



دانشگاه شهید باهنر کرمان
دانشکده فنی و مهندسی
گروه مهندسی مواد و متالورژی

پایان نامه تحصیلی برای دریافت درجه کارشناسی ارشد خوردگی و حفاظت از مواد

مطالعه سیستم های ممانعت کننده به روش نویز الکتروشیمیایی

اساتید راهنما:

دکتر عبدالحمید جعفری

دکتر سید خطیب الاسلام صدر نژاد

مولف:

مهدی عطارچی

شهریور ۸۶

چکیده:

روش نوین الکتروشیمیایی از جدیدترین روش های تحلیل وقایع الکتروشیمیایی است که با ابزاری ساده می تواند اطلاعات ارزشمندی را تولید کند. در مطالعه حاضر به منظور گسترش توانایی و مطالعه حالات مختلف در سیستم های الکتروشیمیایی از ممانعت کننده های نسبتاً شناخته شده برای ایجاد شرایط مختلف استفاده شده است و از روش پلاریزاسیون پتانسیودینامیک در شرایط مختلف به عنوان پلی میان اطلاعات قبلی از سیستم های مورد مطالعه، روش های سنتی و روش جدید حاضر استفاده شده است. آزمایشات در چهار گروه مختلف طراحی، انجام و بررسی شدند. این چهار گروه عبارتند از تشکیل فیلم محافظ، بهبود فیلم محافظ سطحی، تخریب فیلم سطحی و حالت الکترودهای کوپل. برای مطالعه سیستم های گفته شده به ترتیب از سیستم مس و ممانعت کننده بنزوتریازول، سیستم فولاد کربنی در محیط حاوی مولیبدات، نیتريت و کلر، سیستم فولاد کربنی و محافظت بی کربنات و تهاجم یون کلر و در نهایت برای مطالعه برای حالت الکترودهای کوپل از الکترودهای فولاد کربنی و کاپرنیکل در محلول های حاوی یون های کلر، سولفات، مولیبدات، نیتريت و مرکاپتوبنزوتیازول استفاده شده است. روش تحلیل مورد استفاده در این چهار گروه آزمایشات تحلیل موجک (WT) و تبدیل سریع فوریه (FFT) بوده است. در گروه اول آزمایشات نمودارهای جدید توزیع انرژی زمان (EDTP) بدست آمده از تحلیل موجک و نمودار ثابت زمانی-غلظت (T-C) برای اولین بار پیشنهاد شد. نتایج بدست آمده از آزمایشات نشان می دهد نمودارهای EDTP نوین پتانسیل می تواند اطلاعاتی از وقایع با انرژی انجام کم پرده بردارد و از منحنی های T-C می توان به عنوان نمودار های کاهش وزن و یا بازده در سیستم های ممانعت کننده استفاده نمود. بهبود کیفیت فیلم محافظ خود را در نمودارهای توزیع انرژی (EDP) نوین پتانسیل به صورت افزایش سهم فرکانس های پایین را نشان می دهد و شیب ناحیه میانی منحنی های امپدانس نوین بدست آمده از FFT نیز افزایش می یابد. در حالت تخریب فیلم سطحی این روند معکوس می شود. در الکترودهای کوپل، چه در تشکیل فیلم محافظ و چه در تخریب سطح و خوردگی، تحلیل نوین الکتروشیمیایی اطلاعاتی از سیستم را بدست می دهد در حالی که دیگر روش ها

اطلاعات زیادی تولید نمی کنند. در حالت الکتروود های کوپل منحنی های EDP نویز پتانسیل الگوهای خاصی ارائه می دهند که می توان به عنوان یک اثر انگشت در نظر گرفته شود.

کلمات کلیدی: نویز الکتروشیمیایی، ممانعت کننده، تبدیل سریع فوریه، آنالیز موجک.

