plasma-nitrided AISI 5140 Low-alloy steel", Material Characterization, Vol. 49, pp. 349-357, (2003).
8. Ashrafizadeh, F., "Influence of plasma and gas nitriding on fatigue resistance of plain carbon (ck45) steel", Surface & coating Technology, Vol. 1196, pp. 174-175, (2003).
9. Czerwicu, T., Reneyier, N. and Michel, H., "Low-temperature plasma- assisted nitriding", Surface & Coating Technology, Vol. 131, pp. 267-277, (2000).
10. Hombeck, F. and Bell, T., "Environmentally harmless plasma thermochemical processes", Surface Engineering, Vol. 7, pp. 45-52, (1997).
11. Gavriljuk, V.G. and Berns, H., "High Nitrogen steels", springer, Berlin, (1999).
12. Tong, W.P., Tao, N.R., Wang, Z.B., Lu, J. and Lu, K., "Nitriding Iron at lower temperatures", Science, Vol. 31, pp. 686-688, (2003).
13. Aghajani, H., Madanipour, H., Soltanieh, M., Mahboubi, F. and Naseredini M., "Effect of Pre-heat treatment on Plasma Nitriding of Hot Work Tool Steel", 17th IFHT SE Congress, Kobe, Japan, (2008).
14. Manova, D., Mandl, S., Neumann, H. and Rauschenbach, B., "Influence of grain size on nitrogen diffusivity in austenitic stainless steel", Surface & Coating Technology, Vol. 201, pp. 6686-6689, (2007).
۱۵. گلعدادر م.ع، "اصول و کاربرد عملیات حرارتی فولادها"، مرکز نشر دانشگاه صنعتی اصفهان، (۱۳۸۵).
16. Mahboubi, F. and Fattah, M., "Duplex treatment of plasma nitriding and plasma oxidation of plain carbon steel", Vacuum, Vol. 79, pp. 1-6, (2005).
17. Porter, D.A. and Easterling, K.E., "Phase Transformations in Metals and Alloys", Nelson Thomes, (1992).
18. Mahboubi, F. and Abdolvahabi, K., "The effect of temperature on plasma nitriding behavior of DIN 1.6959 low alloy steel", Vacuum, Vol. 81, pp. 239-243, (2006).
19. Reed- Hill, R.E. and Abbaschian, R., "Physical Metallurgy Principles", Pws-Kent Pub, (1992).
20. Koul, A.K. and Thamburaj, R., "Serrated grain boundary formation potential of Ni-Based superalloys and its implications", Metallurgical Transaction A, Vol. 16A, pp. 17-26, (1985).
21. Smith, W.F., "Principles of materials science and engineering", McGraw-Hill, (1990).
22. Xu L., Cu Y.Y., Hao Y.L., Yang R., "Growth of intermetallic layer in multi-laminated Ti/Al diffusion couples", Materials science and Engineering A, Vol. 435-436, pp. 638-647, (2006).

مشخصه‌یابی و بررسی تأثیر بلورینه شدن بر تخلخل موجود در پوشش متشکل از اکسیدهای فلزی مخلوط آلومینیم/ منیزیم/ تیتانیم*

زهرا انصاری^(۱) مصطفی علیزاده^(۲) عباس صادق زاده عطار^(۳)

چکیده

اخیراً از اکسیدهای فلزی مخلوط به دلیل خواص مناسب از جمله مقاومت شیمیایی و پایداری حرارتی بالا، به عنوان پوشش‌های مقاوم به خوردگی در کاربردهای بسیاری استفاده شده است. در پژوهش حاضر، پوششی از اکسیدهای فلزی مخلوط آلومینیم/ منیزیم/ تیتانیم به روش سُل-ژل و با استفاده از فرایند غوطه‌وری، بر روی آلیاژ آلومینیم سری ۱۱۰۰ اعمال شد و تأثیر نسبت‌های مولی متفاوت و عملیات حرارتی بر خواص پوشش‌های به دست آمده بررسی شد. سپس، به منظور بررسی تأثیر بلورینه شدن پوشش‌های ایجاد شده، از آزمون‌های پراش پرتوی ایکس و ریزسختی سنجی ویکرز و همچنین، میکروسکپ الکترونی روبشی استفاده شد. رفتار خوردگی نمونه‌ها، با استفاده از آزمون‌های پتانسیل مدار باز (OCP) و پلاریزاسیون پتانسیودینامیک در محلول ۳/۵ درصد وزنی کلرید سدیم بررسی شد. نتایج نشان دادند که پوشش‌های سُل-ژل بی‌شکل نسبت به پوشش‌های بلورین، تخلخل کم‌تر و مقاومت به خوردگی بهتری داشته است. سرعت خوردگی نمونه‌های بلورین نسبت به نمونه‌های بی‌شکل با نسبت‌های مولی ۵:۱:۳ و ۲/۵:۳:۴ از Al/Mg/Ti، به ترتیب ۵ و ۱۳ برابر و درصد تخلخل آن‌ها ۱۷ و ۲۷ برابر شد. **واژه‌های کلیدی** پوشش اکسیدهای فلزی مخلوط آلومینیم/ منیزیم/ تیتانیم، روش سُل-ژل، ریزسختی ویکرز، آزمون پلاریزاسیون پتانسیودینامیک، تخلخل.

Characterization and Evaluation of the Effect of Crystallization on the Porosity of Aluminium/Magnesium/Titanium Mixed-Metal Oxides Sol-Gel Coating

Z. Ansari M. alizadeh A. sadeghzadeh atar

Abstract

Recently, mixed-metal oxides with suitable properties such as high chemical resistance and thermal stability, have been used in a wide range of applications as corrosion resistant coatings. In the present study, Aluminum/Magnesium/Titanium mixed-metal oxides was used as a coating on AA1100 aluminum by sol-gel method and by dip coating process and the effect of various molar fractions and heat treatment cycle on properties of this coating was investigated. In order to study the effect of crystallinity of the coated samples, test samples were characterized using X-ray diffraction (XRD) and Vickers microhardness analyses and their microstructures were examined by Scanning Electron Microscope (SEM). The corrosion behavior of samples were also studied by Open Circuit Potential (OCP) and potentiodynamic polarization techniques in 3.5 wt.% NaCl solution. The results showed that the amorphous sol-gel coatings are less porous representing better corrosion resistance when they are compared with the crystalline coatings. The corrosion rates of the crystalline samples with Al/Mg/Ti molar ratios of 5:1:3 and 2.5:3:4 were 5 and 13 times greater, respectively, than those for the amorphous samples and the porosity contents in the former samples with the same molar ratios were 17 and 27 times greater than those of the latter samples, respectively.

Key Words Aluminum/Magnesium/Titanium mixed-metal oxides coating, Sol-gel method, Vickers microhardness, Potentiodynamic polarization test, Porosity.

* نسخه‌ی نخست مقاله در تاریخ ۹۳/۰۲/۰۶ و نسخه‌ی پایانی آن در تاریخ ۹۳/۰۲/۲۹ به دفتر نشریه رسیده است.

(۱) کارشناس ارشد، گروه مهندسی مواد، دانشکده علوم و فناوری‌های نوین، دانشگاه تحصیلات تکمیلی صنعتی و فناوری پیشرفته‌ی کرمان

(۲) استادیار، گروه مهندسی مواد، پژوهشکده‌ی مهندسی مواد، دانشگاه تحصیلات تکمیلی صنعتی و فناوری پیشرفته‌ی کرمان

(۳) استادیار، گروه مهندسی متالورژی و مواد، دانشکده مهندسی، دانشگاه کاشان

مقدمه

آلومینیم و آلیاژهای آن امروزه در هزاران سازه‌ی صنعتی مثل سازه‌های دریایی، هواپیما، نیروگاه‌ها و مانند آن استفاده می‌شوند. با وجودی که آلومینیم و آلیاژهای آن به دلیل قیمت پایین، وزن سبک، رسانایی حرارتی و الکتریکی بالا، جابجایی ویژه‌ای از دیدگاه اقتصادی و صنعتی پیدا کرده‌اند، اما برای خوردگی در محیط‌های حاوی یون کلراید، بسیار مستعدند. خوردگی یکی از دلایل عمده‌ی از دست رفتن مواد انرژی می‌باشد. طبق گزارشات موجود، ۲۰ درصد از انرژی جهانی و به طور میانگین ۴/۲ درصد از درآمد ناخالص ملی، به دلیل وقوع خوردگی و خسارت ناشی از آن، هدر می‌رود [1]. یکی از راه‌های جلوگیری از وقوع خوردگی فلزات، کاربرد پوشش است. اعمال پوشش‌های مخلوط فلزی سُل - ژل با پایداری شیمیایی و حرارتی عالی بر روی زیرلایه‌های فلزی، موجب افزایش مقاومت به خوردگی و اکسایش آن‌ها می‌شود. اکسیدهای فلزی، مخلوط یک ترکیب غیرآلی شامل چند نوع اکسید فلزی می‌باشند. با مخلوط کردن اکسیدهای فلزی، می‌توان بر محدودیت‌های لایه‌های اکسیدی تکی غلبه کرد و به این ترتیب، به خواص بهتری از جمله مقاومت به خوردگی بالا، رسید [2]. به عنوان مثال، پوشش‌های مخلوط فلزی سُل - ژل مانند تیتانیوم-سریا [3]، سیلیکا-تیتانیوم [4] و سیلیکا-زیرکونیا [5]، خواص حفاظتی عالی، پایداری شیمیایی و مقاومت به خوردگی بالایی در محیط‌های خورنده از خود نشان می‌دهند. افزون بر این، روش سُل - ژل یک روش حفاظت سطحی غیرسمی و سازگار با محیط زیست است و جایگزین مناسبی برای سایر روش‌های پوشش‌دهی سمی (استفاده از پوشش‌های کرومات) است. از طرف دیگر، بیش‌تر پوشش‌های سرامیکی به وسیله‌ی روش سُل - ژل اعمال می‌شوند، زیرا این

روش به تجهیزات و دمای کاری کم‌تری نیاز دارد و می‌تواند جواب‌گوی تولید قطعه‌هایی به شکل‌های بزرگ و پیچیده باشد [6-8]. در این تحقیق، ابتدا پوشش‌های اکسیدی فلزی آلومینیم/منیزیم/تیتانیوم با نسبت‌های مولی متفاوت از واکنش‌گرها به روش سُل - ژل و فرایند غوطه‌وری، بر روی زیرلایه‌های آلومینیم سری ۱۱۰۰ ایجاد شد. سپس، به منظور بررسی تأثیر اعمال این پوشش‌ها بر خواص خوردگی زیرلایه‌ی آلومینیمی، از آزمون پلاریزاسیون پتانسیودینامیک استفاده شد. رفتار خوردگی نمونه‌ها، بر مبنای جابه‌جایی نمودارهای پلاریزاسیون و تغییرات چگالی جریان خوردگی بررسی شد.

مواد و روش تحقیق

زیر لایه‌های مورد استفاده برای اعمال پوشش، از جنس آلومینیم سری ۱۱۰۰ با ترکیب شیمیایی ارائه شده در جدول (۱)، تهیه شد و سپس قطعاتی از آن به ابعاد ۳×۱×۰/۳ سانتی متر، به وسیله‌ی دستگاه برش برش زده شد.

تهیه‌ی سُل‌ها و آماده‌سازی نمونه‌ها

در این تحقیق، دو سُل (انواع A و B) با نسبت‌های مولی متفاوت (۵:۱:۳ و ۲/۵:۳:۴) از واکنش‌گرهای (Al:Mg:Ti) به روش مشروح‌ی زیر تهیه شد [9-۱۰]: برای تهیه‌ی سُل‌هایی از اکسیدهای فلزی مخلوط آلومینیم/منیزیم/تیتانیوم، ابتدا مقدار بهینه‌ای از نیترات آلومینیم در اتانول حل شد و پس از آن، ایزوپروپوکساید تیتانیوم به محلول اضافه شد و مجموعه به مدت زمان ۳۰ دقیقه هم زده شد. پس از آن، استیل استون به منظور پایداری سُل اضافه شد و کل محلول به مدت یک ساعت مخلوط شد (محلول شماره‌ی ۱).

جدول ۱ ترکیب شیمیایی آلیاژ آلومینیم سری ۱۱۰۰ مورد استفاده در این تحقیق (بر حسب درصد وزنی)

Si	Ni	Ti	Zn	Fe	Cu	Mn	Mg	Al
۰/۱۸۳	۰/۰۰۱	۰/۰۰۵	۰/۰۱	۰/۵۵۱	۰/۰۱۲۶	۰/۰۲۲	۰/۰۶۹	۹۹/۱۴۶۴

و پس از آن، در دمای 450°C به مدت دو ساعت در کوره‌ای به همراه دمش گاز آرگون قرار گرفتند. گفتنی است که نرخ گرمایش و سرمایش کوره، در حدود 10°C بر دقیقه بود.

برای شناسایی ترکیب‌ها و فازهای موجود در پوشش‌های اکسید فلزی آلومینیم/ منیزیم/ تیتانیم پس از عملیات حرارتی، بر روی نمونه‌ها آزمون پراش پرتوی ایکس انجام گرفت. برای این منظور، از دستگاه پراش سنج پرتوی ایکس مدل Bruker D8 ساخت شرکت آلمان با ولتاژ 40 کیلوولت و جریان 40 میلی‌آمپر در بازه‌ی زاویه‌ی پراش (2θ) برابر با 20 تا 70 درجه و اندازه‌ی گام $0/01$ ، استفاده شد. پرتوی ایکس مورد استفاده از نوع $\text{CuK}\alpha$ با طول موج $0/154$ نانومتر بود. افزون بر این، فازشناسی مربوط به الگوهای پراش سنجی پرتوی ایکس، با استفاده از نرم‌افزار Pert X HighScore نسخه 1.0d انجام شد.

ریزسختی نمونه‌های پوشش داده شده بر حسب ویکرز قبل و پس از عملیات حرارتی، توسط دستگاه STRUERS Duramin اندازه‌گیری شد. نیروی اعمالی بر همه‌ی نمونه‌ها برابر با 980 میلی‌نیوتن و مدت زمان اعمال آن برابر با 10 ثانیه انتخاب شد. مطابق با استاندارد ASTM E384-05، از هر نمونه سه بار سختی گرفته شد.

برای مشاهده‌ی ریزساختار و مرفولوژی پوشش‌های اکسیدی مخلوط آلومینیم/ منیزیم/ تیتانیم قبل و پس از بلورینه شدن، از میکروسکپ الکترونی روبشی مدل CamScan 2300 MV با رشته‌ی تنگستنی

سپس در یک اِرن جداگانه، نیترات منیزیم در اتانول حل و تا انحلال کامل نگه‌داری شد (محلول ۲). در نهایت، محللول‌های ۱ و ۲ با یکدیگر مخلوط شدند و پس از افزودن مقدار کمی اسید نیتریک به محللول، به مدت زمان یک ساعت هم زده شد و سُل نهایی در بشر در بسته قرار گرفت. دمای محللول‌سازی، دمای اتاق در نظر گرفته شد و pH سُل‌ها با نسبت مولی ($5:1:3$) و ($2/5:3:4$)، به ترتیب برابر با $1/6$ و $1/7$ بود. پس از آن، نوبت به وارد کردن نمونه‌ها درون محللول سُل به‌روش غوطه‌وری رسید، اما پیش از آن، سطح نمونه‌ها به آماده‌سازی نیاز داشت.

برای به‌دست آوردن سطحی صاف و مناسب برای چسبندگی بهتر پوشش، سطح نمونه‌ها تا سمباده‌ی شماره‌ی 4000 پرداخت شد و پس از شسته شدن، خشک شد. سپس، نمونه‌ها به مدت ده دقیقه در حمام اولتراسونیک با محللول 10 درصد هیدروکسید سدیم، قرار گرفتند. پیش از قرارگیری در محللول سُل، نمونه‌ها با آب مقطر شستشو داده شدند و به‌طور کامل خشک شدند. در مرحله‌ی بعد، نمونه‌ها با استفاده از دستگاه پوشش‌دهی غوطه‌وری (Dip Coating) با سرعت تقریبی 1 میلی‌متر بر ثانیه و درون محللول‌های سُل تهیه شده، فرو برده شدند و پس از خروج، در دمای محیط خشک شدند. عمل غوطه‌وری زیرلایه‌های آلومینیمی درون محللول‌های سُل، چهار بار پشت سر هم تکرار شد. برای بررسی تأثیر بلورینه شدن بر مرفولوژی و ساختار پوشش‌ها، نمونه‌های پوشش داده شده ابتدا در دمای 50°C به مدت یک ساعت در آون خشک شدند

شامل $MgAl_2O_4$, Ti_3O_5 , Al_2Ti و Al_2O_3 می‌باشند. افزون بر این، شدت پیک‌های ظاهر شده برای نمونه‌ی پوشش داده شده در سُل A (نمونه‌ی ۳) بیش‌تر از شدت پیک‌های مربوط به نمونه‌ی پوشش داده شده در سُل B (نمونه‌ی ۴) می‌باشد که این می‌تواند به دلیل بهینه بودن نسبت مولی استفاده شده در سُل A نسبت به سُل B باشد.

ریزسختی سنجی و بکرز

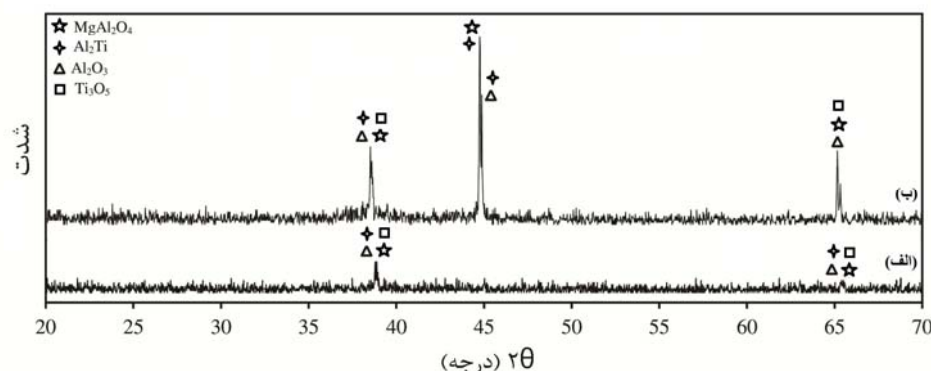
تغییرات ریزسختی برای زیرلایه‌ی آلومینیم فاقد پوشش (نمونه‌ی ۰)، پوشش داده شده در سُل A قبل و پس از عملیات حرارتی (نمونه‌های ۱ و ۳) و پوشش داده شده در سُل B قبل و پس از عملیات حرارتی (نمونه‌های ۲ و ۴)، در شکل (۲) نشان داده شده‌اند. همان‌گونه که مشاهده می‌شود، ریزسختی زیرلایه‌ی آلومینیم پس از پوشش‌دهی افزایش یافته است. در طول فرایند عملیات حرارتی به‌علت بلورینه شدن، ریزسختی پوشش‌ها افزایش یافته‌اند، به‌طوری که این افزایش ریزسختی برای نمونه‌های پوشش داده شده در سُل A به‌علت بلورینه شدن بهتر پوشش و تشکیل بیش‌تر فازهای بلورین، بیش‌تر است. این افزایش سختی را می‌توان به از بین رفتن ترکیب‌های آلی و بلورینه شدن پوشش نسبت داد. قبل از انجام عملیات حرارتی، پوشش به دلیل دارا بودن ترکیب‌های آلی مانند هیدرات آلومینا و نظیر آن، نرم است و افزون بر این، بی‌شکل است، اما پس از عملیات حرارتی، فازهای سخت بلورین ایجاد شده‌اند و همه‌ی ترکیب‌های نرم آلی از بین رفته‌اند و در نتیجه، بلورینه شدن باعث اصلاح خواص مکانیکی مانند ریزسختی، می‌شود [11,12].

به‌عنوان منبع تأمین الکترون کاتد گرم، استفاده شد. برای جلوگیری از ایجاد شارژ الکترونی هنگام مشاهده‌ی ریزساختار، نمونه‌ها به‌وسیله‌ی دستگاه Ion Sputtering Coater، با طلا پوشش داده شدند. در نهایت، خواص خوردگی نمونه‌ی خام آلومینیمی (نمونه‌ی ۰) و نمونه‌های پوشش داده شده‌ی اکسیدی آلومینیم/ منیزیم/ تیتانیم با نسبت‌های مولی متفاوت بدون عملیات حرارتی (نمونه‌ی ۱ تهیه شده از سُل A و نمونه‌ی ۲ تهیه شده از سُل B) و عملیات حرارتی شده (نمونه‌ی ۳ تهیه شده از سُل A و نمونه‌ی ۴ تهیه شده از سُل B) بررسی شد. ارزیابی رفتار خوردگی همه‌ی نمونه‌ها، با استفاده از پتانسیل مدار باز (OCP) و آزمون پلاریزاسیون پتانسیودینامیک، به‌کمک دستگاه پتانسیواستات/گالوانواستات مدل M۲۶۳A محصول شرکت EG&G در محلول ۳/۵ درصد نمک در دمای محیط و با نرخ روبش ۱ میلی‌ولت بر ثانیه، انجام شد. نمونه‌ها به‌مدت زمان ۱۲ ساعت در محلول کلرید سدیم غوطه‌ور شدند تا به حالت پایدار برسند و تغییرات کم‌تر از ۵ میلی‌ولت در ۵ دقیقه، به‌عنوان حالت پایداری در نظر گرفته شد.

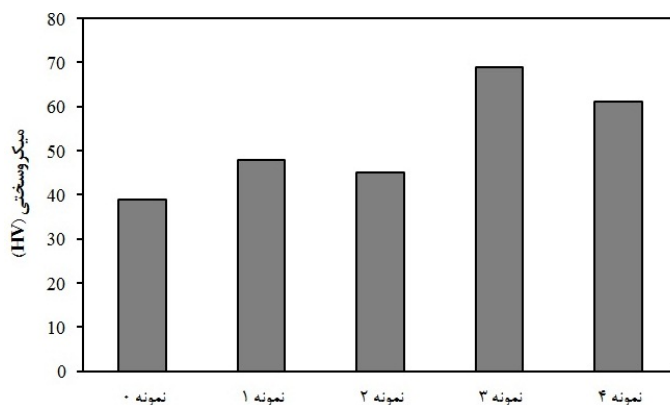
نتایج و بحث

آزمون پراش پرتوی ایکس

شکل (۱)، نتایج آزمون پراش پرتوی ایکس مربوط به نمونه‌ی پوشش داده شده در محلول‌های سُل A و B بعد از عملیات حرارتی را نشان می‌دهد. با انجام عملیات حرارتی بر روی پوشش‌ها، پیک‌هایی در نمودارها ظاهر می‌شوند که حاکی از بلورینه شدن ساختارهای بی‌شکل در نتیجه‌ی عملیات حرارتی می‌باشد. نتایج آزمون پراش پرتوی ایکس نشان می‌دهند که فازهای موجود در پوشش‌های عملیات حرارتی شده در دمای 450°C به‌مدت دو ساعت،



شکل ۱ طیف‌های پراش پرتوی ایکس مربوط به (الف) نمونه ۴ و (ب) نمونه ۳.



شکل ۲ نتایج حاصل از آزمون ریزسختی سنجی نمونه‌ها (مقدار و مدت زمان نیروی اعمالی ۹۸۰ میلی‌نیوتن و ۱۰ ثانیه بوده است).

پوشش به‌طور قابل ملاحظه‌ای مانع از خوردگی فلز در محلول کلرید سدیم شده است. افزون بر این، نمونه‌های پوشش داده شده در سُل A (هم‌بی‌شکل و هم عملیات حرارتی شده، نمونه‌های ۱ و ۳) مقدار خوردگی کم‌تری نسبت به نمونه‌های پوشش داده شده در سُل B (هم‌بی‌شکل و هم عملیات حرارتی شده، نمونه‌های ۲ و ۴) دارند، به‌طوری که نمونه‌ی ۱ کم‌ترین مقدار خوردگی و نمونه‌ی ۴ بیش‌ترین خوردگی و تعداد حفره‌ها را به نمایش گذاشته‌اند.

بررسی رفتار خوردگی

نتایج آزمون پتانسیل مدار باز (OCP). پتانسیل مدار باز مربوط به نمونه‌ی آلومینیم فاقد پوشش و نمونه‌های پوشش‌دار بی‌شکل و بلورین با نسبت‌های مولی مورد

بررسی‌های ریزساختاری به‌وسیله‌ی میکروسکپ

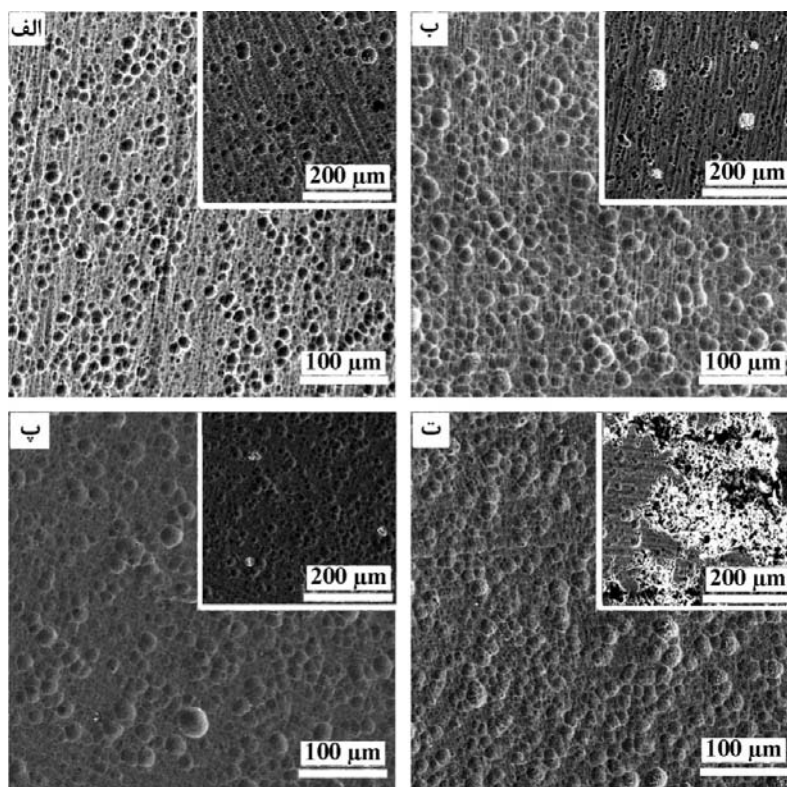
الکترونی روبشی

شکل (۳)، تصویرهای میکروسکپ الکترونی روبشی (تصویرهای بزرگ) از نمونه‌های پوشش داده شده حاصل از سُل A (نمونه‌های ۱ و ۳) و سُل B (نمونه‌های ۲ و ۴) را نشان می‌دهد. همان‌طور که در این تصویرها مشاهده می‌شود، نمونه‌های پوشش داده شده در سُل A ساختاری با ناهمواری‌های سطحی ریزتر و یکنواخت‌تر نسبت به نمونه‌های پوشش داده شده در سُل B دارند. این بیان‌گر وجود ترکیب بهینه‌ی نسبت‌های مولی واکنش‌گرها در سُل A است.

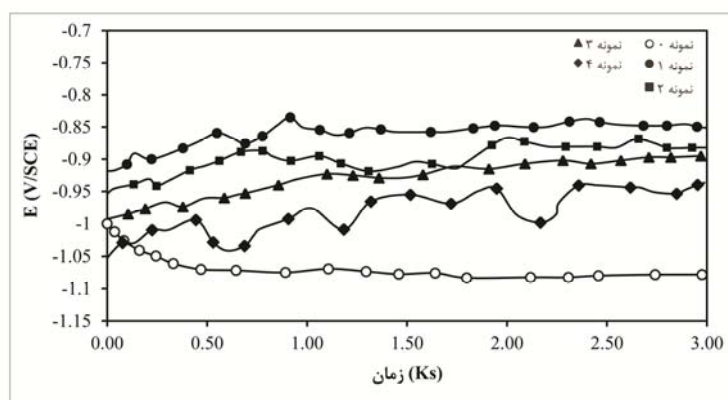
در شکل (۳)، تصویرهای میکروسکپ الکترونی روبشی پس از آزمون خوردگی نشان داده شده‌اند (تصویرهای کوچک). این تصویرها نشان می‌دهند که

تماس با محیط‌های آبی تشکیل می‌شود، از لحاظ فیزیکی و شیمیایی دارای ساختار پیچیده‌ای است. این لایه در تماس با آب، هیدراته می‌شود و با گذشت زمان، خواص آن تغییر می‌کند. لایه‌ی اکسیدی Al_2O_3 با نفوذ یون‌های آلومینیم از فلز به سمت فصل مشترک اکسید/محلول رشد می‌کند و ترک‌های موجود در لایه‌ی رویین، معمولاً به ذرات بین فلزی در سطح آلومینیم پایه مربوط می‌شوند. از آنجا که لایه‌ی رویین روی این ذرات، دارای خواص حفاظتی کم‌تری می‌باشد، سرعت واکنش‌های آندی و کاتدی در ترک‌ها بیش‌تر است و با قرارگیری آن در محیط حاوی یون‌های کلراید، با جذب و نفوذ و تجمع این یون‌های مخرب بر روی نواقص لایه‌ی اکسیدی، سرعت خوردگی آلومینیم بسیار تسریع می‌شود، تا جایی که پتانسیل مدار باز آن به حدود $-1/07$ می‌رسد [13].

نظر، در محلول $3/5$ درصد کلرید سدیم در دمای اتاق اندازه‌گیری شد و نمودار تغییرات آن در شکل (۴) ترسیم شده است. نتایج به‌دست آمده نشان می‌دهند که با انجام عملیات حرارتی و بلورینه شدن پوشش‌ها، پتانسیل OCP به سمت مقادیر منفی‌تر منتقل می‌شود و این نشان‌دهنده‌ی کاهش مقاومت به خوردگی پوشش‌های بلورین در مقایسه با پوشش‌های بی‌شکل است. به عبارت دیگر، به‌علت پایداری بهتر پوشش‌های بی‌شکل، پتانسیل OCP برای آن‌ها به سمت مقادیر مثبت‌تر جابه‌جا می‌شود. مثبت‌ترین میزان پتانسیل OCP برای نمونه‌ی ۱ می‌باشد و این، بیان‌گر عملکرد بهتر این پوشش در مقایسه با سایر نمونه‌ها می‌باشد. منفی‌ترین مقدار پتانسیل OCP مربوط به نمونه‌ی ۰ (زیرلایه‌ی آلومینیم فاقد پوشش) به‌دست آمد. در نمونه‌ی آلومینیم فاقد پوشش، لایه‌ی اکسیدی که در



شکل ۳ تصویرهای میکروسکپ الکترونی روبشی مربوط به نمونه‌ها قبل و پس از آزمون خوردگی؛ الف) نمونه‌ی ۱، ب) نمونه‌ی ۳، پ) نمونه‌ی ۲ و ت) نمونه‌ی ۴، (تصویرهای کوچک مربوط به پس از آزمون خوردگی در محلول $3/5$ درصد نمک در دمای محیط و با نرخ روبش ۱ میلی‌ولت بر ثانیه هستند).



شکل ۴ نمودارهای پتانسیل مدار باز (OCP) مربوط به نمونه‌های ۰، ۱، ۲، ۳ و ۴ در محلول ۳/۵ درصد کلرید سدیم (در دمای محیط و به مدت ۳۰۰۰ ثانیه).

عملیات حرارتی، منجر به ایجاد پوششی ناهموار و متخلخل می‌شود. این پوشش ناهموار، با وجود داشتن ترک‌ها و تخلخل زیاد، منجر به ناهمگن شدن پوشش و تغییر شکل خوردگی از حالت یکنواخت به حالت موضعی می‌شود و نمودارهای پلاریزاسیون مربوط به نمونه‌های عملیات حرارتی شده را به سمت نرخ‌های خوردگی بالاتر منتقل می‌کند. با مقایسه‌ی این نمودارها، مشخص می‌شود که با اعمال پوشش بر روی زیرلایه‌ی آلومینیم، نمودارها به سمت چپ منتقل می‌شوند (به سمت چگالی جریان خوردگی کم‌تر) و نمونه پتانسیل مثبت‌تری نسبت به نمونه‌ی فاقد پوشش می‌یابد. مطابق با نتایج جدول (۲)، نمونه‌ی فاقد پوشش (نمونه‌ی ۰) چگالی جریان خوردگی بالاتری دارد ($1.095 \mu A/cm^2$). اعمال پوشش اکسیدی آلومینیم/ منیزیم/ تیتانیم بر روی زیرلایه‌ی آلومینیم، چگالی جریان خوردگی را به میزان قابل توجهی کاهش می‌دهد و این نشان می‌دهد که نمونه‌های پوشش‌دار مقاومت به خوردگی بسیار بهتری نسبت به نمونه‌ی فاقد پوشش دارند. این رفتار را می‌توان به نقش پوشش اعمالی در مسدود کردن مکان‌های فعال و بنابراین، کم کردن مساحت سطح فعال خوردگی نسبت داد. از روند تغییرات پتانسیل‌های خوردگی ارائه شده در جدول (۲) می‌توان دریافت که نمونه‌های پوشش داده شده در محلول‌های سُل A و B بدون عملیات حرارتی (نمونه‌های ۱ و ۲)، پتانسیل خوردگی مثبت‌تری دارند

نتایج آزمون پلاریزاسیون پتانسیودینامیک. نمودارهای پلاریزاسیون برای زیرلایه‌ی آلومینیم فاقد پوشش (نمونه‌ی ۰)، پوشش داده شده در محلول‌های سُل A و B بدون عملیات حرارتی (نمونه‌های ۱ و ۲) و پوشش داده شده در محلول‌های سُل A و B عملیات حرارتی شده در دمای $50^\circ C$ (نمونه‌های ۳ و ۴) در محلول ۳/۵ درصد کلرید سدیم در دمای اتاق، در شکل (۵) نشان داده شده‌اند. نتایج به‌دست آمده از این آزمون، در جدول (۲) خلاصه شده‌اند.

پس از خشک شدن پوشش در آون در دمای $50^\circ C$ (پوشش بی‌شکل)، همه‌ی سازنده‌های آلی که در حفظ رفتار موم‌سانی پوشش کاملاً مفید هستند، در پوشش سُل - ژل حضور دارند. با توجه به تصویرهای میکروسکپ الکترونی رویشی در شکل (۳)، پوشش بی‌شکل، پوششی با دانه‌بندی ریز و تقریباً یکنواخت و هموار است که به دلیل حفظ گروه‌های آلی خود، رفتار موم‌سانی مناسبی خواهد داشت. این پوشش بلورین نیست و تنش کششی و ریزترک‌ها در آن، کمینه‌اند. انجام عملیات حرارتی بر روی پوشش در دمای $50^\circ C$ ، منجر به بلورینه شدن و حذف گروه‌های آلی پوشش می‌شود. در مجموع، وجود اختلاف بین ضریب انبساط حرارتی پوشش سُل - ژل اکسیدی آلومینیم/ منیزیم/ تیتانیم و زیرلایه‌ی آلومینیم و انتقال حالت فاز از بی‌شکل به بلورین و از بین رفتن ویژگی موم‌سانی پوشش با ایجاد تنش کششی و فشاری در طول فرایند

مخرب، خوردگی شدیدی در محل نقص‌های موجود در لایه‌ی اکسیدی و فصل مشترک پوشش/ زیرلایه اتفاق می‌افتد [3,4,10,14]. افزون بر این، می‌توان گفت که نمونه‌های پوشش داده شده در سُل A (هم بی‌شکل و هم عملیات حرارتی شده، نمونه‌های ۱ و ۳) مقاومت به خوردگی بهتری نسبت به نمونه‌های پوشش داده شده در سُل B (هم بی‌شکل و هم عملیات حرارتی شده، نمونه‌های ۲ و ۴) دارند. این نتیجه با نتایج مربوط به مطالعات میکروسکپ الکترونی روبشی (شکل (۳)) مطابقت دارد.

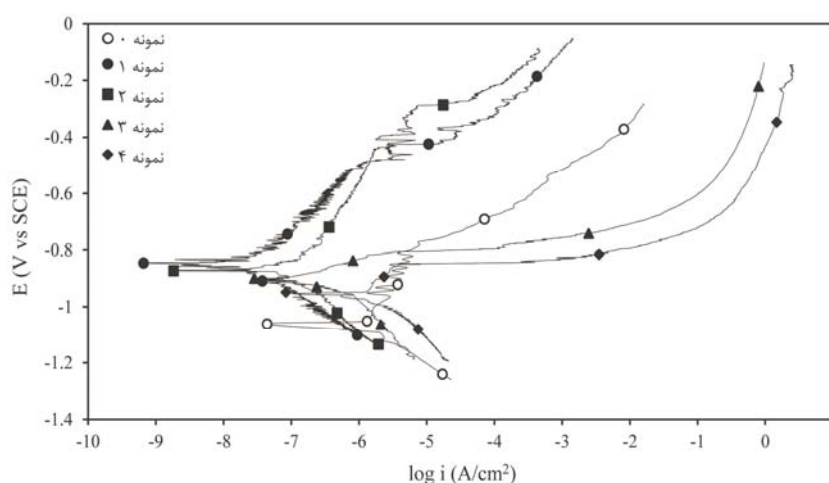
محاسبه‌ی درصد تخلخل در پوشش‌ها

روش‌های الکتروشیمیایی و غیر الکتروشیمیایی بسیاری برای محاسبه‌ی درصد تخلخل در پوشش‌های سرامیکی روی زیرلایه‌های فلزی وجود دارند. تخلخل می‌تواند مجموعه‌ای از ترک‌ها، سوراخ‌ها و نقص‌ها باشد.

در این پژوهش، تخلخل موجود در پوشش‌ها با استفاده از رابطه‌ی زیر تخمین زده شد [4]:

$$P = \frac{R_{ps}}{R_p} \times 10 \left| \frac{\Delta E_{corr}}{\beta_a} \right| \times 100 \quad (1)$$

و چگالی جریان خوردگی و سرعت خوردگی به‌طور هم‌زمان کاهش یافته‌اند و این برای مقاومت به خوردگی مطلوب است. افزون بر این، مشاهده می‌شود که نمونه‌های ۱ و ۲ در پتانسیل‌های مثبت‌تری وارد منطقه‌ی فراروین شده‌اند. چگالی جریان خوردگی برای نمونه‌های ۱ و ۲ به‌ترتیب برابر با ۰/۰۲۲ و ۰/۰۷۱ میکروآمپر بر سانتی‌متر مربع می‌باشد که با انجام عملیات حرارتی، به‌مقادیر ۰/۱۳۱ و ۱/۰۱۴ میکروآمپر بر سانتی‌متر مربع برای نمونه‌های ۳ و ۴ افزایش یافته‌اند. همه‌ی این نتایج ثابت می‌کنند که نمونه‌های پوشش داده شده در محلول‌های سُل A و B در حالت عملیات حرارتی شده در دمای °C ۴۵۰ (نمونه‌های ۳ و ۴)، مقاومت به خوردگی خوبی ندارند و بلورینه شدن مقاومت به خوردگی پوشش‌ها را کم کرده است. رفتار نامناسب خوردگی نمونه‌های ۳ و ۴ را می‌توان به بلورینه شدن پوشش اکسیدی آلومینیم/ منیزیم/ تیتانیم و انبساط زیرلایه‌ی فلزی آلومینیم در طول فرایند عملیات حرارتی نسبت داد. این پدیده‌ها همراه با تغییر حجم است و باعث ایجاد تنش و تولید تخلخل و نقص در پوشش می‌شود و به‌این ترتیب، سرعت واکنش‌های آندی و کاتدی در حفره‌ها و ترک‌ها بیش‌تر می‌شود، به‌گونه‌ای که با قرارگیری در محیطی حاوی یون‌های کلراید، با جذب و نفوذ و تجمع این یون‌های



شکل ۵ نمودارهای پلاریزاسیون نمونه‌های ۰، ۱، ۲، ۳ و ۴ در محلول ۳/۵ درصد کلرید سدیم

(در دمای محیط و با نرخ روبش ۱ میلی‌ولت بر ثانیه).

