

بِسْمِ اللّٰهِ الرَّحْمٰنِ الرَّحِیْمِ



دانشگاه صنعتی اصفهان

دانشکده مهندسی مواد

بررسی رفتار خوردگی پوشش آب‌گریز نانوساختار متشکل از ترکیبات سیلانی بر زیر لایه مسی

پایان‌نامه کارشناسی ارشد خوردگی و حفاظت از مواد

صادق ادهمی

اساتید راهنما

دکتر مسعود عطاپور

دکتر علیرضا علافچیان

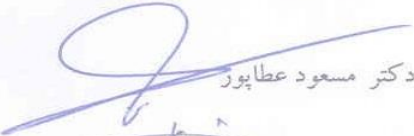


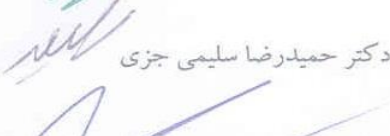



دانشگاه صنعتی اصفهان
دانشکده مهندسی مواد

پایان‌نامه‌ی کارشناسی ارشد رشته‌ی خوردگی و حفاظت از مواد آقای صادق ادهمی
تحت عنوان

بررسی رفتار خوردگی پوشش آب‌گریز نانوساختار متشکل از ترکیبات سیلانی بر زیر لایه
مسی

در تاریخ ۱۳۹۳/۱۰/۲۲ توسط کمیته‌ی تخصصی زیر مورد بررسی و تصویب نهایی قرار گرفت.

	دکتر مسعود عطاپور	۱- استاد راهنمای پایان‌نامه
	دکتر علیرضا علاف‌چیان	۲- استاد راهنمای پایان‌نامه
	دکتر محمدعلی گل‌غذار	۳- استاد داور
	دکتر حمیدرضا سلیمی جزی	۴- استاد داور
	دکتر کیوان رئیسی	سرپرست تحصیلات تکمیلی دانشکده

سپاس خدای را که سخنوران، در ستودن او بمانند و شمارندگان، شمردن نعمت های او ندانند و
کوشندگان، حق او را گزاردن نتوانند؛ و سلام و دورد بر محمد و خاندان پاک او، طهران معصوم، هم آنان
که وجودمان وامدار وجودشان است.

با سپاس از سه وجود مقدس:

آنان که ناتوان شدند تا ما به توانایی برسیم...

موهایشان سپید شد تا ما روسفید شویم...

و عاشقانه سوختند تا گرمابخش وجود ما و روشنگر راهمان باشند...

پدرانمان

مادرانمان

استادانمان

کلیه‌ی حقوق مادی مترتب بر نتایج مطالعات،
ابتکارات و نوآوری‌های ناشی از تحقیق موضوع
این پایان‌نامه (رساله) متعلق به دانشگاه صنعتی
اصفهان است.

تقدیم به آنکه کره کور ظهور او منم!

تقدیم به پدر و مادر عزیزم:

آن دو فرشته ای که از خواسته هایمان گذشتند، سختی ها را به جان خریدند و خود را سپر

بلای مشکلات و ناملایات کردند تا من به جایگاهی که اکنون در آن ایستاده ام برسم.

تقدیم به خواهرانم:

که وجودشان شادی بخش و صفایشان مایه آرامش من است.

تقدیم به برادرانم:

که همواره در طول تحصیل تحمل زحمت بودند و تکیه گاه من در مواجهه با مشکلات،

و وجودشان مایه دلگرمی من می باشد.

فهرست مطالب

<u>صفحه</u>	<u>عنوان</u>
هشت	فهرست مطالب
یازده	فهرست اشکال
چهارده	فهرست جداول
۱	چکیده

فصل اول: مقدمه

فصل دوم: مروری بر مطالب

۵	۱-۲	مس و آلیاژهای آن
۶	۱-۱-۲	خوردگی مس
۷	۲-۱-۲	خوردگی مس در آب دریا
۹	۲-۲	فرآیند سل ژل
۹	۱-۲-۲	تهیه محلول همگن
۱۰	۲-۲-۲	تشکیل سل
۱۰	۳-۲-۲	تشکیل ژل
۱۱	۴-۲-۲	خشک کردن
۱۱	۵-۲-۲	کاربردهای روش سل ژل
۱۳	۶-۲-۲	پوشش‌های ایجاد شده به روش سل ژل
۱۴	۳-۲	ترکیب‌های سیلانی
۱۵	۱-۳-۲	ترکیب‌های آلی-معدنی
۱۶	۲-۳-۲	هیدرولیز و تراکم محلول‌های سیلانی
۱۷	۳-۳-۲	سینتیک هیدرولیز و تراکم محلول‌های سیلانی
۱۸	۴-۳-۲	پیوند میان عامل سیلانی با سطح فلزها
۱۸	۵-۳-۲	پیوند میان عامل سیلانی با سطح مس
۱۹	۶-۳-۲	معرفی دو نوع از ترکیب‌های سیلانی
۲۰	۷-۳-۲	حفاظت از خوردگی مس با ایجاد پوشش سیلانی
۲۷	۴-۲	فناوری نانو
۲۷	۱-۴-۲	مواد نانو ساختار

۲۷	مواد نانو ذره	۲-۴-۲
۲۸	روش های تولید نانو مواد	۳-۴-۲
۲۹	روش سل ژل در تولید نانو مواد	۴-۴-۲
۳۰	سطوح آب گریز	۵-۲
۳۰	کشش سطحی	۱-۵-۲
۳۱	زاویه تماس	۲-۵-۲
۳۳	هیستریزس زاویه تماس	۳-۵-۲
۳۳	حالت های مختلف سطوح آب گریز	۴-۵-۲
۳۶	روش های ساخت سطوح آب گریز	۵-۵-۲
۳۶	کاربردهای سطوح آب گریز	۶-۵-۲
۳۷	حفاظت از خوردگی مس با پوشش های آب گریز سیلانی	۶-۲
۳۹	جمع بندی	۷-۲