فهرست

۱	فصل ۱؛ مقدمه
۲	۱-۱ مقدمه
۳	۲-۱ چرایی انجام این مطالعه
۳	۳-۱ چگونگی انجام این مطالعه
۵	فصل ۲؛ مروری بر تحقیقات گذشته.....
۶	۱-۲ مقدمه
۷	۲-۲ روش های تحلیل نویز الکتروشیمیایی
۷	۱-۲-۲ روش بصری (Visual Method)
۸	۲-۲-۲ روش آماری (Statistical Method)
۹	۳-۲-۲ روش تبدیل سریع فوریه (Fast Fourier Transform-FFT)
۱۲	۴-۲-۲ روش ماکزیمم انتروپی (Maximum Entropy Method-MEM)
۱۳	۵-۲-۲ روش هرست (Hurst Method)
۱۴	۶-۲-۲ روش تبدیل موجک (Wavelet Transformation-WT)
۱۸	۷-۲-۲ محاسبات تکمیلی
۱۹	۳-۲ عوامل موثر در تحلیل نویز الکتروشیمیایی
۱۹	۱-۳-۲ حذف شیب (Trend Remove)
۲۱	۲-۳-۲ اثر دما
۲۲	۳-۳-۲ اثر مقاومت الکتریکی محلول

۲۲	۴-۳-۲ اثر اندازه سطح الکتروود
۲۳	۵-۳-۲ الکتروودهای نامتقارن (Asymmetric Electrode)
۲۵	۴-۲ مقایسه روش های مختلف در تحلیل نويز الکتروشیمیایی
۲۹	۵-۲ ممانعت کننده های خوردگی
۲۹	۱-۵-۲ بنزوتریازول (Benzotriazole-BTA)
۳۰	۲-۵-۲ مولیبدات سدیم (Sodium Molybdate)
۳۱	۳-۵-۲ نیتريت سدیم (Sodium Nitrite)
۳۲	۴-۵-۲ مرکاپتوبنزوتیازول (Mercaptobenzothiazole-MBT)
۳۳	۵-۵-۲ بی کربنات سدیم (Sodium Bicarbonate)
۳۴	فصل ۳؛ آزمایشات
۳۵	۱-۳ مقدمه
۳۵	۲-۳ روش آزمایشات
۳۵	۱-۲-۳ آماده سازی نمونه ها و الکتروودهای مصرفی
۳۶	۲-۲-۳ آزمایشات نويز
۳۷	۳-۲-۳ آزمایشات پلاریزاسیون
۳۷	۳-۳ روش محاسبات
۳۷	۴-۳ آزمایشات تشکیل فیلم محافظ
۳۹	۵-۳ آزمایشات ترمیم فیلم سطحی
۴۰	۶-۳ آزمایشات تخریب فیلم سطحی
۴۲	۷-۳ آزمایشات الکتروود نامتقارن
۴۳	فصل ۴؛ نتایج

۴۴	۱-۴ مقدمه
۴۴	۲-۴ نتایج آزمایشات تشکیل فیلم محافظ
۵۱	۳-۴ نتایج آزمایشات ترمیم فیلم سطحی
۵۵	۴-۳ نتایج آزمایشات تخریب فیلم سطحی
۵۹	۵-۴ نتایج آزمایشات الکتروود نامتقارن
۶۵	فصل ۵؛ بحث و نتیجه گیری
۶۶	۱-۵ مقدمه
۶۶	۲-۵ تحلیل و بحث نتایج آزمایشات تشکیل فیلم محافظ
۷۰	۳-۵ تحلیل و بحث نتایج آزمایشات ترمیم فیلم سطحی
۷۴	۴-۵ تحلیل و بحث نتایج آزمایشات تخریب فیلم سطحی
۷۶	۵-۵ تحلیل و بحث نتایج آزمایشات الکتروود های نامتقارن
۸۱	۶-۵ نتیجه گیری
۸۳	۷-۵ پیشنهادات
۸۴	منابع و مراجع
۹۲	پیوست