جدول ۲ نتایج حاصل از نمودارهای پلاریزاسیون مربوط به نمونه‌های ۰، ۱، ۲، ۳ و ۴ در محلول ۳/۵ درصد کلرید سدیم

Sample	$E_{corr}(V)$	$E_{bd}(V)$	$i_{corr}(\mu A/cm^2)$	Ca. Beta (mV/decade)	An. Beta (mV/decade)	$R_p(\Omega)$
نمونه ۰	-۱/۰۷۱	-۰/۹۷۳	۱/۰۹۵	۱۳۳/۸۲۳	۳۵۲/۸۱۲	$۳/۸۵۰ \times 10^{-4}$
نمونه ۱	-۰/۸۵۰	-۰/۴۸۱	۰/۰۲۲	۱۳۸/۲۷۶	۱۷۳/۲۱۳	$۱/۵۱۰ \times 10^{-6}$
نمونه ۲	-۰/۸۷۱	-۰/۴۹۸	۰/۰۷۱	۱۵۰/۳۱۵	۱۶۳/۲۱۳	$۴/۷۴۹ \times 10^{-5}$
نمونه ۳	-۰/۹۰۱	-۰/۷۳۱	۰/۱۳۱	۷۰/۴۷۶	۷۱/۰۰۷	$۱/۱۷۳ \times 10^{-5}$
نمونه ۴	-۰/۹۶۰	-۰/۷۵۳	۱/۰۱۴	۱۱۳/۶۸۳	۱۹۴/۶۴۷	$۳/۰۷۴ \times 10^{-4}$

تجمع آن‌ها در نقص‌های پوشش، به‌عنوان یکی از عوامل اساسی وقوع خوردگی حفره‌ای محسوب می‌شود. خوردگی حفره‌ای در نتیجه‌ی فرایند هیدرولیز، باعث کاهش موضعی pH در برخی از نقاط می‌شود و به نوبه‌ی خود، از فرایند رویین شدن مجدد سطح جلوگیری می‌کند. افزایش پتانسیل اعمالی توسط دستگاه پتانسیواستات به‌سمت مقادیر مثبت‌تر و در نتیجه‌ی آن، بالا رفتن غلظت یون‌های مهاجم در مناطق سطحی مستعد به حفره‌دار شدن، منجر به تشکیل حفره و افزایش سرعت رشد حفره‌ها می‌شود. جای‌گزین شدن یون کلراید نفوذ کرده به شبکه‌ی اکسیدی با یون اکسیژن درون شبکه‌ی اکسیدی، با افزایش غلظت جاهای خالی یون آلومینیم در شبکه‌ی کاتیونی همراه است و باعث کاهش مقاومت لایه در برابر انتقال بار یونی می‌شود. از طرف دیگر، جذب و نفوذ یون‌های کلر در ساختار اکسیدی و در محل عیب‌های اکسیدی با افزایش هدایت محیط، بیش‌تر می‌شود. با ایجاد پوششی از اکسیدهای فلزی مخلوط آلومینیم/منیزیم/تیتانیم بر روی زیرلایه‌ی آلومینیم، دسترسی یون مخرب کلراید به سطح کم‌تر می‌شود و این باعث می‌شود تا زمان جوانه‌زنی حفره در سطح با تأخیر بیش‌تر و سرعت رشد کم‌تری رخ دهد. این در نهایت، باعث افزایش مقاومت به خوردگی نمونه‌های پوشش‌دار می‌شود [۱۰, ۱۴, ۱۵].

که در آن، R_p مقاومت پلاریزاسیون پوشش، R_{PS} مقاومت پلاریزاسیون زیرلایه‌ی آلومینیم، β_a شیب تافل آندی مربوط به زیرلایه و ΔE_{corr} تفاوت پتانسیل خوردگی زیرلایه‌ی فاقد پوشش و پوشش‌دار است. نتایج به‌دست آمده از اندازه‌گیری تخلخل پوشش‌ها، در جدول (۳) خلاصه شده‌اند. نمونه‌های پوشش داده شده در سُل A (هم‌بی‌شکل و هم عملیات حرارتی شده، نمونه‌های ۱ و ۳) تخلخل کم‌تری نسبت به نمونه‌های پوشش داده شده در سُل B (هم‌بی‌شکل و هم عملیات حرارتی شده، نمونه‌های ۲ و ۴) دارند و این نشان دهنده‌ی تراکم بهتر پوشش و عایق‌کاری زیرلایه در برابر محلول خورنده است. افزون بر این، با انجام عملیات حرارتی درصد تخلخل محاسبه شده برای نمونه‌های پوشش داده شده در سُل A، به‌ترتیب از ۰/۶۴ درصد به ۱۰/۸ درصد و برای نمونه‌های پوشش داده شده در سُل B از ۲/۱ درصد به ۵۷ درصد افزایش یافته است. این در حالی است که درصد تخلخل نمونه‌ی پوشش داده شده در محلول‌های سُل A و B پس از عملیات حرارتی، به‌ترتیب ۱۷ و ۲۷ برابر شده است. یکی از علّت‌های این افزایش تخلخل، مطابق با نتایج بررسی‌های میکروسکپ الکترونی روبشی و پراش پرتوی ایکس، می‌تواند تبدیل فاز بی‌شکل به بلورین و ضریب انبساط حرارتی متفاوت زیرلایه و پوشش سرامیکی باشد [۴]. افزون بر این، خوردگی حفره‌ای این پوشش‌ها به‌علّت انحلال موضعی در حضور آنیون‌های خاص به‌ویژه یون‌های کلراید، قابل بررسی است. جذب سطحی یون‌های مهاجم مانند کلراید، و نفوذ و

جدول ۳ درصد تخلخل پوشش‌ها

شماره نمونه	R_{ps} (Ω)	R_p (Ω)	E_0 زیرلایه (V)	E_p پوشش (V)	B_a (V)	درصد تخلخل پوشش
نمونه ۱	$3/850 \times 10^4$	$1/510 \times 10^6$	-۱/۰۷۱	-۰/۸۵۰	۰/۳۵۲۸۱۲	۰/۶۴
نمونه ۲	$3/850 \times 10^4$	$4/749 \times 10^5$	-۱/۰۷۱	-۰/۸۷۱	۰/۳۵۲۸۱۲	۲/۱
نمونه ۳	$3/850 \times 10^4$	$1/173 \times 10^5$	-۱/۰۷۱	-۰/۹۰۱	۰/۳۵۲۸۱۲	۱۰/۸
نمونه ۴	$3/850 \times 10^4$	$3/074 \times 10^4$	-۱/۰۷۱	-۰/۹۶۰	۰/۳۵۲۸۱۲	۵۷

نتیجه‌گیری

مطالعات ساختاری و ریزساختاری برای بررسی تأثیر بلورینه شدن بر تخلخل موجود در پوشش‌های سُل-ژل اکسیدهای فلزی مخلوط آلومینیم/منیزیم/تیتانیم، به‌وسیله‌ی میکروسکپ الکترونی روبشی و آزمون پراش پرتوی ایکس، سختی‌سنجی به‌وسیله‌ی دستگاه ریزسختی‌سنج و ویکرز و بررسی خواص خوردگی، به‌کمک آزمون پلاریزاسیون پتانسیودینامیک و پتانسیل مدار باز (OCP) بر روی زیرلایه‌ی آلومینیم فاقد پوشش و پوشش‌دار (بی‌شکل و بلورین) در محلول ۳/۵ درصد کلراید سدیم انجام گرفت. با بررسی نمودارها و تصویرهای به‌دست آمده، نتایج زیر حاصل شد:

۱- نتایج حاصل از آزمون پراش پرتوی ایکس، حاکی از تغییر ساختار پوشش آلومینیم/منیزیم/تیتانیم با انجام عملیات حرارتی در دمای 450°C به‌مدت دو ساعت، از بی‌شکل به بلورین همراه با تشکیل فازهای بلورین Al_2O_3 و Al_2Ti ، Ti_3O_5 ، MgAl_2O_4 داشت.

۲- بلورینه شدن پوشش‌ها، باعث افزایش ریزسختی شد، به‌طوری که این افزایش برای نمونه‌های پوشش داده شده در سُل A، مطابق با نتایج آزمون پراش پرتوی ایکس، به‌علت بلورینه شدن بهتر پوشش و تشکیل بیش‌تر فازهای بلورین، قابل ملاحظه‌تر بود.

این افزایش سختی به از بین رفتن ترکیبات آلی و نرم مانند هیدرات آلومینا، و بلورینه شدن پوشش نسبت داده شد.

۳- با اعمال پوششی از اکسیدهای فلزی مخلوط آلومینیم/منیزیم/تیتانیم، می‌توان حساسیت آلومینیم سری ۱۱۰۰ را به خوردگی کاهش داد. فرایند پوشش‌دهی، پتانسیل خوردگی زیرلایه‌ی آلومینیم را افزایش داد و باعث کاهش چگالی جریان خوردگی نمونه‌های پوشش‌دار در محلول ۳/۵ درصد کلراید سدیم شد.

۴- با توجه به نمودارهای پلاریزاسیون، بلورینه شدن پوشش منجر به حذف گروه‌های آلی، افزایش میزان تخلخل و نقص‌ها و در نتیجه، کاهش مقاومت به خوردگی پوشش‌ها شد، به‌طوری که کم‌ترین جریان خوردگی برای پوشش‌های بی‌شکل به‌دست آمد و این نتایج مطالعات پتانسیل مدار باز را تأیید کرد.

تشکر و قدردانی

با تشکر و سپاس از دانشکده‌ی علوم و فناوری‌های نوین و گروه مهندسی مواد دانشگاه تحصیلات تکمیلی صنعتی و فناوری پیشرفته‌ی کرمان که در انجام آزمایش‌های این تحقیق همکاری کردند.

مراجع

1. Wang, D. and Bierwagen, G.P., "Sol-gel coatings on metals for corrosion protection", *Progress in Organic Coatings*, Vol. 64, pp. 327–338, (2009).
2. Tantirungrotechai, J., Chotmongkolsap, P. and Pohmakotr, M., "Synthesis characterization and activity in transesterification of mesoporous Mg–Al mixed-metal oxides", *Department of Chemistry and Center of Excellence for Innovation in Chemistry, Microporous and Mesoporous Materials*, Vol. 128, pp. 41–47, (2010).
3. Ghasemi, A., Shahrabi, T., Oskuie, A.A., Hasannejad, H. and Sanjabi, S., "Effect of heat treatment on corrosion properties of sol-gel titania-ceria nanocomposite coating", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 504, pp. 237–242, (2010).
4. Malekmohammadi, F., Sabour Rouhaghdam, A. and Shahrabi, T., "Effect of heat treatment on corrosion properties of mixed sol gel silica-titania (7–3) coating", *Journal of Non-Crystalline Solids*, Vol. 357, pp. 1141–1146, (2011).
5. Yang, X.F., Tallman, D.E., Gelling, V.J., Bierwagen, G.P., Kasten, L.S. and Berg, J., "Use of a sol-gel conversion coating for aluminum corrosion protection", *Surface and Coatings Technology*, Vol. 140, pp. 44–50, (2001).
6. Atracton, A., "coating materials and surface coating", *Crc press, London*, chapter 51 and 56, (2006).
7. Raj, B., mudali, U.K. and Rangarajan, S., "corrosion prevention and control", *Alpha science international Ltd., Oxford, U.K.*, pp. 118–126, (2009).
8. Khaleel, A., Shehadi, I. and Al-Shamisi, M., "Structural and textural characterization of sol-gel prepared nanoscale titanium-chromium mixed oxides", *Journal of Non-Crystalline Solids*, Vol. 356, pp. 1282–1287, (2010).
9. Innocenzi, P., Martucci, A. and Armelao, L., "Low temperature synthesis of $Mg_xAl_{2(1-x)}Ti_{(1+x)}O_5$ films by sol-gel processing", *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 25, pp. 3587–3591, (2005).
۱۰. انصاری، ز.، علیزاده، م. و صادق زاده عطار، ع.، "سنتز و بررسی رفتار خوردگی پوشش اکسیدهای فلزی مخلوط $Al_2O_3/MgO/TiO_2$ به روش سل-ژل روی زیرلایه آلومینیم"، *نشریه مواد پیشرفته در مهندسی (استقلال) دانشگاه صنعتی اصفهان*، (۱۳۹۳).
11. Nemeth, S. and Liu, YC., "Mechanical properties of hybrid sol-gel derived films as a function of composition and thermal treatment", *Thin Solid Films*, Vol. 517, pp. 4888–4891, (2009).
12. Adraider, Y., Hodgson, SNB., Sharp, MC., Zhang, ZY., Nabhani, F., Al-Waidh, A. and Pang, YX., "Structure characterisation and mechanical properties of crystalline alumina coatings on stainless steel fabricated via sol-gel technology and fibre laser processing", *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 32, pp. 4229–4240, (2012).
13. Liu, Y., Wang, Zh. And Ke, W., "Study on influence of native oxide and corrosion products on

-
- atmospheric corrosion of pure Al", *Corrosion Science*, Vol. 80, pp. 169–176, (2014).
14. Ruhi, G., Modi, O.P., Sinha, A.S.K. and Singh, I.B., "Effect of sintering temperatures on corrosion and wear properties of sol–gel alumina coatings on surface pre-treated mild steel", *Corrosion Science*, Vol. 50, pp. 639–649, (2008).
15. Aballe, A., Bethencourt, M., Botana, F.J., Cano, M.J. and Marcos, M., "Localized alkaline corrosion of alloy AA5083 in neutral 3.5% NaCl solution", *Journal of corrosion science*, Vol. 43, pp. 1657–1674, (2001).
16. Munoz, A.G. and Bessone, J.B., "Pitting of aluminium in non-aqueous chloride media", *Journal of corrosion science*, Vol. 41, pp. 1447–1463, (1999).
-

تأثیر رنگ‌دانه‌ی ضد خوردگی استرانسیم-آلومینیم پلی فسفات بر عمل کرد پوشش حفاظتی اپوکسی*

رضا نادری محمودی^(۱) ابولفضل درویش^(۲) محمد مهدویان احدی^(۳)

چکیده

هدف از انجام این تحقیق، بررسی عمل کرد استرانسیم-آلومینیم پلی فسفات به عنوان رنگ‌دانه‌ی ضد خوردگی زیست سازگار عاری از روی در ترکیب کامل پوشش حفاظتی پایه اپوکسی بوده است. در این راستا، با استفاده از عوامل حاصل از آزمون طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی، مؤثرترین میزان رنگ‌دانه‌ی ضد خوردگی در مقایسه با فسفات روی تعیین شد. بر اساس نتایج حاصل از آزمون لایه برداری، ترکیب‌های برتر به دست آمده از EIS، استحکام چسبندگی بالاتری را طی دروه‌ی ۶۰ روزه‌ی غوطه وری ارائه دادند. افزون بر این، آزمون فرورودگی نشان داد که به کارگیری درصدهای مناسبی از رنگ‌دانه‌ی استرانسیم-آلومینیم پلی فسفات، مانع از افت شدید سختی پوشش‌ها خواهد شد.

واژه‌های کلیدی رنگ‌دانه‌ی ضد خوردگی، بتونه‌ی حفاظتی، طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی، چسبندگی، سختی

The effect of Strontium-Aluminum Polyphosphate Anticorrosion Pigment on Performance of Protective Epoxy Coating

R. Naderi A. Darvish M. Mahdavian

Abstract

The main purpose of this research is to evaluate the performance of strontium-aluminum polyphosphate as an biocompatible zinc free anticorrosion pigment in formulation of the protective primer based on epoxy resin. Comparing with the zinc phosphate, the most effective content of the modified pigment was determined by the means of electrochemical impedance spectroscopy test. According to the results of pull-off experiment, the superior SAPP incorporated formulations resulted from EIS showed enhanced adhesion strength during the 60-day immersion period. Moreover, indentation test results showed that the effective concentrations of SAPP anticorrosion pigment can stop the decrease of coating hardness during the immersion period.

Key Word Anticorrosion pigment, Protective primer, Electrochemical impedance spectroscopy, Adhesion, Hardness.

* نسخه‌ی نخست مقاله در تاریخ ۹۱/۲/۲۱ و نسخه‌ی پایانی آن در تاریخ ۹۲/۹/۲۶ به دفتر نشریه رسیده است.

(۱) نویسنده‌ی مسئول، دانشکده مهندسی متالورژی و مواد، پردیس دانشکده‌های فنی، دانشگاه تهران

(۲) دانشکده مهندسی پلیمر و رنگ، دانشگاه صنعتی امیرکبیر

(۳) استادیار، گروه پوشش‌های سطح و خوردگی، مؤسسه‌ی پژوهشی علوم و فناوری رنگ و پوشش

مقدمه

رنگ‌دانه‌های ضد خوردگی، نقش غیرقابل انکاری را در عمل کرد پوشش حفاظتی ایفا می‌نمایند. این ترکیب‌ها، با ارائه‌ی سازوکارهای مختلف از جمله سدکنندگی، فداشوندگی و فعالیت الکتروشیمیایی، قادرند تا رفتار پوشش‌های در معرض محیط‌های خوردنده را به‌مخصوص زمانی که آسیب‌هایی به آن‌ها وارد می‌شود، اصلاح کنند [1-4]. سازوکار بازدارندگی رنگ‌دانه‌های فعال از لحاظ الکتروشیمیایی، تحت تأثیر فعالیت‌های شیمیایی و یا الکتروشیمیایی آن‌هاست، به‌طوری‌که وابسته به این نوع فعالیت‌ها، عمل‌کردشان درون پوشش تعیین می‌شود. از مؤثرترین عوامل مؤثر بر عمل‌کرد این نوع رنگ‌دانه‌ها، میزان حلالیت آن‌ها در آب است. با ورود آب به پوشش، عوامل بازدارنده‌ی این ترکیب‌ها که بر اثر انحلال جزئی در آب از ترکیب آزاد شده‌اند، خود را به سطح فلز می‌رسانند تا با تأثیرگذاری بر سطح، خوردگی را کنترل کنند [5]. به‌عبارت دیگر، در برخی از مراجع [5-7]، این‌گونه عنوان شده است که اگر رنگ‌دانه‌ی ضد خوردگی فعال را به‌عنوان مخزن عوامل بازدارنده در نظر بگیریم، حلالیت هم‌چون مجرای است برای تخلیه‌ی آن‌ها که عوامل بازدارنده را به‌صورت سینتیکی قابل دسترس قرار می‌دهد. نمونه‌ای از این دسته از رنگ‌دانه‌های ضد خوردگی با عمل‌کرد بازدارندگی قابل توجه، ترکیبات پایه کرومات هستند که به‌علت سمی بودن آن‌ها، با وضع قوانین سخت زیست محیطی در بسیاری از کشورها، از دایره‌ی مصرف خارج شده‌اند [5,8-11]. از این رو، پژوهش‌های فراوان و گسترده‌ای در زمینه‌ی یافتن جای‌گزین‌های مناسب و کم‌تر سمی و البته، با عمل‌کردی قابل رقابت با کرومات‌ها، انجام شده است. در ابتدا، رنگ‌دانه‌ی فسفات روی که میزان سمی بودن آن بسیار کم‌تر است، مورد توجه واقع شد، به‌گونه‌ای که هم‌اکنون در ترکیب شیمیایی بسیاری از

بتونه‌های ضد خوردگی، نقش اصلی را ایفا می‌کند. با این حال، گزارش‌های متعدّد نشان می‌دهند که این رنگ‌دانه از لحاظ عمل‌کرد ضد خوردگی، فاصله‌ی بسیاری با ترکیب‌های کرومات دارد و این به حلالیت ناچیز فسفات روی مربوط می‌شود [12-16]. بنابراین، شیوه‌های متعددی از جمله جای‌گزینی این ترکیب با بازدارنده‌های آلی یا حتی، اصلاح ساختار آن به‌منظور رفع این عیب، پیشنهاد شده است. در رویکرد اصلاح ساختار که مورد نظر نویسندگان این پژوهش بوده است، نسل‌های جدید ترکیب‌های پایه فسفات معرفی شده‌اند [2,17-21]. از طرف دیگر، برخی از مهمترین رنگ‌دانه‌های نسل دوم و سوم پایه فسفات به‌دلیل انتشار کاتیون فلزات سنگین نظیر روی، پس از نفوذ الکترولیت به‌دورن لایه‌ی پوشش، هنوز هم به‌طور کامل از دیدگاه محیط زیست مطلوب نیستند [22,23]. این مشکل صنایع را بر آن داشته است تا رنگ‌دانه‌های ضد خوردگی پایه فسفات عاری از روی را روانه‌ی بازار نمایند. به‌طور کلی، هدف اصلی از انجام این کار پژوهشی، ارزیابی عمل‌کرد یکی از این ترکیب‌ها، یعنی استرانسیوم آلومینیم پلی فسفات (SAPP)، در بتونه‌ی حفاظتی اپوکسی به‌خصوص با ترکیب شیمیایی کامل می‌باشد. مرور گزارش‌ها، مقاله‌ها و کتاب‌های مربوطه، نشان‌دهنده‌ی وجود اطلاعات بسیار اندک در این زمینه هستند. در این راستا، پوشش‌هایی با ترکیب شیمیایی حاوی درصدهای مختلفی از رنگ‌دانه‌ی اصلاح شده‌ی پایه فسفات، در معرض آزمون‌های مختلف از جمله طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی، تعیین چسبندگی و سختی‌پذیری، قرار گرفتند تا میزان مطلوب استرانسیوم آلومینیم پلی فسفات در مقایسه با فسفات روی به‌دست آید.

روش‌های تجربی

مواد. برای ساخت رنگ مایع، از رزین اپوکسی ساخت

میکرومتر، اندازه‌گیری شد.

آزمون‌ها. به منظور انجام آزمون طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی، پشت و اطراف نمونه‌ها با استفاده از مخلوط بیزواکس و کولوفونی پوشانده شد، به طوری که تنها منطقه‌ای به مساحت ۴ سانتی‌متر مربع، بدون پوشش باقی ماند. سپس، صفحه‌های فلزی آماده شده در محلول ۳/۵ درصد وزنی کلرید سدیم غوطه‌ور و طی مدت دو ماه، در معرض آزمون طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی (EIS) قرار گرفتند. این آزمون به کمک مجموعه‌ی سه الکترودی شامل الکترود مرجع از نوع Ag/AgCl، الکترود کمکی از جنس پلاتین و الکترود کاری (صفحه‌ی فلزی رنگ شده)، انجام شد. در این آزمون، الکترودهای مذکور به دستگاه اتولاب (Autolab) متصل شدند. برای انجام این آزمون، در پتانسیل مدار آزاد الکترود کاری اغتشاشی با دامنه‌ی ۱۰ میلی‌ولت در محدوده‌ی فرکانسی ۱۰ کیلوهرتز تا ۱۰ میلی‌هرتز اعمال شد. طیف‌های حاصل، با استفاده از نرم‌افزار Frequency Response Analyzer (FRA) مدل‌سازی و تحلیل شدند.

آزمون تعیین استحکام چسبندگی، پس از اتصال دالی (dolly) به قطر ۲۰ میلی‌متر به کمک چسب دو جزئی اپوکسی AralditTM به سطح پوشش و سپری شدن ۲۴ ساعت برای پخت، با استفاده از دستگاه لایه‌برداری (Pull-off) نوع PosiTest[®] ساخت شرکت دی‌فلسکو (DeFelsko) و مطابق با استاندارد ASTM D4541، انجام گرفت. برای این منظور، نمونه‌های آماده شده همانند بخش آزمون‌های الکتروشیمیایی، پس از ۷ و ۶۰ روز غوطه‌وری در الکترولیت کلرید سدیم ۳/۵ درصد وزنی، در معرض آزمون لایه‌برداری قرار گرفتند. اندازه‌گیری سختی ویکرز (HV) پوشش‌ها، با استفاده از دستگاه سختی‌سنج Leica نوع VMHT انجام شد. در این راستا، فرورونده نیرویی معادل با ۹۸/۱ میلی‌نیوتن را به مدت زمان ۲۰ ثانیه به سطح پوشش وارد می‌نمود.

شرکت شیل (Epikote 1001) با مشخصات ۷۵ درصد جامد، چگالی 0.98 gr/cm^3 و وزن اکسی‌والان اپوکسی (EEW) در حدود ۴۷۵ استفاده شد. عامل پخت مورد استفاده، رزین پلی‌آمید محصول شرکت پلی‌رزین (HA 616 X 80) با مشخصات ۸۰ درصد جامد، چگالی 0.95 gr/cm^3 و عامل معادل هیدروژن حدود ۲۴۰ بود. با توجه به مقادیر EEW مربوط به رزین اپوکسی و معادل هیدروژن مربوط به عامل پخت، نسبت اختلاط تقریباً ۲ به ۱ انتخاب شد. افزون بر رنگ‌دانه‌های ضدخوردگی فسفات روی (ZP) و استرانسیم-آلومینیم پلی فسفات (SAPP) ساخت شرکت SNCZ که مقدار آن‌ها در جدول (۱) آورده شده است، از اجزای دیگر ترکیب شیمیایی پوشش‌ها، می‌توان به رنگ‌دانه‌ی دی اکسید تیتانیم، پودر باریت و تالک به عنوان پُرکننده، افزودنی‌ها (شامل عوامل ضدکف، پراکنده کننده، غلظت‌دهنده و تَرکننده) و تینر اپوکسی (مخلوطی از زایلن، متیل اتیل کتون، بوتیل گلیکول و نرمال بوتانول)، اشاره کرد. لازم به ذکر است که درصد‌های وزنی انتخاب شده برای رنگ‌دانه‌های ضدخوردگی، بر اساس ترکیب شیمیایی راهنما مربوط به شرکت تولید کننده‌ی رنگ‌دانه‌ها بوده‌اند.

نکته‌ی مهم آن است که علی‌رغم به‌کارگیری مقادیر متفاوتی از رنگ‌دانه‌ی ضدخوردگی استرانسیم-آلومینیم پلی فسفات در پوشش‌ها، عامل غلظت حجمی پیگمنت PVC در همه‌ی ترکیب‌های شیمیایی ثابت نگه‌داشته شده است. با استفاده از دستگاه لایه‌کشی مکعبی ساخت شرکت نورتک (NEURTEK)، پوشش مورد نظر بر روی سطوح فولاد ساده کربنی (Mild Steel) که قبلاً صیقلی شده و با استفاده از آستن چربی‌گیری شده‌اند، اعمال شد. پس از سپری شدن هفت روز به منظور تکمیل فرایند پخت، ضخامت لایه‌ی خشک پوشش‌ها با استفاده از ضخامت‌سنج دیجیتالی Elcometer 456 در محدوده‌ی 3 ± 33

طیف‌ها می‌باید با استفاده از مدارهای معادل الکتریکی مدل شوند. در نمودارهای مربوط به پوشش با ترکیب‌های شیمیایی مختلف در تمام مدت غوطه‌وری، دو ثابت زمانی مشاهده می‌شوند. به این ترتیب، مدار موجود در شکل (۳) قادر به مدل کردن عمل کرد نمونه‌ی فولادی در شرایط مذکور خواهد بود. مدار معادل اشاره شده در این شکل، افزون بر سادگی، طیفی را تولید می‌کند که کم‌ترین تفاوت را با طیف حاصل از نتایج آزمایشی دارد. افزون بر این، عناصر موجود در آن به‌خوبی قابل تفسیر هستند.

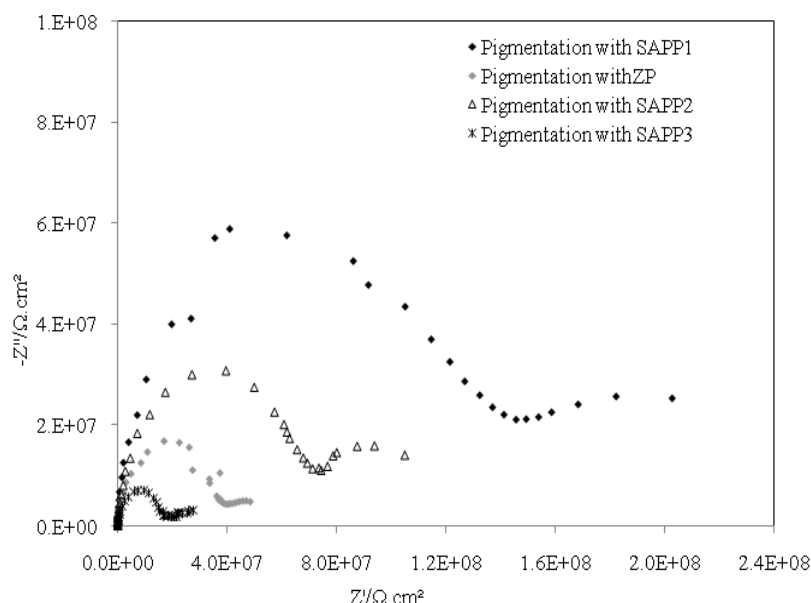
آماده‌سازی نمونه‌ها به‌منظور انجام آزمون سختی‌سنجی، با روشی که برای آزمون‌های الکتروشیمیایی به‌کار رفته بود، یکی بود.

نتایج و بحث

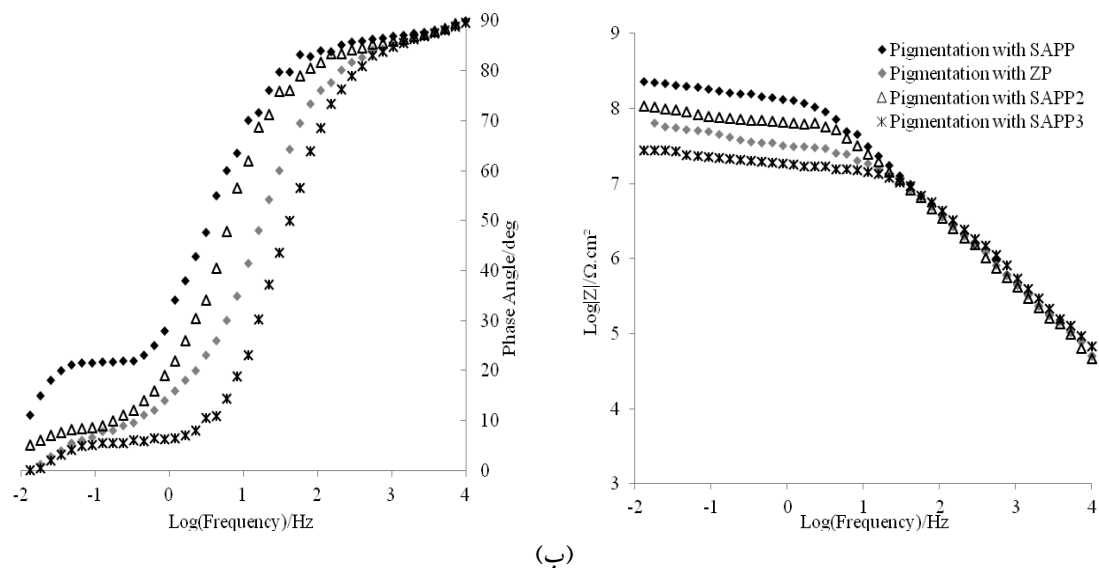
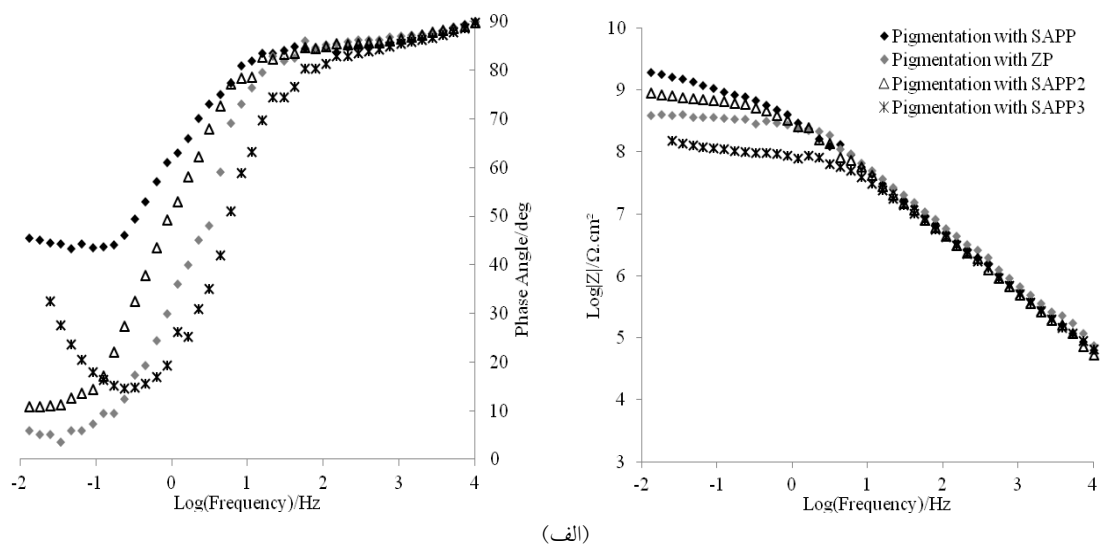
شکل‌های (۱) و (۲)، به‌ترتیب نمودارهای نایکوئیست (Nyquist) و بُود (Bode) (مربوط به مدول امپدانس و زاویه‌ی فاز نسبت به فرکانس) حاصل از آزمون طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی را به‌عنوان نمونه با استفاده از ترکیب‌های شیمیایی ارائه شده در جدول (۱)، نشان می‌دهند. به‌منظور استخراج اطلاعات مورد نیاز برای تفسیر رفتار مجموعه‌های مختلف،

جدول ۱ درصد وزنی رنگ‌دانه‌ها و پُرکن‌های مورد استفاده در ترکیب‌های شیمیایی مختلف

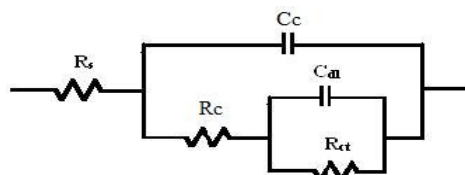
پوشش حاوی SAPP			پوشش حاوی ZP	
۳	۲	۱		
–	–	–	۱۰/۹۴	
۵/۴۷	۸/۲۰۵	۱۰/۹۴	–	



شکل ۱ نمونه‌ای از نمودارهای نایکوئیست حاصل از آزمون طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی بر روی زیرلایه‌های فلزی پوشش داده شده با ترکیب‌های شیمیایی حاوی رنگ‌دانه‌های ضدخوردگی فسفات روی و پلی‌فسفات استرانسیم - آلومینیوم (با درصدهای مختلف) پس از ۶۰ روز غوطه‌وری در محلول ۳/۵ درصد کلرید سدیم



شکل ۲ نمونه‌ای از نمودارهای بُود حاصل از آزمون طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی بر روی زیرلایه‌های فلزی پوشش داده شده با ترکیب‌های شیمیایی حاوی رنگ‌دانه‌های ضد خوردگی فسفات روی و پلی‌فسفات استرانسیم-آلومینیم (با درصدهای مختلف) پس از ۳ روز (الف) و ۶۰ روز (ب) غوطه‌وری در محلول ۳/۵ درصد کلرید سدیم



شکل ۳ مدار معادل الکتریکی برای مدل‌سازی رفتار زیرلایه‌ی فلزی پوشش داده شده با ترکیب‌های شیمیایی مختلف در تمام مدت غوطه‌وری در محلول ۳/۵ درصد کلرید سدیم.

شانس تشکیل لایه‌ی محافظ در فصل مشترک پوشش/زمینه را افزایش می‌دهد. واضح است که شروع و گسترش واکنش خوردگی در سطح فلز باعث افت مقاومت مجموعه‌ی پوشش اعمال شده خواهد شد. بنابراین، این لایه‌ی محافظ که در حقیقت باعث اختلال در انجام واکنش‌های الکتروشیمیایی خوردگی در سطح می‌شود، نزول مقاومت مجموعه‌ی پوشش را به تأخیر می‌اندازد. از طرف دیگر، یون‌ها محصول اصلی واکنش‌های الکتروشیمیایی هستند. نفوذ یون‌ها به درون لایه‌ی پوشش، باعث افت مقاومت الکترولیتی (یونی) می‌شود. یون‌ها به دو روش قادرند تا وارد لایه‌ی پوشش شوند: یا از طریق الکترولیتی که در آن غوطه‌ور شده‌اند و یا از طریق فصل مشترک در نتیجه‌ی واکنش‌های الکتروشیمیایی [25]. رسوب چنین لایه‌ی محافظی در فصل مشترک که در انجام واکنش‌های الکتروشیمیایی مانع بزرگی ایجاد می‌کند، نفوذ یون‌ها از طرف فصل مشترک به درون پوشش را با اشکال همراه می‌کند. بنابراین، نتیجه‌ی این پدیده را می‌توان به وضوح در نمودارهای طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی (EIS) مربوط به پوشش‌های حاوی رنگ‌دانه‌های ضدخوردگی استرانسیوم - آلومینیم پلی فسفات مشاهده کرد (ترکیب‌های ۱ و ۲). اما در مورد ترکیب ۳ هم می‌توان حدس زد که میزان کم‌تر رنگ‌دانه‌ی ضدخوردگی اصلاح شده، باعث کاهش انتشار عوامل بازدارنده می‌شود و بنابراین، شانس رسوب لایه‌ی محافظ در فصل مشترک کم خواهد شد.