فصل سوم: مواد و روش

۴۰	زیر لایه مسی	۱-۳
۴۰	پوشش	۲-۳
۴۱	مواد پوشش	۱-۲-۳
۴۱	ساخت محلول پوشش	۲-۲-۳
۴۱	اعمال پوشش	۳-۲-۳
۴۱	مشخصه یابی پوشش	۳-۳
۴۱	آزمون طیف سنج مادون قرمز تبدیل فوریه	۱-۳-۳
۴۱	میکروسکوپ نیروی اتمی	۲-۳-۳
۴۲	میکروسکوپ الکترونی روبشی	۳-۳-۳
۴۲	آزمون پراش اشعه ایکس	۴-۳-۳
۴۲	میکروسکوپ نوری	۵-۳-۳
۴۲	آزمون های خوردگی	۴-۳
۴۳	سلول آزمون خوردگی	۱-۴-۳
۴۳	آزمون پلاریزاسیون پتانسیو دینامیک	۲-۴-۳
۴۳	آزمون طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی	۳-۴-۳
۴۳	آزمون غوطه وری	۴-۴-۳

۴۳ ۵-۳ زاویه تماس قطره آب.....

فصل چهارم: نتایج و بحث

۴۴ ۱-۴ ترکیب فلز زیرلایه

۴۴ ۲-۴ مشخصه‌یابی پوشش‌ها

۴۴ ۱-۲-۴ بررسی طیف‌سنج FTIR.....

۴۶ ۲-۲-۴ طرح‌واره پیوندها میان پوشش‌های سیلانی و مس.....

۴۷ ۳-۲-۴ ریز ساختار پوشش‌های سیلانی.....

۴۹ ۴-۲-۴ ضخامت پوشش سیلانی.....

۵۰ ۳-۴ بررسی رفتار خوردگی پوشش‌های سیلانی

۵۰ ۱-۳-۴ پتانسیل مدار باز.....

۵۱ ۲-۳-۴ آزمون پلاریزاسیون در محلول کلرید سدیم ۳/۵ درصد وزنی.....

۵۴ ۳-۳-۴ آزمون EIS در محلول کلرید سدیم ۳/۵ درصد وزنی.....

۵۸ ۴-۳-۴ اثر زمان غوطه‌وری در محلول کلرید سدیم ۳/۵ درصد وزنی بر رفتار خوردگی.....

۶۳ ۵-۳-۴ بررسی اثر غلظت یون کلرید بر رفتار خوردگی.....

۶۶ ۶-۳-۴ رفتار خوردگی پوشش TEOS+MPTMS در آب خلیج فارس.....

۶۹ ۴-۴ بررسی آب‌گریزی پوشش‌های سیلانی

فصل پنجم: نتیجه‌گیری و پیشنهادها

۷۲ ۱-۵ نتیجه‌گیری

۷۳ ۲-۵ پیشنهادها.....

۷۴ مراجع

فهرست اشکال

<u>صفحه</u>	<u>عنوان</u>
۶.....	شکل ۱-۲. نمودار پوربه مس و آب در دمای ۲۵ درجه سانتی گراد [۱۲].....
۸.....	شکل ۲-۲. نمودار پوربه مس و آب در دمای ۲۵ درجه سانتی گراد [۱۲].....
۱۲.....	شکل ۳-۲. نمای کلی از تمامی مراحل سل ژل [۱۵].....
۱۲.....	شکل ۴-۲. نمای کلی روش پوشش دهی؛ الف) غوطه‌وری ب) چرخشی [۱۷].....
۱۳.....	شکل ۵-۲. طرح‌واره ایجاد یک لایه به روش سل ژل بر روی زیر لایه فلزی [۱۸].....
۱۳.....	شکل ۶-۲. شمای تشکیل پیوند کووالانسی میان فلز و پوشش تهیه شده به روش سل ژل [۱۸].....
۱۴.....	شکل ۷-۲. تصاویر نمونه‌های آلومینیومی غوطه‌وری شده به مدت ۱ هفته در محلول کلرید سدیم ۳٪ وزنی. الف) بدون پوشش ب) پوشش آلی ج) پوشش آلی همراه با نانوذره زیر کونیا [۱۸].....
۱۹.....	شکل ۸-۲. الف) یون SiO_4^{4-} ب) نمای سه‌بعدی مولکول TEOS [۲۱].....
۲۰.....	شکل ۹-۲. نمای سه‌بعدی مولکول MPTMS [۲۲].....
۲۱.....	شکل ۱۰-۲. نمودار پلاریزاسیون پتانسیو دینامیک مس در شرایط. ۱) بدون MPTMS (۲) $1 \times 10^{-4} \text{ m/L}^{-1}$ MPTMS (۳) $1 \times 10^{-3} \text{ m/L}^{-1}$ MPTMS (۴) $1 \times 10^{-2} \text{ m/L}^{-1}$ MPTMS [۲۳].....
۲۱.....	شکل ۱۱-۲. نمودار FTIR الف) مولکول MPTMS ب) MPTMS بر روی مس در محلول ۰/۱ مولار کلرید پتاسیم [۲۳].....
۲۳.....	شکل ۱۲-۲. نمودار پلاریزاسیون پتانسیو دینامیک مس در محلول کلرید سدیم ۳/۵ درصد وزنی. نمونه بدون پوشش و نمونه‌های پوشش دار MPTMS با زمان‌های هیدرولیز مختلف [۵].....
۲۴.....	شکل ۱۳-۲. مقایسه نمودار پلاریزاسیون تافل مس در محلول کلرید سدیم ۰/۱۵ مولار ۱) بدون پوشش ۲) پوشش BTMSE/MPTMS ۳) پوشش (BTMSE+MPTMS) ۴) پوشش MPTMS/BTMSE [۴].....
۲۵.....	شکل ۱۴-۲. نمودار پلاریزاسیون پتانسیو دینامیک مس پوشش داده شده با MPTMS در شرایط مختلف غوطه‌وری و pH [۶].....
۲۵.....	شکل ۱۵-۲. نمودار پلاریزاسیون پتانسیو دینامیک مس پوشش داده شده با ترکیب‌های مختلف سیلانی [۶].....
۲۶.....	شکل ۱۶-۲. نمودار پلاریزاسیون نمونه‌های برنجی پوشش داده شده با MPTMS در غلظت‌های مختلف از یون Cl^- [۷].....
۲۸.....	شکل ۱۷-۲. نمودار باد Z مربوط به پوشش‌های سیلان حاوی نانو ذرات سریم و سیلیکا پس از غوطه‌وری در محلول کلرید سدیم [۲۵].....
۳۱.....	شکل ۱۸-۲. پدیده کشش سطحی [۲۸].....
۳۱.....	شکل ۱۹-۲. بیان رفتار سطح جامد در برابر مایع بر اساس زاویه تماس. الف) سطح آب‌دوست و ب) سطح آب‌گریز [۱۱].....
۳۲.....	شکل ۲۰-۲. دستگاه زاویه‌سنج [۱۱].....
۳۴.....	شکل ۲۱-۲. حالت‌های مختلف سطوح آب‌گریز؛ الف) حالت وزنل، ب) حالت کاسی، پ) حالت لوتوس، د) حالت انتقال بین وزنل و کاسی و ه) حالت جکو [۳۱].....
۳۵.....	شکل ۲۲-۲. قطره کوچک بر روی برگ گیاه نیلوفر آبی [۲۶].....