فهرست شکل ها و جداول

- شکل ۱-۲: الف) مورفولوژی پوشش و ب) الگوی پتانسیل برای نشست روی در غلظت کلرید روی ۷۰ g/l و دانسیته جریان $6/565 \text{ A/dm}^2$ [۱۶ و ۱۷]
- شکل ۲-۲: الف) مورفولوژی پوشش و ب) الگوی پتانسیل برای نشست روی در غلظت کلرید روی ۷۰ g/l و دانسیته جریان $2/984 \text{ A/dm}^2$ [۱۶ و ۱۷]
- جدول ۱-۲ ارتباط پارامترهای آماری بدست آمده از تحلیل نویز الکتروشیمیایی با نوع خوردگی [۴۵]
- شکل ۳-۲ نمودار امیدانس نویز الکتروشیمیایی (R_{sn}) و نمودار بد (Z) طیف نگاری امیدانس الکتروشیمیایی مقاومت نویز بدست آمده از روش آماری (R_n) برای سیستم فولاد زنگ نزن ۳۱۶ غوطه ور در محلول رینگر به مدت ۱۲ روز [۳۰]
- شکل ۴-۲: تحلیل STFT جریان نویز برای فولاد 0H18N9 غوطه ور در محلول FeCl_3 با غلظت $0/6 \text{ M}$ که با پنجره به طول ۱۲۸ از الگوریتم هنینگ بدست آمده است [۴۶]
- شکل ۵-۲: الف) مثالی از نویز فرضی جریان، ب) مقایسه تحلیل MEM با مرتبه های مختلف با FFT برای نویز فرضی جریان شکل الف [۱۰]
- شکل ۶-۲: تحلیل هرست از نویز پتانسیل الکتروکاتالیز آلومینیومی غوطه ور در الف و ج) غلظت ۰/۰۱ مولار از HClO_4 و ب و د) ۰/۰۱ مولار از HClO_4 و ۰/۱ مولار کلرید سدیم [۵۰]
- شکل ۷-۲ نمونه از موجک مادر، الف) دباشیز درجه ۴ (db4) و ب) سیملت درجه ۲ (symlet2) [۵۴]
- شکل ۸-۲ نمودارهای EDP برای حالات الف) شکل ۱-۲ و ب) شکل ۲-۲ [۱۷]
- شکل ۹-۲ مدار معادل RC در مقابل پاسخ ضربه جریان
- شکل ۱۰-۲ نمودار امیدانس نویز الکتروشیمیایی و نمودار بدی طیف نگاری امیدانس الکتروشیمیایی برای سیستم فولاد نرم غوطه ور در کلرید سدیم الف) بدون و ب) با حذف شیب خطی [۳۰]
- شکل ۱۱-۲ مقاومت نویز برای الکتروکاتالیز فولادی با پوشش پلیمری (الف) یکی از الکترودها صدمه

دیده است، (ب) هر دو الکتروود صدمه دیده است و (ج) هر دو الکتروود سالم است [۵۸]

- ۲۸ شکل ۲-۱۲ اثر افزایش مقدار ثابت زمانی بر لختی سیستم
- ۳۰ شکل ۲-۱۳ ساختار ملکولی BTA-H [۵۸]
- ۳۲ شکل ۲-۱۴ ساختار ملکولی 2-MBT [۶۵ و ۷۸]
- ۳۶ جدول ۳-۱ ترکیب شیمیایی الکتروودهای فولادی St37 مورد استفاده در آزمون های نويز الکتروشیمیایی و پلاریزاسیون پتانسیودینامیک
- ۳۶ جدول ۳-۲ ترکیب شیمیایی الکتروودهای کوپرنیکل (Cu-30Ni) مورد استفاده در آزمون های نويز الکتروشیمیایی و پلاریزاسیون پتانسیودینامیک
- ۳۸ شکل ۳-۱ شماتیک ترتیب بستن سل در اندازه گیری نويز الکتروشیمیایی مورد استفاده در مطالعه تشکیل فیلم ممانعت کننده
- ۳۹ شکل ۳-۲ شماتیک محاسبات آزمون ها در مطالعه تشکیل فیلم ممانعت کننده
- ۳۹ جدول ۳-۳ ترکیب محلول های مورد استفاده در گروه ۲ آزمایشات
- ۴۰ شکل ۳-۳ شماتیک ترتیب بستن سل در اندازه گیری نويز الکتروشیمیایی مورد استفاده در مطالعه بهبود فیلم ممانعت کننده
- ۴۰ شکل ۳-۴ شماتیک محاسبات آزمون ها در مطالعه بهبود فیلم ممانعت کننده
- ۴۱ شکل ۳-۵ شماتیک محاسبات آزمون ها در مطالعه تخریب فیلم سطحی
- شکل ۴-۱ نمودار پتانسیل زمان (الف) غلظت ۰/۰۱ مولار BTA در زمان ۶۰ دقیقه بعد از اضافه شدن ممانعت کننده بدون حذف شیب، (ب) غلظت ۰/۰۱ مولار BTA در زمان ۶۰ دقیقه بعد از اضافه شدن ممانعت کننده با حذف شیب، (ج) غلظت ۰/۰۱ مولار BTA در زمان ۱۸۰ دقیقه بعد از اضافه شدن ممانعت کننده بدون حذف شیب و (د) غلظت ۰/۰۱ مولار BTA در زمان ۱۸۰ دقیقه بعد از اضافه شدن ممانعت کننده با حذف شیب
- ۴۵ شکل ۴-۲ نمودار EDP برای نويز پتانسیل الکتروود مس و غلظت ۰/۰۱ مولار BTA در زمان های (الف) ۶۰ و (ب) ۱۸۰ دقیقه بعد از اضافه شدن ممانعت کننده
- ۴۶ شکل ۴-۳ نمودارهای EDTP برای نويز پتانسیل سیستم مس و BTA با غلظت ۰/۰۲ مولار (الف) سطوح ۱ تا ۳، (ب) سطوح ۴ تا ۶ و (ج) سطوح ۷ و ۸