با توجه نتایج ارائه شده در شکل (۴)، مقاومت پوشش‌ها با ترکیب‌های مختلف دست‌خوش تغییرات بسیاری است، به این معنا که گاهی به دلیل نفوذ آب و یون‌ها به درون لایه، تشکیل حفره‌های جدید یا بزرگ‌تر شدن اندازه‌ی حفره‌های قبلی روندی کاهشی را دنبال می‌نماید و گاهی هم مقاومت حفاظتی پوشش‌های برخوردار از رنگ‌دانه‌های ضدخوردگی پایه فسفات افزایش می‌یابد. در واقع، در اثر تجمع محصولات واکنش‌های انجام شده در حضور ذرات رنگدانه، ممکن است بخشی از حفره‌های موجود در لایه‌ی پوشش مسدود شوند. نمودارهای موجود

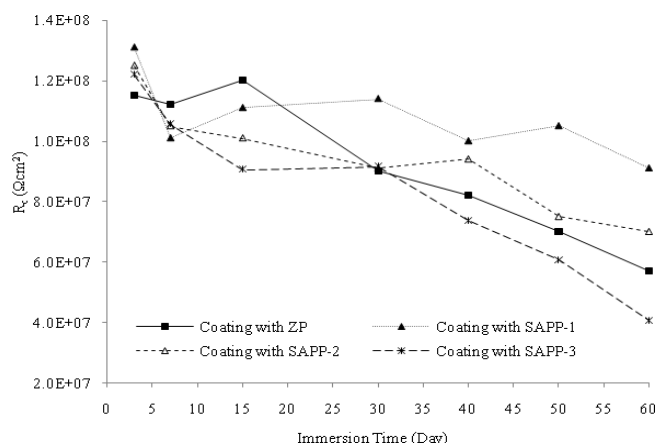
چندین شاخص عمل‌کردی مهم را می‌توان با توجه به طیف‌های امپدانس به دست آمده، استخراج نمود. با در نظر گرفتن درصد مساوی از رنگ‌دانه‌های ضدخوردگی و همان‌گونه که در طیف‌ها به طور محسوسی قابل مشاهده است، ترکیب حاوی رنگ دانه‌ی اصلاح شده‌ی پایه فسفات، عمل‌کرد مؤثرتری را ارائه نموده است. به عبارت دیگر، با توجه به مقادیر امپدانس در فرکانس‌های پایین یا مدول کلّی امپدانس به عنوان یکی از شاخص‌های اصلی عمل‌کرد مجموعه‌های پوشش‌دار، می‌توان دریافت که افزودن رنگ‌دانه‌ی ضدخوردگی استرانسیوم - آلومینیم پلی فسفات به بتونه‌ی حفاظتی پایه اپوکسی در مقایسه با رنگ‌دانه‌ی فسفات روی معمولی به ازای یک درصد مساوی، باعث بهبود خواص ضدخوردگی شده است. پایش رفتار نمونه‌ها با ترکیب‌های شیمیایی مختلف طی ۶۰ روز غوطه‌وری، ثبات این عمل‌کرد برتر را اثبات کرد. با توجه به ارائه‌ی این نوع رفتار توسط ترکیب‌های شیمیایی با مقادیر مساوی از رنگ‌دانه‌ی بازدارنده، رویکرد دیگری که در این تحقیق مورد نظر قرار گرفت، ساخت پوشش بر اساس ترکیب‌هایی بود که از میزان رنگ‌دانه‌ی ضدخوردگی (SAPP) کم‌تری برخوردارند. با رجوع به طیف‌های امپدانس مربوط به ترکیب‌های ۲ و ۳ حاوی رنگ‌دانه‌ی اصلاح شده، در می‌یابیم که با کاهش مقدار رنگ‌دانه‌ی اصلاح شده به میزان سه چهارم، ترکیب شماره‌ی ۲ عمل‌کرد حفاظتی بهتری نسبت به پوشش حاوی رنگ‌دانه‌ی فسفات روی دارد. با این حال، وقتی که میزان رنگ‌دانه‌ی استرانسیوم آلومینیم پلی فسفات SAPP به نصف کاهش می‌یابد (ترکیب ۳)، عمل‌کرد نسبت به ترکیب حاوی فسفات روی ZP ضعیف‌تر است. به عبارت دیگر، این میزان رنگ‌دانه برای ایجاد حفاظت موثر کفایت نمی‌کند. با توجه به نتایج آزمون ICP-OES که در مقاله‌ی قبلی به آن اشاره شده است [24]، رنگ‌دانه‌ی استرانسیوم آلومینیم پلی فسفات SAPP با انتشار عوامل بازدارنده‌ی بیش‌تر، یعنی کاتیون استرانسیوم و آنیون فسفات و حتی پلی فسفات که هنگام تماس با آب به درون لایه‌ی پوشش نفوذ کرده است،

عوامل بازدارنده‌ی بسیار کم‌تری در محیط منتشر می‌شوند و شانس تشکیل لایه‌ی محافظ در فصل مشترک کم می‌شود. باید به این نکته‌ی بسیار مهم اشاره نمود که تأثیر منفی حلالیت نسبتاً بالاتر رنگ‌دانه‌ی SAPP بر مقاومت پوشش به‌خصوص در ابتدای زمان غوطه‌وری، به‌وضوح نمایان است. به‌عبارت دیگر، در مورد پوشش‌های حاوی رنگ‌دانه‌ی ضدخوردگی استرانسیم-آلومینیم پلی‌فسفات، افت ناگهانی عامل مقاومت پوشش و به‌تبع آن، کاهش شدید عامل مقاومت انتقال نیرو در ۱۰ روز اول غوطه‌وری، بیان‌گر این نکته‌ی مهم است. پس از نفوذ آب به درون پوشش، انحلال این رنگ‌دانه باعث می‌شود تا بخشی از فضای اشغال شده توسط ذرات رنگ‌دانه‌ی پراکنده شده در زمینه، جای خود را به حفراتی پر از آب بدهد. شکل (۶)، چگونگی تغییرات استحکام چسبندگی مجموعه‌های مختلف پوششی به سطح فولاد را بر حسب زمان غوطه‌وری در محلول ۳/۵ درصد کلرید سدیم نشان می‌دهد. اگر چه تمام مجموعه‌های پوششی روندی نزولی را دنبال می‌کنند، اما نسبت تغییرات متفاوت است. واضح است که حضور رنگ‌دانه ممکن است به ایجاد شرایط موئینگی و افزایش تنش درونی در پوشش منجر شود. از طرف دیگر، تشکیل رسوب‌ها بر روی سطح زمینه، مسدود شدن حفره‌های موجود در پوشش در نتیجه‌ی تجمع محصولات واکنش‌های انجام شده در حضور ذرات رنگ‌دانه، و افزایش میزان شبکه‌ای شدن لایه [26]، از جمله مزیت‌های افزودن رنگ‌دانه به ترکیب به‌شمار می‌روند. با توجه به این مزیت‌ها، به‌نظر می‌رسد که تا مدت یک هفته غوطه‌وری، مزیت‌های حضور رنگ‌دانه‌ی فسفات روی به نبود آن (حضور رنگ‌دانه‌ی اصلاح شده) برتری دارد، این در حالی است که مقادیر استحکام چسبندگی پس از ۶۰ روز غوطه‌وری، عکس این مطلب را نشان می‌دهد. در میان مجموعه‌های مختلف پوششی، بهترین عمل‌کرد در مجموع متعلق به ترکیب‌های SAPP1 و SAPP2 می‌باشد. ترکیب اصلاح شده‌ی پایه پلی‌فسفات، با تشکیل رسوبی محافظ بر روی سطح،

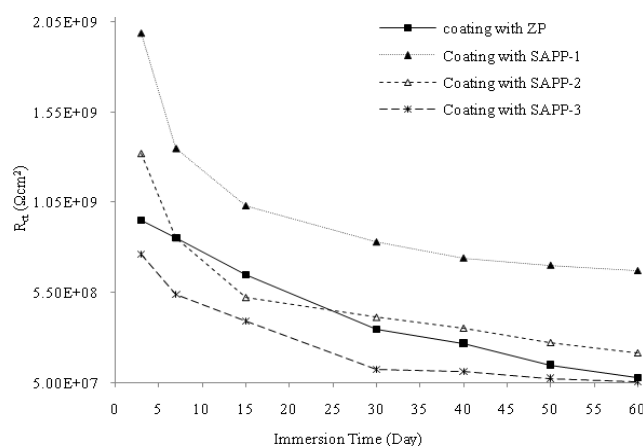
به‌وضوح حاکی از تأثیرگذاری نوع و میزان استفاده از رنگ‌دانه بر عمل‌کرد حفاظتی پوشش‌ها می‌باشد. هر چه میزان ترکیب ضدخوردگی کم‌تر باشد، با نفوذ آب به‌درون پوشش و به‌دنبال آن، تماس با ذرات رنگ‌دانه، عوامل بازدارنده‌ی کم‌تری در محیط منتشر می‌شوند و این با کاهش شانس تشکیل لایه‌ای محافظ بر روی سطح همراه است. افزون بر این، عوامل مذکور برای دستیابی به فصل مشترک، مجبور خواهند بود تا از فیلم با لایه‌ای ضخیم‌تر عبور کنند. مقاومت انتقال نیرو نیز ممکن است تحت تأثیر میزان رنگ‌دانه‌ی ضدخوردگی، رفتارهای متفاوتی را بروز دهد (شکل (۵)). با بالا رفتن سهم رنگ‌دانه‌ی ضدخوردگی در پوشش، احتمال انتشار عوامل بازدارنده و در پی آن، تشکیل لایه‌ی محافظ بر روی سطح افزایش می‌یابد. به‌این ترتیب، با کاهش مساحت مناطق فعال واقع بر سطح، واکنش‌های الکتروشیمیایی محدود می‌شوند و شانس جدایش پیوند بین پوشش و سطح زمینه کاهش می‌یابد و در نتیجه، بر مقادیر مقاومت انتقال نیرو افزوده می‌شود. بنابراین، بالاتر بودن مقاومت انتقال نیرو در ترکیب‌های SAPP1 و SAPP2 را می‌توان ناشی از بیش‌تر بودن مقاومت پوشش و رسوب لایه‌ای محافظ بر روی سطح دانست. هر چه پوشش مقاومت بالاتری داشته باشد، ممانعت بیش‌تری برای ورود عوامل مهاجم نظیر Cl^- به‌عمل می‌آورد. از طرف دیگر، با تشکیل لایه‌ای بر روی سطح که تقویت لایه‌ی اکسیدی را نیز از با فرایند پُرکردن حفره (pore plugging) به‌همراه دارد، واکنش‌های الکتروشیمیایی دچار اختلال می‌شوند و سطح مناطق فعال کاهش می‌یابد و احتمال جدایش پوشش از روی سطح کم می‌شود. با این‌حال، به‌نظر می‌رسد که سازوکار تقویت فصل مشترک در مورد ترکیب SAPP3 از طریق رسوب ترکیب‌های نامحلول دیگر، کارایی لازم را ندارد و جذب آب بیش‌تر پوشش بر آن غلبه می‌کند، به‌این‌صورت که آب بیش‌تر، فرایند جدا شدن پوشش را از سطح زمینه تسهیل می‌کند. به‌عبارت دیگر، در این ترکیب به‌دلیل کاهش بیش از حد میزان رنگ‌دانه‌ی استرانسیم-آلومینیم پلی‌فسفات، احتمالاً

خود اختصاص داده‌اند، اما خاصیت تشکیل لایه و مسدود شدن حفره‌های موجود در پوشش با ترکیب‌های ۱ و ۲، زوال چسبندگی را در طولانی مدت کنترل کرده است، در حالی که عدم رسوب کردن لایه بر روی سطح در حضور ZP، افت چسبندگی پوشش حاوی این رنگ‌دانه را پس از ۶۰ روز غوطه‌وری در محلول ۳/۵ درصد کلرید سدیم به مقادیری پایین‌تر از ترکیب‌های SAPP1 و SAPP2 باعث شده است. افزون بر این، نتایج حاصل از آزمون لایه‌برداری نشان داد که کاهش بیش از اندازه‌ی مقدار رنگ‌دانه‌ی اصلاح شده، اثر نامطلوبی بر چسبندگی آن به سطح زمینه دارد.

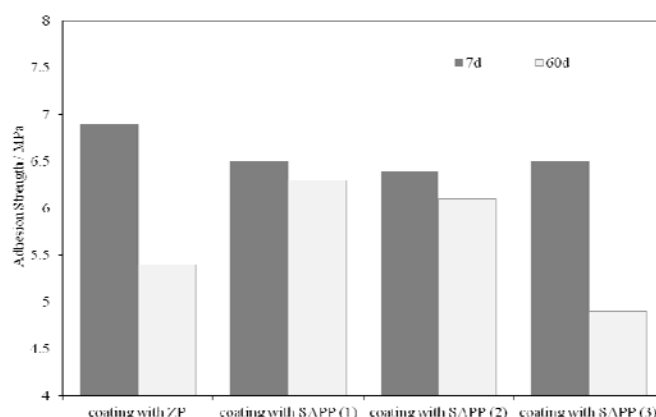
مطلوب‌ترین حفاظت را برای نمونه‌ی فولادی به‌وجود آورده است. ایجاد محدودیت برای انجام واکنش‌های الکتروشیمیایی در فصل مشترک و بهبود خواص چسبندگی پوشش به سطح زمینه را می‌توان جزو مزیت‌های این لایه‌ی رسوب به حساب آورد. اختلاف قابل ملاحظه در میزان چسبندگی این پوشش‌ها نسبت به ترکیب‌های حاوی ZP و SAPP3 پس از ۶۰ روز غوطه‌وری افزون بر کاهش ناچیز استحکام چسبندگی این پوشش‌ها پس از حدود دو ماه، گواهی بر درستی این مطلب می‌باشند. اگر چه ترکیب‌های حاوی SAPP نسبت به ZP به دلیل برخورداری از حلالیت بالا، پایین‌ترین جایگاه را پس از هفت روز غوطه‌وری به



شکل ۴ تغییرات عامل مقاومت پوشش مربوط به مجموعه‌های پوششی با ترکیب‌های مختلف طی دو ماه غوطه‌وری در محلول ۳/۵ درصد کلرید سدیم.



شکل ۵ تغییرات عامل مقاومت انتقال نیرو مربوط به مجموعه‌های پوششی با ترکیب‌های مختلف طی دو ماه غوطه‌وری در محلول ۳/۵ درصد کلرید سدیم.

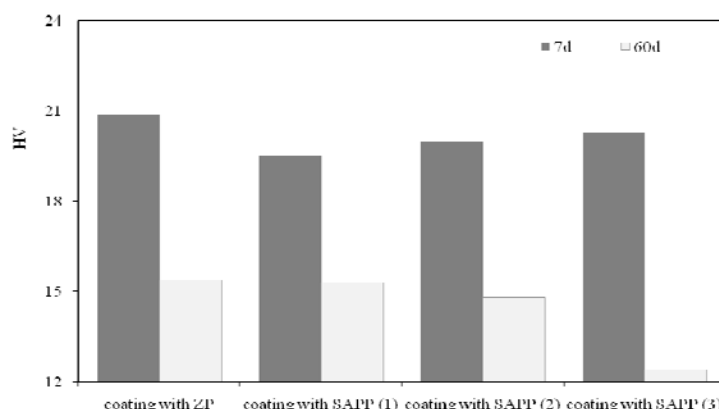


شکل ۶ استحکام چسبندگی مجموعه‌های پوششی به سطح فولادی طی دوره‌ی ۶۰ روزه‌ی غوطه‌وری ۶۰ در محلول ۳/۵ درصد کلرید سدیم.

سنجی امپدانس الکتروشیمیایی EIS، پوشش حاوی فسفات روی پس از حدود ۷ روز غوطه‌وری، بیش‌ترین مقاومت را داشته است، در حالی‌که کم‌ترین مقاومت به پوشش با ترکیب SAPP1 اختصاص یافت. حالیت بالای رنگ‌دانه‌ی اصلاح شده و مهیا شدن شرایط برای نفوذ بیش‌تر آب، احتمالاً دلیل این مسئله در ابتدای غوطه‌وری به‌شمار می‌رود. در مورد پوشش‌های حاوی رنگ‌دانه‌ی نسل جدید نیز به این موضوع می‌توان اشاره کرد. ترکیب ۱ که حاوی بیش‌ترین مقدار از این نوع رنگ‌دانه می‌باشد، طبیعتاً می‌باید از بیش‌ترین افت مقاومت نیز برخوردار باشد، اما این روند پس از غوطه‌وری طولانی مدت تا حدودی تغییر کرده است. انحلال بیش‌تر SAPP و راه‌سازی گسترده‌تر عامل‌های بازدارنده، احتمال مسدود شدن حفره‌های موجود در پوشش در نتیجه‌ی تجمع محصولات واکنش‌های انجام شده در حضور ذرات رنگ‌دانه و تقویت فصل مشترک از طریق رسوب کردن لایه‌ی محافظ در این مکان را افزایش داد. روند تغییرات مقاومت پوشش و مقاومت انتقال نیرو نیز این فرضیه را تقویت می‌کنند. به عبارت دیگر، عوامل فوق‌الذکر از افت بیش‌تر سختی پوشش در ترکیب SAPP2 و به‌خصوص SAPP1، جلوگیری می‌کنند، در حالی‌که ترکیب SAPP3 به دلیل وجود مقدار ناکافی از رنگ‌دانه‌ی اصلاح شده از این ویژگی بی‌بهره است و پس از دو ماه، کم‌ترین سختی را نشان داد.

نتایج آزمون فرووندگی مربوط به مجموعه‌های پوششی پایه اپوکسی/پلی‌آمید حاوی دو رنگ‌دانه‌ی ضد خوردگی با ترکیب‌های مختلف پس از ۷ و ۶۰ روز غوطه‌وری در محلول ۳/۵ درصد کلرید سدیم، در شکل (۷) نمایش داده شده است. با توجه به مقادیر مقایسه‌ای سختی مجموعه‌های مختلف پوششی طی دو ماه غوطه‌وری در الکترولیت، نتایج قابل ملاحظه‌ای را می‌توان استخراج کرد. به عبارت دیگر، تغییرات پس از ۶۰ روز غوطه‌وری در محلول ۳/۵ درصد کلرید سدیم جالب توجه است. بر این اساس، بیش‌ترین افت سختی در مورد پوشش حاوی استرانسیم-آلومینیم پلی‌فسفات با ترکیب ۳ مشاهده شد، در صورتی‌که پوشش‌های حاوی ZP و SAPP (ترکیب ۱) بالاترین سختی را داشتند.

بیان این نکته ضروری است که بر اساس نتایج آزمون‌های الکتروشیمیایی، افزودن رنگ‌دانه‌ی نسل جدید پایه فسفات به مقدار طراحی شده در ترکیب ۱، نقش قابل توجهی را در بهبود خواص حفاظتی پوشش ایفا کرده است. نفوذ آب به لایه‌ی پوشش، به عنوان یکی از اصلی‌ترین علتهای افت سختی پوشش‌ها پس از ۶۰ روز غوطه‌وری به‌شمار می‌رود. از جمله پیامدهای حضور آب در پوشش، تورم و بازتر شدن ساختار آن می‌باشد. به منظور تفسیر تغییرات ایجاد شده در سختی، می‌توان به نتایج آزمون طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی نیز استناد کرد. مطابق با داده‌های طیف



شکل ۷ مقادیر سختی ویکرز مجموعه‌های مختلف پوششی اعمال شده بر روی سطوح فولادی پس از ۷ و ۶۰ روز غوطه‌وری در محلول ۳/۵ درصد کلرید سدیم.

نیز اثر نامطلوب خود را در استحکام چسبندگی نشان داد. در نهایت، آزمون فروروندگی نیز نشان داد که پس از غوطه‌وری دو ماهه، رهاسازی گسترده‌تر عوامل بازدارنده و در نتیجه آن، مسدود شدن حفره‌های موجود در پوشش و نیز تقویت فصل مشترک، مانع از افت شدید سختی پوشش‌های با ترکیب‌های SAPP1 و SAPP2 شدند. مجموعه‌ی پوششی SAPP3 نیز کم‌ترین مقدار سختی را در مقایسه با ترکیب‌های دیگر داشت.

تشکر و قدردانی

نویسندگان مقاله از صندوق حمایت از پژوهش‌گران و فناوران کشور و معاونت علمی و فناوری ریاست جمهوری بابت حمایت مالی از این طرح پژوهشی با شماره‌ی ۸۹۰۰۰۳۹۵ قدردانی می‌نمایند.

نتیجه‌گیری

در این طرح پژوهشی، سعی شده است تا موثرترین میزان رنگ‌دانه‌ی SAPP در ترکیب بتونه‌ی اپوکسی در مقایسه با رنگ‌دانه‌ی رایج فسفات روی از دیدگاه خواص ضدخوردگی، استحکام چسبندگی، انعطاف‌پذیری و سختی به‌دست آید. آزمون‌های طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی EIS به‌مدت ۶۰ روز غوطه‌وری نمونه‌ها، برتری عمل‌کرد رنگ‌دانه‌ی نسل جدید را نسبت به ZP با درصد یکسان آشکار ساخت. این برتری، حتی با کاهش میزان رنگ‌دانه‌ی SAPP تا سه‌چهارم (ترکیب ۲) نیز ادامه داشت، اما نصف شدن مقدار SAPP در ترکیب باعث افت مقاومت پوشش شد. ارزیابی استحکام چسبندگی ترکیب‌های مختلف حاکی از آن بود که با وجود داشتن روندی نزولی در همه‌ی مجموعه‌های پوششی، بهترین عمل‌کرد در مجموع، متعلق به SAPP1 و SAPP2 بود. کاهش بیش از اندازه‌ی میزان رنگ‌دانه‌ی اصلاح شده در ترکیب ۳

مراجع

1. Forsgren, A., "Corrosion Control through Organic Coatings", CRC Press, (2006).
2. Buxbaum, G. and Pfaff, G., "Industrial Inorganic Pigments", Wiley-VCH, (2005).
3. Ahmed, N. and Tawfik, H., "Corrosion studies on tailored Zn-Co aluminate/kaolin core-shell pigments in alkyd based paints", Progress in Organic Coatings, Vol. 73, pp. 76–87, (2012).

4. Nikraves, B., Ramezanzadeh, B. and Sarabi, A., "Evaluation of the corrosion resistance of an epoxy-polyamide coating containing different ratios of micaceous iron oxide/Al pigments", *Corrosion Science*, Vol. 53, pp. 1592–1603, (2011).
5. Sinko, J., "Challenges of chromate inhibitor pigments replacement in organic coatings", *Progress in Organic Coatings*, Vol. 42, pp. 267-282, (2001).
6. Hare, C. and Kurnas, J., "Reduced PVC and the design of metal primers", *Journal of Coatings Technology*, Vol. 72, pp. 21-27, (2000).
7. Eickoff, A., "Corrosion inhibitive pigments and how they function", *Journal of Pitture e Vernici*, Vol. 12, pp. 39-48, (1998).
8. Deya, M. and Romagnoli, R., "A new pigment for smart anticorrosive coatings", *Journal of Coatings Technology*, Vol. 4, pp. 167, (2007).
9. Sangaj, N., "Permeability of polymers in protective organic coatings", *Progress in Organic Coatings*, Vol. 50, pp. 28-39, (2004).
10. Hernandez, M., "Effect of an inhibitive pigment zinc-aluminum-phosphate (ZAP) on the corrosion mechanisms of steel in waterborne coatings", *Progress in Organic Coatings*, Vol. 56, pp. 199-206, (2006).
11. Challener, C., "Corrosion prevention in paints and coatings", *Journal of Coatings Technology*, Vol. 2, pp. 42-47, (2005).
12. Bastos, A., Ferreira, M. and Simoes, A., "Corrosion inhibition by chromate and phosphate extracts for iron substrates studied by EIS and SVET", *Corrosion Science*, Vol. 48, pp. 1500-1512, (2006).
13. Sakhri, A., Perrin, F. and Aragon, E., "Chlorinated rubber paints for corrosion prevention of mild steel: A comparison between zinc phosphate and polyaniline pigments", *Corrosion Science*, Vol. 52, pp. 901-909 (2010).
14. Mahdavian, M. and Attar, M., "Investigation on zinc phosphate effectiveness at different pigment volume concentrations via electrochemical impedance spectroscopy", *Electrochimica Acta*, Vol. 50, pp. 4645-4548, (2005).
15. Seth, A. and van Ooij, W., "Novel, one-step, chromate-free coatings containing anticorrosion pigments for metals-overview and mechanistic study", *Progress in Organic Coatings*, Vol. 58, pp. 136-145 (2007).
16. de Lima-Neto, P. and de Araujo, A., "Study of the anticorrosive behaviour of epoxy binders containing nontoxic inorganic corrosion inhibitor pigments", *Progress in Organic Coatings*, Vol. 62, pp. 344-350, (2008).
17. Mahdavian, M. and Naderi, R., "Corrosion inhibition of mild steel in sodium chloride solution by some zinc complexes", *Corrosion Science*, Vol. 53, pp. 1194–1200, (2011).

18. Qing, L. and Yue, H., "Synthesis of aluminum tri-polyphosphate anticorrosion pigment from bauxite tailings", Transactions of Nonferrous Metals Society of China, Vol. 22, pp. 483-488, (2012).
 19. Naderi, R. and Attar, M., "Application of the electrochemical noise method to evaluate the effectiveness of modification of zinc phosphate anticorrosion pigment", Corrosion Science, Vol. 51, pp. 1671-1674, (2009).
 20. Kalenda, P., Kalendova, A. and Vesely, D., "Properties of anticorrosion pigments depending on their chemical composition and PVC value", Pigments and resins Technology, Vol. 35, pp. 188-199, (2006).
 21. Kalendova, A. and Vesely, D., "Anticorrosive spinel-type pigments of the mixed metal oxides compared to metal polyphosphates", Anticorrosion Methods and Materials, Vol. 51, pp. 6-17, (2004).
 22. Park, J., "Anticorrosive behavior of hydroxyapatite as an environmentally friendly pigment", Corrosion Science, Vol. 44, pp. 1087-1095, (2002).
 23. El-Hamid, D., "The anticorrosive performance of zinc-free non-toxic pigment for paints", Materials Chemistry and Physics, Vol. 127, pp. 353-357, (2011).
 24. Naderi, R., Darvish, A. and Mahdavian, M., "Electrochemical examining behavior of epoxy coating incorporating zinc-free phosphate-based anticorrosion pigment", Progress in Organic Coatings, Vol. 76, pp. 302-306, (2013).
 25. Naderi, R. and Attar, M., "EIS examination of mill scale on mild steel with polyester-epoxy powder coating", Progress in Organic Coatings, Vol. 50, pp. 162-165 (2004).
 26. Perera, D., "Effect of pigmentation on organic coating characteristics", Progress in Organic Coatings, Vol. 50, pp. 247-262, (2004).
-

تأثیر عوامل سطحی آنیونی و کاتیونی بر رسوبدهی الکتروشیمیایی پوشش نانوماده‌ی مرکب نیکل - نیتريد تیتانیم *

نقیسه پرهیزکار^(۱) ابوالقاسم دولتی^(۲) رویا آقابابازاده^(۳)

چکیده

رسوبدهی الکتروشیمیایی مواد مرکب، روشی کم هزینه و دما پایین است که برای ساخت پوشش‌های ماده‌ی مرکب زمینه فلزی استفاده می‌شود. در این تحقیق، از عوامل سطحی آنیونی سدیم دودسیل سولفات و کاتیونی ستیل تری‌متیل آمونیم در غلظت‌های مختلف، به‌عنوان افزودنی در پوشش نیکل - نیتريد تیتانیم استفاده شد. افزون بر این، از حمام واتس به‌عنوان حمام آبکاری استفاده شد و غلظت ذرات، چگالی جریان و سرعت تلاطم الکتروولت به‌ترتیب برابر با 30 g/lit ، 4 A/dm^2 و 450 rpm انتخاب شد. نتایج نشان دادند که عامل سطحی آنیونی نسبت به کاتیونی، سبب حضور بیش‌تر ذرات در پوشش ماده‌ی مرکب می‌شود. افزایش غلظت سدیم دودسیل سولفات تا مقدار بهینه، منجر به پراکندگی یکنواخت‌تر و بیش‌تر نانوذرات در پوشش‌ها شد. سختی پوشش نیکل خالص و نانوماده‌ی مرکب بهینه حاوی سدیم دودسیل سولفات، با استفاده از دستگاه AFM اندازه‌گیری شد و نتایج نشان دادند که سختی پوشش در حضور ذرات، از $1/86$ به $3/23$ گیگاپاسکال افزایش می‌یابد و افزون بر این، مقاومت به سایش هم افزایش می‌یابد.

واژه‌های کلیدی نانوماده‌ی مرکب، عوامل سطحی آنیونی و کاتیونی، سدیم دودسیل سولفات، ستیل تری‌متیل آمونیم بُرمید.

The Effect of Anionic and Cationic Surfactants on Electrodeposition of Ni/TiN Nanocomposite Coating

N. Parhizkar A. Dolati R. Aghababazade

Abstract

Electrodeposition of composites is a low-cost and low-temperature method, which is used to make metal matrix composite coatings. In this study, various amounts of surfactants of anionic sodium dodecylsulfate and cationic cetyltrimethylammonium bromide were used as additives in composite coating of Ni/TiN. Watts bath was used as the plating bath with the concentration of particles, current density and agitation speed which were considered to be 30 g/lit , 4 A/dm^2 and 450 rpm , respectively. The results showed that the anionic surfactant causes more particles to be present in the composite coatings compared with cationic caused. An increase in the SDS concentration to the optimal value led to more uniform dispersion of nanoparticles in the coating. The hardness of pure nickel and optimal composite coating SDS were measured by AFM and the results showed that the hardness of coating, in the presence of particles, increases from 1.86 to 3.23 GPa , and its wear resistance showed an increased value.

Key Words Nanocomposite, Anionic and cationic surfactants, Sodium Dodecylsulfate, Cetyltri Methyl Ammonium Bromide.

*نسخه‌ی نخست مقاله در تاریخ ۹۲/۱/۱۵ و نسخه‌ی پایانی آن در تاریخ ۹۳/۲/۱۵ به دفتر نشریه رسیده است.

(۱) نویسنده‌ی مسئول، فارغ‌التحصیل کارشناسی ارشد، دانشکده مهندسی و علم مواد، دانشگاه صنعتی شریف

(۲) عضو هیأت علمی، دانشکده مهندسی و علم مواد، دانشگاه صنعتی شریف

(۳) عضو هیأت علمی، پژوهشگاه علوم و فناوری رنگ تهران

مقدمه

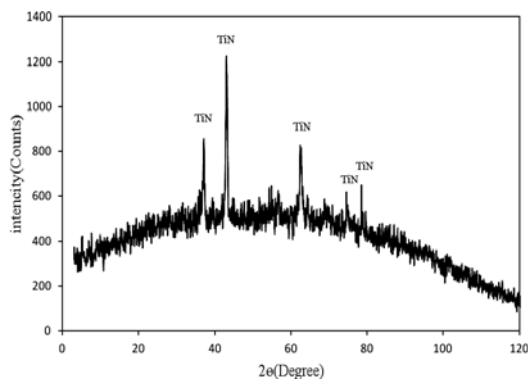
فناوری رسوب‌دهی الکتروشیمیایی، روشی برای دست‌یابی به پوشش‌های مواد مرکب است. رسوب‌دهی هم‌زمان ذرات و زمینه فلزی، از طریق افزودن ذرات جامد با ابعاد نانومتری یا میکرومتری (از قبیل TiN ، SiC ، Al_2O_3 و مانند آن‌ها) به الکترولیت انجام می‌گیرد [1]. نیکل به عنوان یک ماده‌ی مهندسی، عمدتاً به عنوان زمینه‌ی فلزی استفاده می‌شود [2]. کاربردهای پوشش‌های رسوب‌دهی الکتروشیمیایی، شامل سطوح مقاوم به سایش و خراش، روان‌کاری، ابزار با سختی بالا، آلیاژهای با استحکام بخشی پراکندگی و به‌منظور حفاظت در برابر اکسایش و خوردگی داغ می‌باشند [3]. ذرات سرامیکی ریز در حمام آب‌کاری، تمایل به خوشه‌ای شدن دارند، زیرا انرژی سطحی آن‌ها زیاد است. افزون بر این، قدرت یونی بالای الکترولیت و غلظت بالای ذرات خنثی در حمام هم باعث تشدید تمایل ذرات به خوشه‌ای شدن می‌شود. ورود ذرات خوشه‌ای شده به پوشش، منجر به افت خواص مکانیکی می‌شود [4,5]. بنابراین، با استفاده از عوامل سطحی مناسب سعی می‌کنند تا خوشه‌ای شدن کاهش یابد [6-8]. عوامل سطحی به چهار دسته‌ی ۱- آنیونی، ۲- کاتیونی، ۳- دویونی و ۴- غیریونی، تقسیم می‌شوند. توزیع‌کننده‌های کاتیونی و آنیونی، با جذب بر روی سطح ذرات و باردار کردن آن‌ها، پایداری الکتریکی ایجاد می‌کنند، در حالی که توزیع‌کننده‌های غیر یونی، بار الکتریکی ذرات را تغییر نمی‌دهند و صرفاً با جذب بر روی سطح ذرات، پایداری فیزیکی ایجاد می‌کنند. مسئله‌ای که در استفاده از توزیع‌کننده‌ها اهمیت دارد این است که توزیع‌کننده‌ها باید به سرعت جذب سطح ذرات شوند تا از خوشه‌ای شدن آن‌ها جلوگیری کنند. مطالعات نشان داده‌اند که سرعت جذب توزیع‌کننده‌های کاتیونی، بسیار بیش از توزیع‌کننده‌های آنیونی و غیریونی است، به‌طوری که در زمان کوتاهی، مقدار بیش‌تری از آن‌ها جذب فصل مشترک ذرات می‌شود [9]. افزودن عامل سطحی سدیم

دودسیل سولفات (SDS)، سبب بهبود پراکندگی ذرات SiC در مخلوط معلق و افزایش مقدار نانوذرات SiC در زمینه‌ی نیکل و یکنواختی آن می‌شود [10]. در این پژوهش، از دو افزودنی آنیونی و کاتیونی، SDS و CTAB، استفاده شده است و تأثیر این دو افزودنی بر میزان افزایش درصد ذرات در پوشش و نیز، تأثیر آن بر سرعت رسوب‌دهی بررسی شده است. تصویرهای میکروسکپ الکترونی روبشی نیز از این پوشش‌ها تهیه شد و مقادیر بهینه‌ی ذرات و مؤثر بودن آن‌ها بررسی شد.

روش تحقیق

در این تحقیق، از حمام واتس برای آب‌کاری پوشش‌های ماده‌ی مرکب نیکل - نیتريد تیتانیوم استفاده شد. ترکیب شیمیایی حمام مورد استفاده و شرایط آب‌کاری نمونه‌ها، در جدول (۱) آورده شده‌اند. تمامی ترکیب‌های مورد استفاده، ساخت شرکت مرک و با خلوص بالا و آزمایشگاهی بوده‌اند. زیرلایه از ورق مس با ضخامت ۱ میلی‌متر و طول و عرض به ترتیب ۵ و ۱ سانتی‌متر انتخاب شد. سطح پوشش‌دهی به‌اندازه‌ی ۱ سانتی‌متر مربع انتخاب شد و برای محدود کردن ابعاد نمونه، از چسب عایق برق استفاده شد. از ورق پلاتین به ابعاد ۱/۵ و ۲ سانتی‌متر، به عنوان آند برای پوشش‌دهی استفاده شد. به‌منظور آماده‌سازی و برطرف کردن اکسیدهای سطحی در زیرلایه‌ها، از سنباده‌های با درجه‌های به‌ترتیب ۲۴۰، ۶۰۰، ۱۰۰۰ و ۳۰۰۰ استفاده شد. عملیات چربی‌گیری، به‌مدت ۱۵ دقیقه در بشر حاوی استن تحت امواج مافوق صوت صورت گرفت. پس از محدود کردن ابعاد زیرلایه توسط چسب برق، نمونه‌ها قبل از انجام پوشش‌دهی به‌مدت ۱۰ ثانیه در محلول اسیدشویی ($50\% \text{V H}_2\text{SO}_4$) قرار گرفتند و سپس، با آب دوبار تقطیر شده، شسته شدند. تلاطم مورد نیاز حین رسوب‌دهی، به‌وسیله‌ی دستگاه هم‌زن مغناطیسی آیکا و مغناطیس ۱ سانتی‌متری اعمال

رنگ تهران تهیه شد [11]. الگوی پراش اشعه‌ی ایکس مربوط به TiN، در شکل (۱) آورده شده است. نتیجه‌ی به‌دست آمده، با کد مرجع شماره‌ی 00-038-1420 تطبیق داده شد.



شکل ۱ الگوی پراش اشعه‌ی ایکس از پودر TiN

به‌منظور اندازه‌گیری سرعت رسوب‌دهی، وزن نمونه‌ها بعد از آماده‌سازی و قبل از پوشش‌دهی به‌دقت به‌وسیله‌ی ترازوی دیجیتالی با ۴ رقم اعشار اندازه‌گیری شد، بعد از پوشش‌دهی و پاک‌سازی سطح، وزن جدید نمونه‌ها مجدداً اندازه‌گیری شد و با توجه به زمان رسوب‌دهی و سطح پوشش‌دهی شده، سرعت رسوب‌دهی به‌دست آمد. بررسی مرفولوژی سطح نمونه‌ها، توسط میکروسکپ الکترونی روبشی (SEM) ساخت شرکت IROST صورت گرفت. به‌منظور مطالعه‌ی ترکیب شیمیایی پوشش‌ها، از روش طیف‌نگاری طیف نگاری انرژی اشعه ایکس ساطع شده EDS استفاده شد. دستگاه EDS مورد استفاده، تولید شرکت IROST بود که به‌دستگاه میکروسکپ الکترونی روبشی متصل شده بود. در این روش، درصد وزنی عنصرهای Ni و Ti تعیین شدند و نتایج به‌دست آمده با استفاده از رابطه‌ی زیر، به درصد حجمی Ni و TiN تبدیل شدند.

$$V_s(X) = M(X)/\rho(X) \quad (1)$$

$$\%V = ((\text{atom}\%(\text{Ti}) \times V_s(\text{TiN})) / (\text{atom}\%(\text{TiN}) \times$$

شد. قبل از انجام آب‌کاری و به‌منظور شکستن خوشه‌های احتمالی، محلول به‌مدت ۳۰ دقیقه در دستگاه فراصوت ضربانی قرار گرفت. مشخصات عوامل سطحی سدیم دودسیل سولفات SDS و ستیل تری متیل آمونیم برمید CTAB مورد استفاده، در جدول (۲) آمده‌اند.

جدول ۱ ترکیب شیمیایی حمام مورد استفاده و شرایط آب‌کاری نمونه‌ها

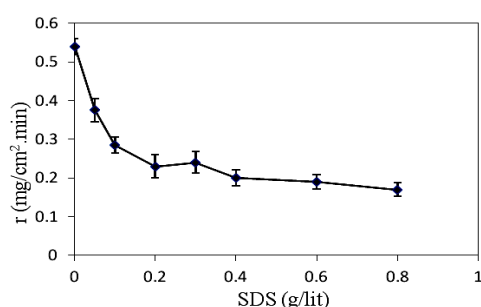
مقدار	اجزاء و شرایط
240 (g/lit)	سولفات نیکل ($\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)
40 (g/lit)	کلرید نیکل ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)
30 (g/lit)	اسید بوریک (H_3BO_3)
$50 \pm 5^\circ\text{C}$	دما
$4 \pm 0/2$	Ph
4 (A/dm^2)	چگالی جریان اعمالی
450 (rpm)	سرعت تلاطم الکترولیت
30 (g/lit)	غلظت ذرات TiN
0, 0/05, 0/1, 0/2, 0/3, 0/4, 0/6, 0/8 (g/lit)	غلظت عامل سطحی SDS
0, 0/05, 0/1, 0/2, 0/3, 0/4 (g/lit)	غلظت عامل سطحی CTAB

جدول ۲ مشخصات عوامل سطحی مورد استفاده

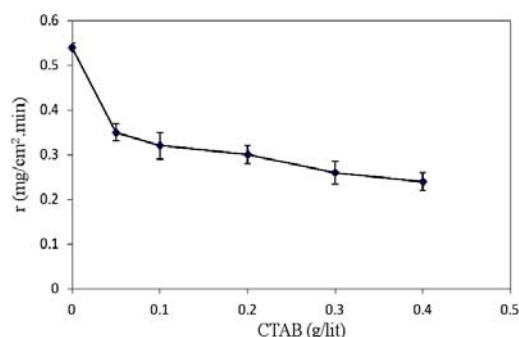
جرم مولی (g/mol)	ترکیب شیمیایی	عامل سطحی
288/38	$\text{NaC}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4$	سدیم دودسیل سولفات
364/45	$\text{C}_{19}\text{H}_{42}\text{BrN}$	ستیل تری متیل آمونیم برمید

پودر استفاده شده در این تحقیق، با میانگین اندازه‌ی دانه‌ی 40 نانومتر و مساحت سطح ویژه‌ی ۱۹ تا ۳۱ مترمربع بر گرم، در پژوهشگاه علوم و فناوری

تصویرهای این شکل دیده می‌شود، با افزایش غلظت عامل سطحی آنیونی SDS، سرعت رسوبدهی پوشش کاهش می‌یابد. وقوع این پدیده به دلیل جذب SDS در سطح کاتد و تشکیل لایه‌ی مانع بوده است. تحقیقات نشان داده‌اند که افزودن SDS به الکترولیت، از رسوب یون Ni^{2+} در مراحل اولیه‌ی رسوبدهی الکتروشیمیایی جلوگیری می‌کند. دلیل آن این است که SDS جذب سطح کاتد می‌شود و بنابراین، Ni^{2+} باید بر سد انرژی غلبه کند تا بتواند از میان فضاهای خالی لایه‌ی جذب شده عبور کند و به‌این ترتیب، در سطح کاتد رسوب کند. بنابراین، مرحله‌ی عبور یون نیکل از میان لایه‌ی جذب شده، مرحله‌ی کنترل‌کننده‌ی فرایند رسوبدهی است و SDS تأثیر ممانعت‌کننده‌ی قوی ایجاد می‌کند [13]. همان‌طور که در شکل (۳) مشاهده می‌شود، افزودن CTAB نیز رفتاری مشابه با SDS نشان می‌دهد.