- شکل ۲-۲۳. الف) تصویر پای مارمولک و ب) شبیه‌سازی سطح فوق‌آب‌گریز با پاهای مارمولک با استفاده از نانوتیوب کربن [۳۲]. ۳۵
- شکل ۲-۲۴. الف) کابل یخ‌زده بدون سطح آب‌گریز و ب) کابل با سطح آب‌گریز [۱۱]. ۳۶
- شکل ۲-۲۵. شمای مراحل مختلف تشکیل پوشش آب‌گریز MPTMS و PFDTs بر روی مس [۸]. ۳۷
- شکل ۲-۲۶. نمودار نایکوئیست مس الف) بدون پوشش ب) با پوشش MPTMS و PFDTs [۸]. ۳۸
- شکل ۲-۲۷. پوشش پلی‌استر اصلاح شده با PDMS بر آلیاژ برنز؛ الف) تصویر AFM، ب) نمودار پلاریزاسیون تاغل [۳۶]. ۳۹
- شکل ۴-۱. طیف FTIR نمونه مس پوشش داده‌شده با TEOS، MPTMS و MPTMS+TEOS. ۴۵
- شکل ۴-۲. طرح‌واره تشکیل پوشش‌های سیلانی بر زیر لایه مسی. الف) قبل از هیدرولیز، ب) تشکیل پیوند Si-O-Si بعد از هیدرولیز. ۴۶
- شکل ۴-۳. تصویر میکروسکوپی الکترونی روبشی از نمونه با پوشش الف) TEOS، ب) MPTMS، ج) TEOS+MPTMS و د) تصویر FE-SEM از TEOS+MPTMS. ۴۷
- شکل ۴-۴. الگوی پراش اشعه ایکس پوشش سیلانی بر زیر لایه مسی. ۴۸
- شکل ۴-۵. الف) و ب) مورفولوژی فیلم سیلانی بر روی مس ج) شکل قطره آب بر روی سطح آب‌گریز مس [۹]. ۴۹
- شکل ۴-۶. تصویر میکروسکوپی الکترونی روبشی از ضخامت پوشش TEOS+MPTMS. ۴۹
- شکل ۴-۷. نمودار OCP مربوط به مس بدون پوشش و با پوشش در محلول کلرید سدیم ۳/۵ درصد وزنی. ۵۰
- شکل ۴-۸. نمودار پلاریزاسیون پتانسیو دینامیک مس پس از ۰/۵ ساعت غوطه‌وری در محلول کلرید سدیم ۳/۵ درصد وزنی با پوشش‌های مختلف. ۵۱
- شکل ۴-۹. رفتار آندی مس در محلول آبی حاوی یون کلرید [۲]. ۵۲
- شکل ۴-۱۰. رفتار آندی مس و پوشش TEOS+MPTMS تا ۵۵۰ میلی‌ولت نسبت به OCP. ۵۴
- شکل ۴-۱۱. نمودار نایکوئیست مربوط به الف) Cu، ب) Cu+TEOS، ج) Cu+MPTMS و د) Cu+TEOS+MPTMS. ۵۵
- شکل ۴-۱۲. نمودار باد Z نمونه‌های مس بدون پوشش و با پوشش‌های سیلانی. ۵۶
- شکل ۴-۱۳. نمودار باد فاز نمونه‌های مس بدون پوشش و با پوشش‌های سیلانی. ۵۷
- شکل ۴-۱۴. مدار معادل پیشنهادی جهت مدل‌سازی داده‌های امپدانس الکتروشیمیایی، الف) Cu و Cu+TEOS، ب) Cu+MPTMS و Cu+TEOS + MPTMS. ۵۷
- شکل ۴-۱۵. نمودارهای باد نمونه‌های مس بدون پوشش و با پوشش TEOS+MPTMS با زمان مختلف غوطه‌وری در محلول کلرید سدیم ۳/۵ درصد وزنی الف) باد Z، ب) باد فاز. ۵۹
- شکل ۴-۱۶. نمودار تغییر قدر مطلق Z نسبت به زمان غوطه‌وری در محلول کلرید سدیم ۳/۵ درصد وزنی. ۵۹
- شکل ۴-۱۷. تصاویر سه‌بعدی AFM از پوشش‌های سیلانی: الف) ج و ه) قبل، ب) د و و) بعد از ۱۲۰ ساعت غوطه‌وری در محلول کلرید سدیم ۳/۵ درصد وزنی. ۶۰
- شکل ۴-۱۸. تصویر AFM با غلظت‌های متفاوت از پوشش سیلانی. الف) 2 mmol cm^{-2} و ب) 8 mmol cm^{-2} [۵۸]. ۶۱
- شکل ۴-۱۹. تصاویر میکروسکوپی نوری با بزرگنمایی ۲۰۰ از پوشش الف) TEOS، ب) MPTMS و ج) TEOS+MPTMS، بعد از ۱۲۰ ساعت غوطه‌وری در محلول کلرید سدیم ۳/۵ درصد وزنی. ۶۲

- شکل ۴-۲۰. نمودار پلاریزاسیون پتانسیو دینامیک مس پس از ۰/۵ ساعت غوطه‌وری در محلول کلرید سدیم با درصدهای وزنی متفاوت. نمونه‌های بدون پوشش و با پوشش TEOS+MPTMS..... ۶۳
- شکل ۴-۲۱. نمودار نایکوئیست نمونه‌های مس با پوشش TEOS+MPTMS در محلول کلرید سدیم با درصدهای وزنی متفاوت..... ۶۴
- شکل ۴-۲۲. نمودار باد Z نمونه‌های مس بدون پوشش و با پوشش TEOS+MPTMS در محلول کلرید سدیم با درصدهای وزنی متفاوت..... ۶۵
- شکل ۴-۲۳. نمودار باد فاز نمونه‌های مس با و بدون پوشش TEOS+MPTMS در محلول کلرید سدیم با درصدهای وزنی متفاوت. ۶۶
- شکل ۴-۲۴. مقایسه نمودار پلاریزاسیون پتانسیو دینامیک مس پس از ۰/۵ ساعت غوطه‌وری در محلول کلرید سدیم ۳/۵ درصد وزنی و آب خلیج فارس. نمونه‌های بدون پوشش و با پوشش TEOS+MPTMS..... ۶۷
- شکل ۴-۲۵. نمودار باد Z مربوط به هر دو نمونه مس بدون پوشش و با پوشش TEOS+MPTMS در محلول کلرید سدیم ۳/۵ درصد وزنی و آب خلیج فارس..... ۶۸
- شکل ۴-۲۶. تصویر قطره آب بر روی سطوح مختلف الف) Cu ب) Cu+TEOS ج) Cu+MPTMS و د) Cu+TEOS+MPTMS. ۷۰
- شکل ۴-۲۷. تصویر SEM از فیلم آبگریز بر روی مس الف) قبل از غوطه‌وری ب) بعد از غوطه‌وری در محلول کلرید سدیم ۳/۵ درصد وزنی [۱۰]..... ۷۱
- شکل ۴-۲۸. طرح‌واره حالت تماس آب با سطح پوشش در حضور هوا [۱۰]..... ۷۱

فهرست جداول

عنوان	صفحه
جدول ۱-۲. خوردگی مس و آلیاژهای آن در محیط‌های مختلف [۱۲].....	۷
جدول ۲-۲. گروه‌های مختلف ترکیب‌های سیلانی [۱۹].....	۱۵
جدول ۳-۲. پارامترهای خوردگی مربوط به تأثیر غلظت MPTMS بر بازدارندگی مس در محلول ۰/۱ مولار کلرید پتاسیم [۲۳].....	۲۱
جدول ۴-۲. پارامترهای خوردگی مربوط به نمونه مسی بدون پوشش و نمونه‌های پوشش‌دار MPTMS با زمان‌های هیدرولیز مختلف [۵].....	۲۳
جدول ۵-۲. اندازه‌ی زاویه تماس قطره آب بر روی نمونه‌های مختلف مسی [۸].....	۳۸
جدول ۱-۴. آنالیز ترکیبی مس زیرلایه.....	۴۴
جدول ۲-۴. مشخصه باندهای جذب برای پوشش‌های سیلانی اعمالی بر روی مس.....	۴۶
جدول ۳-۴. مشخصه‌های خوردگی مس بدون پوشش و مس با پوشش‌های سیلانی در محلول کلرید سدیم ۳/۵ درصد وزنی.....	۵۳
جدول ۴-۴. مقادیر متناسب با مدارهای معادل آزمون EIS برای مس بدون پوشش و با پوشش سیلانی.....	۵۸
جدول ۵-۴. مشخصه‌های خوردگی مس با و بدون پوشش MPTMS+TEOS در محلول کلرید سدیم با درصدهای وزنی متفاوت...۶۴	۶۴
جدول ۶-۴. میزان املاح موجود در آب‌های آزاد و آب خلیج فارس [۵۹].....	۶۷
جدول ۷-۴. مشخصه‌های خوردگی مس با و بدون پوشش TEOS+MPTMS در محلول کلرید سدیم ۳/۵ درصد و آب خلیج فارس ۶۸	۶۸