شکل ۲ سرعت رسوبدهی نانوماده‌ی مرکب نیکل-نیتريد تیتانیم بر حسب غلظت عامل سطحی آنیونی SDS در حمام حاوی 30 g/lit TiN با چگالی جریان $4 A/dm^2$ و سرعت تلاطم 450 rpm.



شکل ۳ سرعت رسوبدهی نانوماده‌ی مرکب نیکل-نیتريد تیتانیم بر حسب غلظت عامل سطحی کاتیونی CTAB در حمام حاوی

$$V_s(Ni) + \text{atom}\%(Ti) \times V_s(TiN)) \times 100 \quad (2)$$

که در آن، $M(X)$ و $\rho(X)$ به ترتیب نشان‌دهنده‌ی جرم اتمی و چگالی اتمی گونه‌ی X ، $V_s(X)$ حجم مخصوص گونه‌ی X و V درصد حجمی ذرات TiN در پوشش Ni-TiN می‌باشد [12].

سختی پوشش ماده‌ی مرکب بهینه‌ی تولید شده، با استفاده از فرورونده‌ی نانومتری الماسی دستگاه AFM اندازه‌گیری شد و با سختی پوشش نیکل مقایسه شد. این دستگاه دارای یک فرورونده‌ی نانومتری با نوک هرمی بود که سه ضلع هرم فرورونده را سه مثلث راست‌الزاویه تشکیل می‌دادند. در این روش، نیروی عمودی ۵۰۰۰ میکرونیوتن با سرعت ثابت و در مدت زمان ۳۰ ثانیه اعمال شد و پس از ۱۰ ثانیه تأخیر در اعمال نیرو، با همان سرعت اعمال نیرو، باربرداری انجام شد.

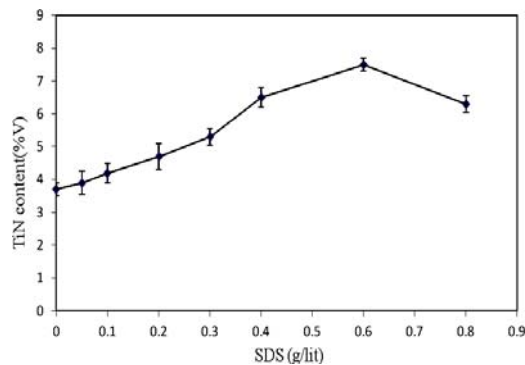
مقاومت به خراش و اصطکاک پوشش‌ها نیز توسط دستگاه AFM بررسی شد. در این آزمون، یک نیروی عمودی معین (۵۰۰۰ میکرونیوتن) به فرورونده اعمال شد و فرورونده‌ی تحت نیرو، در جهت افقی به میزان ۴ میکرومتر بر روی سطح پوشش حرکت داده شد و در همین حین، تغییر مکان عمودی فرورونده و نیروی افقی ناشی از مقاومت ماده در برابر حرکت فرورونده، بر حسب زمان رسم شد. تغییر مکان افقی فرورونده و نیروی عمودی اعمالی، برای تمام نمونه‌ها ثابت در نظر گرفته شده بود.

نتایج و بحث

اثر عوامل سطحی بر سرعت رسوبدهی

به منظور بررسی تأثیر عوامل سطحی بر مرفولوژی پوشش و درصد حجمی ذرات به دام افتاده در پوشش، نمونه‌هایی با غلظت‌های مختلف از سدیم دودسیل سولفات SDS و ستیل تری متیل آمونیم بُرید CTAB تهیه شدند. شکل (۲) و (۳)، سرعت رسوبدهی نانومواد مرکب را بر حسب غلظت SDS و CTAB در محلول نشان می‌دهند. همان‌طور که در

می‌شود. از آنجا که ذرات خوشه‌ای شده‌ی بزرگ به راحتی توسط نیروی هیدرودینامیکی الکترولیت از سطح کاتد جدا می‌شوند، درصد حجمی ذرات در پوشش کاهش می‌یابد.



شکل ۴ درصد حجمی نانو ذرات نیتريد تیتانيم در پوشش ماده‌ی مرکب بر حسب غلظت عامل سطحی آنیونی SDS

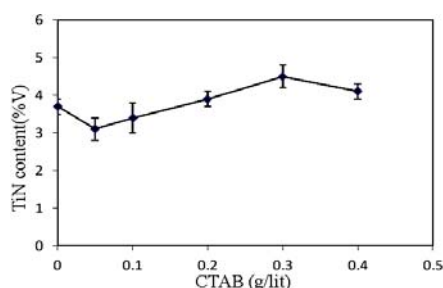
تأثیر عامل سطحی کاتیونی CTAB بر میزان حضور ذرات در پوشش ماده‌ی مرکب، در شکل (۵) نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، با افزودن غلظت‌های بسیار کمی از عامل سطحی کاتیونی CTAB به محلول، درصد حجمی ذرات نیتريد تیتانيم در پوشش ابتدا کمی کاهش می‌یابد و پس از آن، با افزایش غلظت CTAB درصد حجمی ذرات در پوشش افزایش می‌یابد تا به یک مقدار بهینه در غلظت 0/3 g/lit می‌رسد. پس از آن، با افزایش بیش‌تر غلظت عامل سطحی کاتیونی، درصد حجمی ذرات در پوشش مجدداً کاهش می‌یابد، اما افزودن CTAB به محلول تأثیر کلی چندانی در غلظت ذرات ندارد. کاهش درصد حجمی ذرات به‌ازای غلظت 0/05 g/lit از عامل سطحی کاتیونی CTAB، می‌تواند به‌علت جذب کاتیون‌های CTAB در سطح ذرات نیتريد تیتانيم و کاهش بار سطحی منفی ذرات و احتمالاً، خشی شدن ذرات باشد [15,16]. در این حالت، سه عامل کنترل کننده برای حضور ذرات خشی در زمینه‌ی فلزی وجود دارند: تلاطم خارجی، حرکت ذرات تحت میدان الکتریکی (electrophoresis) و جذب [17]. افزودن

30 g/lit TiN با چگالی جریان 4 A/dm^2 و سرعت تلاطم 450 rpm

بررسی تأثیر عوامل سطحی بر میزان حضور ذرات در پوشش

تغییرات درصد حجمی نانو ذرات نیتريد تیتانيم به‌دام افتاده در پوشش ماده‌ی مرکب بر حسب غلظت عامل سطحی آنیونی SDS، در شکل (۴) نشان داده شده است. همان‌طور که دیده می‌شود، با افزایش غلظت عامل سطحی آنیونی SDS، ابتدا درصد حجمی ذرات نیتريد تیتانيم در پوشش افزایش می‌یابد و به‌ازای غلظت 0/6 g/lit به حداکثر مقدار خود می‌رسد. بعد از آن و با افزایش بیش‌تر غلظت SDS، درصد حجمی ذرات نیتريد تیتانيم در پوشش کاهش می‌یابد. افزایش درصد حجمی ذرات TiN در پوشش را می‌توان به جذب مولکول‌های SDS توسط ذرات TiN و منفی‌تر شدن بار سطحی ذرات نسبت داد. با افزایش بار سطحی ذرات، نیروی دافعه‌ی الکترواستاتیکی میان ذرات افزایش می‌یابد و از خوشه‌ای شدن ذرات جلوگیری می‌کند. از سوی دیگر، ذرات نیتريد تیتانيم باردار شده توسط یون‌های با بار مثبت نیکل موجود در الکترولیت احاطه خواهند شد و مرحله‌ی دوم مدل گاکلمی که شامل احیای یون‌های احاطه کننده‌ی ذرات و جذب قوی ذرات است، بهبود می‌یابد. این رفتار موجب افزایش درصد ذرات در پوشش خواهد شد [14]. با افزایش غلظت SDS تا 0/6 g/lit، بار سطحی ذرات منفی‌تر می‌شود و حضور ذرات در پوشش افزایش می‌یابد. پس از آن و با افزایش بیش‌تر غلظت SDS، درصد حجمی ذرات در پوشش کاهش می‌یابد، زیرا مولکول‌های اضافی SDS به‌عنوان الکترولیت عمل می‌کنند و قدرت یونی حمام را افزایش می‌دهند. این حالت، موجب کم شدن ضخامت لایه‌ی دوگانه‌ی ذرات و متعاقباً، کاهش پتانسیل ذرات می‌شود. از طرف دیگر، با کاهش پتانسیل ذرات، نیروی دافعه‌ی الکترواستاتیکی بین ذرات کاهش می‌یابد و در نتیجه، میزان خوشه‌ای شدن افزایش می‌یابد. افزون بر این، در مقادیر بالای SDS، عمل پل زدن میان مولکول‌ها رخ می‌دهد و این باعث افزایش میزان خوشه‌ای شدن

گاکلمی، یعنی احیای ابر یونی اطراف ذرات و در نتیجه، جذب قوی ذرات می‌شود. این رفتار موجب افزایش تعداد ذرات به‌دام افتاده در پوشش ماده‌ی مرکب می‌شود. از آنجا که عامل سطحی آنیونی SDS سبب حضور بیش‌تر ذرات در پوشش ماده‌ی مرکب می‌شود، به‌عنوان عامل سطحی مؤثر انتخاب می‌شود. در شکل (۶)، تصویرهای میکروسکپ الکترونی روبش از سطح نمونه‌های نیکل خالص و ماده‌ی مرکب در غلظت‌های عامل سطحی SDS برابر با ۰، ۰/۲، ۰/۳ و ۰/۶ گرم بر لیتر و عامل سطحی CTAB برابر با ۰/۳، ۰/۴ گرم بر لیتر، نشان داده شده است. تصویر (۶-ب)، سطح نمونه‌ی ماده‌ی مرکب را بدون حضور عوامل سطحی نشان می‌دهد. مشاهده می‌شود که ذرات به‌صورت خوشه‌ای، در پوشش به‌دام افتاده‌اند. همان‌طور که در این تصویرها دیده می‌شود، افزودن عوامل سطحی سبب ریز شدن دانه‌های فلز نیکل زمینه شده است. از طرف دیگر، با افزایش غلظت عامل سطحی تا مقدار بهینه، اندازه‌ی خوشه‌های ذرات کاهش یافته است و سبب توزیع بسیار یکنواخت ذرات در پوشش ماده‌ی مرکب شده است و سطح هم از صافی بالایی برخوردار است. تصویرهای (۶-پ) و (۶-ت)، خوشه‌ای شدن ذرات در غلظت‌های غیربهینه‌ی عامل سطحی آنیونی را به‌وضوح نشان می‌دهد.



شکل ۵ درصد حجمی نانو ذرات نیتريد تیتانيم در پوشش ماده‌ی مرکب بر حسب غلظت عامل سطحی کاتیونی CTAB

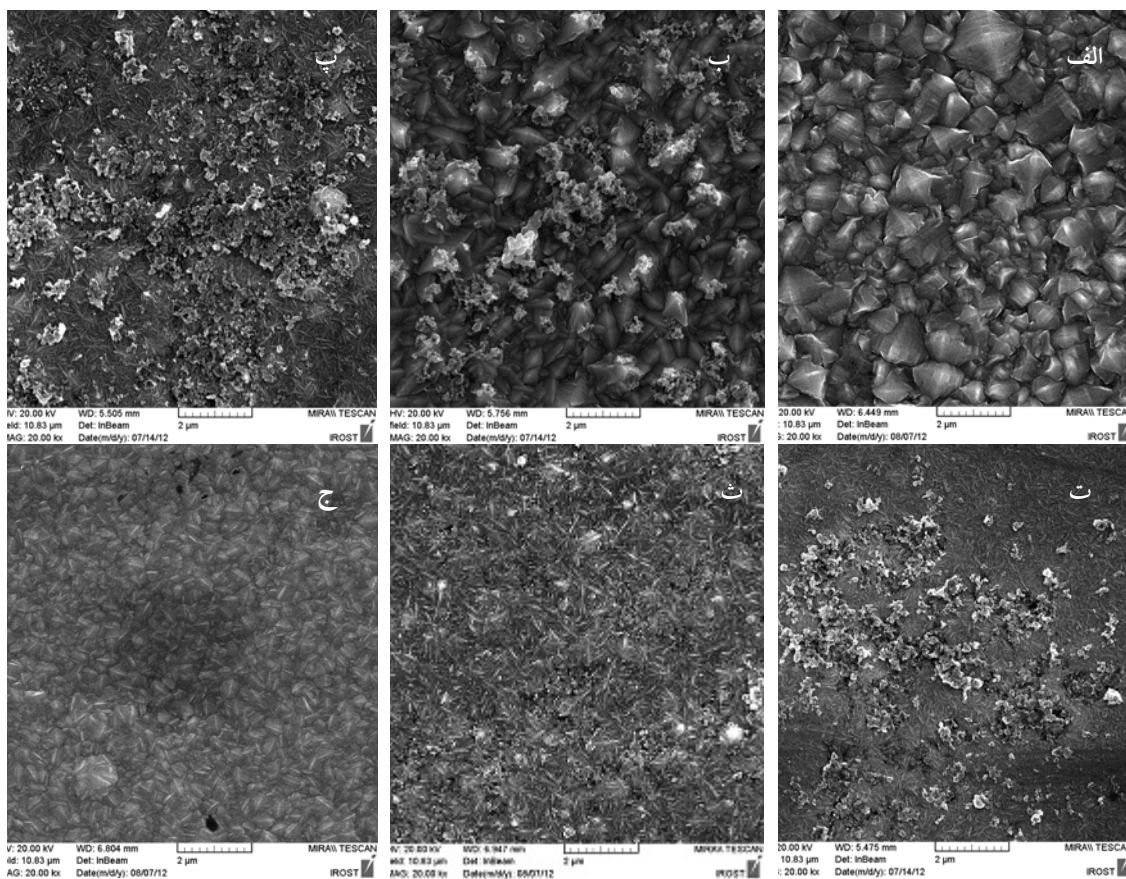
سختی و مقاومت به سایش پوشش بهینه

به‌منظور بررسی سختی و مقاومت به خراش

بیش‌تر CTAB به محلول و جذب آن‌ها در سطح ذرات، احتمالاً باعث مثبت شدن بار سطحی ذرات می‌شود. با افزایش بیش‌تر CTAB تا غلظت 0/3 g/lit، بار سطحی مثبت ذرات بیش‌تر می‌شود و میزان خوشه‌ای شدن ذرات به‌حداقل برسد. در این حالت، نیروی دافعه‌ی الکترواستاتیکی بین ذرات بیش‌تر می‌شود و ابعاد خوشه‌ای شدن به‌شدت کاهش می‌یابد، اما به‌علت بار سطحی مثبت ذرات، یون‌های نیکل کم‌تری ذرات باردار مثبت را احاطه می‌کنند. در این حالت، افزایش غلظت ذرات در پوشش احتمالاً به‌علت نیروی حرکت ذرات تحت میدان الکتریکی (electrophoresis) می‌باشد، زیرا عامل سطحی کاتیونی CTAB سبب می‌شود تا ذرات بار سطحی مثبت پیدا کنند. هر چه بار سطحی ذرات بیش‌تر باشد، نیروی حرکت ذرات تحت میدان الکتریکی (electrophoresis) بیش‌تر می‌شود و ذرات بیش‌تری جذب کاتد می‌شوند. پس از آن و با افزایش بیش‌تر غلظت CTAB، میزان حضور ذرات در پوشش کاهش می‌یابد. این وضعیت می‌تواند به‌علت افزایش قدرت یونی الکترولیت و در نتیجه، کاهش ضخامت لایه‌ی دوگانه‌ی ذرات و افزایش میزان خوشه‌ای شدن ذرات باشد. چنین رفتاری در مورد بار سطحی ذرات، در مقالات دیگر نیز گزارش شده است [14]. افزون بر این، مشاهده می‌شود که بیش‌ترین میزان به‌دام افتادن ذرات نیتريد تیتانيم در حضور عامل سطحی کاتیونی CTAB، کم‌تر از عامل سطحی آنیونی SDS می‌باشد. این رفتار را می‌توان این‌گونه توجیه کرد که ذرات در حضور عامل سطحی کاتیونی دارای بار سطحی مثبت هستند و بنابراین، یون‌های نیکل مثبت کم‌تری اطراف آنها را احاطه می‌کنند. در نتیجه، مرحله‌ی دوّم مدل گاکلمی، یعنی جذب قوی ذرات، کم‌تر رخ می‌دهد و در نتیجه، میزان حضور ذرات در پوشش کاهش می‌یابد. با اینحال، در حضور عامل سطحی آنیونی SDS، ذرات دارای بار سطحی منفی می‌باشند و بنابراین، توسط یون‌های نیکل زیادی احاطه می‌شوند که این سبب افزایش وقوع مرحله‌ی دوّم مدل

پوشش نانوماده‌ی مرکب نیکل - نیتريد تیتانيم، از دو پوشش نیکل خالص و ماده‌ی مرکب در شرایط بهینه استفاده شد. پوشش ماده‌ی مرکب با استفاده از حمام واتس حاوی 30 g/lit ذرات نیتريد تیتانيم و مقدار بهینه‌ی عامل سطحی آنیونی SDS (0/6 g/lit)، رسوب‌دهی شد. هر دو پوشش، با چگالی جریان 4 A/dm² و سرعت تلاطم محلول برابر با 450 دور در دقیقه ایجاد شدند. در این شرایط، نمونه‌ی ماده‌ی مرکب دارای بیش‌ترین میزان ذرات (7/5 درصد

حجمی) در درون پوشش بود. سختی سنجی با استفاده از دستگاه میکروسکوپ نیروی اتمی AFM انجام شد. همان‌طور که انتظار می‌رفت، میزان جابه‌جایی فرورونده در پوشش ماده‌ی مرکب بسیار کم‌تر از پوشش نیکل خالص بود و این نشان‌دهنده‌ی سختی بالاتر پوشش ماده‌ی مرکب در مقایسه با پوشش نیکل خالص است. عوامل مهم در این آزمون (سختی و حداکثر عمق نفوذ پوشش‌ها)، به‌طور خلاصه در جدول (۳) نشان داده شده‌اند.

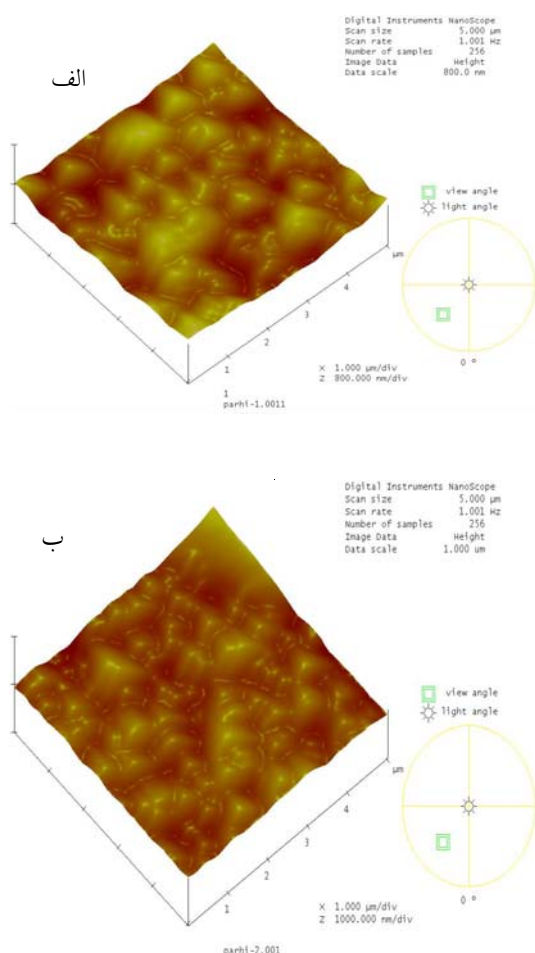


شکل ۶ تصویرهای میکروسکپ الکترونی روبشی از (الف): سطح نمونه‌های نیکل خالص، (ب): ماده‌ی مرکب نیکل - نیتريد تیتانيم بدون افزودن عامل سطحی، به‌ازای غلظت‌های عوامل سطحی آنیونی 0/2 g/lit (پ)، 0/3 g/lit (ت)، 0/6 g/lit (ث) و کاتیونی 0/3 g/lit (ج)، با چگالی جریان 4 A/dm² و سرعت تلاطم 450 rpm.

جدول ۳ مقایسه‌ی سختی و عمق نفوذ پوشش‌های نیکل خالص، ماده‌ی مرکب بدون حضور عامل سطحی و ماده‌ی مرکب بهینه

عامل	سختی (GPa)	بیش‌ترین عمق نفوذ (nm)
پوشش Ni	1/86	253/7
پوشش Ni-TiN بدون عامل سطحی	2/74	211/4
پوشش بهینه‌ی Ni-TiN	3/23	194/9

شکل (۷) نشان داده شده‌اند. اندازه‌ی دانه‌ی بزرگ‌تر در پوشش ماده‌ی مرکب را می‌توان به به گیر افتادن ذرات خوشه‌ای شده در پوشش نسبت داد.

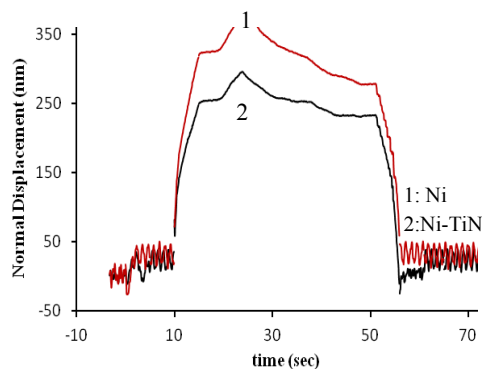


شکل ۷ تصاویرهای AFM از سطح پوشش؛ (الف) نیکل خالص و (ب) ماده‌ی مرکب نیکل - تیتانیم

نتایج مربوط به تغییر مکان عمودی فرورونده در شکل (۹)، نشان داده شده‌اند. همان‌طور که در این تصویرها دیده می‌شود، تغییر مکان عمودی فرورونده در پوشش نیکل خالص بیش از پوشش ماده‌ی مرکب بهینه می‌باشد. این نتیجه، با نتایج حاصل از سختی‌سنجی پوشش‌ها سازگار است. با افزایش سختی پوشش ماده‌ی مرکب، فرورونده به مقدار کم‌تری در نمونه فرو رفته است.

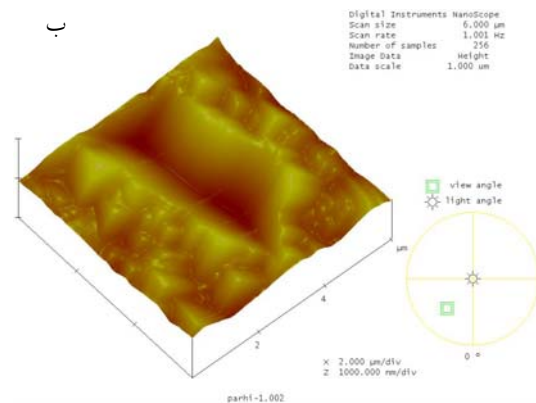
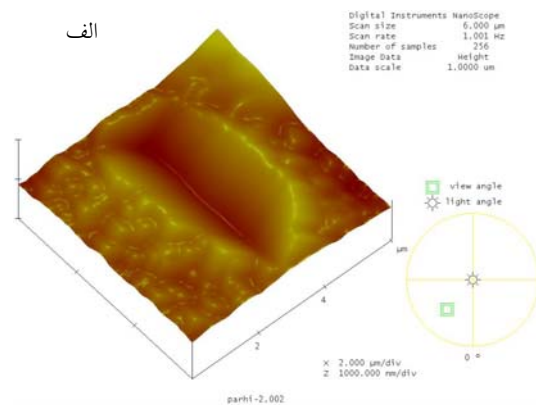
همان‌طور که نتایج نشان می‌دهند، سختی پوشش ماده‌ی مرکب بهینه حدود دو برابر سختی پوشش نیکل خالص می‌باشد. افزون بر این، بیش‌ترین عمق نفوذ و مساحت سطح تماس فرورونده در پوشش نیکل خالص بیش‌تر از پوشش ماده‌ی مرکب می‌باشد. همچنین، سختی پوشش ماده‌ی مرکب بدون حضور عامل سطحی بیش‌تر از سختی پوشش نیکل خالص و کمی کم‌تر از پوشش ماده‌ی مرکب بهینه در حضور عامل سطحی است. دلیل این کاهش سختی، حضور کم‌تر ذرات در پوشش و خوشه‌ای شدن ذرات می‌باشد. دو سازوکار عمده برای توجیه سختی پوشش‌های نانوماده‌ی مرکب وجود دارد: ۱- کاهش اندازه‌ی دانه با سازوکار هال-پیچ و ۲- سخت‌شدن حاصل از خمیدگی نابجایی با سازوکار اُرّوان. سازوکار اول، مهم‌ترین سازوکار سخت‌کنندگی ذرات نانومتری می‌باشد. همان‌طور که قبلاً گفته شد، ذرات نیتريد تیتانیم در روی سطح به‌عنوان مناطق جوانه‌زنی جدید عمل می‌کنند و موجب ریز دانه شدن پوشش می‌شوند. با ریز شدن دانه‌ها، مساحت مرزدانه‌ها افزایش می‌یابد و به‌این ترتیب، مقاومت در برابر حرکت نابجایی افزایش و استحکام و سختی پوشش، مطابق با رابطه‌ی هال-پیچ، افزایش می‌یابد.

عامل مؤثر دیگر، سخت‌شدن حاصل از خمیدگی نابجایی به‌دلیل حضور ذرات نیتريد تیتانیم پراکنده شده در پوشش می‌باشد. در اثر وجود ذرات نیتريد تیتانیم در زمینه هنگام تغییر شکل موم‌سان، این ذرات به‌عنوان موانعی بر سر راه حرکت نابجایی‌ها عمل می‌کنند. تنش وارد شده بر هر نابجایی، منجر به خم شدن نابجایی در اطراف ذره و در نهایت، عبور نابجایی ضمن باقی گذاشتن یک حلقه‌ی نابجایی دور ذره خواهد شد. واضح است که با افزایش تعداد ذرات سخت و غیر قابل برش، فاصله‌ی بین ذرات کاهش و در نتیجه، سختی حاصل از این سازوکار افزایش می‌یابد. تصاویرهای AFM از سطح پوشش نیکل خالص و پوشش ماده‌ی مرکب نیکل - نیتريد تیتانیم بهینه، در

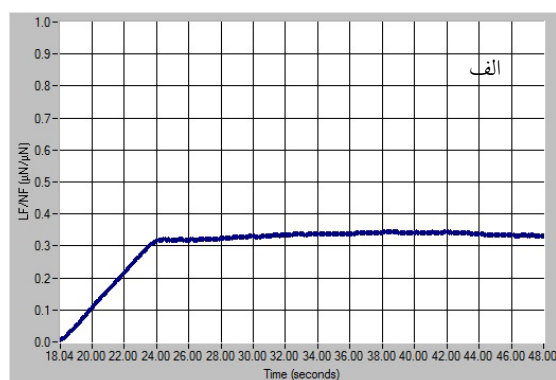
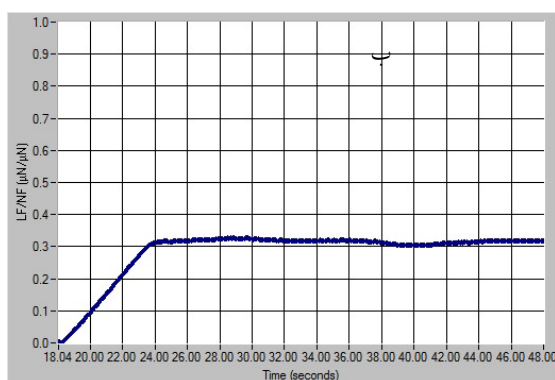


شکل ۹ تغییرات مکان عمودی فرو رونده (عمق خراش) با زمان برای پوشش‌های نیکل خالص و ماده‌ی مرکب نیکل-نیتريد تیتانيم بهينه

شکل (۱۰)، ضريب اصطكاك را با گذشت زمان در آزمون سايش برای دو پوشش نیکل خالص و ماده‌ی مرکب بهينه نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود، ضريب اصطكاك در پوشش نیکل خالص، اندکی بیش از پوشش ماده‌ی مرکب می‌باشد و این نشان‌دهنده‌ی مقاومت به سايش کم‌تر پوشش نیکل خالص نسبت به پوشش ماده‌ی مرکب است، زیرا همان‌طور که می‌دانيم، با افزایش سختی و کاهش ضريب اصطكاك، مقاومت به سايش افزایش می‌یابد.



شکل ۸ تصویرهای AFM از سطح نمونه‌های خراش داده شده؛ (الف) پوشش نیکل خالص و (ب) پوشش نانوماده‌ی مرکب نیکل-نیتريد تیتانيم بهينه



شکل ۱۰ تغییرات ضريب اصطكاك بر حسب زمان در آزمون سايش؛ (الف) پوشش نیکل خالص و (ب) پوشش نانوماده‌ی مرکب نیکل-نیتريد تیتانيم بهينه

نتیجه گیری

AFM، نشان داد که با وجود 7/5 درصد حجمی

از ذرات نیتريد تیتانيم در پوشش نیکل، سختی پوشش از 1/86 به 3/23 گیگا پاسکال افزایش می یابد. افزون بر این، در حضور ذرات، فرورونده تا عمق کمتری از پوشش فرو می رود و این رفتار، به دلیل افزایش سختی پوشش با سازوکارهای سخت شدن هال-پیچ و اُرژوان، رخ داد.

۴- نتایج نشان دادند که ضریب اصطکاک در پوشش نیکل خالص اندکی بیش از پوشش مادهی مرکب بهینه می باشد. این نتیجه، نشان دهندهی مقاومت به سایش کم تر پوشش نیکل خالص نسبت به پوشش مادهی مرکب می باشد.

۱- به منظور افزایش درصد ذرات در پوشش مادهی مرکب، تأثیر دو عامل سطحی کاتیونی و آنیونی بررسی شد. مشاهده شد که در حضور عامل سطحی آنیونی، درصد بیش تری از ذرات در پوشش حضور خواهند یافت. میزان بهینهی ذرات در حضور عامل سطحی آنیونی SDS، برابر با 7/5 درصد و در حضور عامل سطحی کاتیونی CTAB، برابر به 4/5 درصد به دست آمد.

۲- افزودن عوامل سطحی به محلول، باعث کاهش شدید سرعت رسوب دهی پوشش شد و اندازهی دانه های نیکل را کاهش داد.

۳- مقایسهی سختی پوشش با استفاده از دستگاه

مراجع

1. Xia, F., Wu, M., Wang, F., Jia, Z. and Wang, A., "Nanocomposite Ni-TiN coatings prepared by ultrasonic electrodeposition", Current Applied Physics, Vol. 9, pp. 44-47, (2009).
2. Tjong, S. C., Chen, H., "Nanocrystalline materials and coatings", Materials Science & Engineering, Vol. 45, pp. 1-88, (2004).
3. Ebdon, P.R., "The Performance of Electroless Nickel-PTFE Composites", Plating and Surface Finishing, Vol. 75, pp. 65-68, (1988).
4. Saberi, M., Sabri, M. and Naseri Kondelo, M., "The effect of sodium dodecyl sulfate surfactant on the electrodeposition of Ni-alumina composite coatings", Materials Chemistry and Physics, Vol. 136, pp. 566-569, (2012).
5. Singh, B., Menchavez, R., Takai, C., Fuji, M. and Takahashi, M., "Stability of dispersions of colloidal alumina particles in aqueous suspensions", Colloid and Interface Science, Vol. 291, pp. 181-186, (2005).
6. Hovestad, A., Janssen, L., "Electrochemical codeposition of inert particles in a metallic matrix", Applied Electrochemistry, Vol. 25, pp. 519-527, (1995).
7. Low, C.T.J., Wills, R.G.A., Walsh, F.C., "Electrodeposition of composite coatings containing nanoparticles in a metal deposit", Surface and Coatings Technology, Vol. 201, pp. 371-383, (2006).
8. Wang, L.M., "Effect of surfactant BAS on MoS₂ codeposition behavior", Applied Electrochemistry, Vol. 38, pp. 245-249, (2008).
9. Akarapu, A., "Surface Property Modification of Copper By Nanocomposite Coating in Metallurgical

- & Materials Engineering", MTech thesis, National Institute of Technology Rourkela, PP. 98-108, (2011).
10. Benea, L., Bonora, P. L., Borello, A., Martelli, S., Wenger, F., Ponthiaux, P., and Galland, J., "Composite electrodeposition to obtain nano-structured coatings", Electrochemical Society, Vol. 148 (7), pp. 461-465, (2001).
 11. Aghababazadeh, R., Rand, B., Banijamali, S., Pourasad, J., Ghahari, M., "Synthesis and characterization of nanocrystalline titanium nitride powder from rutile and anatase as precursors", Surface Science, Vol. 601, pp. 2881-2885, (2007).
 12. A. Sohrabi, A. Dolati, M. Ghorbani, M. R. Barati and P. Stroeve, "Elucidation of the Structural Texture of Electrodeposited Ni/SiC Nanocomposite Coatings", physical chemistry, Vol. 116, pp. 4105-4118, (2012).
 13. Jing, L., Qihua, Y. and Zhao, Z., "Effects of additives on nickel electrowinning from sulfate system", Transactions of Nonferrous Metals Society of China, Vol. 20, pp. 97-101, (2010).
 14. Mohajeri, S., Dolati, A., Rezagholibeiki, S., "Electrodeposition of Ni/WC nano composite in sulfate solution", Materials Chemistry and Physics, Vol. 129, pp. 746-750, (2011).
 15. Zhang, J., Duan, L., Jiang, D., Lin, Q. and Iwasa, M., "Dispersion of TiN in aqueous media", Colloid and Interface Science, Vol. 286, pp. 209-215, (2005).
 16. Wang, Z., Ni, Z., Qiu, D., Tao, G. and Yang, P., "Determination of impurities in titanium nitride by slurry introduction axial viewed inductively coupled plasma optical emission spectrometry", Spectrochimica Acta B, Vol. 60, pp. 316-367, (2005).
 17. Zhu, X.B., Cal., C., Zheng, G., Zhang, Z. and Li, J. F., "Electrodeposition and corrosion behavior of nanostructured Ni-TiN composite films", Transactions of Nonferrous Metals Society of China, Vol. 21, pp. 2216-2224, (2011).
-

بررسی مقایسه‌ای رفتار خوردگی چهار فولاد آستنیتی کروم و منگنزدار و فولاد زنگ‌زن ۳۱۶ کم کربن در محلول ۰/۱ مولار اسید سولفوریک*

آرش فتاح الحسینی^(۱) سجاد علی‌زاد^(۲) محسن اسدی اسدآباد^(۳)

چکیده

در این تحقیق، چهار فولاد آستنیتی کروم و منگنزدار (بدون نیکل) توسط کوره‌ی ذوب القایی تحت خلاء تولید شد. پس از آن، ورق‌هایی از فولادهای تولید شده به ضخامت ۱۰ میلی‌متر، با فرایندهای متوالی نورد داغ به دست آمد. رفتار خوردگی چهار فولاد آستنیتی کروم و منگنزدار و فولاد زنگ‌زن ۳۱۶ کم کربن در محلول ۰/۱ مولار اسید سولفوریک، با انجام آزمون‌های پتانسیل مدار باز، پلاریزاسیون پتانسیودینامیک و طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی ارزیابی شد. نتایج نشان دادند که پتانسیل مدار باز چهار فولاد آستنیتی، با گذشت زمان به سمت مقادیر مثبت انتقال می‌یابد. افزون بر این، نمودارهای پلاریزاسیون پتانسیودینامیک نشان دادند که چهار فولاد آستنیتی رفتار رویینگی قابل قبولی را ارائه می‌دهند. نمودارهای نایکویست چهار فولاد آستنیتی در محلول ۰/۱ مولار اسید سولفوریک، یک حلقه‌ی خازنی در فرکانس‌های بالا و میانی و یک حلقه‌ی القایی در فرکانس‌های کم را نشان دادند.

واژه‌های کلیدی فولاد آستنیتی کروم و منگنزدار، رفتار خوردگی، پلاریزاسیون پتانسیودینامیک، طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی.

A Comparative Investigation of Corrosion Behaviour of Four Cr-Mn Austenitic Steels and 316L Stainless Steel in 0.1 M H₂SO₄ Solution

A. Fattah-alhosseini S. Alizad M. Asadi Asadabad

Abstract

In this study, four Cr-Mn austenitic steels (Ni-free) were fabricated by vacuum induction melting. Several plates with 10 mm thickness were produced by hot-rolling. Corrosion behaviour of Cr-Mn austenitic steels and 316L stainless steel in 0.1 M H₂SO₄ solution was investigated using open-circuit potential, potentiodynamic polarization, and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) test techniques. The results indicated that the open-circuit potentials of four Cr-Mn austenitic steels are shifted towards positive values. In addition, the potentiodynamic polarization curves suggested that four Cr-Mn austenitic steels represent comparable passive behaviour within the 0.1 M H₂SO₄ solution. Nyquist plots for the Cr-Mn steels in 0.1 M H₂SO₄ solution also showed a capacitive loop at high and medium frequencies and an inductive loop at low frequencies.

Key Words Cr-Mn Austenitic steel, Corrosion behaviour, Potentiodynamic polarization, Electrochemical Impedance Spectroscopy.

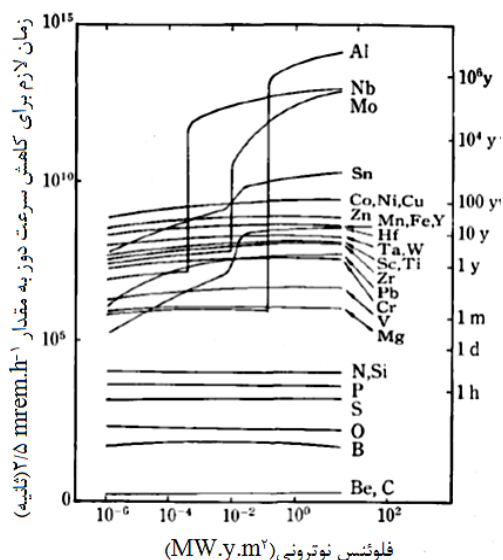
* نسخه‌ی نخست مقاله در تاریخ ۹۲/۱/۲۴ و نسخه‌ی پایانی آن در تاریخ ۹۳/۲/۲۹ به دفتر نشریه رسیده است.

(۱) نویسنده‌ی مسئول، استادیار، گروه مهندسی مواد، دانشکده مهندسی، دانشگاه بوعلی سینا، همدان

(۲) دانشجوی کارشناسی ارشد، گروه مهندسی مواد، دانشکده مهندسی، دانشگاه بوعلی سینا، همدان

(۳) استادیار، پژوهشکده‌ی مواد، پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای، اصفهان

کاهش مقاومت به خوردگی را حل شدن مستقیم نیکل در مذاب فلزات سدیم، قلع و لیتیم دانسته‌اند. به این ترتیب، کاهش درصد نیکل در فولادهای آستنیتی باعث افزایش مقاومت در برابر خوردگی فلز مذاب می‌شود [5].