چکیده

یکی از مهم ترین وظایف برای از بین بردن خطرها در صنعت، پیشگیری از خوردگی است. برای جلوگیری از خوردگی فلزات و دیگر مواد، به طور عمده از پوشش های محافظ استفاده می شود. در این پژوهش به بررسی رفتار خوردگی سه پوشش پایه سیلانی بر زیر لایه مسی در محلول کلرید سدیم پرداخته شد. برای همین منظور پوشش هایی از تترا اتیل اورتوسیلیکات (TEOS)، تری مرکاپتوپروپیل (تری متوکسی سیلان) (MPTMS) و مخلوط TEOS+MPTMS به روش سل ژل بر روی مس ایجاد شد. محلول سیلان با حل کردن ترکیب های سیلانی در مخلوط الکل، آب مقطر و اسید کلریدریک آماده شد. برای بررسی مورفولوژی و ترکیب شیمیایی سطح از میکروسکوپ نیروی اتمی، میکروسکوپ الکترونی روبشی و آزمون طیف سنج مادون قرمز تبدیل فوریه، استفاده شد. از آزمون های پلاریزاسیون پتانسیو دینامیک، طیف سنجی امیدانس الکتروشیمیایی و آزمون غوطه وری برای مقایسه رفتار خوردگی نمونه های مس بدون پوشش و پوشش دار استفاده شد. نتایج نشان داد که پوشش TEOS+MPTMS بهترین حفاظت از خوردگی را نسبت به مس بدون پوشش، TEOS و MPTMS دارد. این رفتار به دلیل وجود پیوند کووالانسی Cu-S با سطح مس و پیوندهای عرضی Si-O-Si است که توسط آنالیز FTIR شناسایی شدند. تصاویر میکروسکوپی نیروی اتمی به دست آمده بعد از ۱۲۰ ساعت غوطه وری، تخریب کمی را برای سطح پوشش TEOS+MPTMS نسبت به دو پوشش دیگر نشان داد که مطابق با تصاویر به دست آمده از میکروسکوپ نوری بود. به علاوه، مطالعه ریزساختار سطح پوشش ها به وسیله میکروسکوپ الکترونی روبشی نشان داد که ذرات کروی سیلیکا بر روی مس توزیع شده و اندازه ذرات مابین ۲۵۰-۷۵ nm است. اثر بازدارندگی خوردگی و پایداری مس توسط پوشش TEOS+MPTMS در آب حاوی غلظت های متفاوت ۱/۵، ۲/۵ و ۳/۵ درصد وزنی کلرید سدیم، تابعیت چندانی از غلظت یون کلرید نداشته است. نتایج آزمون های الکتروشیمیایی بیان داشت که با اینکه املاح دیگری افزون بر یون کلرید در آب خلیج فارس وجود دارند، اما پوشش TEOS+MPTMS دارای رفتار خوردگی مشابه با محلول کلرید سدیم ۳/۵ درصد وزنی بوده و عامل اصلی خوردگی مس در این محیط یون کلرید است. بررسی رفتار آب گریزی پوشش نشان داد که سطح TEOS+MPTMS دارای زاویه قطره آب ۹۸° است.

کلمات کلیدی: پوشش سیلانی، خوردگی، مس، یون کلرید و آب گریز.

فصل اول

مقدمه

خوردگی در اجسام و قطعه‌های بکار رفته در صنایع گوناگون همچون صنایع هوایی، صنایع کشتی‌سازی، صنایع هسته‌ای، صنایع نفت، گاز و پتروشیمی بسیار حائز اهمیت بوده و اگر به موقع مورد توجه قرار نگیرد، می‌تواند باعث ایجاد خسارت‌های جبران‌ناپذیری از نظر اقتصادی، میزان مصرف انرژی و همچنین زیست‌محیطی شود. این زیان‌ها به حدی اهمیت دارد که تحقیق در حوزه‌های مربوط به فناوری‌های کنترل خوردگی، بخش عظیمی از پژوهش‌ها و تحقیقات کشورهای پیشرفته را به خود اختصاص داده است. خوردگی معمولاً در سطح مواد رخ داده و به واسطه واکنش با محیط، سبب تخریب آن‌ها می‌گردد. راه‌های مختلفی جهت کاهش نرخ خوردگی و بهبود طول عمر مواد و وسایل وجود دارد؛ برخی از روش‌هایی که امروزه به کار گرفته می‌شوند، شامل استفاده از موادی است که با استفاده از فناوری نانو ساخته شده‌اند. این روش‌ها شامل اصلاح سطح یا استفاده از پوشش‌هایی است که بتوانند مقاومت به خوردگی زیر لایه را افزایش دهند [۱].