شکل ۱ زمان لازم برای خنک شدن مواد دیواره‌ی اول محفظه‌ی واکنش و کاهش نرخ دوز سطح به مقدار $2/5 \text{ mrem.h}^{-1}$ [2]

افزون بر این، باید توجه داشت که نیکل عنصر آلیاژی گران‌قیمت در فولادهای زنگ‌نزن است و جای‌گزینی آن با عناصر ارزان‌تر مانند منگنز و کربن، قیمت این فولادها را به‌طور چشم‌گیری کاهش می‌دهد [6].

مشکلات فولادهای زنگ‌نزن آستنیتی (به‌خصوص برای کاربرد در نیروگاه‌های تولید انرژی) سبب شده است تا محققان تلاش زیادی برای اصلاح ترکیب شیمیایی این دسته از فولادهای زنگ‌نزن به‌عمل آورند. همان‌گونه که گفته شد، عناصر نیکل، نیتروژن، مولیبدن، نایوبیم، مس و آلومینیم می‌باید از ترکیب شیمیایی فولادهای زنگ‌نزن آستنیتی حذف و با عناصر مناسب دیگر جای‌گزین شوند [6].

در فولادهای زنگ‌نزن آستنیتی سری ۳۰۴، به‌دلیل نبود مولیبدن، مس و آلومینیم، مهم‌ترین مسأله جای‌گزینی نیکل با عناصر مناسب دیگر است. منگنز

مقدمه

رادیواکتیویته‌ی القا‌یی (Induced radioactivity)

عناصر، اصلی‌ترین مشکل استفاده از فولادهای زنگ‌نزن سری ۳۰۰ در صنایع نیروگاهی است [1]. از آن‌جا که مواد در معرض نوترون‌های پر انرژی فعال می‌شوند، موضوع کاهش رادیواکتیویته‌ی مواد در معرض تشعشع یکی از مهم‌ترین مسائل از نقطه‌نظر ایمنی، تعمیراتی، مدیریت زباله‌ها و آلودگی محیط زیست برای نیروگاه‌ها می‌باشد [2].

پدیده‌ی رادیواکتیویته‌ی القا‌یی، در مورد بسیاری از عناصر توسط محققان بررسی شده است. در شکل (۱)، زمان لازم برای کاهش نرخ دوز dose سطح به مقدار $2/5 \text{ mrem.h}^{-1}$ (که در بسیاری از موارد یک سطح ایمن در نظر گرفته می‌شود)، برای بعضی از عناصر نشان داده شده است. با توجه به شکل (۱)، عناصری مانند سیلیسیم، کربن و بور در فلوئنس نوترونی برابر با 1 MW.y.m^2 ، زمان خنک شدن خیلی کمی را نشان می‌دهند. برای عنصر کروم، زمان خنک شدن تقریباً ۱ سال و برای عناصر آهن و تنگستن، این زمان حدود ۱۰ سال است. این در حالی است که نیکل در همان مقدار فلوئنس نوترونی، برای خنک شدن به زمانی حدود ۱۰۰ سال نیاز دارد. زمان خنک شدن برخی از عناصر مانند نایوبیم، آلومینیم، مولیبدن و قلع، به مقدار فلوئنس نوترونی آن‌ها بستگی دارد [2,3]. عناصر نیکل، نیتروژن، مولیبدن، نایوبیم، مس، سرب و آلومینیم، جزو عناصری با رادیواکتیویته‌ی بالا محسوب می‌شوند و حضور آن‌ها در مواد در معرض تشعشع، باعث ایجاد مشکلات رادیواکتیو می‌شود. بنابراین، غلظت آن‌ها باید تا حد ممکن محدود شود [4].

فولادهای زنگ‌نزن آستنیتی سری ۳۰۰، در برابر بسیاری از محیط‌های خورنده مانند اسیدهای آلی و محیط‌های حاوی یون کلر، مقاومت به خوردگی خوبی دارند، اما در برخی از محیط‌ها مانند مذاب فلزات سدیم، قلع و لیتیم، به‌دلیل حضور نیکل، مقاومت به خوردگی خوبی ندارند. بسیاری از محققان، دلیل این

جدول (۱)، ترکیب شیمیایی این فولادها به همراه ترکیب شیمیایی فولاد زنگ‌نزن نوع ۳۱۶ کم کربن نشان داده شده است. برای تولید ورق، عملیات نورد داغ بر روی شمش‌های ریخته‌گری شده انجام شد. برای این منظور، شمش‌های تولیدی با ضخامت ۴۰ میلی‌متر در دمای 1200°C به مدت زمان ۲ ساعت گرم شدند. پس از آن، ابتدا ضخامت به ۳۰ و سپس به ۲۲ میلی‌متر کاهش یافت. در ادامه، ورق‌ها به مدت ۱۰ دقیقه در دمای 1100°C گرم شدند و ضخامت به ۱۸ و در نهایت، به ۱۰ میلی‌متر رسانده شد. پس از سرد شدن فولاد در هوا برای حصول ساختاری همگن، عملیات تاب‌کاری انجام شد. به این منظور، ابتدا ورق‌ها در دمای 1050°C به مدت ۱ ساعت گرم و سپس، در آب سریع سرد شدند.

برای مقایسه‌ی رفتار خوردگی چهار فولاد آستینیتی تولید شده، الکتروکدکاری تهیه شد. برای این منظور، پس از اتصال سیم مسی روکش‌دار به نمونه‌ها و انجام مانت سرد، عملیات سنباده‌زنی در حالت تر تا سنباده‌ی شماره‌ی ۱۲۰۰ و عملیات چربی‌زدایی انجام شد. سپس، نمونه‌ها با آب دوبار تقطیر شده شسته شدند و پس از خشک کردن با هوای گرم، آزمون‌های الکتروشیمیایی مورد نظر به سرعت بر روی آن‌ها انجام شد.

مهم‌ترین عنصر جای‌گزین برای نیکل در طراحی فولادهای کم‌فعال آستینیتی است. منگنز نسبت به نیکل، از قدرت پایدارسازی آستینیت کم‌تری برخوردار است و از آن‌جا که افزودن بیش از حد منگنز باعث کاهش مقاومت به خوردگی و آسانی تشکیل ترکیبات بین‌فلزی می‌شود، باید از ترکیبی از کربن و منگنز برای پایدارسازی فاز آستینیت استفاده کرد [6-8].

البته باید در نظر داشت که افزودن بیش از حد کربن به فاز آستینیت، باعث تشکیل $M_{23}C_6$ در مرز دانه‌ها و کاهش چقرمگی و مقاومت به خوردگی فولاد می‌شود. بنابراین، باید از ترکیب بهینه‌ای از عناصر کربن و منگنز برای پایدارسازی فاز آستینیت استفاده کرد. افزون بر این، باید توجه داشت که می‌باید غلظت عناصری که باعث ناپایداری فاز آستینیت می‌شوند (مانند کروم، سیلیسیم، تنگستن، وانادیم و تیتانیم) را تا حد امکان کم کرد [9].

هدف از انجام این تحقیق، مقایسه‌ی رفتار خوردگی چهار فولاد آستینیتی کروم و منگنزدار (بدون نیکل) تولید شده، در محلول اسید سولفوریک ۰/۱ مولار با یک‌دیگر و با فولاد زنگ‌نزن نوع ۳۱۶ کم کربن می‌باشد.

مواد و روش تحقیق

چهار فولاد آستینیتی کروم و منگنزدار جدیداً طراحی شده، به روش ذوب القایی تهیه شدند. در

جدول ۱ ترکیب شیمیایی چهار فولاد آستینیتی کروم و منگنزدار و فولاد زنگ‌نزن ۳۱۶ کم کربن بر حسب درصد وزنی

کربن	کروم	منگنز	نیکل	سیلیسیم	مولیبدن	فسفر	گوگرد	وانادیم	تیتانیم
۰/۲۳۳	۱۲/۶۶	۱۸/۵۴	---	۰/۰۶۷۶	---	۰/۰۰۶۵	۰/۰۰۸۷	۰/۰۷۲۱	۰/۰۰۰۳۲
۰/۲۷۷	۱۱/۹۹	۱۹/۵۸	---	۰/۱۷۶	---	۰/۰۰۶۶	۰/۰۱۱۳	۰/۰۵۵۱	۰/۰۰۰۲۰
۰/۰۵۳	۱۱/۳۱	۲۳/۸۵	---	۰/۷۷۶	---	۰/۰۰۵۸	۰/۰۰۹۷	۰/۰۴۷۹	۰/۰۰۰۳۷
۰/۲۹۴	۱۰/۳۲	۱۸/۲۶	---	۰/۱۰۳	---	۰/۰۰۵۵	۰/۰۰۷۷	۰/۰۵۰۱	۰/۰۰۰۲۰
۰/۰۳	۱۷/۵۰	۱/۴	۱۳/۴	۰/۴۷	۲/۳۲	۰/۰۳	۰/۰۳	---	---

سطح در محیط اسیدی است. اما با گذشت زمان، پتانسیل مدار باز به سمت مقادیری مثبت انتقال می‌یابد. این روند برای سایر فولادهای زنگ‌نزن آستنیتی در محیط‌های اسیدی مشابه نیز گزارش شده است [14]. این رفتار، نشان‌دهنده‌ی تشکیل لایه‌ی روپین و بیش‌تر شدن نقش محافظ‌کننده‌ی آن با گذشت زمان می‌باشد. افزون بر این، شکل (۲) نشان می‌دهد که پس از گذشت نیم ساعت قرارگیری الکترودهای کاری در محلول، حالت کاملاً پایدار به‌دست آمده است.

آزمون پلاریزاسیون پتانسیودینامیک

شکل‌های (۳-الف) و (۳-ب)، به‌ترتیب نمودارهای پلاریزاسیون پتانسیودینامیک چهار فولاد آستنیتی کروم و منگن‌دار و فولاد زنگ‌نزن ۳۱۶ کم کربن در محلول ۰/۱ مولار اسید سولفوریک پس از غوطه‌وری به‌مدت زمان نیم ساعت تحت شرایط پتانسیل مدار باز را نشان می‌دهد. همان‌طور که در شکل (۳-الف) مشاهده می‌شود، چهار فولاد آستنیتی مانند فولاد زنگ‌نزن ۳۱۶ کم کربن رفتار روپینگی را نشان می‌دهند و محدوده‌ی روپینگی برای هر چهار فولاد آستنیتی تولیدی، به‌طور تقریبی در حدود ۱/۲ ولت است. افزون بر این، با مشاهده‌ی شکل (۳-الف) آشکار می‌شود که شروع منطقه‌ی روپین گذرا برای هر چهار فولاد آستنیتی، در پتانسیل تقریبی ۰/۹ ولت است. در این ناحیه، چگالی جریان با افزایش پتانسیل شروع به افزایش می‌کند.

در جدول (۲)، مقادیر چگالی جریان، پتانسیل خوردگی و چگالی جریان بحرانی روپینگی که از نمودارهای پلاریزاسیون پتانسیودینامیک در شکل (۳) به‌دست آمده‌اند، نشان داده شده است. همان‌طور که در این جدول مشاهده می‌شود، چگالی جریان خوردگی چهار فولاد آستنیتی تولیدی، در محلول ۰/۱ مولار اسید سولفوریک، در محدوده‌ی 10^{-4} آمپر بر سانتی‌متر مربع است و این نشان‌دهنده‌ی مقاومت به خوردگی مناسب آن‌ها در این محیط اسیدی است. البته در این جدول

تمامی آزمون‌ها با استفاده از پیل استاندارد سه الکترودی، یک عدد الکترود پلاتین به‌عنوان الکترود کمکی و الکترود نقره/ کلرید نقره به‌عنوان الکترود مرجع، انجام شدند. گفتنی است که در این پژوهش، تمامی پتانسیل‌ها نسبت به این الکترود مرجع گزارش شده است. برای انجام تمامی آزمون‌های الکتروشیمیایی، از محلول ۰/۱ مولار اسید سولفوریک استفاده شده است.

به‌منظور ارزیابی رفتار خوردگی چهار فولاد آستنیتی کروم و منگن‌دار تولیدی در محلول ۰/۱ مولار اسید سولفوریک، ابتدا هر نمونه در پتانسیل مدار باز به‌مدت زمان نیم ساعت غوطه‌ور شد تا به‌حالت پایدار برسد. سپس، آزمون‌های پلاریزاسیون پتانسیودینامیک (با نرخ روبش پتانسیل برابر با ۱ میلی‌ولت بر ثانیه [10-12]) و طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی در پتانسیل مدار باز و در محدوده فرکانسی ۱۰۰ کیلوهرتز تا ۱۰ میلی‌هرتز با دامنه‌ی موج ۱۰ میلی‌ولت، انجام شدند [13].

برای انجام آزمون‌های الکتروشیمیایی، از دستگاه پتانسیواستات/گالوانواستات اتوکلَب (Auto-lab) و نرم‌افزار نُوا (NOVA) استفاده شد و برای اطمینان از به‌دست آمدن نتایج دقیق، هر آزمون الکتروشیمیایی سه بار تکرار شد.

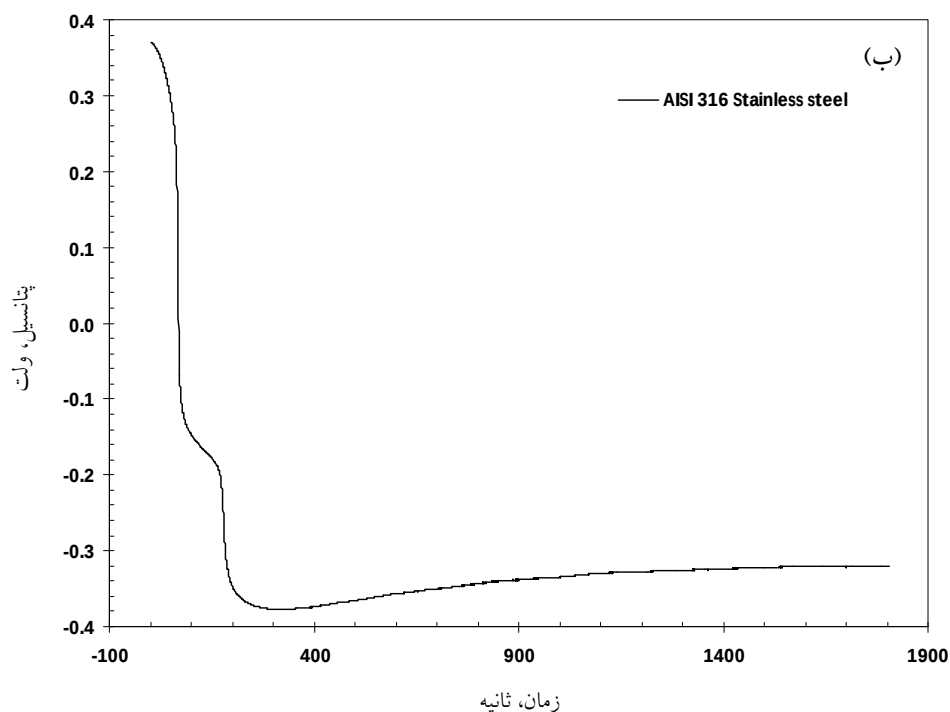
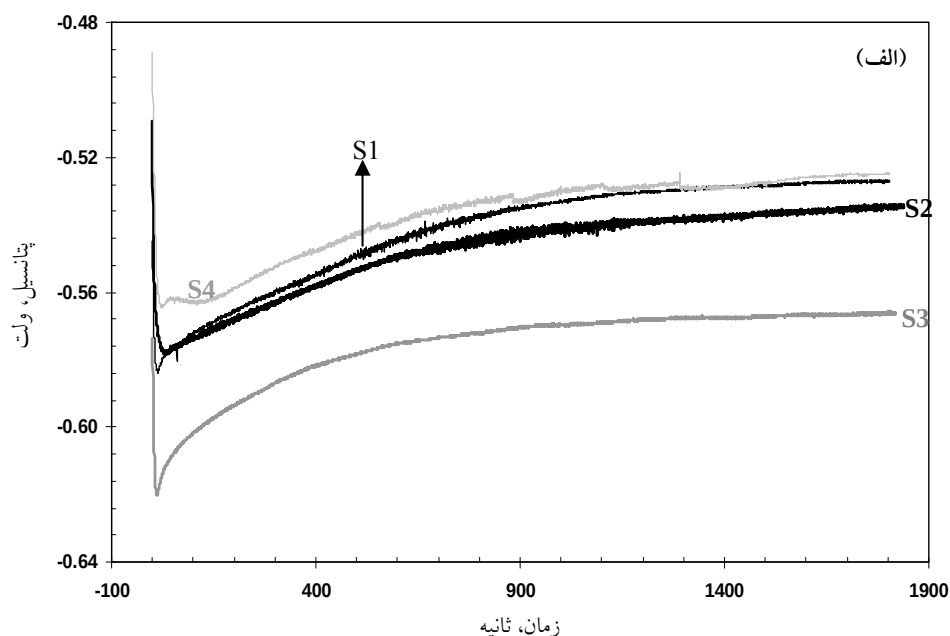
نتایج و بحث

آزمون تغییرات پتانسیل مدار

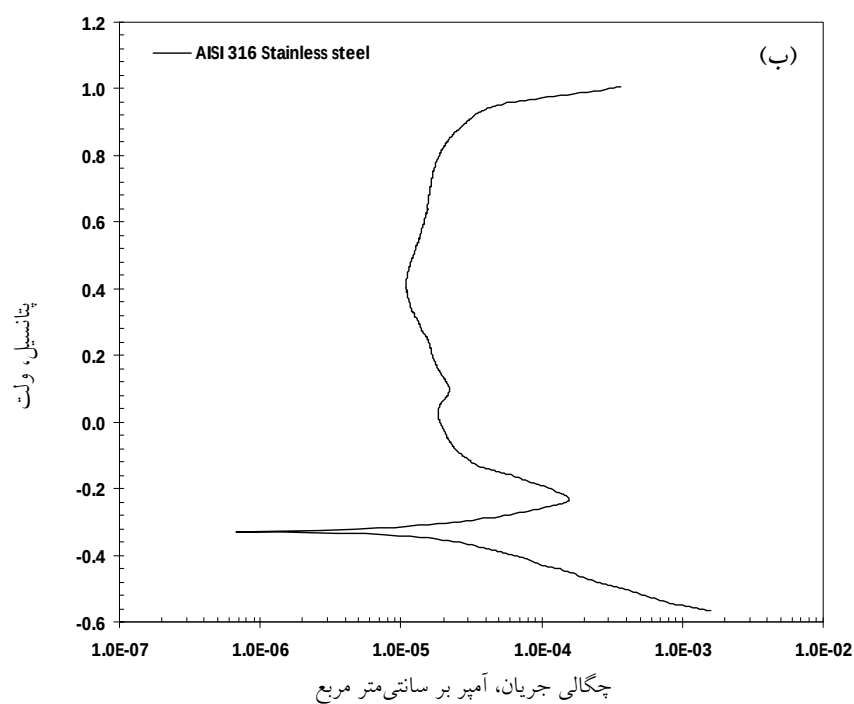
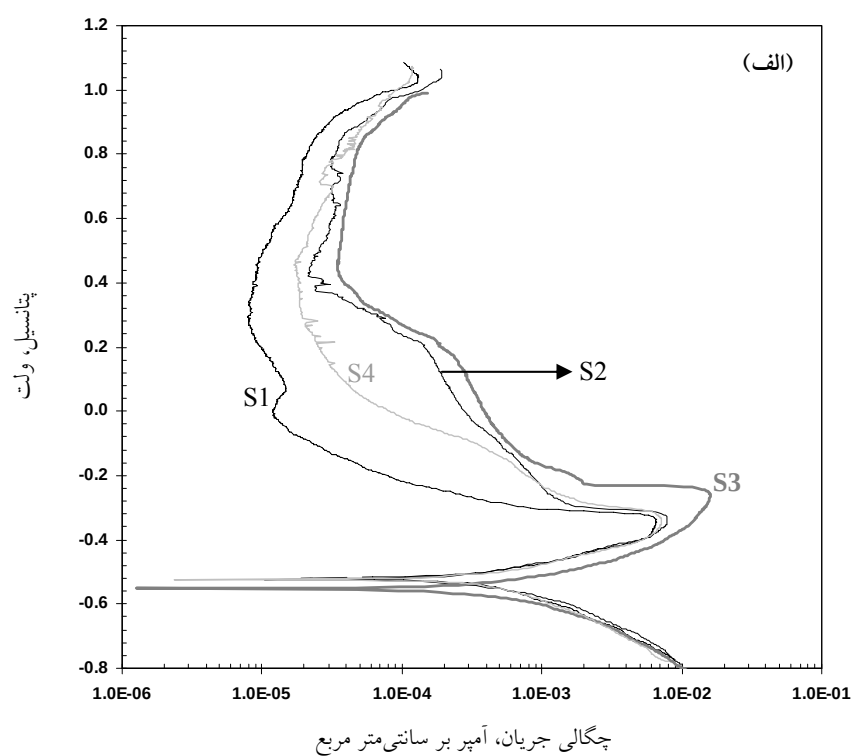
در شکل‌های (۲-الف) و (۲-ب)، به‌ترتیب نمودارهای تغییرات پتانسیل مدار باز چهار فولاد آستنیتی کروم و منگن‌دار تولیدی و فولاد زنگ‌نزن ۳۱۶ کم کربن در محلول ۰/۱ مولار اسید سولفوریک برحسب زمان نشان داده شده‌اند. همان‌طور که در شکل (۲) مشاهده می‌شود، در ابتدای غوطه‌وری، پتانسیل‌های چهار فولاد آستنیتی و فولاد زنگ‌نزن ۳۱۶ کم کربن به‌طور سریع کاهش می‌یابند و این نشان‌دهنده‌ی انحلال لایه‌ی اکسیدی تشکیل شده بر روی

واقع است که در حدود ۱۰ برابر کم‌تر از فولادهای
آستینیتی تولیدی است.

مشاهده می‌شود که چگالی جریان خوردگی فولاد
زنگ‌زن ۳۱۶ کم‌ترین در محلول ۰/۱ مولار اسید
سولفوریک، در محدوده‌ی 10^{-5} آمپر بر سانتی متر مربع



شکل ۲ نمودارهای تغییرات پتانسیل مدار باز: (الف) چهار فولاد آستینیتی کروم و منگنزدار و (ب) فولاد زنگ‌زن ۳۱۶ کم‌ترین
در محلول ۰/۱ مولار اسید سولفوریک.



شکل ۳ نمودارهای پلاریزاسیون پتانسیودینامیک؛ (الف) چهار فولاد آستنیتی کروم و منگنزدار و (ب) فولاد زنگ‌زن ۳۱۶ کم کربن در محلول ۰/۱ مولار اسید سولفوریک پس از نیم ساعت غوطه‌وری تحت شرایط پتانسیل مدار باز (نرخ روبش پتانسیل برابر با ۱ میلی‌ولت در ثانیه).

جدول ۲ مقادیر چگالی جریان، پتانسیل خوردگی و چگالی جریان بحرانی رویینگی چهار فولاد آستنیتی تولیدی

پتانسیل شکست لایه‌ی رویین (ولت)	پتانسیل رویینگی اولیه (ولت)	پتانسیل خوردگی (ولت)	چگالی جریان بحرانی رویینگی (آمپر بر سانتی متر مربع)	چگالی جریان خوردگی (آمپر بر سانتی متر مربع)	
۰/۷۹۹	-۰/۳۲۵	-۰/۵۱۸	$6/43 \times 10^{-3}$	$4/3 \times 10^{-4}$	فولاد کروم و منگن‌دار اول (S1)
۰/۷۹۳	-۰/۳۲۳	-۰/۵۲۴	$7/74 \times 10^{-3}$	$4/1 \times 10^{-4}$	فولاد کروم و منگن‌دار دوم (S2)
۰/۷۸۸	-۰/۲۵۰	-۰/۵۵۲	$1/53 \times 10^{-2}$	$3/7 \times 10^{-4}$	فولاد کروم و منگن‌دار سوم (S3)
۰/۷۸۳	-۰/۳۲۰	-۰/۵۲۵	$6/85 \times 10^{-3}$	$3/4 \times 10^{-4}$	فولاد کروم و منگن‌دار چهارم (S4)
۰/۹۳۶	-۰/۲۲۲	-۰/۳۲۹	$1/51 \times 10^{-4}$	$1/3 \times 10^{-5}$	فولاد زنگ‌زن ۳۱۶ کم کربن

رویینگی آن داشته باشد. با توجه به این توضیحات، دلیل کم‌تر بودن مقدار چگالی جریان بحرانی رویینگی فولاد آستنیتی اول نسبت به سه فولاد دیگر، مقدار کروم بیش‌تر و منگنز کم‌تر آن می‌باشد.

با توجه به نمودارهای شکل (۳)، اثرات مخرب منگنز بر دیگر عوامل رویینگی آشکارتر می‌شود. همان‌طور که در شکل (۳) مشاهده می‌شود، چگالی جریان رویین در محدوده‌ی رویینگی، برای فولاد اول کم‌ترین و برای فولاد سوم بیش‌ترین است. دلیل این رفتار هم به مقادیر کروم (شکل (۴)) و منگنز آن مربوط می‌شود. با توجه به نتایج ارائه شده در جدول (۱)، فولاد آستنیتی اول دارای بیش‌ترین مقدار کروم و فولاد آستنیتی سوم، دارای بیش‌ترین مقدار منگنز است. همان‌طور که در شکل (۴) نیز مشاهده می‌شود، افزودن کروم باعث کاهش چگالی جریان رویین شده است [15,16].

افزون بر این، در شکل (۳) مشاهده می‌شود که مقدار پتانسیل شکست لایه‌ی رویین برای فولاد آستنیتی سوم کم‌ترین و برای فولاد اول، بیش‌ترین است. دلیل این رفتار هم با توجه به ترکیب شیمیایی فولادها و نتایج ارائه شده در شکل ۴، تفسیر شدنی است. همان‌طور که در شکل (۴) مشاهده می‌شود، افزودن عناصر کروم، وانادیم و سیلیسیم باعث افزایش

در جدول (۲)، مشاهده می‌شود که مقدار چگالی جریان بحرانی برای رویینگی فولاد آستنیتی سوم از سه فولاد دیگر بیش‌تر است. دلیل آن را می‌توان با توجه به شکل (۴) (تأثیر عناصر آلیاژی بر نمودار پلاریزاسیون آندی [15,16]) و اثرات مخرب عنصر منگنز، توضیح داد. همان‌طور که در شکل ۴ مشاهده می‌شود، افزایش عناصر کروم و وانادیم در ترکیب شیمیایی باعث کاهش چگالی جریان بحرانی آندی و در نتیجه، آسانی رویینگی آلیاژ می‌شود. با توجه به نتایج ارائه شده در جدول (۱)، میزان کروم فولاد سوم از دو فولاد اول و دوم کم‌تر و از فولاد چهارم بیش‌تر است. این در حالی است که مقدار چگالی جریان بحرانی رویینگی فولاد آستنیتی سوم از فولاد چهارم نیز بیش‌تر است که دلیل آن را می‌توان به مقدار بسیار بیش‌تر عنصر منگنز در آن نسبت داد. به‌طور کلی، منگنز مهم‌ترین عنصر جای‌گزین برای نیکل در طراحی فولادهای آستنیتی است که نسبت به نیکل، از قدرت کم‌تری برای پایدارسازی آستنیت برخوردار است. اما نکته‌ی منفی در مورد عنصر منگنز، افزودن بیش از حد آن است که باعث کاهش مقاومت به خوردگی و آسانی تشکیل ترکیب‌های بین‌فلزی می‌شود [6-8]. بنابراین، باید مقداری منگنز برای پایدارسازی فاز آستنیت استفاده کرد که کم‌ترین اثرات منفی را بر رفتار خوردگی و

و برای نمودار نایکویست فولاد زنگ‌نزن ۳۱۶ کم کربن، تنها یک حلقه‌ی خازنی ناقص دیده می‌شود که نشان‌دهنده‌ی تشکیل لایه‌ی روئین با خواص محافظتی بالا می‌باشد.

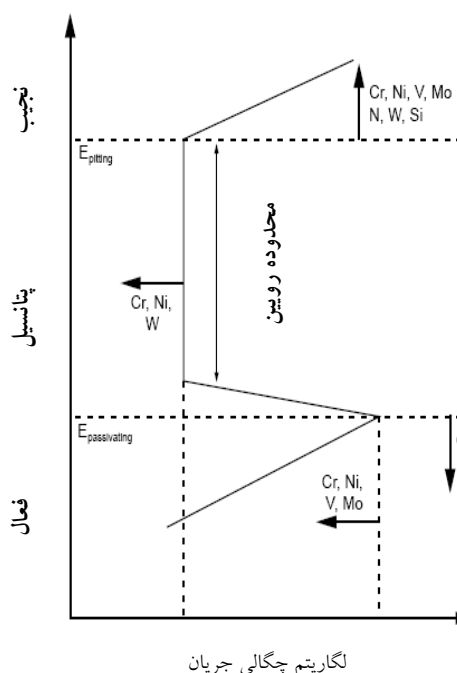
به‌طور کلی، یک پدیده‌ی الکتروشیمیایی را می‌توان با به‌دست آوردن معادله‌ی امپدانس آن، مطالعه کرد. مثلاً، طیف امپدانس به‌کمک مداری مناسب مدل‌سازی می‌شود و سپس، طیف تجربی مورد نظر با آن تطبیق داده می‌شود و به‌این ترتیب، مقادیر مربوط به المان‌های مدار معادل به‌دست می‌آید. پس از آن، این مقادیر به پدیده‌ای شیمیایی- فیزیکی ارتباط داده می‌شود تا ثابت شود که مدار معادل حاصل، نمایش قابل قبولی از پدیده‌های در حال اتفاق است.

برای مدل‌سازی نمودارهای نایکویست مربوط به چهار فولاد آستنیتی تولیدی و فولاد زنگ‌نزن ۳۱۶ کم کربن، به‌ترتیب از مدار معادل شکل‌های (۶-الف) و (۶-ب) استفاده شد. در این مدار معادل‌ها، CPE المان فاز ثابت مربوط به فصل مشترک فولاد/ محلول، Rct مقاومت انتقال بار، Lsc القای مربوط به جذب اجزای فعال الکتروشیمیایی، Rsc مقاومت مربوط به جذب اجزای فعال الکتروشیمیایی در فصل مشترک فولاد/ محلول و R_s مقاومت جبران‌ناپذیر محلول می‌باشد [18-20].

در شکل‌های (۷-الف) و (۷-ب)، نمودارهای نایکویست به‌همراه نمودارهای به‌دست آمده از مدل‌سازی برای چهار فولاد آستنیتی و فولاد زنگ‌نزن ۳۱۶ کم کربن، به‌ترتیب با مدار معادل شکل‌های (۶-الف) و (۶-ب) نشان داده شده‌اند. همان‌طور که در شکل‌های (۷-الف) و (۷-ب) دیده می‌شود، انطباق مناسبی بین داده‌های حاصل از آزمایش و نمودارهای مدل‌سازی مشاهده می‌شود.

در جدول (۳)، مقادیر المان‌های حاصل از مدل‌سازی با استفاده از مدار معادل‌های شکل‌های (۶-الف) و (۶-ب) و میزان خطای حاصل از مدل‌سازی،

پتانسیل شکست و در نتیجه، افزایش دامنه‌ی روئینگی شده است [15,16].



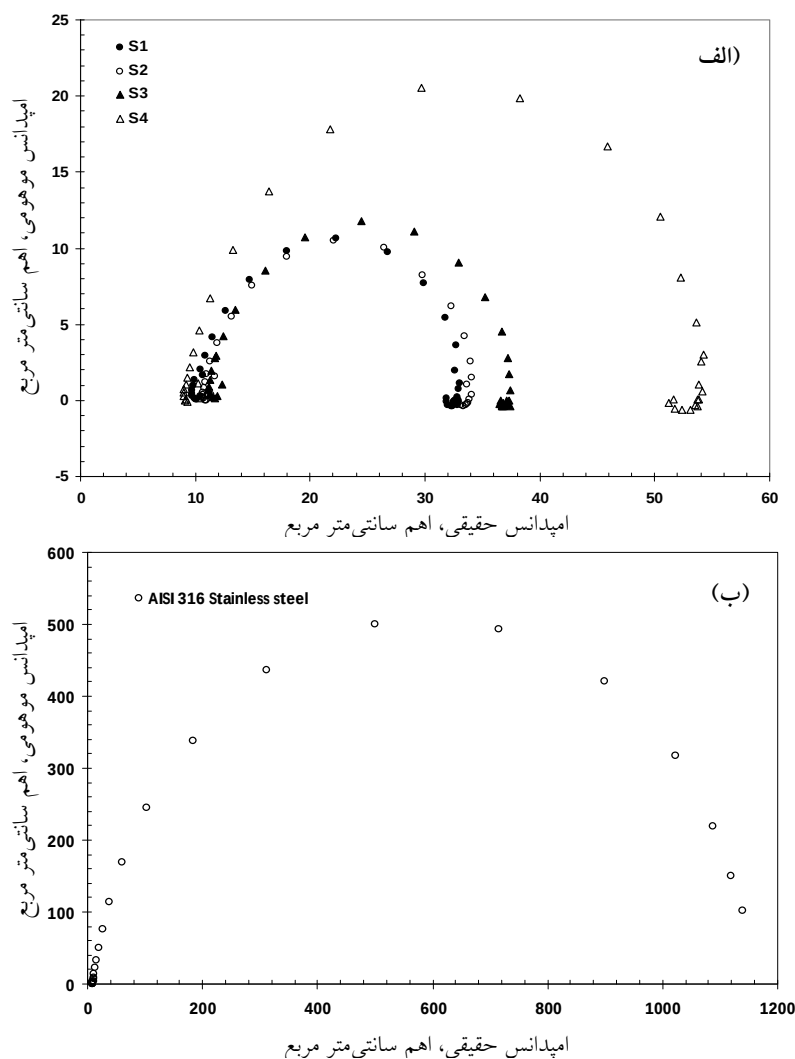
شکل ۴ تأثیر عناصر آلیاژی بر نمودار پلاریزاسیون آندی فلزاتی با قابلیت روئینگی [15,16]

آزمون طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی

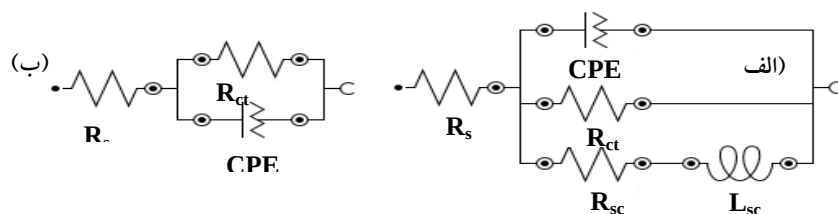
در شکل‌های (۵-الف) و (۵-ب)، به‌ترتیب نمودارهای نایکویست (Nyquist) (مقادیر امپدانس موهومی بر حسب امپدانس حقیقی) حاصل از طیف-سنجی امپدانس الکتروشیمیایی چهار فولاد آستنیتی کروم و منگنزدار و فولاد زنگ‌نزن ۳۱۶ کم کربن در محلول ۰/۱ مولار اسید سولفوریک پس از غوطه‌وری به‌مدت زمان نیم ساعت تحت شرایط پتانسیل مدار باز، نشان داده شده‌اند. همان‌طور که در شکل (۵-الف) مشاهده می‌شود، چهار نمودار نایکویست مربوط به فولادهای آستنیتی تولیدی، دارای رفتار مشابهی هستند. در ابتدا، در محدوده‌ی فرکانس‌های بالا و میانی، یک حلقه‌ی خازنی و در ادامه و در چند فرکانس انتهایی، یک رفتار شبه القایی برای هر چهار نمودار مشاهده می‌شود [17]. این در حالی است که در شکل (۵-ب)

یافته است. این در حالی است که مقدار مقاومت انتقال بار برای فولاد زنگ‌نزن ۳۱۶ کم کربن، برابر با ۱۷۹۰ اهم سانتی‌متر مربع است که مقدار نسبتاً بالایی است.

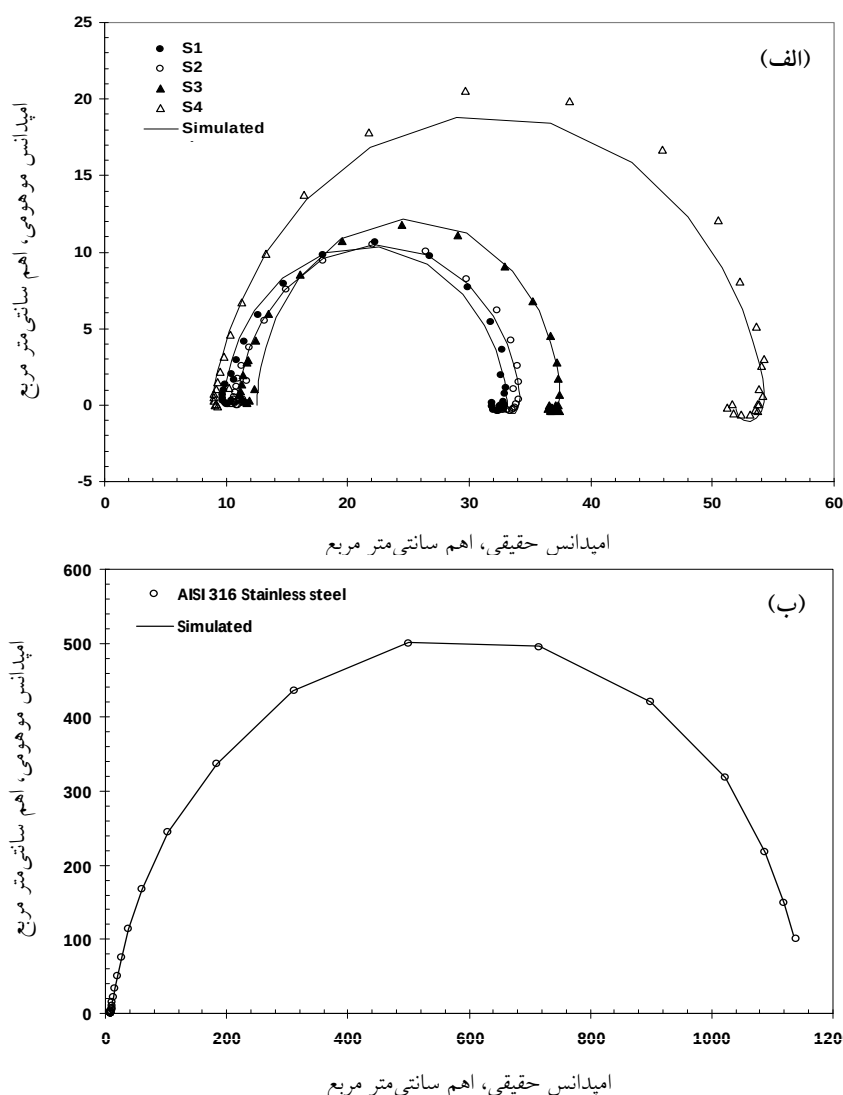
نشان داده شده‌اند. همان‌طور که در این جدول مشاهده می‌شود، مهم‌ترین المان مقاومت، انتقال بار است که مقدار آن از ۲۳/۳۳ اهم سانتی‌متر مربع برای فولاد اول به ۴۵/۷۶ اهم سانتی‌متر مربع برای فولاد چهارم افزایش



شکل ۵ نمودارهای نایکویست؛ (الف) چهار فولاد آستنیتی کروم و منگنزدار و (ب) فولاد زنگ‌نزن ۳۱۶ کم کربن در محلول ۰/۱ مولار اسید سولفوریک پس از نیم ساعت غوطه‌وری تحت شرایط پتانسیل مدار باز.



شکل ۶ مدار معادل مناسب برای مدل‌سازی نمودارهای نایکویست؛ (الف) چهار فولاد آستنیتی تولیدی و (ب) فولاد زنگ‌نزن ۳۱۶ کم کربن.