مس یکی از مواد متداولی بوده که به صورت سنگ‌های معدنی در محیط وجود دارد و از هزاران سال پیش، بشر به طور گسترده‌ای از آن در صنایع مختلف خانگی، هنری و نظامی استفاده کرده است. این فلز بعد از آهن در صنایع امروز به دلیل داشتن خصوصیت‌هایی مانند چکش‌خواری خوب، هدایت حرارتی و الکتریکی عالی، همچنین واکنش‌پذیری شیمیایی پایین، رنگ‌های زیبا و مقاومت به خوردگی، بیشترین کاربرد را دارد. مس و آلیاژهای آن به طور وسیعی در محیط‌های دریایی به کار می‌روند. به عنوان مثال مس در خطوط انتقال الکتریسیته، خطوط لوله درون دریا و مبدل‌های حرارتی به کار می‌رود. یکی از مشکل‌های موجود در این کاربردها، حساسیت و ضعف مس در برابر یون کلرید (Cl^-) است. مس در هنگام غوطه‌وری در آب دریا با یون کلرید واکنش داده و فیلم $CuCl$ بر روی سطح مس به واسطه انجام واکنش‌های آندی به وجود می‌آید. این فیلم توانایی حفاظت از خوردگی مس را ندارد. با گذشت زمان، این خوردگی اثر مخربی بر خصوصیت‌های ذکر شده مس می‌گذارد [۲]. در نتیجه انجام اقدام‌های لازم

برای پیش گیری و حفاظت از خوردگی مس در آب دریا الزامی است. یکی از روش های بهبود مقاومت به خوردگی مس در محیط ذکر شده، ایجاد پوششی با مشخصه آب گریزی^۱ از نانو ترکیب های آلی- معدنی بر روی سطح آن است.

برای ساخت پوشش های آب گریز مقاوم به خوردگی، می توان از ترکیب های آلی- معدنی استفاده کرد. پیشرفت فناوری های جدید موجب افزایش تمایل به شناخت و استفاده از این ترکیب ها با هدف ترکیب خواص ذاتی مواد معدنی با پلیمر های آلی شده است. امروزه ترکیب های آلی- معدنی با داشتن ساختار های بسیار متنوع و به خصوص تأمین همزمان مزایای فاز آلی (انعطاف پذیری، وزن سبک، ضربه پذیری بالا و فرآیند پذیری ساده) و فاز معدنی (مقاومت مکانیکی بالا، پایداری شیمیایی و پایداری گرمایی) بسیار مورد توجه می باشند. یک گروه از ترکیب های آلی- معدنی که به عنوان ماده اولیه در تحقیق های متفاوت به کار می رود، ترکیب های سیلانی (آلکوکسی سیلان^۲) نام دارد. این ماده از ترکیب یک شبه فلز مانند سیلیسیم با گروه هیدروکسیل (-OH) تهیه می شود. آلکوکسی سیلان ماده ای گران قیمت به شمار می رود. در عوض، با استفاده از این ماده اولیه می توان به محصولاتی با خلوص بالا در مدت زمان کوتاه دست یافت.

یکی از روش های ساخت پوشش از ترکیب های آلی- معدنی که دارای مزایای بسیاری می باشد، روش سل ژل است. با استفاده از فرآیند سل ژل امکان ایجاد فاز غیر آلی با پراکندگی بسیار ریز حتی در مقیاس مولکولی (نانو)، در یک زمینه پلیمری آلی وجود دارد. در واقع شرایط ملایم فراهم شونده از سوی فرآیند سل ژل در مسیر تولید، از جمله استفاده از پیش سازه های آلی- معدنی و همچنین حلال های آلی در این فرآیند، دماهای نسبتاً پایین انجام عملیات تولید و به طور کلی انعطاف پذیری این سیستم، امکان اختلاط اجزای آلی و معدنی را در مقیاس نانومتری ایجاد نمود. مواد در مقیاس نانو، خواص فیزیکی، شیمیایی و شیمی فیزیکی بی نظیری از خود نشان می دهند و این می تواند سبب بهبود مقاومت به خوردگی در مقایسه با همین مواد در حالت توده گردد. همچنین روشن شده است که نانوذرات به علت سطح ویژه بالایشان، توزیع یکنواختی روی ماده زمینه داشته و با استفاده از حداقل ماده مصرفی می توان به حداکثر بازده پوششی رسید. خصوصیت های مواد ساخته شده با این روش تابع عواملی همچون ساختار آلکوکسی اولیه، نسبت آب به آلکوکسید، اسیدی یا بازی بودن محیط واکنش و غیره است [۳].

در زمینه تاثیر پوشش های آب گریز مقاوم به خوردگی متشکل از ترکیب های سیلانی بر رفتار خوردگی مس، می توان به تحقیق لی^۳ و همکارانش [۴] اشاره کرد که پوششی از بیس تری متوکسی سیلیل اتان^۴ و تری مری کاپتوپروپیل (تری متوکسی سیلان)^۵ را بر روی مس اعمال و بر رفتار خوردگی آن در محلول کلرید سدیم ۰/۱۵ مولار تمرکز کردند. نتایج نشان دادند که تمامی نمونه های پوشش داده شده نسبت به مس بدون پوشش، دارای جریان کاتدی کمتر، جریان آندی مشابه و در نهایت جریان خوردگی کمتری هستند. در این زمینه مطالعات مختلف دیگری نیز

¹ Hydrophobic

² Alkoxysilane

³ Li

⁴ Bis(trimethoxysilyl)ethane

⁵ (3-mercaptopropyl)trimethoxysilane

صورت گرفته است [۵-۱۰]. نقطه مشترک در گزارش نتایج تمامی محققان در این زمینه، تشکیل پیوند کووالانسی Si-O-Me میان پوشش سیلانی و سطح فلز و پیوند عرضی Si-O-Si در هنگام هیدرولیز گروه سیلانول Si-OH است. این پیوندها به طور کامل در سرتاسر پوشش سیلانی تشکیل شده و در نتیجه از نفوذ محلول خورنده و یون‌های مضر موجود در آن مانند یون کلرید و ملکول اکسیژن و رسیدن آن‌ها به سطح زیر لایه فلزی جلوگیری می‌کند.