شکل ۷ نمودارهای نایکویست و مدل سازی شده؛ (الف) چهار فولاد آستنیتی تولیدی و (ب) فولاد زنگ‌زن ۳۱۶ کم کربن

جدول ۳ مقادیر المان‌های حاصل از مدل سازی با استفاده از دو مدار معادل (شکل ۶)

	R_s ($\Omega \text{ cm}^2$)	R_{ct} ($\Omega \text{ cm}^2$)	Y_{odl} ($\mu\text{F cm}^{-2} \text{ s}^{n-1}$)	n_{dl}	R_{sc} ($\Omega \text{ cm}^2$)	L_{sc} (H cm^2)	χ^2
S1	۹/۶	۲۳/۳۳	۱۵۸/۷۵	۰/۹۲۲	۲/۲۱	۶۰۸/۸	۰/۰۵۱
S2	۱۰/۸	۲۳/۴۲	۲۵۷/۴۱	۰/۹۳۲	۳/۱۶	۲۹۷/۶	۰/۰۳۲
S3	۱۱/۳	۲۴/۹۹	۱۱۷/۳۶	۰/۹۸۲	۳/۸۳	۱۹۲/۶۹	۰/۰۹۸
S4	۸/۸	۴۵/۷۶	۱۹۳/۱۸	۰/۹۷۲	۴/۱۴	۱۶۶/۱	۰/۰۷۷
فولاد زنگ‌زن ۳۱۶ کم کربن	۹/۸	۱۷۹۰	۱۶۸/۱۶	۰/۹۵۸	---	---	۰/۰۳۲

محلول، در محدوده‌ی ۲ تا ۵ اهم سانتی متر مربع که محدوده‌ی کوچکی است، تغییر می‌کند.

با توجه به شکل (۸)، مقاومت پلاریزاسیون را

افزون بر این، در جدول (۳) مشاهده می‌شود که مقدار مقاومت ناشی از جذب اجزای فعال الکتروشیمیایی در فصل مشترک فولادهای آستنیتی با

سانتی متر مربع است و این، نشان دهنده‌ی مقاومت به خوردگی مناسب آن‌ها در این محیط اسیدی بود. نتایج این آزمون‌ها هم‌چنین نشان داد که چگالی جریان خوردگی چهار فولاد کروم و منگن‌دار، در حدود 10^{-4} برابر بیش‌تر از فولاد زنگ‌نزن آستنیتی ۳۱۶ کم کربن است.

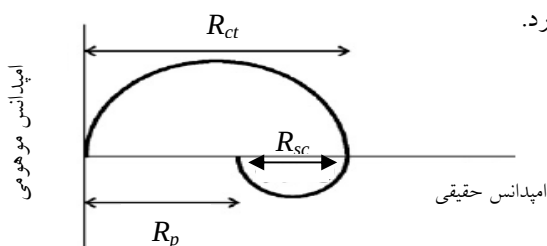
۴- نتایج آزمون‌های پلاریزاسیون پتانسیودینامیک نشان دادند که چهار فولاد کروم و منگن‌دار همانند فولاد زنگ‌نزن آستنیتی ۳۱۶ کم کربن، دارای رفتار روینگی مناسبی هستند.

۵- نتایج آزمون‌های طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی نشان دادند که در نمودارهای نایکیست مربوط به چهار فولاد آستنیتی تولیدی و در محدوده‌ی فرکانس‌های بالا و میانی، یک حلقه‌ی خازنی و در چند فرکانس انتهایی، یک رفتار شبه القایی مشاهده می‌شود.

۶- نتایج این آزمون‌ها نشان دادند که در نمودار نایکیست مربوط به فولاد زنگ‌نزن ۳۱۶ کم کربن، تنها یک حلقه‌ی خازنی ناقص دیده می‌شود و این نشان دهنده‌ی تشکیل لایه‌ی رویین با خواص محافظتی بالا بود.

۷- نتایج مدل‌سازی طیف‌های امپدانس نشان دادند که مقاومت پلاریزاسیون از فولاد ۱ تا ۴ افزایش می‌یابد و این روند، با کاهش چگالی جریان خوردگی به دست آمده از آزمون‌های پلاریزاسیون پتانسیودینامیک مطابقت داشت.

می‌توان با دانستن مقادیر مقاومت انتقال بار و مقاومت ناشی از جذب اجزای فعال الکتروشیمیایی به دست آورد [20]. با استفاده از نتایج ارائه شده در جدول (۳) و کسر مقاومت ناشی از جذب اجزای فعال الکتروشیمیایی از مقاومت انتقال بار، مشخص می‌شود که مقاومت پلاریزاسیون از فولاد ۱ تا ۴ افزایش می‌یابد. این روند افزایش مقاومت پلاریزاسیون، با کاهش چگالی جریان خوردگی در جدول (۲) مطابقت دارد.



شکل ۸ محاسبه‌ی مقاومت پلاریزاسیون با استفاده از مقاومت انتقال بار و مقاومت مربوط به جذب اجزای فعال الکتروشیمیایی [20]

نتیجه‌گیری

۱- بررسی تغییرات پتانسیل مدار باز چهار فولاد کروم و منگن‌دار تولیدی در این تحقیق نشان داد که با گذشت زمان، پتانسیل مدار باز این فولادها مانند فولاد زنگ‌نزن آستنیتی ۳۱۶ کم کربن، به سمت مقادیری مثبت منتقل می‌شود.

۲- نتایج آزمون‌های پلاریزاسیون پتانسیودینامیک نشان دادند که چگالی جریان خوردگی مربوط به چهار فولاد کروم و منگن‌دار، در محدوده‌ی 10^{-4} آمپر بر

مراجع

1. Bae, D.S., Nahm, S.H., Lee, H.M., Kinoshita, H., Shibayama, T., Takahashi, H., "Effect of electron-beam irradiation temperature on irradiation damage of high Mn-Cr steel", *Journal of Nuclear Materials*, vol. 329, pp.1038-1042, (2004).
2. Hosoi, Y., "Recent Research and Development Materials in Japan of Reduced Activation Ferrous", *ISI International*, vol. 30, pp.917-926, (1990).

3. Okada, M., Noda, T., Abe, F., "On the development of low activation materials for fusion reactors", *Journal of Nuclear Materials*, vol. 169, pp.249–256, (1989).
4. Klueh, R.E., Gelles, D.S., Okada, M., Packan, N. H., "Reduced Activation Materials for Fusion Reactors", ASTM STP 1047, American Society for Testing and Materials, Philadelphia, pp.30–46, (1990).
5. Fenici, P., Boerman, D., Coen, V., Lang, E., Ponti, C., Schule, W., "Properties of Cr-Mn austenitic stainless steels for fusion reactor applications", *Nuclear Engineering and Design/Fusion*, vol. 1, pp.167–183, (1984).
6. Klueh, R.L., Masiaasz, P.J., Lee, E.H., "Manganese as an Austenite Stabilizer in Fe-Cr-Mn-C Steels", *Materials Science and Engineering A*, vol. 102, pp.115–124, (1988).
7. Piatti, G., Schiller, P., "Thermal and mechanical properties of Cr-Mn-(Ni-free) austenitic steels for fusion reactor application", *Journal of Nuclear Materials*, vol. 141, pp.417–426, (1986).
8. Foldeaki, M., Ledbetter, H., "Magnetic properties of Cr-Mn austenitic stainless steels", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 110, pp.185–196, (1992).
9. Onozuka, M., Saida, T., Hirai, S., Kusuhashi, M., Sato, I., Hatakeyama, T., "Low-activation Mn–Cr austenitic stainless steel with further reduced content of long-lived radioactive elements", *Journal of Nuclear Materials*, vol. 255, pp.128–138, (1998).
10. Betova, I., Bojinov, M., Englund, A., Fabricius, G., Laitinen, T., Makela, K., Saario, T., Sundholm, G., "Contact electric impedance and resistance studies of the conduction mechanism in passive films on ferrous alloys", *Electrochim Acta*, vol. 46, pp.3627–3640, (2001).
11. Bojinov, M., Fabricius, G., Laitinen, T., Saario, T., Sundholm, G., "Conduction mechanism of the anodic film on chromium in acidic sulphate solutions", *Electrochim Acta*, vol. 44, pp.247–261, (1998).
12. Betova, I., Bojinov, M., Laitinen, T., Makela, K., Pohjanne, P., Saario, T., "The transpassive dissolution mechanism of highly alloyed stainless steels I. Experimental results and modelling procedure", *Corrosion Science*, vol. 44, pp.2675–2697, (2002).
13. Zhao J., Chen G., "The synergistic inhibition effect of oleic-based imidazoline and sodium benzoate on mild steel corrosion in a CO₂-saturated brine solution", *Electrochimica Acta*, vol. 69, pp.247–255, (2012).
14. Ruhi, G., Modi, O.P., Singh, I.B., "Pitting of AISI 304L stainless steel coated with nano structured sol–gel alumina coatings in chloride containing acidic environments", *Corrosion Science*, vol. 51, pp.3057–3063, (2009).
15. Roberge, P.R., "Handbook of Corrosion Engineering", McGraw-Hill Company, (2000).
16. Perez, N., "Electrochemistry and Corrosion Science", Kluwer Academic Publishers, (2004).

-
17. Hermas, A.A., Morad, M.S., "A comparative study on the corrosion behaviour of 304 austenitic stainless steel in sulfamic and sulfuric acid solutions", *Corrosion Science*, vol. 50, pp.2710–2717, (2008).
 18. Bojinov, M., "The ability of a surface charge approach to describe barrier film growth on tungsten in acidic solutions", *Electrochimica Acta*, vol. 42, pp.3489–3498, (1997).
 19. Bojinov, M., "Modelling the formation and growth of anodic passive films on metals in concentrated acid solutions", *Journal of Solid State Electrochemistry*, Vol. 1, pp.161–171, (1997).
 20. David A. Harrington, P. van den Driessche, "Mechanism and equivalent circuits in electrochemical impedance spectroscopy", *Electrochimica Acta*, vol. 56, pp.8005–8013, (2011).
-

بررسی تأثیر پتانسیل کاتدی بر شکل بلوری رسوب‌های آهنی بر روی فولاد کم کربن و مقاومت به خوردگی آنها در آب دریای خلیج فارس*

مریم شرفی^(۱) محمود پاکشیر^(۲) محمد جعفر هادیان فرد^(۳) رضا بازرگان لاری^(۴)

چکیده

رسوب‌های آهنی بر روی بخشی از فولاد که واکنش کاتدی برای سطح آنها اتفاق می‌افتد، تشکیل می‌شوند. هدف از انجام این تحقیق، بررسی شکل بلوری رسوب‌های آهنی تشکیل شده در پتانسیل‌های کاتدی مختلف بر روی فولاد کم کربن و نیز، بررسی تأثیر آنها بر میزان مقاومت به خوردگی فولاد در آب دریای طبیعی می‌باشد. بررسی تأثیر مقاومت به خوردگی با انجام آزمون‌های الکتروشیمیایی آمپدانس و پلاریزاسیون تافل انجام شد. بررسی مرفولوژی و نوع رسوب‌ها، به کمک تصویرهای میکروسکپ الکترونی روبشی (SEM) و آنالیز پراش پرتوی ایکس (XRD) انجام شد. نتایج بررسی‌های نوع و مرفولوژی رسوب‌ها نشان دادند که رسوب‌ها در پتانسیل $-1/1$ ولت به‌طور عمده از نوع کربنات کلسیم هستند. با این حال، رسوب‌های هیدروکسید منیزیم به‌صورت محدودتر در آنها یافت شد و این رسوب‌ها به‌صورت یکنواخت و با چسبندگی مناسب بر روی سطح فولاد شکل گرفتند. افا، در پتانسیل $-1/2$ ولت، میزان تشکیل رسوب‌های هیدروکسید منیزیم و تخلخل لایه‌ها افزایش یافت. لایه‌های تشکیل شده در هر دو پتانسیل، باعث افزایش مقاومت به خوردگی فولاد کم کربن شد.

واژه‌های کلیدی رسوب‌های آهنی، آب دریای طبیعی، شکل بلوری، خوردگی، تافل، امپدانس.

An Investigation into the Effect of Cathodic Potential on Crystal Form and Corrosion Resistance of Calcareous Precipitates on Low Carbon Steel in Persian-Gulf Seawater

M. Sharafi M. Pakshir M. J. Hadeianfard R. Bazargan Lari

Abstract

Calcareous precipitates are formed on some parts of steel surface on which cathodic reactions occur. The purpose of this research has been to investigate the effect of potential on crystal form of calcareous deposits and to study the effect of these precipitates on the corrosion resistance of mild steel in natural seawater. The electrochemical tests, i.e. electrochemical impedance and polarization Tofel tests, were used in order to investigate the effect of applied cathodic potential on the corrosion resistance of mild steel in Persian-Gulf seawater. In addition, the Scanning electron microscope (SEM) and XRD analyzer were used to study the morphology and type of deposits during the applied cathodic protection. The results of this research showed that a large amount of CaCO_3 are formed at the potential of -1.1 V, although a small quantity of $\text{Mg}(\text{OH})_2$ precipitate were also formed. On the other hand, the precipitate were mainly $\text{Mg}(\text{OH})_2$ with a large amount of porosity at the potential of -1.2 V. The results of electrochemical tests also showed that the corrosion resistance of mild steel in natural seawater increases with the formation of these precipitates, particularly at the applied cathodic potential of -1.1 V.

Key Word Calcareous precipitates, Natural seawater, Crystal form, Corrosion, Tofel, Impedance.

*نسخه‌ی نخست مقاله در تاریخ ۹۲/۷/۷ و نسخه‌ی پایانی آن در تاریخ ۹۲/۱۰/۱۱ به دفتر نشریه رسیده است.

(۱) دانشجوی کارشناسی ارشد، بخش مهندسی مواد، دانشکده مهندسی، دانشگاه شیراز

(۲) نویسنده‌ی مسئول، دانشیار، بخش مهندسی مواد، دانشکده مهندسی، دانشگاه شیراز

(۳) استاد، بخش مهندسی مواد، دانشکده مهندسی، دانشگاه شیراز

(۴) استادیار، بخش مهندسی مواد، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد مرودشت

مقدمه

برای حفاظت از فولادهای غوطه‌ور در آب دریا در برابر خوردگی، از حفاظت کاتدی به‌طور گسترده‌ای استفاده می‌شود [1]. برای حفاظت از سازه‌های فولادی در آب دریا، پتانسیل حفاظت معمولاً برابر با -0.8 تا -1.2 ولت نسبت به الکترود نقره/کلرید نقره، در نظر گرفته می‌شود. در این محدوده‌ی پتانسیل، اکسیژن محلول در آب دریا بر روی سطح فولاد احیاء می‌شود و این سبب تولید یون‌های هیدروکسیل و افزایش pH تا حدود 9.3 در آب دریا و بر روی سطح فولاد می‌شود. به این ترتیب، یون‌های منیزیم اجازه می‌یابند تا به‌شکل هیدروکسید منیزیم رسوب کنند [2]. افزون بر این، رسوب کردن هیدروکسید منیزیم منجر به تغییر در تعادل واکنش کربنات‌ها بر روی سطح فولاد می‌شود و زمینه را برای رسوب کردن کربنات کلسیم مساعد می‌کند. لایه‌ی رسوب کرده $(CaCO_3 \text{ و } Mg(OH)_2)$ که رسوب‌های آهکی نام دارند، باعث ایجاد یک پوشش فیزیکی محافظ در برابر نفوذ محیط و یون‌های مهاجم به سطح فولاد می‌شود و هم‌چنین، منجر به کاهش چگالی جریان مورد نیاز به‌منظور دستیابی به محافظت کاتدی کارآمدتر از فولاد می‌شوند [3]. دی‌لویس و همکاران [2,3]، تشکیل هیدروکسید منیزیم و کربنات کلسیم بر روی سطح طلا را گزارش کرده‌اند. نتایج این تحقیق نشان دادند که در غیاب یون‌های کلسیم (Ca^{2+}) ، لایه‌ی متخلخل حاوی یون‌های منیزیم (Mg^{2+}) حتی در پتانسیل‌هایی که هیدروکسید منیزیم (بوروکایت) قادر به رسوب کردن نیست، رسوب می‌کند [2]. این لایه‌های متخلخل نقش زیادی در حفاظت کاتدی فولاد ندارند، اما از تشکیل رسوب‌های کلسیمی جلوگیری می‌کنند [4,5]. در غیاب یون‌های منیزیم، کربنات‌های کلسیم به هر دو شکل بلورین خود، یعنی آراگونایت و کلسایت، رسوب می‌کنند و یک پوشش صاف و یکنواخت را بر روی سطح فولاد ایجاد می‌کنند [3]. افزون بر این، در غیاب

یون‌های کلسیم، لایه‌های هیدروکسید منیزیم متخلخل تشکیل می‌شوند که شکل بلورین معینی ندارند. تصویرهای میکروسکپ الکترونی روبشی (SEM) این ادعا را تأیید می‌کنند [2]. رسوب‌های آهکی که درون محیطی که دارای یون‌های منیزیم هستند شکل می‌گیرند، تنها از نوع آراگونایت هستند، زیرا این یون‌ها از جوانه‌زنی کلسایت و رشد آن‌ها جلوگیری می‌کنند [6,7]. دی‌لویس تحقیق دیگری در این رابطه انجام داده است و در آن، تأثیر گِل و لای و خاک رس موجود در آب دریا را بر تشکیل رسوب‌های آهکی بررسی کرده است. وی دریافت است که وجود گِل و لای در آب دریا، سبب ایجاد تأخیر در تشکیل رسوب‌های آهکی می‌شود و میزان تأخیر به غلظت آن‌ها بر روی سطح سازه بستگی دارد. افزون بر این، اگر غلظت خاک رس و گِل و لای بر روی سطح بیش‌تر باشد، رسوب‌های آهکی تشکیل شده بر روی سطح از منیزیم، نسبت به کلسیم، بیش‌تر غنی هستند [8].

افزون بر این، تشکیل لایه‌های رسوبی بر روی سطح فولاد سبب کاهش چگالی جریان مورد نیاز برای حفاظت کاتدی فولاد در آب دریا می‌شود [9]. با توجه به این‌که بیش‌تر تحقیقات در این مورد، در آب دریای مصنوعی انجام شده است، هدف از انجام این تحقیق، بررسی شکل بلوری و یکنواختی رسوب‌ها در پتانسیل‌های کاتدی مختلف و نیز، تأثیر آن‌ها بر مقاومت به خوردگی فولادهای کم کربن در آب دریای طبیعی می‌باشد. آب دریای طبیعی به‌طور ذاتی دارای یون‌های مختلفی است و حضور همه‌ی آن‌ها به‌شکل هم‌زمان می‌تواند تأثیر زیادی بر شکل‌گیری لایه‌های آهکی بر روی سطح فولاد داشته باشد.

مواد و روش‌های تحقیق

برای انجام این تحقیق و به‌منظور نزدیک‌تر بودن هر چه بیش‌تر شرایط آزمایشگاهی با شرایط طبیعی، از

پلاریزاسیون تافل و امپدانس نمونه‌ها پس از تشکیل رسوب‌ها در پتانسیل‌های $-1/1$ و $-1/2$ ولت، در شکل‌های (۱) و (۲) و در جدول‌های (۳) تا (۶) آورده شده‌اند. همان‌طور که در شکل (۱-الف) مشاهده می‌شود، نمودارهای تافل در پتانسیل $-1/1$ ولت با گذشت زمان به سمت پتانسیل‌های خوردگی مثبت‌تری منتقل شده‌اند، به‌طوری که پتانسیل خوردگی (E_{corr}) از $0/441$ ولت در 12 ساعت به $0/262$ ولت در 96 ساعت رسیده است. با توجه به مقادیر پتانسیل مدار باز (OCP) مربوط به نمونه‌های موجود در جدول (۳)، مشاهده می‌شود که در پتانسیل $-1/1$ ولت، پتانسیل مدار باز نمونه‌ها با گذشت زمان رو به افزایش است، به‌طوری که مقدار آن‌ها از $0/409$ ولت در 12 ساعت، به مقدار $0/241$ ولت در 96 ساعت رسیده است. این عددها نشان می‌دهند که با گذشت زمان، کیفیت سطحی مناسب‌تر شده است و نیز، چسبندگی لایه‌های رسوبی آهکی تشکیل شده بر روی سطح فولاد در این پتانسیل افزایش یافته است و رسوب‌ها می‌توانند سطح فولاد را در برابر محیط خورنده‌ی آب دریا حفظ کنند. با توجه به نتایج جدول (۳) که مقادیر چگالی جریان خوردگی (I_{corr}) و نرخ خوردگی را نشان می‌دهد، می‌توان نتایجی مشابه با پتانسیل مدار باز و پتانسیل خوردگی را مشاهده کرد. در واقع، چگالی جریان خوردگی با نرخ خوردگی نسبت مستقیم دارد و در نتیجه، با گذشت زمان و کاهش چگالی جریان خوردگی، نرخ خوردگی فولاد در آب دریا کاهش می‌یابد. شکل (۱-ب) و جدول (۴)، نمودارها و نتایج مربوط به آزمون امپدانس الکتروشیمیایی نمونه‌ها در پتانسیل $-1/1$ ولت به مدت زمان‌های غوطه‌وری متفاوت در آب دریا را نشان می‌دهند.

آب دریای طبیعی که از منطقه‌ی بندرعباس و هر ۱۵ روز یکبار به محل آزمایشگاه ارسال می‌شد، استفاده شد. ترکیب شیمیایی آب دریای مورد استفاده، در جدول (۱) آورده شده است. با توجه به این‌که فولاد کم کربن جزو پر کاربردترین نوع فولادها در عرصه‌ی سازه‌های دریایی است، قطعاتی از این نوع فولاد به طول و عرض $1\text{ cm} \times 1\text{ cm}$ و ضخامت 1 mm به کمک دستگاه وایرکات تهیه و ترکیب شیمیایی آن به کمک دستگاه کوانتومتر تعیین شد (جدول (۲)). افزون بر این، برای ایجاد یک پیل الکتروشیمیایی تحت حفاظت، از یک یک سوکننده‌ی ۱۵ ولتی با جریان ۲ آمپر، به عنوان منبع تغذیه استفاده شد. از دو عدد میله‌ی گرافیتی به عنوان الکترودهای کمکی غیرمصرفی و یک الکتروده مرجع نقره/کلرور نقره به عنوان الکتروده مرجع، استفاده شد. پس از تشکیل رسوب‌ها بر روی سطوح فولاد، از میکروسکپ الکترونی روبشی (SEM) برای بررسی مرفولوژی سطحی و برای آنالیز فازی، از دستگاه پراش پرتوی ایکس (XRD) استفاده شد. هم‌چنین، به منظور پایش خوردگی، آزمون پلاریزاسیون تافل در محدوده‌ی $+0/25$ تا $-0/25$ ولت نسبت به پتانسیل مدار باز و با نرخ روبش $0/001$ ولت بر ثانیه انجام شد. آزمون امپدانس نیز در پتانسیل مدار باز و در پتانسیل متناوب $0/01$ و در محدوده‌ی 100000 - $001/0$ هرتز توسط دستگاه پتانسیواستات نوع Autolab3 انجام شد.

بحث و نتیجه گیری

نتایج آزمون‌های خوردگی

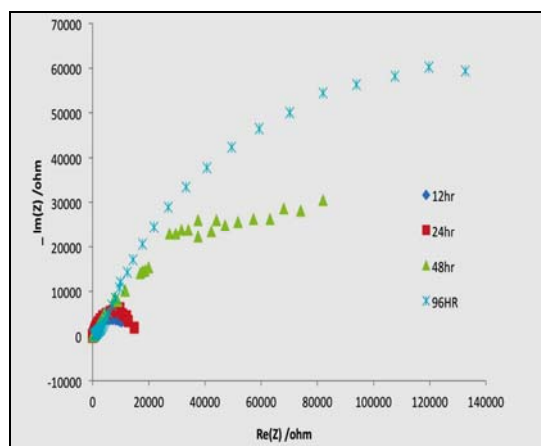
نتایج آزمون پلاریزاسیون تافل و آزمون امپدانس الکتروشیمیایی. نمودارها و نتایج مربوط به آزمون‌های

جدول ۱ ترکیب شیمیایی آب دریای خلیج فارس (بر حسب میلی اکی‌والان در لیتر)

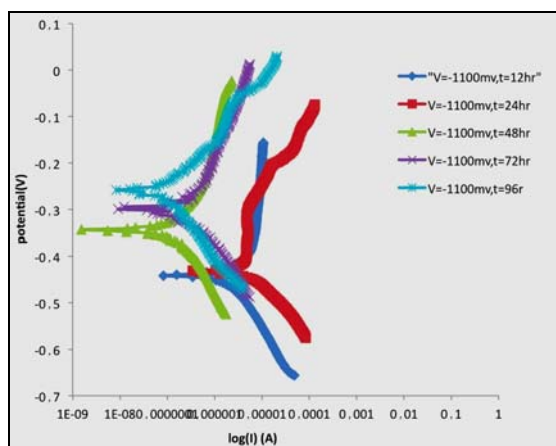
یون‌ها	Cl ⁻	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	SO ₄ ²⁻	Na ⁺	TDS
مقادیر	۲۱۴۵۰	۴۵۰	۴۳۰	۱۴۶۰	۲۷۲۰	۱۲۴۰۰	۳۸۹۱۰

جدول ۲ ترکیب شیمیایی فولاد مورد استفاده در این تحقیق (بر حسب درصد وزنی)

عنصر	C	Mn	Si	Al	Cr	Ni	V	Fe
درصد وزنی	۰/۰۳۸	۰/۲۵	۰/۰۲	۰/۰۴۵	۰/۰۰۸	۰/۰۰۱	۰/۰۰۷	باقی مانده



(ب)



(الف)

شکل ۱ نمودار تافل مربوط به نمونه‌ها در پتانسیل ۱/۱- ولت (الف) و نمودار امپدانس مربوط به نمونه‌ها در پتانسیل ۱/۱- ولت (ب)

جدول ۳ نتایج آزمون پلاریزاسیون تافل مربوط به نمونه‌ها تحت پتانسیل حفاظتی ۱/۱- ولت نسبت به الکتروده نقره/کلرور نقره

زمان (ساعت)	۱۲	۲۴	۴۸	۷۲	۹۶
OCP(V)	-۰/۴۰۹	-۰/۳۳۳	-۰/۲۸۹	-۰/۲۶۵	-۰/۲۴۱
E_{Corr} (V)	-۰/۴۴۱	-۰/۴۳۷	-۰/۳۴۴	-۰/۳	-۰/۲۶۲
I_{corr} (A)	$۲/۶۵۶ \times 10^{-6}$	$۴/۲۰۱ \times 10^{-7}$	$۲/۳۶۱ \times 10^{-7}$	$۸/۷۵۶ \times 10^{-8}$	$۱/۲۱۲ \times 10^{-8}$
نرخ خوردگی (mm/year)	$۵/۵۱۲ \times 10^{-2}$	$۳/۹۲۱ \times 10^{-2}$	$۲/۶۸۲ \times 10^{-3}$	$۱/۳۷۱ \times 10^{-3}$	$۹/۹۱۷ \times 10^{-4}$

جدول ۴ نتایج آزمون امپدانس الکتروشیمیایی مربوط به نمونه‌ها تحت پتانسیل حفاظتی ۱/۱- ولت نسبت به الکتروده نقره/کلرور نقره

زمان (ساعت)	۱۲	۲۴	۴۸	۷۲	۹۶
R_p (ohm)	$۱/۳۶۹ \times 10^4$	$۱/۴۰۶ \times 10^4$	$۹/۹۴۲ \times 10^4$	$۱/۶۸۱ \times 10^5$	$۲/۲۱۱ \times 10^5$

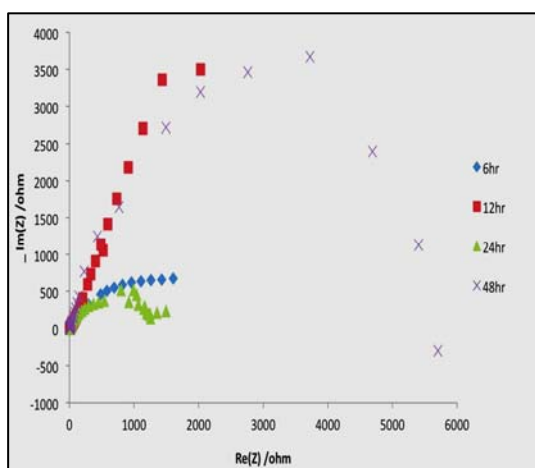
پلاریزاسیونی، نرخ خوردگی کاهش می‌یابد. به عبارت دیگر، مقاومت به خوردگی رسوب‌ها با گذشت زمان افزایش می‌یابد و رسوب‌ها می‌توانند نقش خود را به عنوان پوشش محافظ بر روی سطح فولاد حفظ کنند. شکل (۲- الف) و جدول (۵)، نمودارها و نتایج مربوط به آزمون تافل را برای نمونه‌های تحت پتانسیل ۱/۲- ولت در مدت زمان‌های غوطه‌وری مختلف نشان می‌دهند. با توجه به نتایج این نمودارها و مقادیر

در شکل (۱- ب) مشاهده می‌شود که با گذشت زمان، قطر حلقه‌ی ظرفیتی (R_p) برای نمونه‌ها مرتب رو به افزایش است. افزون بر این، مقادیر آن‌ها در جدول (۵) نیز تأیید می‌کند که با گذشت زمان و افزایش قطر حلقه‌ی ظرفیتی که همان مقاومت پلاریزاسیونی است، مقاومت به خوردگی رسوب‌ها افزایش یافته است، زیرا مقاومت پلاریزاسیونی با نرخ خوردگی نسبت عکس دارد و با افزایش مقاومت

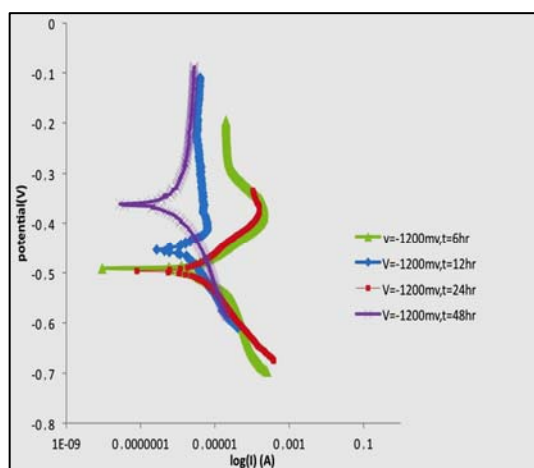
حفاظت مکرر و تشکیل لایه‌های رسوب‌های آهکی جدید بر روی سطح فولاد و نواحی ترک‌دار، پتانسیل خوردگی و پتانسیل مدار باز با گذشت ۴۸ ساعت، مجدداً به مقادیر مثبت‌تری افزایش می‌یابند. در این حالت، مقدار آن‌ها به ترتیب به -0.344 و -0.333 ولت می‌رسد. به همین ترتیب، نرخ خوردگی و چگالی جریان خوردگی نیز کاهش می‌یابند. شکل (۲-ب) و جدول (۶)، نمودار و نتایج آزمون امپدانس نمونه‌ها را در پتانسیل $-1/2$ ولت در مدت زمان‌های غوطه‌وری مختلف نشان می‌دهند. در این نمودار نیز مشاهده می‌شود که قطر حلقه‌ی ظرفیتی نمونه در ۲۴ ساعت نسبت به رسوب‌های تشکیل شده در مدت زمان قبلی، یعنی ۱۲ ساعت، کاهش یافته است. با توجه به نتایج جدول (۶)، می‌توان کاهش مقاومت پلاریزاسیون را پس از ۲۴ ساعت مشاهده کرد. این نتیجه تأکیدی است بر آسیب دیدگی و ترک خوردگی رسوب‌ها و رسیدن محیط خورنده به سطح فولاد که در نهایت، منجر به افزایش نرخ خوردگی شده است. با گذشت مدت زمان ۴۸ ساعت و ترمیم لایه‌ها، مقدار R_p مجدداً افزایش می‌یابد و در نتیجه‌ی آن، نرخ خوردگی کاهش یافته است.

موجود در جدول، به طور کلی با گذشت زمان، افزایش پتانسیل مدار باز (از -0.453 ولت در ۶ ساعت به -0.333 ولت در ۴۸ ساعت) و پتانسیل خوردگی (از -0.491 ولت در ۶ ساعت به -0.344 ولت در ۴۸ ساعت)، به جز در مدت زمان ۲۴ ساعت، برای نمونه‌ها رخ داده است.

از آنجا که نرخ تشکیل رسوب‌ها در این پتانسیل بسیار بیش‌تر از پتانسیل $-1/1$ ولت می‌باشد، پس از گذشت زمان ۲۴ ساعت، به علت بالا رفتن ضخامت رسوب‌ها، ترک‌هایی بر روی سطح آن‌ها ایجاد شده است. رسیدن این ترک‌ها به عمق رسوب‌ها، منجر به نفوذ محیط خورنده‌ی آب دریا به سطح بدون پوشش فولاد می‌شود و به این علت، پتانسیل مدار باز به طور ناگهانی به مقدار منفی‌تری کاهش پیدا می‌کند، به طوری که مقدار آن از -0.361 ولت در ۱۲ ساعت به -0.391 ولت در ۲۴ ساعت می‌رسد. همین رفتار برای پتانسیل خوردگی نمونه‌ها نیز رخ داده است و در نتیجه‌ی آن، نرخ خوردگی و چگالی جریان خوردگی نیز افزایش یافته است، به گونه‌ای که مقدار چگالی جریان خوردگی از 3.071×10^{-7} آمپر در ۱۲ ساعت به 8.12×10^{-6} آمپر در ۲۴ ساعت می‌رسد که نشان‌دهنده‌ی بالا رفتن نرخ خوردگی است. امّا، با



(ب)



(الف)

شکل ۲ نمودار تافل مربوط به نمونه‌ها در پتانسیل $-1/2$ ولت (الف) و نمودار امپدانس نمونه‌ها در پتانسیل $-1/2$ ولت (ب)

جدول ۵ نتایج آزمون پلاریزاسیون تافل مربوط به نمونه‌ها تحت پتانسیل حفاظتی ۱/۲- ولت نسبت به الکتروده نقره/کلرور نقره

زمان (ساعت)	۶	۱۲	۲۴	۴۸
OCP(V)	-۰/۴۵۳	-۰/۳۶۱	-۰/۳۹۱	-۰/۳۳۳
E _{Corr} (V)	-۰/۴۹۱	-۰/۴۵۶	-۰/۴۹۷	-۰/۳۴۴
I _{Corr} (A)	$۲/۲۰۲ \times ۱۰^{-۶}$	$۳/۵۷۱ \times ۱۰^{-۷}$	$۵/۸۱۲ \times ۱۰^{-۶}$	$۷/۶۸۱ \times ۱۰^{-۷}$
نرخ خوردگی (mm/year)	$۲/۴۹۷ \times ۱۰^{-۲}$	$۴/۴۰۵ \times ۱۰^{-۳}$	$۶/۵۹۲ \times ۱۰^{-۲}$	$۸/۳۲۹ \times ۱۰^{-۳}$

جدول ۶ نتایج آزمون امپدانس الکتروشیمیایی مربوط به نمونه‌ها تحت پتانسیل حفاظتی ۱/۲- ولت نسبت به الکتروده نقره/کلرور نقره

زمان (ساعت)	۶	۱۲	۲۴	۴۸
R _p (ohm)	$۲/۲۵۱ \times ۱۰^۳$	$۹/۳۷۲ \times ۱۰^۴$	$۱/۴۴۳ \times ۱۰^۳$	$۵/۷۶۹ \times ۱۰^۳$

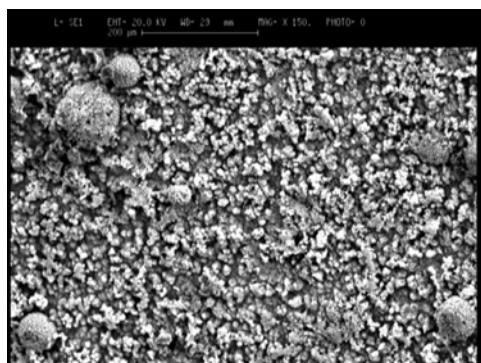
بررسی مرفولوژی سطوح در پتانسیل‌های کاتدی

متفاوت. تصویرهای میکروسکپ الکترونی روبشی مربوط به رسوب‌های آهکی در پتانسیل‌های مختلف، در شکل‌های (۳) و (۵) نشان داده شده‌اند. همان‌طور که در تصویر (۳-الف) مشاهده می‌شود، در پتانسیل ۱/۱- ولت و پس از گذشت ۱۲ ساعت، رسوب‌های اولیه بسیار نازک و در عین حال، در بیش‌تر نقاط بدون شکل بلوری خاص بر روی سطح فولاد تشکیل شده‌اند. در مراجع گزارش شده است که در زمان‌های کوتاه و در محدوده پتانسیل بین ۱/۱- تا ۰/۹- ولت ابتدا کریستال‌های گلی شکل آراگونایت کربنات کلسیم به صورت مجزا بر روی سطح تشکیل می‌شوند [۱۱]. اما برخلاف این نتایج و با توجه به شکل (۳-الف)، می‌توان تشکیل لایه‌های درونی و بدون شکل رسوب‌ها بر روی سطح فولاد و حضور بلورهایی با ساختار چندوجهی و تقریباً مکعبی شکل را مشاهده کرد. بر اساس نتایج آنالیز XRD نمایش داده شده در شکل (۴)، این بلورها کربنات کلسیم و از نوع کلسایت می‌باشند. این رسوب‌ها چندوجهی هستند که گاهی به صورت مکعبی هم دیده می‌شوند [۱۲]. در آب دریای طبیعی، به علت وجود هم‌ایون‌ها به صورت ذاتی، انتظار می‌رود که هر دو نوع شکل رسوب‌های

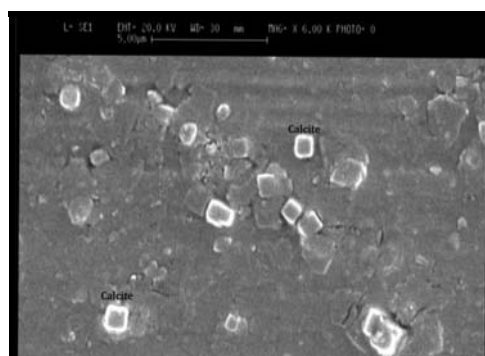
کربنات کلسیم، یعنی آراگونایت و کلسایت، در پتانسیل ۱/۱- ولت بر روی سطح بدون پوشش فولاد رسوب کرده باشند. وجود یون‌های منیزیم در آب دریای طبیعی، باعث تسریع تشکیل رسوب‌های آهکی بر روی سطح فولاد می‌شود [۱۳]. افزون بر این، در آب دریای طبیعی، بیش‌تر رسوب‌ها و گل‌ولای موجود در آب ممکن است سطح فولاد را بپوشانند و باعث کاهش واکنش احیا بر روی سطح فولاد شوند. در نتیجه، کاهش چگالی جریان و افزایش pH نسبت به شرایط آزمایشی، کم‌تر خواهد بود. بنابراین، به نظر می‌رسد که هیدروکسید منیزیم قادر به رسوب کردن به صورت یک لایه اولیه بر روی سطح نباشد و رسوب‌های دیگر به شکل آزمایشگاهی خود تشکیل نشوند و بنابراین، فقط رسوب‌های کربنات کلسیم به شکل کلسایت بر روی فولاد تشکیل شده است [۱۴]. در این شرایط، وجود یون‌های مختلف در آب دریای طبیعی باعث تشکیل کلسایت‌هایی به صورت پراکنده و به شکل زیرلایه در زمان‌های اولیه رسوب کردن و پس از گذشت ۱۲ ساعت غوطه‌وری در پتانسیل ۱/۱- ولت، می‌شوند. این نتیجه‌گیری با نتایج آزمایش‌های قبلی که در آن‌ها، گلی شکل آراگونایت کربنات کلسیم به صورت مجزا بر روی سطح تشکیل می‌شوند [۱۱].