با توجه به خوردگی مس و آلیاژهای آن در حضور یون کلرید و لزوم جلوگیری از خوردگی آن‌ها در این محیط و ذکر این نکته که پوشش‌های پایه سیلان، به واسطه انجام پیوندهای مستحکم باعث بهبود چسبندگی بین زیرلایه فلزی و پوشش آلی می‌شوند، تصمیم گرفته شد که رفتار خوردگی پوشش جدیدی از ترکیب‌های سیلانی بر زیرلایه مسی در محلول کلرید سدیم بررسی شود.

در این پژوهش یک پوشش آب‌گریز جدید متشکل از ترکیب‌های آلی-معدنی به روش سل ژل تهیه و بر زیر لایه مس اعمال گردید و رفتار خوردگی آن در محلول کلرید سدیم با درصدهای وزنی متفاوت، زمان غوطه‌وری مختلف در محلول کلرید سدیم و آب خلیج فارس بررسی شد. در ساخت این پوشش از دو ترکیب آلی-معدنی سیلانی به نام تترااتیل‌اورتوسیلیکات^۱ (TEOS) و تری‌مرکاپتوپروپیل (تری‌متوکسی‌سیلان) (MPTMS)، استفاده شد. TEOS نسبت به MPTMS، ماده‌ای با هزینه اولیه کمتر است؛ اما گزارش‌ها حاکی از آن است که TEOS با سطح مس پیوند برقرار نکرده و در نتیجه حفاظت از خوردگی خوبی ندارد. افزودن مقدار کمی MPTMS به TEOS، باعث می‌شود که پوشش سیلانی با سطح زیر لایه مسی از طریق پیوند Cu-S ارتباط برقرار کند. حاصل این اختلاط، ایجاد پوشش ترکیبی از TEOS+MPTMS است که دارای راندمان اقتصادی و حفاظت از خوردگی خوبی است. مشخصه‌یابی این پوشش با استفاده از آزمون طیف‌سنج مادون‌قرمز تبدیل فوریه^۲ (FTIR)، میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM)، میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و میکروسکوپ نوری صورت گرفت. برای بررسی رفتار خوردگی پوشش از آزمایش‌هایی مانند پلاریزاسیون پتانسیو دینامیک، طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی و آزمون غوطه‌وری کمک گرفته شد. بررسی کامل نتایج به دست آمده از آزمون‌های خوردگی نشان داد که پوشش سیلانی در محلول حاوی یون کلرید از خوردگی مس جلوگیری می‌کند.

¹ Tetraethyl orthosilicate

² Fourier transform-infrared

فصل دوم

مروری بر مطالب

۱-۲ مس و آلیاژهای آن

مس را می‌توان اولین فلز مورد استفاده بشر دانست. این فلز علاوه بر داشتن سختی کافی دارای خاصیت انعطاف‌پذیری عالی نیز هست؛ به طوری که می‌توان آن را به صورت اشکال متنوع و گوناگونی تولید کرد. در طبیعت این فلز اغلب به صورت کانی‌های مختلف یافت می‌شود.

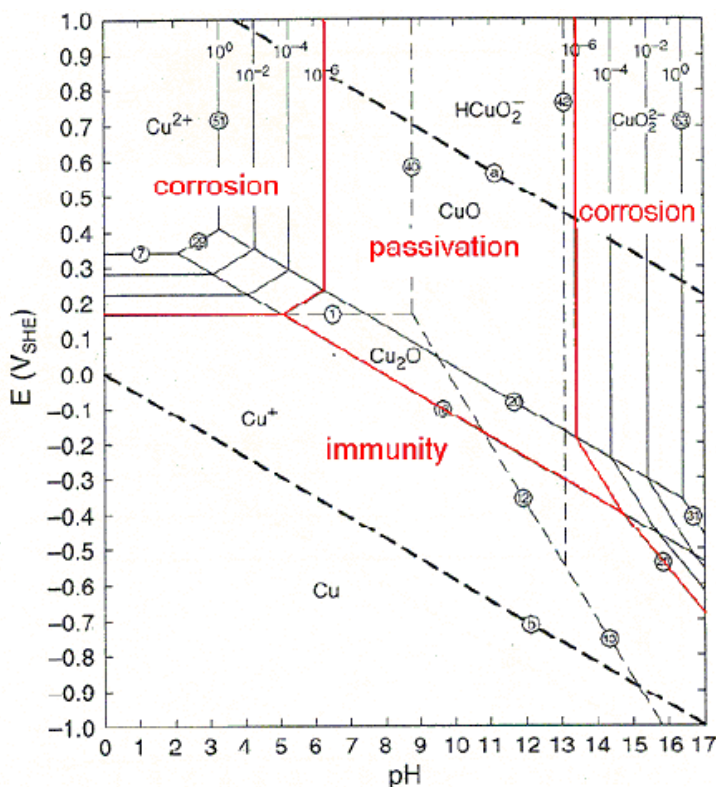
امروزه مس به عنوان یکی از فلزات مهم مهندسی شناخته می‌شود؛ زیرا در شرایط غیر آلیاژی و همچنین به صورت آلیاژ با فلزهای دیگر کاربرد وسیعی دارد. در شرایط غیر آلیاژی، این فلز ترکیب خارق‌العاده‌ای از خواص دارد که آن را به صورت ماده‌ای مفید در صنایع مختلف معرفی می‌کند. بعضی از این خواص، هدایت الکتریکی زیاد، مقاومت به خوردگی، شکل‌پذیری خوب، استحکام تسلیم معقول، خواص تاب‌کاری^۱ قابل کنترل و مشخصه‌های لحیم‌کاری و اتصال می‌باشند. این فلز به دلیل احراز کلیه شرایط حلالیت از جمله ظرفیت، ردیف الکتروشیمی و اندازه اتمی و قرار گرفتن در میانه جدول تناوبی، به عنوان یکی از حلال‌ترین فلزها شناخته شده است. تقریباً کلیه عناصر به جز سرب تا حدودی در مس قابلیت انحلال دارند و در نتیجه آلیاژهای مختلف و متنوع مس و سایر عناصر وجود دارد.