(شکل ۳-پ)). رسوب‌های آراگونایت شامل بلورهای هستند که اگر در کنار یکدیگر قرار بگیرند، ساختاری گلی شکل پیدا می‌کنند [10]. بلورهای واترایت هم بلورهای هستند که به صورت کلاف‌های در هم پیچیده و دایره‌ای شکل، در کنار هم قرار می‌گیرند [15].

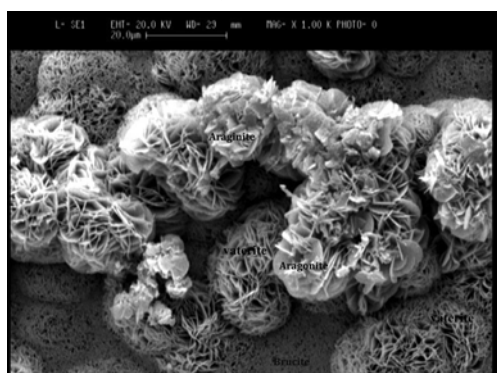
(انجام همه‌ی آزمایش‌ها در آب دریای مصنوعی)، تطابق ندارد. در شکل (۳-ب)، مرفولوژی سطحی نمونه بعد از ۲۴ ساعت غوطه‌وری در آب دریای طبیعی در پتانسیل ۱/۱- ولت، نشان داده شده است. تشکیل بلورهای آراگونایت کربنات کلسیم و واترایت کربنات کلسیم بر روی سطح نمونه، کاملاً نمایان است



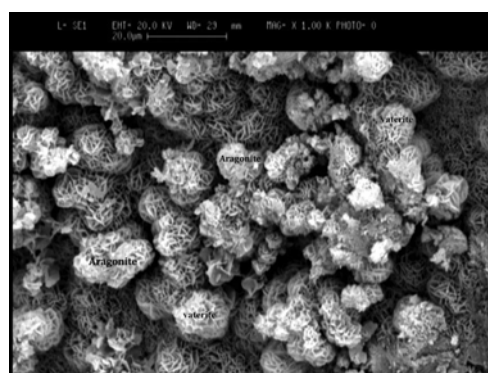
(ب)



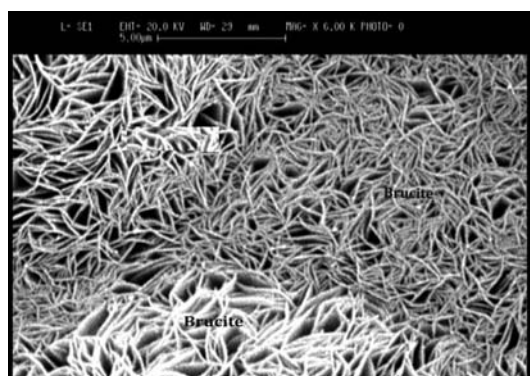
(الف)



(ت)

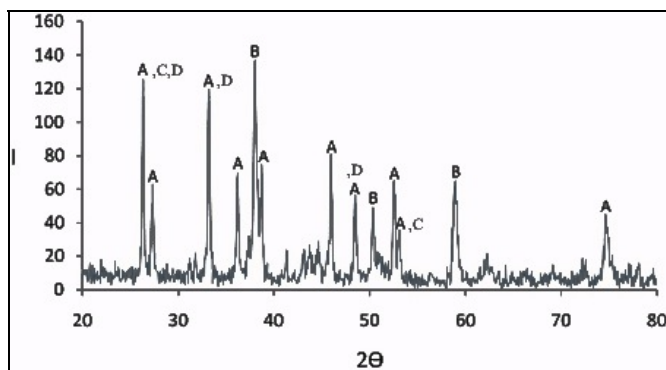


(پ)



(ث)

شکل ۳ تصویرهای SEM از رسوب‌های آهکی در پتانسیل ۱/۱- ولت؛ (الف) پس از گذشت ۱۲ ساعت، (ب و پ) پس از گذشت ۲۴ ساعت و (ت و ث) پس از گذشت ۴۸ ساعت



شکل ۴ نمودار به دست آمده از آنالیز XRD مربوط به نمونه‌ها در پتانسیل ۱/۱- ولت؛ A: آراگونایت CaCO_3 ; B: بوروکایت $(\text{Mg}(\text{OH})_2)$ ؛ C: کلسایت CaCO_3 و D: واترایت CaCO_3 .

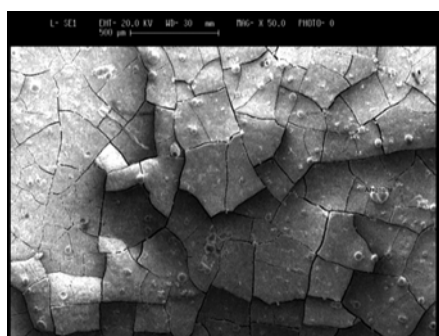
کلسایت به‌طور محدود و بلورهای واترایت و رسوب‌های هیدروکسید منیزیم، در این پتانسیل تشکیل شده‌اند. تصویرهای شکل (۳)، یکنواختی و تشکیل مکرر لایه‌های رسوب‌های آهکی را پس از مدت زمان‌های مختلف در پتانسیل ۱/۱- ولت، به‌صورت بسیار واضح نشان می‌دهند. این لایه‌ها به‌صورت یک پوشش طبیعی و فیزیکی عمل می‌کنند و نرخ خوردگی فولاد را با توجه به نتایج آزمون‌های خوردگی انجام شده در این شرایط، کم می‌کنند.

در پتانسیل ۱/۲- ولت، رسوب‌ها خیلی سریع‌تر و در مدت زمان کم‌تری نسبت به قبل تشکیل شده‌اند. تنها پس از گذشت ۶ ساعت، رسوب‌های یکنواختی مطابق با شکل (۵- الف) رسوب کرده‌اند. با افزایش پتانسیل، تمایل به تشکیل رسوب‌های غنی از یون‌های منیزیم بیش‌تر شده است [9]. افزون بر این، در پتانسیل‌های بالا، رسوب‌ها شامل آراگونایت‌های کربنات کلسیم و بوروکایت‌های هیدروکسید منیزیم هستند [17]. شکل (۶) که نتیجه‌ی آزمون XRD مربوطه به رسوب‌ها را در پتانسیل کاتدی ۱/۲- ولت نشان می‌دهد، این ادعا را ثابت می‌کند. پیک‌های مربوط به هیدروکسید منیزیم در این نمودار، نشان‌دهنده‌ی امکان تشکیل این رسوب‌ها در پتانسیل ۱/۲- ولت را نشان می‌دهند. این رسوب‌ها می‌توانند یک لایه‌ی همگن و در عین حال متخلخل، بر روی سطح فولاد تشکیل دهند و سطح فولاد را از محیط جدا کرده و به‌این ترتیب، پتانسیل مدار باز فولاد را به مقادیر

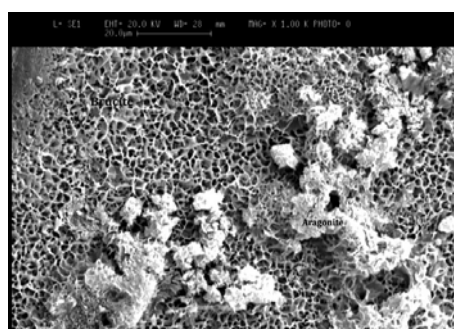
همان‌طور که در شکل (۳- ب) دیده می‌شود، اندازه‌ی این بلورها یکسان نیست و تمامی سطح را پوشانده‌اند. به‌همین دلیل، می‌توانند مانند یک پوشش طبیعی عمل کرده و از نفوذ اکسیژن به سطح فولاد جلوگیری کنند. پس از ۲۴ ساعت قرار داشتن در این پتانسیل، هیچ نوع از بلورهای هیدروکسید منیزیم (بوروکایت) در تصویرهای SEM تشخیص داده نشدند. اما، حضور آن‌ها در نتایج آنالیز XRD در شکل (۴) به اثبات رسیده است. در این نمودار، بیش‌تر پیک‌ها مربوط به بلورهای کربنات کلسیم هستند. این به آن معناست که در پتانسیل ۱/۱- ولت، بلورهای کربنات کلسیم به‌مقدار بیش‌تری نسبت به بلورهای هیدروکسید منیزیم تشکیل شده‌اند. پس از گذشت ۴۸ ساعت، هنوز هم بلورهای کربنات کلسیم گلی شکل (آراگونایت) به‌همراه بلورهای در هم پیچیده‌ی واترایت کربنات کلسیم در شکل (۳- ت) قابل مشاهده‌اند. در این تصویر، علاوه بر آراگونایت‌ها و واترایت‌ها، زیر لایه‌های در هم تنیده و موجی شکل نیز دیده می‌شوند. این زیرلایه‌ها همان بلورهای موجی شکل هیدروکسید منیزیم [۹] هستند که پس از گذشت ۴۸ ساعت، در زیر بلورهای آراگونایت و واترایت تشکیل شده‌اند (شکل (۳- ث)). تا قبل از این مشاهدات، چون تمام بررسی‌های انجام گرفته در آب دریای مصنوعی بوده‌اند، نتایج تنها بر حضور بلورهای کربنات کلسیم با ساختار آراگونایت در پتانسیل ۱/۱- ولت، دلالت می‌کنند [16]. این در حالی است که رسوب‌های

بلورهای دیگر آراگونایت حتی به طور پراکنده هم بر روی سطح دیده نمی‌شوند. نتایج آزمون‌های خوردگی نشان می‌دهند که ترک‌های ایجاد شده در این ۲۴ ساعت، عمقی هستند و به این دلیل، سبب نفوذ محیط به سطح بدون پوشش فولاد می‌شوند و در نتیجه، باعث کاهش مقاومت به خوردگی فولاد می‌شوند. شکل (۵-ت)، مرفولوژی لایه‌ها را پس از گذشت ۴۸ ساعت نشان می‌دهد. با وجود کنده شدن قسمتی از سطح رسوب‌ها، مشاهده می‌شود که لایه‌ی زیرین هنوز وجود دارد و از رسیدن محیط به سطح بدون پوشش فولاد جلوگیری می‌کند. این خود دلیل افزایش مقاومت به خوردگی فولاد بعد از این مدت زمان است. با ادامه‌ی حفاظت کاتدی فولاد، این لایه‌ها به طور مستمر تشکیل می‌شوند و اگر بخشی از رسوب‌ها ترک خورده و کنده شوند، رسوب‌های جدید تشکیل می‌شوند و خاصیت محافظتی خود را حفظ می‌کنند.

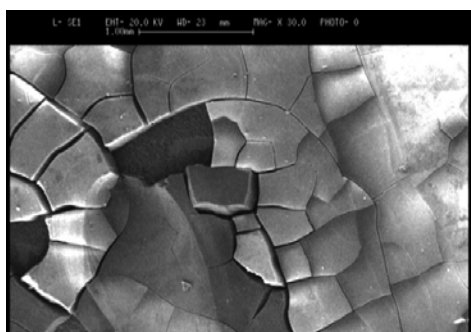
مثبت‌تری افزایش دهند. افزون بر این، در تصویر (۵-الف)، بلورهای گلی شکل آراگونایت نیز به طور پراکنده بر روی سطح بوروکایت‌ها قابل مشاهده‌اند. با توجه به این تصویر، می‌توان گفت که بلورهای آراگونایت در پتانسیل ۱/۲- ولت بر خلاف بلورهای تشکیل شده در پتانسیل ۱/۱- ولت که مستقیماً بر روی سطح فولاد تشکیل می‌شدند، اینک به صورت پراکنده در حال تشکیل شدن بر روی لایه‌ای از بوروکایت‌ها هستند. تشکیل رسوب‌های بوروکایت هیدروکسید منیزیم با سرعت زیاد در این پتانسیل، باعث افزایش ضخامت پوشش سطحی اولیه و در نهایت، ترک خوردگی رسوب‌های سطحی اولیه می‌شود. شکل (۵-ب)، ترک‌های ایجاد شده بر روی رسوب‌ها را تنها بعد از گذشت ۱۲ ساعت نشان می‌دهد. افزون بر این، هنوز بلورهای گلی شکل کلسیم کربنات به طور پراکنده بر روی سطح قابل مشاهده‌اند. شکل (۵-پ)، تشکیل رسوب‌ها پس از ۲۴ ساعت را نشان می‌دهد، اما



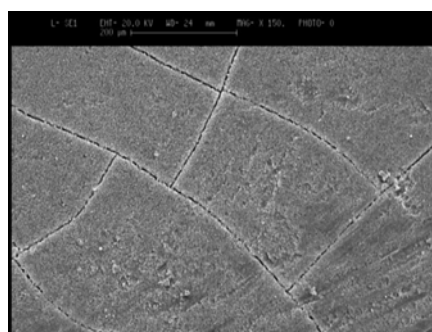
(ب)



(الف)



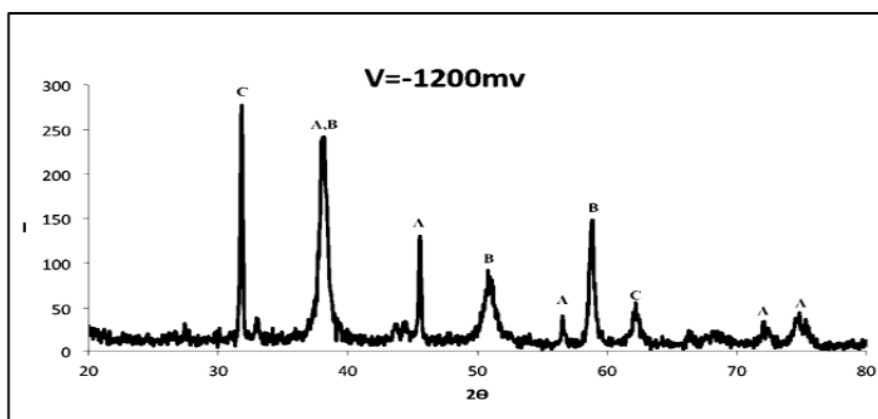
(ت)



(پ)

شکل ۵ تصویرهای SEM از رسوب‌های آهکی در پتانسیل ۲/۱- ولت؛ (الف) بعد از گذشت ۶ ساعت، (ب) بعد از گذشت ۱۲ ساعت،

(پ) بعد از گذشت ۲۴ ساعت و (د) بعد از گذشت ۴۸ ساعت



شکل ۶ نتیجه‌ی آزمون XRD مربوط به نمونه‌ها در پتانسیل ۱/۲- ولت؛ A: (آراگونایت CaCO_3)، B: (بوروکایت $\text{Mg}(\text{OH})_2$) و C: (کلسایت CaCO_3)

برخوردارند.

نتیجه‌گیری

در پتانسیل ۱/۱- ولت، در اوایل غوطه‌وری و بعد از گذشت ۱۲ ساعت، اولین لایه از رسوب‌ها مشاهده شد که تنها بلورهای مکعبی شکل کلسایت، آن هم به‌صورت بسیار پراکنده، بر روی لایه‌های بسیار نازکی از رسوب‌های بوروکایت که در ابتدا به‌شکل یک زیرلایه‌ی بسیار نازک بر روی سطح فولاد رسوب کرده بودند، قرار گرفتند. اما، با گذشت زمان در این پتانسیل، رسوب‌های گلی شکل آراگونایت کربنات کلسیم و رسوب‌های کلاف و دایره‌ای شکل واترایت کلسیم کربنات نیز ظاهر شدند. با گذشت زمان، رسوب‌های بوروکایت هیدروکسید منیزیم نیز توانستند به‌صورت یک زیرلایه‌ی ضخیم و متخلخل، در زیر بلورهای آراگونایت و واترایت شکل بگیرند. این رسوب‌ها، همانند یک پوشش طبیعی بر روی سطح بدون پوشش فولاد قرار گرفتند.

در پتانسیل ۱/۲- ولت و تنها پس از گذشت ۶ ساعت، رسوب‌های بوروکایت به‌صورت زیر لایه‌های متخلخل، بر روی سطح فولاد رسوب کردند و رسوب‌های آراگونایت نیز به‌طور پراکنده بر روی سطح قابل مشاهده بودند. در این پتانسیل و پس از مدت زمان ۶ ساعت، هیچ نوعی از بلورهای کلسایت و واترایت کربنات کلسیم در تصویرهای SEM مشاهده

کیفیت لایه‌های رسوبی آهکی تشکیل شده در پتانسیل ۱/۱- ولت، با گذشت زمان مرتباً افزایش یافتند، به‌طوری که در زمان‌های بالاتر غوطه‌وری، مقاومت به خوردگی یکنواخت فولاد افزایش یافت، زیرا این لایه‌ها مانند یک پوشش طبیعی، سطح فولاد را در برابر محیط خورنده‌ی مهاجم محافظت کردند. اما، در پتانسیل ۱/۲- ولت، به‌علت نرخ سریع تشکیل رسوب‌ها نسبت به پتانسیل ۱/۱- ولت، رسوب‌های تشکیل شده بر روی سطح، به‌علت بالا رفتن ضخامت، توانایی محافظتی خود را بر روی سطح از دست دادند و بعد از گذشت چند ساعت غوطه‌وری، ترک خوردند و در برخی نقاط، از روی سطح کنده شدند و محیط خورنده را به سطح بدون پوشش فولاد رساندند. به‌همین دلیل، در پتانسیل ۱/۲- ولت، ابتدا میزان خوردگی کاهش و سپس افزایش یافت. اما، با حفاظت کاتدی مکرر فولاد، لایه‌های ترک خورده و لایه‌های کنده شده از روی سطح دوباره ترمیم و تشکیل شدند. به‌طور کلی، با مقایسه‌ی مقادیر مقاومت پلاریزاسیون و پتانسیل‌های خوردگی نمونه‌ها در پتانسیل ۱/۱- و ۱/۲- ولت، به‌این نتیجه می‌رسیم که لایه‌های رسوبی تشکیل شده در پتانسیل ۱/۱- ولت، از کیفیت سطحی بهتری نسبت به لایه‌های تشکیل شده در پتانسیل ۱/۲- ولت

سطحی اولیه و در نهایت، ترک خوردگی رسوب‌ها شد. به این ترتیب، ظاهر شدن ترک‌ها در این پتانسیل نسبت به پتانسیل ۱/۱- ولت، بسیار سریع‌تر رخ داد و از آنجا که نرخ تشکیل رسوب‌ها بسیار بالاتر از قبل بود، پس از گذشت تنها ۱۲ ساعت، تنها لایه‌های ضخیمی از رسوب‌ها به همراه ترک‌های موجود در آن‌ها در تصویرها قابل مشاهده بودند. این در حالی بود که در پتانسیل ۱/۱- ولت، امکان مشاهده‌ی شکل‌های مجزای بلوری رسوب‌های تشکیل شده بر روی سطح به راحتی وجود داشت.

نشد. به‌طور کلی، با افزایش پتانسیل، تمایل به تشکیل رسوب‌های غنی از یون‌های منیزیم بیش‌تر شد. با توجه به تصویرهای SEM مربوط به نمونه‌ها در این پتانسیل، می‌توان گفت که بلورهای آراگونایت در پتانسیل ۱/۲- ولت بر خلاف بلورهای تشکیل شده در پتانسیل ۱/۱- ولت که مستقیماً بر روی سطح فولاد تشکیل می‌شدند، اینک به‌صورت پراکنده بر روی لایه‌ای از بوروکایت‌های ضخیم، در حال رشد بودند. تشکیل رسوب‌های بوروکایت هیدروکسید منیزیم با سرعت زیاد در این پتانسیل، سبب افزایش ضخامت پوشش

مراجع

1. L. L. Shreire, "Design and Operational Guidance on Cathodic Protection of Offshore Structures ", the marine technology directorate limited publication, London, pp. 21_38,(1990).
2. C. Deslouis, D. Festy, O. Gill, V. Maillot, S. Touzain, "Characterization of calcareous deposits in artificial seawater by impedances technique", *Electrochim Acta*, Vol. 45, pp.1837_1845 ,(2000).
3. C. Deslouis, D. Fesy, O. Gil, S. Touzain, B. Tribollet, "Characterization of calcareous deposits in artificial sea water by impedance techniques—I. Deposit of CaCO_3 without $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ", *Electrochim Acta* , Vol. 43, pp.1891_1899,(1998).
4. M.M.Kunapur, W.H.Hartt, " Influence of Temperature and Exposure Time upon Calcareous Deposits", *Corrosion*, Vol. 43, pp.674_682, (1987).
5. S. H. Lin, S. C. Dexter, "Effects of Temperature and Magnesium Ions on Calcareous Deposition", *Corrosion* , Vol. 44, pp.615_623, (1988).
6. K. SimKiss, "Variations in the Crystalline Form of Calcium Carbonate precipitated from Artificial Sea Water", *Nature* , Vol. 32, pp.201_210 ,(1964).
7. R.A.Bener, " The role of magnesium in the crystal growth of calcite and aragonite from seawater", *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, Vol. 39, pp. 489_498,(1975).
8. C. Deslouis, P. Falaras, O. Gill, M. Jeannin, "Influence of clay on calcareous deposits in natural and artificial seawater " *Electrochimical Acta*, Vol. 35, pp.3171_3180,(2005).
9. M. Pakshir, "Cathodic polarization of mild steel in artificial sea water", *Iranian journal of Science and technology*, Vol. 10, , pp.147_157 , (1985).
10. Ch. Barchiche , C. Deslouis , D. Festy , O. Gill , Ph. Refait , S. Touzain , B. Tribollet , "Characterization of calcareous deposits in artificial seawater by impedance techniques 3 _deposits of CaCO_3 in the presence of Mg^{2+} ", *Electrochimica Acta*, Vol. 48, pp. 1645_1654 ,(2003).
11. K.E.Mantel, W.H.Hartt, " Substrate, Surface Finish, and Flow Rate Influences on Calcareous Deposit

- Structure", *Corrosion J*, Vol. 48, pp.336_347, (1992).
12. A.N. Winchell, H.W. Winchell, "Element of optical mineralogy", John Wiley and sons, Vol. 23, pp.106_118, (1967).
13. N. Anne, P. Morizot Arnaud, "Calcareous scales formed by cathodic protection _an assessment of characteristics and kinetics", *Crystal Growth*, Vol. 243, pp.490-502, (2002).
14. C. Rousseau, F. Baraud, L. Leleyter, M. Jeannin, O. Gil, "Calcareous deposits formed under cathodic protection in the presence of natural marine sediments: A 12 month experiment", *Corrosion Science*, Vol. 52, pp.2206_2218, (2010).
15. R. Demichelis, P. Raiteri, J.D. Gale, R. Dovesti, "The multiple structure of vaterite", *Nanochemistry Research Institute*, Vol. 42, pp. 2247-2251, (2013).
16. Ch. Barchiche, C. Deslouis, O. Gil, S. Joiret, Ph. Refait, B. Tribollet, "Characterization of calcareous deposits by electrochemical methods: role of sulphates, calcium concentration and temperature", *Electrochimica Acta*, Vol. 49, pp.2833_2839, (2004).
17. H. Moller, "The influence of Mg^{2+} on the formation of calcareous deposits on a freely corroding low carbon steel in seawater", *Corrosion Science*, Vol. 49, pp.1992_2001, (2006).

فلزگری کهن و استحصال مس در محوطه‌ی باستانی هفت تپه‌ی خوزستان، هزاره‌ی دوم قبل از میلاد*

(یادداشت پژوهشی)

امید عودباشی^(۱) سید محمدامین امامی^(۲) حسین احمدی^(۳) پرویز دوامی^(۴)

چکیده

در این مقاله، به مطالعه‌ی شواهد و بقایای فلزگری کشف شده در محوطه‌ی باستانی هفت تپه (قرن ۱۴ قبل از میلاد) و همچنین، شناسایی بقایای فلزگری کهن بر اساس مطالعات آزمایشگاهی پرداخته شده است. برای آنالیز ترکیب شیمیایی و ویژگی‌های ساختاری بقایای فلزگری کهن در محوطه‌ی هفت تپه‌ی خوزستان، از روش‌های آنالیز SEM-EDS و متالوگرافی استفاده شد. نتایج نشان دادند که فرایند فلزکاری در هفت تپه به‌منظور استخراج مس از سنگ معدن‌های سولفیدی انجام می‌شده است. این فرایند با تشکیل مات در مس استخراج شده همراه بوده است و مخلوط مات و مس به‌وسیله فرایند تشویه، خالص‌سازی و برای ساخت اشیاء آماده می‌شده است. بر اساس نتایج حاصل از آزمون‌ها، اشیای مجموعه‌ی هفت تپه از آلیاژ مس و سرب و در مواردی، از آلیاژ برنز ساخته شده‌اند. در بعضی از نمونه‌ها، نیکل و روی به‌عنوان ناخالصی‌های فلزی شناسایی شده‌اند. مطالعات ریزساختاری بر روی نمونه‌های اشیاء نشان دادند که برای شکل‌دهی نهایی آن‌ها پس از ریخته‌گری، از عملیات چکش‌کاری سرد و تاب‌کاری استفاده می‌شده است.

واژه‌های کلیدی فلزگری کهن، هفت تپه، مات مس، تشویه، آلیاژسازی، برنز، تاب‌کاری.

Archaeometallurgy and Smelting Technology of Copper in Haft Tappeh Ancient Site of Khuzestan; The Second Millennium BC

O. Oudbashi

S. M. Emami

H. Ahmadi

P. Davami

Abstract

In this paper, the evidences and remnants of archaeometallurgical activities in Elamite site of Haft Tappeh (14th century BC) have investigated and identification of archaeometallurgical materials have been done based on analytical investigations. SEM-EDS analysis and metallography were used to identify the chemical composition and microstructural features of archaeometallurgical materials in Haft Tappeh. The results showed that the metallurgical process in Haft Tappeh has been copper smelting from sulfidic ores. This process has been done by matte production and the mixture of matte and copper has been roasted for the purpose of purification in order to produce objects. The metallic objects in Haft Tappeh have been manufactured by copper-lead as well as bronze alloys. In some cases, some metallic elements such as Ni and Zn were observed in composition. Based on the microstructural studies, it could be concluded that an alternating cold working and annealing operation has been used after casting to shape the metallic artifacts.

Keywords Archaeometallurgy; Haft Tappeh; Copper Matte; Roasting; Alloying; Bronze; Annealing.

* نسخه‌ی نخست مقاله در تاریخ ۹۱/۸/۱۵ و نسخه‌ی پایانی آن در تاریخ ۹۲/۶/۲۳ به دفتر نشریه رسیده است.

(۱) نویسنده‌ی مسئول، استادیار، دانشکده مرمت، دانشگاه هنر اصفهان

(۲) استادیار، دانشکده مرمت، دانشگاه هنر اصفهان

(۳) استادیار، دانشکده مرمت، دانشگاه هنر اصفهان

(۴) استاد، دانشکده مهندسی و علم مواد، دانشگاه صنعتی شریف

مقدمه

اهمیت شکل‌گیری و تحول دانش متالورژی در دنیای باستان که به فلزگری کهن (آرکتومتالورژی) موسوم است، به‌حدی است که در قرن‌های ۱۹ و ۲۰ میلادی بر تقسیم‌بندی دوره‌های فرهنگی پیش از تاریخ تأثیر گذاشته است [۱]. گسترش فلزگری در فلات ایران همواره موضوعی جالب توجه برای باستان‌شناسان و دانشمندان بوده است و دلیل آن پیشینه‌ی شاخص فعالیت‌های فلزگری در ایران از حدود ۷۰۰۰ سال قبل از میلاد است [2,3]. در حقیقت، تاریخ غنی فلات ایران و بقایای گسترده و متنوع فلزگری در نقاط مختلف ایران منبع مهمی برای مطالعات باستان‌شناسی و فلزگری کهن، به‌خصوص در چند دهه‌ی گذشته، بوده است [4,5,6].

یکی از محوطه‌هایی که در طول سالیان گذشته در ایران مورد مطالعات باستان‌شناسی قرار گرفته است، محوطه‌ی باستانی هفت تپه در خوزستان است. محوطه‌ی هفت تپه در جنوب غربی ایران و در مرکز استان خوزستان واقع شده است (شکل ۱). این مجموعه که شامل ۱۴ تپه‌ی باستانی است و مساحتی در حدود ۱/۷ در ۱/۳ کیلومتر را در بر می‌گیرد، بین سال‌های ۱۳۴۴ تا ۱۳۵۷ هجری خورشیدی توسط عزت‌الله نگهبان مورد حفاری‌های باستان‌شناسی قرار گرفته است [۷ و ۸]. در طول ده سال گذشته نیز محوطه‌ی هفت تپه دوباره به سرپرستی بهزاد مفیدی نصرآبادی مورد حفاری‌های باستان‌شناسی قرار گرفته است. بر اساس نتایج حفاری‌های انجام شده، این محوطه متعلق به دوره‌ی ایلام میانه (حدود قرن ۱۴ قبل از میلاد) و مرکز فرمانروایی پادشاه ایلامی، تپتی/آهار، بوده است [۷، ۸، ۹، ۱۰]. در حفاری‌های انجام شده در این محوطه، آثار مختلفی مانند بقایای معماری خشتی و آجری، اشیای مختلف سفالی، فلزی، سنگی و مانند آن به‌دست آمده است [۷]. در حفاری‌های دوره‌ی اوّل و در کنار آثار و اشیای متنوع و بقایای معماری، مقدار

زیادی اشیای فلزی و بقایای فلزکاری [۷، ۱۱]، و نیز، دوره‌ای دو بخشی یافت شده است که احتمالاً برای ذوب و استحصال فلز و ساخت اشیای سفالی استفاده می‌شده است [۷]. در حال حاضر، اشیاء و بقایای استحصال در موزه‌ی هفت تپه نگهداری می‌شوند. هدف از این مقاله، ارائه‌ی نتایج پژوهش در زمینه‌ی عملیات فلزگری در دوران ایلام میانه در محوطه‌ی هفت تپه‌ی خوزستان است. با توجه به این‌که در حفاری‌های انجام شده در محدوده‌ی سال‌های ۱۳۴۴ تا ۱۳۵۷، میزان قابل‌توجهی از بقایای فلزگری و اشیای فلزی به‌دست آمده است، این پژوهش بر نمونه‌های یافت شده در این سال‌ها متمرکز است.

شواهد فلزگری هفت تپه

در طول عملیات ساماندهی محیط و انبار موزه‌ی هفت تپه که از سال ۱۳۸۰ آغاز شد، مجموعه آثار فلزگری از بین اشیاء و بقایای باقی‌مانده از حفاری که در انبار موزه به‌شکل نامطلوبی نگه داشته می‌شدند، خارج شده و مورد مطالعه، دسته‌بندی و جداسازی قرار گرفتند. در بین بقایای به دست آمده، تکه‌هایی از اشیای فلزی نیز یافت شدند که به‌عنوان نمونه‌های مطالعاتی برای انجام آزمایش‌های مختلف نگهداری می‌شوند [۱۲]. بقایای فلزگری موجود در موزه در واقع قطعاتی هستند که به‌عنوان اشیای موزه‌ای مورد توجه نیستند. این قطعات شامل تکه‌های سرباره، کلوخه‌های فلزی با لایه‌ی قطوری از محصولات خوردگی، چند تکه سنگ و قطعات فلزی‌ای هستند که بعضی از آن‌ها بقایای اشیای فلزی هستند.

در کنار بقایای فلزگری، مجموعه‌ای از اشیای فلزی به‌دست آمده از حفاری‌های دو دوره‌ی ذکر شده وجود دارند که به‌عنوان اشیای موزه‌ای مورد نگهداری و نمایش قرار می‌گیرند. مجموعه‌ی اشیاء متعلق به حفاری‌های دکتر نگهبان، شامل حدود ۲۵۰ شیء فلزی است که با توجه به رسوب‌های سطحی و ظاهر آن‌ها،

شد. ترکیب شیمیایی نمونه‌ها با استفاده از روش آنالیز SEM-EDS شناسایی شد. برای مطالعات ریزساختاری، نمونه‌های آزمایش با میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و میکروسکوپ نوری پلاریزان مطالعه شدند. آنالیزهای SEM-EDS با استفاده از دستگاه SEM-EDS ساخت شرکت PHILIPS مدل XL30، در دانشکده فنی مهندسی دانشگاه تربیت مدرس انجام شدند. مطالعات میکروسکوپی پلاریزان نیز با استفاده از میکروسکوپ پلاریزان (با نور انعکاسی) انجام گرفت.

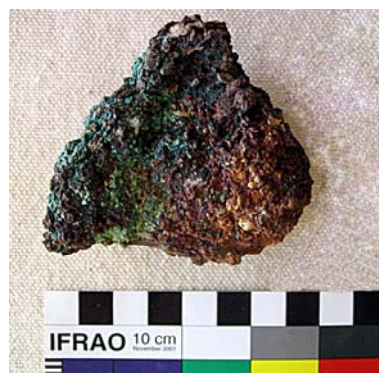
به نظر می‌رسد که بیش‌تر آن‌ها آلیاژ مس باشند. افزون بر این، تعداد بسیار کمی از آن‌ها از ترکیبات آهن ساخته شده‌اند [۱۲، ۱۳].

روش پژوهش

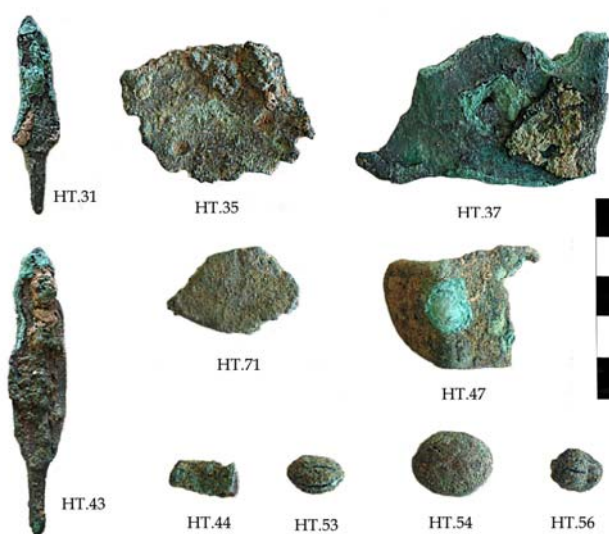
برای شناسایی فرایند فلزگری در محوطه‌ی هفت تپه، دو نمونه از کلوخه‌ها و ده نمونه از اشیای مطالعاتی موزه‌ی هفت تپه مورد آزمایش قرار گرفتند (شکل ۲ و ۳). از هر نمونه، یک مقطع صیقلی تهیه



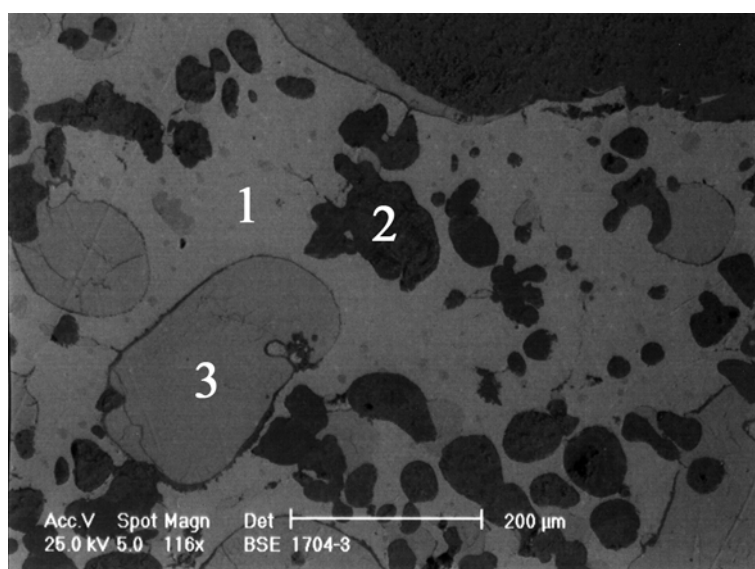
شکل ۱ نقشه‌ی موقعیت جغرافیایی محوطه‌ی ایلامی هفت تپه‌ی خوزستان



شکل ۲ یک نمونه از کلوخه‌های فلزی هفت تپه



شکل ۳ اشیای فلزی آزمایش شده متعلق به محوطه‌ی هفت تپه



شکل ۴ تصویر SEM-BSE از نواحی آنالیز شده از نمونه‌ی HT.17. ریزساختار شامل فاز زمینه (آنالیز ۱)، فاز تیره (آنالیز ۲) و فاز خاکستری روشن (آنالیز ۳) است. بزرگ‌نمایی ۱۱۶ برابر.

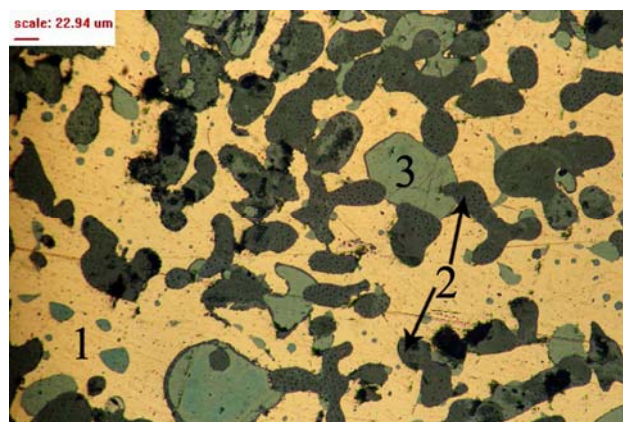
نتایج و بحث

کلوخه‌های فلزی. برای شناسایی ترکیب شیمیایی کلوخه‌های فلزی، دو نمونه‌ی HT.13 و HT.17 مطالعه شدند. با توجه به تصویرهای میکروسکپ الکترونی، سه فاز مشخص در ریزساختار نمونه‌ها قابل مشاهده‌اند: فاز روشن زمینه، فاز خاکستری شامل آخال‌های بزرگ و فاز تیره که آخال‌های کوچک‌تری را در بر می‌گیرند (شکل

۴). تصویر میکروسکپی پلاریزان از مقطع صیقلی نمونه‌ی HT.17 در شکل (۵) دیده می‌شود. زمینه زرد رنگ است و جلای فلزی شبیه به مس از خود نشان می‌دهد. درون فاز زمینه‌ی زرد رنگ، دو فاز با رنگ‌های سبز روشن و سبز-سیاه دیده می‌شوند. از سوی دیگر، در بعضی از نقاط این نمونه، حفره‌هایی در محل فاز تیره رنگ (مربوط به آنالیز شماره‌ی ۲ در نمونه‌ها) مشاهده

شماره ۳) نیز نشان می‌دهد که ترکیب آن حاوی مس، گوگرد و آهن است.

شکل (۶) ترکیب فازهای خاکستری رنگ موجود در نمونه‌ها را در سیستم Cu-Fe-S و بر اساس نتایج آنالیز SEM-EDS (آنالیز ۳ مربوط به هر دو نمونه) نمایش می‌دهد. با توجه به میزان مس و گوگرد موجود در نمونه، این فاز احتمالاً حاوی مقدار زیادی سولفید مس است. با توجه به میزان بالای مس در نتیجه‌ی حاصل از آنالیز این فاز و نسبت وزنی حدود ۴ به ۱ مس به گوگرد در ترکیبات سولفیدی مس مانند کالکوسیت (Cu_2S) و دیجنیت (Cu_9S_5)، احتمالاً بخش قابل ملاحظه‌ای از این فاز خاکستری رنگ را کالکوسیت یا دیجنیت تشکیل داده است. در کنار این ترکیب و با توجه به وجود حدود ۲ درصد آهن در نتیجه‌ی حاصل از آنالیز، احتمال وجود مقدار کمی سولفید آهن (مانند پیرویت (Fe_{1-x}S)) در این فاز وجود دارد [14].