^۱ Anneal

انواع مختلف آلیاژهای برنج و برنز که مس با فلزات دیگر می‌سازد، دارای خواص مفیدی هستند که موجب می‌شود مس آلیاژ شده در بیشتر کاربردهای مهندسی استفاده شود. برخی از این کاربردها عبارت‌اند از: سیم‌ها و لوله‌های مسی، موتورهای الکترومغناطیسی، بست قورباغه‌ای^۱ هواپیما، پیچ، سخت‌افزار دریایی، محوره‌های پمپ، دسته و بدنه شیرها و بسیاری کاربرد دیگر در صنایع مختلف ساختمانی، حمل‌ونقل و الکتریکی دارد [۱۱].

۱-۱-۲ خوردگی مس

مس و آلیاژهای آن دارای مقاومت به خوردگی خوبی در برابر آب می‌باشند. پتانسیل مس خالص نسبت به الکتروود مرجع هیدروژن ۰/۳۳۷ ولت است. در بیشتر اتمسفرهای صنعتی و دریایی، آلیاژهای مس دارای مقاومت به خوردگی خوبی هستند. می‌توان قسمتی از رفتار خوردگی مس را با نمودار پوربه^۲ Cu-H₂O در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد (شکل ۱-۲) شرح داد. منطقه مابین دو خط a و b، بیان‌گر منطقه پایداری آب است. مشاهده می‌شود که قسمتی از منطقه مصونیت مس با منطقه پایداری آب مشترک است. مس در آب فاقد اکسیژن خورده نمی‌شود؛ اما حضور اکسیژن، باعث خورده شدن مس و ورود به منطقه خوردگی می‌شود. به عبارتی دیگر احیای اکسیژن، واکنش کاتدی اولیه در خوردگی مس است و در حضور اکسیژن باید از مس حفاظت کرد [۱۲].



شکل ۱-۲. نمودار پوربه مس و آب در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد [۱۲].

^۱ Turnbuckle

^۲ Pourbaix diagram

با توجه به شکل ۱-۲، در pHهای بیشتر از ۶، مس اکسید می‌شود. در حالی که در pHهای کمتر از ۶، یون فلزی مس (Cu^{2+}) پایدار است. در pHهای بیشتر از ۶ دو نوع اکسید مس، وابسته به پتانسیل الکتروود به وجود می‌آید. در پتانسیل پایین Cu_2O و در پتانسیل بالا CuO پایدار است. به‌طور کلی تأثیر آب بر روی خوردگی مس بستگی به ترکیب‌های موجود در آن دارد که مهم‌ترین آن‌ها وجود مقدار زیاد اکسیژن و CO_2 حل شده است. واکنش‌هایی که در این حالت انجام می‌شود به‌قرار زیر است [۱۳]:



مس در مجاورت هوا و رطوبت با یک پوسته نازک اکسید مس که به رنگ سیاه است، پوشیده می‌شود. این پوسته نازک بقیه فلز را از اکسید شدن حفظ می‌نماید. اگر مدت زیادی این اکسیدها در مجاورت محیط قرار گیرند و یا سطح مس به شدت اکسید شود، رنگ مایل به سیاه آن به تدریج به رنگ سبز تبدیل می‌گردد. هوای محیط در تشکیل فازهای سبز رنگ که مخلوطی از سولفات و کلرهای بازی است، بسیار مؤثر بوده به‌طوری که اکثر آن در نواحی صنعتی ترکیب‌های سولفاتی و در مجاورت دریاها ترکیب‌های کلریدی به وجود می‌آید. نرخ خوردگی مس و آلیاژهای آن در محیط‌های مختلف به‌طور خلاصه در جدول ۱-۲ آمده است [۱۲].

جدول ۱-۲. خوردگی مس و آلیاژهای آن در محیط‌های مختلف [۱۲]

نرخ خوردگی تقریبی	نمونه	محیط مورد استفاده
۰/۵ تا ۲/۵ میکرومتر بر سال	نمای ساختمان و دستگیره درها	ساختمان
۱۰ میکرومتر بر سال	اتصالات خطوط انتقال آب	آب
۵۰ میکرومتر بر سال	خطوط انتقال، محور و سوپاپ در دستگاه‌های دریایی	دریا
متغیر (وابسته به محیط)	مبدل حرارتی و کندانسور	صنعت
متغیر	سیم، اتصالات و مدارهای انتقال جریان	الکتریسیته

۲-۱-۲ خوردگی مس در آب دریا

آب دریا بیش از ۷۰٪ از سطح زمین را پوشش می‌دهد و آن را به عنوان یک الکترولیت خورنده طبیعی رایج در نظر می‌گیرند. این الکترولیت به دلیل پدیده خوردگی، بخش بزرگی از سازه‌های فلزی در معرض آب دریا و محیط‌های دریایی را خراب می‌کند. خوردگی در آب دریا یک سازه‌ی دریایی، علاوه بر قرارگیری در اتمسفر دریایی می‌تواند در آب دریا و در خاک بستر دریا نیز رخ بدهد. آب دریا اندکی قلیایی است و در حدود ۳/۴ درصد وزنی نمک