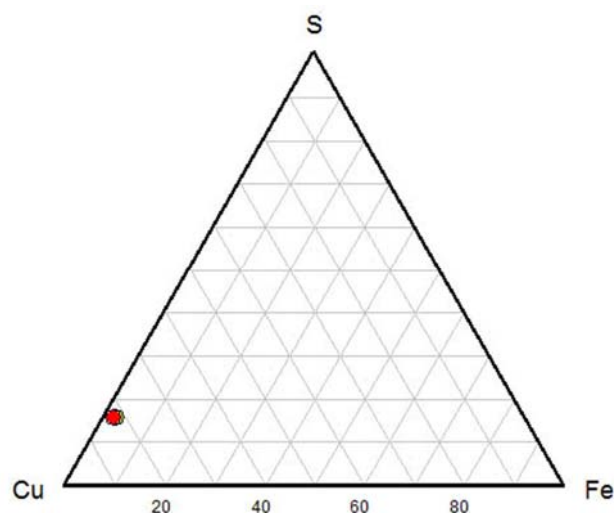


شکل ۵ تصویر میکروسکوپی مربوط به نمونه‌ی شماره‌ی HT.17. ساختار دندردیتی حاصل از انجماد فاز تیره رنگ غنی از آهن (شماره ۲) در زمینه‌ی مس (شماره ۱) همراه با فاز سبز رنگ (شماره ۳)، پیش از حکاکی، بزرگ‌نمایی ۲۰۰ برابر.

جدول ۱ نتایج حاصل از آنالیز SEM-EDS مربوط به فازهای موجود در دو نمونه‌ی

کلوخه‌ی فلزی (بر حسب درصد وزنی)

	Ag	Al	As	Ca	Cl	Cu	Fe	Mg	Mn	Ni	Pb	S	Sb	Si	Sn	Zn
HT.13-1	0.58	0.26	0.67	—	0.14	89.04	2.77	1.07	0.25	1.38	2.24	—	0.18	0.36	0.67	0.39
HT.13-2	—	0.37	0.67	—	0.54	7.47	64.33	3.10	0.19	1.72	19.57	0.52	0.35	0.91	0.26	—
HT.13-3	0.36	0.33	0.56	—	—	80.00	2.23	0.49	0.29	0.27	—	15.17	0.31	—	—	—
HT.17-1	—	—	—	—	—	96.24	2.88	—	—	0.88	—	—	—	—	—	—
HT.17-2	—	0.92	—	0.20	0.76	4.74	90.29	—	—	2.20	—	0.32	—	0.56	—	—
HT.17-3	—	0.53	—	0.13	—	81.12	1.78	—	—	0.36	—	15.29	—	0.79	—	—



شکل ۶ نمودار مربوط به سیستم Cu-Fe-S. نتایج حاصل از آنالیز فازهای خاکستری رنگ (آنالیز ۳) در کلوخه‌های فلزی

جدول ۲ نتایج حاصل از آنالیز SEM-EDS بر روی اشیای فلزی (بر حسب درصد وزنی)

	Al	Ag	Cl	Cu	Fe	Mg	Mn	Ni	Pb	S	Sb	Si	Sn	Zn
HT.31	0.79	0.39	0.16	92.82	0.29	0.97	0.20	1.04	1.15	0.34	—	0.93	0.46	0.12
HT.35	0.94	0.41	0.39	93.20	0.32	0.98	0.19	0.94	—	0.39	0.11	0.59	0.77	0.77
HT.37	0.57	0.64	0.36	91.37	0.44	0.80	0.27	0.79	2.25	0.44	0.33	0.54	0.51	0.70
HT.43	—	—	—	93.26	0.12	—	—	0.77	4.97	—	—	0.20	0.25	0.43
HT.44	0.47	0.45	0.12	87.20	0.25	0.80	0.08	0.38	2.14	0.30	0.79	0.67	5.50	0.85
HT.47	0.17	—	6.87	67.27	0.39	0.45	0.16	0.56	3.98	0.60	—	1.06	17.96	0.10
HT.53	0.96	0.48	14.34	75.44	0.38	0.35	0.09	0.57	0.89	1.01	—	0.66	3.20	0.72
HT.54	1.08	0.26	0.17	68.39	0.15	2.03	0.02	4.76	18.22	2.02	0.33	1.77	0.15	0.47
HT.56	—	0.15	0.09	94.30	0.27	0.32	0.11	0.87	1.20	—	0.22	1.06	0.29	1.10
HT.71	0.32	0.20	0.11	95.16	0.44	0.40	0.12	0.39	0.61	0.38	0.33	1.04	0.15	0.35

آهن و نقره نیز به عنوان عناصر کم‌یاب در نمونه‌ها دیده می‌شوند. این فلزات هم بقایای سنگ معدن اولیه در ترکیب فلز هستند.

نتایج نشان می‌دهند که سرب و قلع نقش مهمی در فرایند آلیاژسازی در نمونه‌های آنالیز شده دارند. بر این اساس، نمونه‌ها را می‌توان به سه گروه اصلی به شرح زیر تقسیم‌بندی کرد:

مس (HT.35، HT.71)، مس سربی (HT.31، HT.37، HT.43، HT.54 و HT.56) و برنز قلعی سربی (HT.44، HT.47 و HT.53). به آلیاژهایی متشکل از مس و سرب، مس سربی یا مس سرب‌دار گفته می‌شود (مانند نمونه‌های HT.37 و HT.43) [۱۵]. مس و سرب در هم محلول نیستند و حین سرد شدن این دو فلز غیر محلول در یک‌دیگر از حالت مذاب، سرب که نقطه‌ی

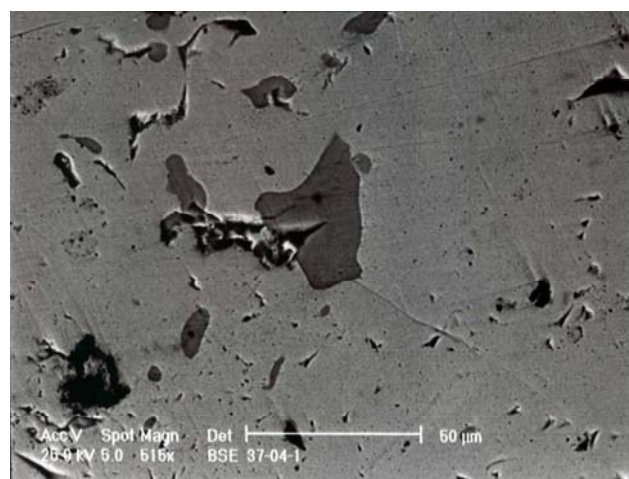
اشیاء. برای شناخت ترکیب فلز/آلیاژ به کار رفته در ساخت اشیای محوطه‌ی هفت تپه، ۱۰ نمونه از آن‌ها (شکل (۳)) مورد آنالیز شیمیایی قرار گرفتند. آنالیز با استفاده از روش SEM-EDS انجام شد. نتایج حاصل در جدول (۲) ارائه شده است.

مطابق با نتایج آنالیز، کلیه‌ی نمونه‌ها حاوی میزان بالایی مس (حدود ۶۷ تا ۹۵ درصد) هستند. عناصر دیگر فلزی مهم که معمولاً در ترکیب این اشیای فلزی باستانی مشاهده می‌شوند و بیش از یک درصد ترکیب را به خود اختصاص می‌دهند، شامل قلع، سرب، نیکل و روی هستند. حضور عناصری مانند آلومینیم، کالر، منیزیم، گوگرد و سیلیسم نیز در بعضی از نمونه‌ها چشم‌گیر است که می‌تواند به دلیل حضور بلند مدت نمونه‌ها در خاک یا متأثر از سنگ معدن اولیه باشد.

تنوع ترکیب و آلیاژ و تفاوت میزان عناصر آلیاژساز در نمونه‌های آزمایش شده (مانند میزان متفاوت قلع و سرب در آن‌ها) و حضور قابل ملاحظه‌ی عناصر فلزی متفاوت در بعضی از آن‌ها مانند نیکل و روی، نشان می‌دهد که فرایند فلزگری در هفت تپه بر اساس یک روند مشخص انجام نمی‌شده و تولید آلیاژ احتمالاً به‌شکلی کنترل‌نشده صورت می‌گرفته است. به همین دلیل، میزان عناصر آلیاژی در نمونه‌ها متفاوت بوده است و ناخالصی‌های متفاوت نیز احتمالاً از سنگ معدن وارد ترکیب فلز شده‌اند.

ریزساختار نمونه‌های اشیاء پیش از حکاکی در نور پلاریزه و در تصویرهای میکروسکپ الکترونی، حاوی ناخالصی‌های مختلفی است که در تصویرهای SEM-BSE به رنگ خاکستری تیره یا سفید در زمینه‌ی فلزی دیده می‌شوند (شکل ۷ و ۸). مطابق با نتایج حاصل از آنالیز ناخالصی‌های خاکستری تیره (آنالیزهای ۱ در جدول ۳)، مس، گوگرد و آهن در ترکیب آن‌ها وجود دارند و این ترکیب مشابه با فاز سبز روشن در کلوخه‌های فلزی است. آنالیز یک نمونه از ناخالصی سفید رنگ نشان داد که این ناخالصی حاوی فاز غنی از سرب است (آنالیز HT-44-2).

ذوب پایین‌تری دارد ($327/5^{\circ}\text{C}$) به‌شکل گویچه‌هایی در مرز دانه‌های مس که نقطه‌ی ذوب بالاتری دارد ($^{\circ}\text{C}$) (۱۰۸۴/۵) رسوب می‌کند [16]، اما سه نمونه نیز وجود دارند که حاوی مس، قلع و سرب هستند. این نمونه‌ها نشان‌دهنده‌ی استفاده از آلیاژ مفرغ یا برنز در ساخت این اشیاء است. در حوزه‌ی فلزگری کهن، منظور از برنز یا مفرغ آلیاژی از مس است که جزء اصلی آلیاژساز آن صرفاً قلع است. این آلیاژ در متالورژی جدید به برنز قلعی (سیستم دوجزیبی Cu-Sn) مشهور است. در بعضی از موارد، سرب نیز به این سیستم اضافه می‌شود و سیستم سه‌جزیبی مس-قلع-سرب (Cu-Sn-Pb) با دمای ذوب پایین‌تر را تشکیل می‌دهد [17,18]. در بسیاری از موارد، آلیاژهای مس-قلع با بیش از ۲ تا ۳ درصد قلع را به‌عنوان آلیاژهای برنز تعمّدی می‌شناسند [19]. میزان قلع استفاده شده در نمونه‌ها متفاوت است و در نمونه‌ی HT.47 به حدود ۱۸ درصد می‌رسد، اما در دو نمونه‌ی برنزی دیگر (HT.44 و HT.53)، درصد قلع ۵/۵ و ۳/۲ درصد است که میزان کمی را به خود اختصاص داده است. به‌دلیل حضور سرب در این نمونه‌ها، آن‌ها را برنز سرب‌دار یا سربی می‌گویند [16].



شکل ۷ تصویر SEM-BSE از یکی از آخال‌های تیره رنگ در ساختار اشیاء. (نمونه HT.37) ترکیب این آخال‌ها حاوی سولفید مس است.

جدول ۳ نتایج حاصل از آنالیز SEM-EDS بر روی ناخالصی‌های موجود در ریزساختار اشیاء (بر حسب درصد وزنی)

	Ag	Al	As	Cl	Cu	Fe	Mg	Mn	Ni	Pb	S	Sb	Si	Sn	Zn
HT-35-1	0.76	0.00	0.00	0.13	77.88	1.25	0.89	0.33	0.54	0.62	14.79	0.99	0.68	0.49	0.65
HT-37-1	0.57	0.93	0.00	0.23	75.50	2.08	0.48	0.37	0.47	1.30	15.04	0.40	1.30	0.84	0.50
HT-44-1	0.80	0.25	0.26	0.06	79.03	0.64	0.72	0.21	0.35	0.00	15.19	0.21	0.48	1.13	0.68
HT-44-2	0.70	0.24	0.00	2.05	23.30	0.29	0.00	0.33	0.37	58.72	11.07	0.00	0.62	1.98	0.32



شکل ۸ تصویر SEM-BSE از یکی از آخال‌های روشن در ساختار اشیاء. این آخال‌ها فاز غنی از سرب هستند. بزرگ‌نمایی ۱۶۶۲ برابر.

به وجود می‌آیند، اثری مانند صفحه‌ی انعکاس آینه در بلور ایجاد می‌کنند که موجب ایجاد خطوط صاف و موازی در برخی یا تمام بلورها می‌شود. این حالت در مقطع عرضی نمونه‌ی حکاکی شده قابل مشاهده است. خطوط دوقلویی صاف بیان‌گر این هستند که تاب‌کاری عملیات نهایی در شکل‌دهی قطعه بوده است، اما وجود خطوط دوقلویی کج و نیز خطوط کرنش درون دانه‌ها نشان می‌دهد که عملیات نهایی شامل کار سرد بر روی شیء بوده است [۱۵]. فرایند چکش‌کاری در حقیقت، برای تبدیل شمش یا قطعه‌ی برنز ریختگی به شیء مورد نظر بوده است که در طی آن، قطعه‌کارسخت می‌شود. برای رفع این مشکل و بازگشت کارپذیری به قطعه، از عملیات حرارتی (تاب‌کاری) استفاده شده است. در این عملیات، قطعه‌ی مورد نظر تا دمایی بین ۵۰۰ تا ۸۰۰ درجه‌ی سانتی‌گراد (برای آلیاژهای مس) حرارت داده می‌شود و مجدداً بر روی آن تغییر شکل انجام می‌شود. این چرخه‌ی تغییر شکل سرد و تاب‌کاری تا حصول شکل مورد نظر ادامه می‌یافت.

در حقیقت، می‌توان دریافت که ناخالصی‌های تیره رنگ موجود در ساختار اشیای فلزی بقایای سولفید مس تشکیل‌دهنده‌ی سنگ معدن هستند که در فرایند استحصال مس در بافت فلز باقی مانده‌اند. ذرات سفید رنگ موجود در بافت نیز گویچه‌های سربی هستند که در زمینه‌ی فاز آلفا حل نشده‌اند و به شکل ذرات جداگانه در فلز دیده می‌شوند.

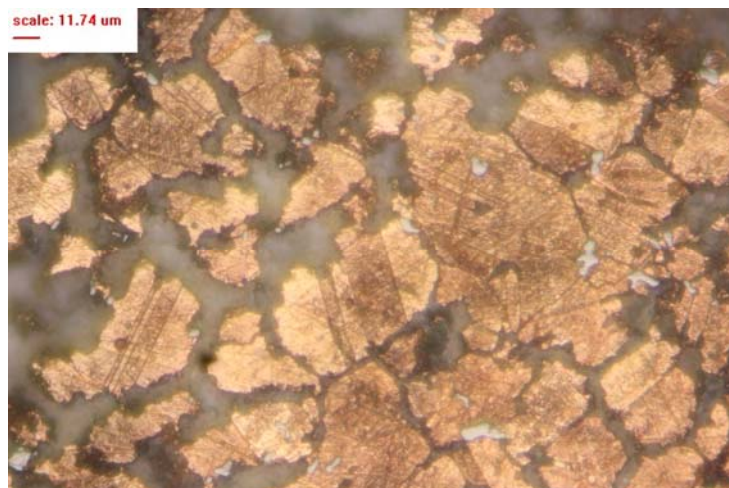
به منظور شناسایی عملیات انجام شده در شکل‌دهی قطعات و اشیای فلزی، مقطع صیقلی شده‌ی نمونه‌ها در محلول آبی کلرید آهن III حکاکی شدند و در زیر نور پلاریزه با استفاده از میکروسکوپ متالوگرافی مطالعه شدند. ریزساختار شامل دانه‌های هم‌محور تغییر شکل داده از نوع محلول جامد آلفا همراه با خطوط دوقلویی در درون دانه‌ها بود (شکل ۹ و ۱۰). فلزات FCC مانند مس (محلول جامد آلفا در مس و سیستم Cu-Sn)، به وسیله‌ی فرایند دوقلویی تبلور مجدد می‌یابند. بلورهای جدیدی که پس از تاب‌کاری قطعات تغییر شکل یافته از آلیاژهای مس

است [15,20,21].

استخراج شده همراه بوده است و عملیات تشویه بر روی این مخلوط (مات و مس فلزی) برای ساخت اشیاء انجام گرفته است. به طور کلی، در دوران باستان با توجه به محدودیت‌های مختلف در زمینه‌ی دست‌یابی به شرایط استحصال مستقیم و ذوب سنگ معدن، فرایند استخراج مس از سنگ‌های معدن سولفیدی به دو روش انجام می‌شده است:

- استحصال مات [22,24]، و
- استحصال توأمان سنگ معدن سولفیدی با یک سنگ معدن اکسیدی مس [23,25].

فلزگری در محوطه‌ی هفت تپه. با توجه به آزمایش‌های انجام شده در این تحقیق، می‌توان دریافت که فرایند اصلی فلزکاری در هفت تپه، استخراج مس از سنگ‌های معدن سولفیدی مس و ساخت اشیاء از آلیاژهای مس و به‌خصوص برنز بوده است. وجود مقدار قابل ملاحظه‌ای از کلوخه‌های فلزی حاوی میزان بالایی از سولفید مس در محوطه‌ی هفت تپه، نشان می‌دهد که این فرایند با تولید مات در بافت فلزی مس

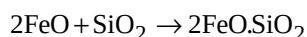


شکل ۹ ریزساختار نمونه‌ی HT.44 که شامل دانه‌های تغییر شکل یافته و تبلور مجدد یافته‌ی محلول جامد آلفا است. نمونه در محلول آبی کلرید آهن III حکاکی شده است. بزرگ‌نمایی ۴۰۰ برابر.

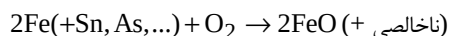


شکل ۱۰ ریزساختار نمونه‌ی HT.43 مشابه با نمونه‌ی HT.44 بوده و شامل دانه‌های تغییر شکل یافته و تبلور مجدد یافته‌ی محلول جامد آلفا است. نمونه در محلول آبی کلرید آهن III حکاکی شده است. بزرگ‌نمایی ۲۰۰ برابر

سرباره دور ریخته می‌شوند:

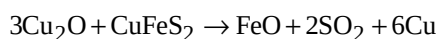


- فرایند تصفیه. در این مرحله، ناخالصی‌های فلزی موجود در مس به وسیله اکسیژن از آن جدا می‌شوند:



حاصل فرایند استحصال مات معمولاً مقداری مس فلزی، مقداری مات همراه با سرباره بوده است [23].

در روش استحصال توأمان، فرایندی رخ می‌دهد که در آن واکنش بین سولفیدها و اکسیدها موجب تبدیل گوگرد و اکسیژن به گاز SO_2 می‌شود [26]:



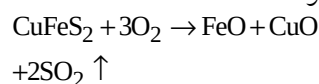
نتایج مطالعه در هفت تپه نشان می‌دهند که از روش‌های تشویه جزئی و تشکیل مات و سپس، تشویه مات و احیاء برای تولید و استحصال مس به منظور ساخت اشیاء استفاده شده است. البته این فرایند با سرباره‌سازی نیز همراه بوده است و بقایای سرباره‌های استحصال مس نیز در این محوطه کشف شده و مورد مطالعه قرار گرفته‌اند [11].

مطالعه بر روی اشیای مجموعه‌ی هفت تپه نشان‌دهنده‌ی ساخت آلیاژهای مس است. درصد و نوع عناصر آلیاژساز در نمونه‌های آنالیز شده با یکدیگر متفاوت و الگوی مشابهی را نمایش نمی‌دهند. تفاوت در میزان قلع را می‌توان به (۱) استحصال توأمان سنگ معدن مس و قلع و یا (۲) آلیاژسازی با افزودن مقدار متغیر کاسیتريت به مس، نسبت داد. در روش استحصال توأمان، استحصال در مورد مخلوطی از سنگ معدن سولفیدی یا اکسیدی مس همراه با کاسیتريت انجام می‌شده است که حاصل آن، برنز قلعی همراه با ناخالصی بوده است. در روش دوّم، مقداری کاسیتريت را در بوته به مس فلزی (در اینجا مخلوط مات و مس) می‌افزودند و مجموعه را با ذغال پوشش می‌داده و سپس حرارت می‌داده‌اند. نتیجه‌ی این روش نیز می‌توانست مشابه با روش اوّل باشد [19,27,28].

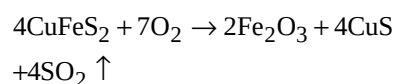
استحصال مات مراحل مختلفی دارد و در هر یک از آن‌ها سعی می‌شده است تا بخشی از گوگرد موجود در ترکیب سنگ معدن به وسیله فرایند تشویه خارج شود. این کار با قرارگیری در محیط حاوی اکسیژن و در دمای پایین انجام می‌شده است و نتیجه‌ی آن، تبدیل سنگ معدن سولفیدی به اکسیدی به منظور انجام استحصال بعدی مس از سنگ اکسیدی بوده است.

مراحل و شیوه‌های مختلف تشویه و استحصال مات را می‌توان به صورت زیر ارائه کرد:

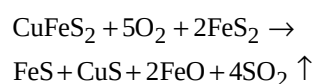
- تشویه کامل (ثرده)، شامل تبدیل کامل سنگ معدن سولفیدی به اکسیدی. معمولاً در دوران باستان و در مرحله‌ی اول، امکان تبدیل کامل وجود نداشته است و به مراحل دیگری نیاز بوده است:



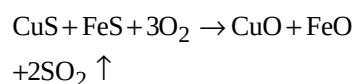
- تشویه جزئی که در آن، بخشی از سولفید مس در سنگ معدن خارج می‌شود و محصول نیاز به تشویه مجدد دارد:



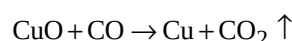
- تشکیل مات که در آن، با حرارت‌دهی سنگ معدن ترکیبی از سولفید مس و آهن به دست می‌آید:



- تشویه مات که برای تبدیل مات به فاز اکسیدی و به منظور استخراج مس صورت می‌پذیرد:



- فرایند احیاء. در این مرحله، مس فلزی از اکسید مس استخراج می‌شود. در این مرحله، کوره شرایط احیایی (عاری از اکسیژن) دارد:



- سرباره‌سازی که در آن، اکسید آهن و کوارتز موجود در مذاب با هم واکنش می‌دهند و سپس، به شکل

است. مطالعات میکروسکوپی نیز نشان دادند که برای شکل دهی قطعات از چرخه‌ی تغییر شکل سرد و تاب‌کاری استفاده شده است. در حقیقت، فرایند فلزگری مس در محوطه‌ی هفت تپه شامل استفاده از سنگ معدن سولفید مس، تشویه سنگ معدن و تولید مات، تشویه مات و سرباره‌سازی، استفاده از مس تشویه شده همراه با ناخالصی‌های قابل توجه در ساخت فلز، تولید آلیاژ مس سربی و برنز و در نهایت، شکل دهی قطعه‌ی ریختگی به شکل مورد نظر بوده است. برای تکمیل مطالعات فلزگری، نیاز است تا مطالعات بر روی تعداد بیش‌تری نمونه انجام گیرد.

سیاس‌گذاری

نویسندگان مقاله از آقایان مهندس عبدالرحیم رضایی مسوول آزمایشگاه SEM در دانشگاه تربیت مدرس تهران، فرهاد ایل‌بگ از آزمایشگاه متالوگرافی و آماده‌سازی نمونه در مرکز تحقیقات و آزمایشگاه شرکت فراورده‌های نسوز آذر در اصفهان، آقایان و خانم‌ها دکتر محمد مرتضوی و مهندس عاطفه شکفته از دانشگاه هنر اصفهان، دکتر بهزاد مفیدی نصرآبادی رئیس هیأت باستان‌شناسی محوطه‌ی هفت تپه و همچنین، از دوستان و همکاران وقت پروژه‌ی چغازنبیل و هفت تپه آقایان حمید فدایی، مهدی مداحی گیوی، سعید قربانی، محمدرضا رکنی، علی زلّقی، رضا وحیدزاده و دیگر دوستان همکار در این پروژه به‌خاطر مساعدت‌هایشان در پیشبرد این تحقیق، سپاس‌گذاری می‌نمایند.

بیش‌تر نمونه‌های اشیاء حاوی میزان قابل‌توجهی سرب هستند. وجود سرب در اشیاء می‌تواند هم به دلیل افزودن آن به عنوان عنصر افزودنی به منظور بالا بردن شکل‌پذیری و چکش‌خواری به اشیاء و هم به دلیل وجود سولفید سرب در سنگ معدن و عدم جداسازی کامل آن از مس و تخلیص مس مورد استفاده باشد.

نتیجه‌گیری

برای شناسایی فرایند فلزگری در محوطه‌ی هفت تپه‌ی خوزستان متعلق به حدود ۱۴۰۰ سال قبل از میلاد، تعدادی از کلوخه‌ها و قطعات (اشیای) فلزی کشف شده در حفاری‌های دکتر عزت‌الله نگهبان مورد آنالیز شیمیایی و مطالعات میکروسکوپی قرار گرفتند. نتایج نشان دادند که کلوخه‌های فلزی مخلوطی از مس فلزی و مقدار قابل توجهی سولفید مس و سولفید آهن به شکل فازهای پخش شده در زمینه‌ی فلزی هستند و در حقیقت، به عنوان مات شناخته می‌شوند. از سوی دیگر، مطالعات انجام شده بر روی اشیاء نیز بیان‌گر استفاده از مس و آلیاژهای آن شامل مس سربی و برنز سربی، در ساخت نمونه‌ها بوده است. درصد عناصر افزوده شده به مس در نمونه‌ها مشابه نبوده‌اند و این نشان‌دهنده‌ی عدم استفاده از عملیات کنترل شده‌ی آلیاژسازی در هفت تپه است. نشانه‌های استفاده از سنگ معدن‌های سولفیدی برای استحصال به شکل آخال‌های سولفید مس همراه با کمی سولفید آهن در زمینه‌ی فلزی اشیاء دیده شد. میزان بالای سرب در بعضی از نمونه‌ها نیز احتمالاً بیان‌گر افزودن عمدی سرب به منظور بالا بردن میزان کارپذیری قطعات بوده

مراجع

۱. فاگان، ب.، "سرآغاز: درآمدی بر باستان‌شناسی (اصول، مبانی و روش‌ها)"، ترجمه غ. شاملو، انتشارات سمت، تهران، (۱۳۸۲).
2. Thornton, C. P., "The Emergence of Complex Metallurgy on the Iranian Plateau: Escaping the Levantine Paradigm", *Journal of World Prehistory*, Vol. 22, pp. 301-327, (2009).
3. Pigott, V. C., "On the Importance of Iran in the Study of Prehistoric Copper-Base Metallurgy",

- Proceedings of International Conference, Persia's Ancient Splendour, Mining, Handicraft and Archaeology, Stöllner T., Slotta R. and Vatandoust, A. (eds.), Deutsches Bergbau-Museum, Bochum, pp, 28-43, (2004).
4. Arab, R. and Rehren, T., "The Pyrotechnological Expedition of 1968", Proceedings of International Conference, Persia's Ancient Splendour, Mining, Handicraft and Archaeology, Stöllner T., Slotta R. and Vatandoust, A. (eds.), Deutsches Bergbau-Museum, Bochum, pp. 550-555, (2004).
 5. Pleiner, R., "Memories of the Archaeometallurgic Expeditions to Iran and Afghanistan in the Years 1966 and 1968", Proceedings of International Conference, Persia's Ancient Splendour, Mining, Handicraft and Archaeology, Stöllner T., Slotta R. and Vatandoust, A. (eds.), Deutsches Bergbau-Museum, Bochum, pp. 556-560, (2004).
 6. Thornton, C. P. and Rehren, T., "Report on the First Iranian Prehistoric Slag Workshop", Iran, Vol. XLV, pp, 315-318, (2007).
 ۷. نگهبان، ع.، "حفاری هفت تپه دشت خوزستان"، سازمان میراث فرهنگی کشور، تهران، (۱۳۷۲).
 8. Mofidi-Nasrabadi, B., "Elam: Archaeology and History", Proceedings of International Conference, Persia's Ancient Splendour, Mining, Handicraft and Archaeology, Stöllner T., Slotta R. and Vatandoust, A. (eds.), Deutsches Bergbau-Museum, Bochum, pp. 294-309, (2004).
 9. Potts, D. T., "*The Archaeology of Elam: Formation and Transformation of an Ancient Iranian State*", Cambridge University Press, Cambridge, (1999).
 10. Mofidi-Nasrabadi, B., "*Vorbericht der Archäologischen Ausgrabungen der Kampagnen 2005-2007 in Haft Tappeh (Iran)*", Mit Beiträgen von D. Prechel und R. Vahidzadeh, Münster, (2010).
 11. Oudbashi, O., Emami, S. M. and Bakhshandehfard, H., "Preliminary Archaeometallurgical Studies on Mineralogical Structure and Chemical Composition of Ancient Metal Objects and Slag from Haft Tepe, Southwest Iran, Khuzestan (Middle Elamite Period)", Proceedings of 36th International Symposium on Archaeometry, ISA 2006, 2-6 May 2006, Moreau, J. F., Auger, R., Chabot, J. & Herzog, A. (Eds.), Université Laval, Quebec City, Canada, CELAT Publications, Quebec, pp. 407-412, (2009).
 ۱۲. قربانی، س.، "گزارش بررسی و سامان‌دهی اشیای فلزی موزهی هفت تپه"، مرکز اسناد و کتابخانه پروژه چغازنبیل و هفت تپه، انتشار نیافته، (۱۳۸۲).
 ۱۳. ایاسی، م. و بابر شمسی، پ.، "مطالعات اولیه و سامان‌دهی اشیای فلزی هفت تپه"، (ویرایش، بازآرایی و مطالعات تاریخی و تطبیقی: س. قربانی) مرکز اسناد و کتابخانه پروژه چغازنبیل و هفت تپه، انتشار نیافته، (۱۳۸۰).
 14. Klein, C. and Hurlbut Jr., C. S., "*Manual of Mineralogy*", Revised 21st Edition (After J.D. Dana), John Wiley and Sons INC., Toronto, (1999).
 ۱۵. فرهنگ، پ.، "فرهنگ بزرگ متالورژی و مواد و ضمیمه"، انتشارات دنیا، تهران (۱۳۷۹).

16. Scott, D. A., "*Metallography and Microstructure of Ancient and Historic Metals*", Getty Conservation Institute, Los Angeles, (1991).
17. Scott, D. A., "*Copper and Bronze in Art: Corrosion, Colorants and Conservation*", Getty Conservation Institute Publications, Los Angeles, (2002).
18. France-Lenord, A., "*Ancient Metals: Structure and Characteristics Technical Cards*", ICCROM, Rome, (1980).
19. Coghlan, H. H., "*Notes on the Prehistoric Metallurgy of Copper and Bronze in the Old World*", Occasional Paper on Technology, 4, Second Edition, T. K., Penniman and B. M. Blackwood (Eds.), Oxford University Press, Oxford, (1975).
20. Caron, R. N., Barth, R. G. and Tyler, D. E., "*Metallography and Microstructures of Copper and its Alloys*", ASM handbook, Metallography and Microstructures, Vol. 9, ASM International, Materials Park, Ohio, pp. 775-788, (2004).
21. Siano, S., Bartoli, L., Santisteban, J. R., Kockelmann, W., Daymond, M. R., Miccio, M. and De Marinis, G., "Non-Destructive Investigation of Bronze Artefacts from the Marches National Museum of Archaeology Using Neutron Diffraction, *Archaeometry*, Vol. 48, pp. 77–96, (2006),.
22. Bachmann, H. G., "*The Identification of Slags from Archaeological Sites*", Occasional Publications, No. 6, Institute of Archaeology, UCL, London, (1982).
23. Cawte, H. J., "The archaeometallurgy of Dragon Field and Peun Baolo, Savannakhet Province, Laos: Stage one, results and recommendations", Unpublished Report provided to Lang Xiang Mineral Ltd., (2009), <http://eprints.jcu.edu.au/10770>.
24. Craddock, P., "*Early Metal Mining and Production*", Smithsonian Institution Press, Washington D. C., (1995).
25. Bennett, A., The Contribution of Metallurgical Studies to South-East Asian Archaeology, *World Archaeology*, Vol. 20, pp. 329-351, (1989).
26. Rostoker, W., Pigott, V. C. and Dvorak, J., Direct Reduction to Copper metal by Oxide Sulphide Mineral Interaction, *Archaeomaterials*, Vol. 3, pp. 69-87, (1989).
27. Pigott, V. C., Rogers, H. C. and Nash, S. K., "Archaeometallurgical Investigations at Tal-e Malyan: The Evidence for Tin-Bronze in the Kaftari Phase", *Yeki Bud, Yeki Nabud: Essays on the Archaeology of Iran in Honor of William M. Sumner*, Miller, N. F. and Abdi, K. (Eds.), University of Pennsylvania Museum of Archaeology and Anthropology, Philadelphia, pp. 161-175, (2003).
28. Oudbashi, O., Emami, S. M. and Davami, P. "Bronze in Archaeology: A review of Archaeometallurgy of Bronze in Ancient Iran", *Copper Alloys – Early Applications and Current Performance-Enhancing Processes*, Collini. L., (Ed.), InTech, Rijeka, pp. 153-178, (2012),

http://cdn.intechopen.com/pdfs/30478/InTech-Bronze_in_archaeology_a_review_of_the_archaeometallurgy_f_bronze_in_ancient_iran.pdf.

CONTENTS

Correlation between Twinning and Surface Rumpling Phenomenon during Plastic Deformation of Austenitic Manganese Steel	M. Abbasi - Sh. Kheirandish - J. Hejazi Y.Kharrazi	1
Investigation of Mechanical and Magnetic Properties of Cu/Ni/Fe₃O₄ Multi-Layer Composite Produced by Accumulative Roll Bonding (ARB)	A. H. Eslami - S. M. Zebarjad M .M. Moshksar	13
The Effect of Grain Size on Diffusion of Nitrogen in Heat Treated CK45 Plain Carbon Steel	N. Abbasi aval - kh. Farjam - H. Aghajani	27
Characterization and Evaluation of the Effect of Crystallization on the Porosity of Aluminium/Magnesium/Titanium Mixed-Metal Oxides Sol-Gel Coating	Z. Ansari - M. alizadeh - A. sadeghzadeh atar	37
The effect of Strontium-Aluminum Polyphosphate Anticorrosion Pigment on Performance of Protective Epoxy Coating	R. Naderi - A. Darvish - M. Mahdavian	49
The Effect of Anionic and Cationic Surfactants on Electrodeposition of Ni/TiN Nanocomposite Coating	N. Parhizkar - A. Dolati - R. Aghababazade	61
A Comparative Investigation of Corrosion Behaviour of Four Cr-Mn Austenitic Steels and 316L Stainless Steel in 0.1 M H₂SO₄ Solution	A. Fattah-alhosseini - S. Alizad M. Asadi Asadabad	73
An Investigation into the Effect of Cathodic Potential on Crystal Form and Corrosion Resistance of Calcareous Precipitates on Low Carbon Steel in Persian-Gulf Seawater	M. Sharafi - M. Pakshir - M. J. Hadeianfard R. Bazargan Lari	87
Archaeometallurgy and Smelting Technology of Copper in Haft Tappeh Ancient Site of Khuzestan; The Second Millennium BC	O. Oudbashi - S. M. Emami - H. Ahmadi P. Davami	99



**JOURNAL OF METALLURGICAL
AND MATERIALS ENGINEERING
FERDOWSI UNIVERSITY OF MASHHAD**

Ferdowsi University of Mashhad

ISSN 2008-7462

General Director: A. Haerian Ardakani
Editor-Chief : J. Vahdati Khaki
Published: Ferdowsi University of Mashhad

Editorial Board:

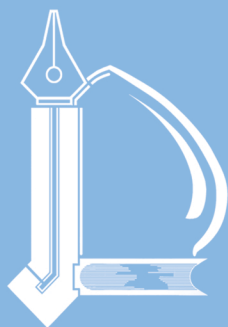
R. Azari khosroshahi	Associate professor	Sahand University of Technology
R. Bagheri	Professor	Sharif University of Technology
J. Javadpour	Professor	Iran University of Science & Technology
A. Haerian Ardakani	Professor	Sadjad Institute of higher Education
M. Haddad Sabzevar	professor	Ferdowsi University of Mashhad
S. M. Zebarjad	professor	Ferdowsi University of Mashhad
S. A. Sajjadi	professor	Ferdowsi University of Mashhad
M. Salehi	Professor	Isfahan University of Technology
M. R. Torroghinejad	Associate professor	Isfahan University of Technology
H. Arabi	Professor	Iran University of Science & Technology
M. Kashefi Torbati	Associate professor	Ferdowsi University of Mashhad
A. R. Kiani Rashid	professor	Ferdowsi University of Mashhad
M. H. Moayed	professor	Ferdowsi University of Mashhad
J. Vahdati Khaki	Professor	Ferdowsi University of Mashhad

Text Editor : M. Mazinani

Administrative Director: T. Hooshmand

Journal of Metallurgical and Materials Engineering
Department of Materials Science and Engineering, Ferdowsi University of Mashhad,
P. O. Box. 91775-1111, Mashhad, I.R.IRAN
Tel: +98 511 8763301 ; Fax: +98 511 8806024 ; Email: ejour@um.ac.ir
Web site : <http://jm.um.ac.ir>

ISSN 2008 -7462



Ferdowsi University
of Mashhad

**JOURNAL OF
METALLURGICAL
AND MATERIALS
ENGINEERING**

(Journal of School of Engineering)

Correlation between Twinning and Surface Rumbling Phenomenon during Plastic Deformation of Austenitic Manganese Steel M. Abbasi- Sh. Kheirandish - J. Hejazi Y.Kharrazi	1
Investigation of Mechanical and Magnetic Properties of Cu/Ni/Fe₃O₄ Multi-Layer Composite Produced by Accumulative Roll Bonding (ARB) A. H. Eslami - S. M. Zebarjad - M .M. Moshksar	13
The Effect of Grain Size on Diffusion of Nitrogen in Heat Treated CK45 Plain Carbon Steel N. Abbasi aval - kh. Farjam - H. Aghajani	27
Characterization and Evaluation of the Effect of Crystallization on the Porosity of Aluminium/Magnesium/Titanium Mixed-Metal Oxides Sol-Gel Coating Z. Ansari - M. alizadeh - A. sadeghzadeh atar	37
The effect of Strontium-Aluminum Polyphosphate Anticorrosion Pigment on Performance of Protective Epoxy Coating R. Naderi - A. Darvish - M. Mahdavian	49
The Effect of Anionic and Cationic Surfactants on Electrodeposition of Ni/TiN Nanocomposite Coating N. Parhizkar - A. Dolati - R. Aghababazade	61
A Comparative Investigation of Corrosion Behaviour of Four Cr-Mn Austenitic Steels and 316L Stainless Steel in 0.1 M H₂SO₄ Solution A. Fattah-alhosseini - S. Alizad - M. Asadi Asadabad	73
An Investigation into the Effect of Cathodic Potential on Crystal Form and Corrosion Resistance of Calcareous Precipitates on Low Carbon Steel in Persian-Gulf Seawater M. Sharafi - M. Pakshir - M. J. Hadeianfard - R. Bazargan Lari	87
Archaeometallurgy and Smelting Technology of Copper in Haft Tappeh Ancient Site of Khuzestan; The Second Millennium BC O. Oudbashi - S. M. Emami - H. Ahmadi - P. Davami	99

Vol. 25, No.2
Spring & Summer 2014