- شکل ۴-۴ نمودارهای EDTP برای نويز پتانسیل سیستم مس و BTA با غلظت ۰/۰۱ مولار الف) سطوح ۱ تا ۳، ب) سطوح ۴ تا ۶ و ج) سطوح ۷ و ۸
- شکل ۴-۵ نمودارهای EDTP برای نويز پتانسیل سیستم مس و BTA با غلظت ۰/۰۰۵ مولار الف) سطوح ۱ تا ۳، ب) سطوح ۴ تا ۶ و ج) سطوح ۷ و ۸
- شکل ۴-۶ نمودارهای EDTP برای نويز پتانسیل سیستم مس و BTA با غلظت ۰/۰۰۱ مولار الف) سطوح ۱ تا ۳، ب) سطوح ۴ تا ۶ و ج) سطوح ۷ و ۸
- شکل ۴-۷ برازش منحنی نمایی به حاصل جمع EDTP سطوح انرژی ۷ و ۸ نويز پتانسیل سیستم مس و غلظت ۰/۰۲ مولار BTA با $R^2=0/94$
- شکل ۴-۸ منحنی T-C برای سیستم مس-BTA بدست آمده از تحلیل نويز پتانسیل الکتروشیمیایی
- شکل ۴-۹ منحنی های پلاریزاسیون پتانسیودینامیک بعد از ۳۰ دقیقه غوطه وری نمونه St37 در ۳ محلول حاوی یون های ۱) ۱۰۰ ppm کلرید، ۲) ۱۰۰ ppm کلرید و ۲۰۰ ppm مولیبدات و ۳) ۱۰۰ ppm کلرید، ۲۰۰ ppm مولیبدات و ۵۰ ppm نیتريت
- شکل ۴-۱۰ منحنی های پلاریزاسیون پتانسیودینامیک بعد از ۲۴ ساعت غوطه وری نمونه St37 در ۳ محلول حاوی یون های ۱) ۱۰۰ ppm کلرید، ۲) ۱۰۰ ppm کلرید و ۲۰۰ ppm مولیبدات و ۳) ۱۰۰ ppm کلرید، ۲۰۰ ppm مولیبدات و ۵۰ ppm نیتريت
- شکل ۴-۱۱ منحنی امیدانس نويز الکتروشیمیایی در زمان ۲۴ ساعت بعد از غوطه وری نمونه های St37 در الف) ۱۰۰ ppm کلرید، ب) ۱۰۰ ppm کلرید و ۲۰۰ ppm مولیبدات و ج) ۱۰۰ ppm کلرید، ۲۰۰ ppm مولیبدات و ۵۰ ppm نیتريت
- جدول ۴-۱ شیب ناحیه میانی منحنی های امیدانس نويز الکتروشیمیایی برای نمونه St37 و محلول ۱ حاوی ۱۰۰ ppm کلرید، محلول ۲ حاوی ۱۰۰ ppm کلرید و ۲۰۰ ppm مولیبدات و محلول ۳ حاوی ۱۰۰ ppm کلرید، ۲۰۰ ppm مولیبدات و ۵۰ ppm نیتريت در زمان های غوطه وری ۱، ۲۴، ۴۸، ۹۵ و ۱۲۰ ساعت
- شکل ۴-۱۲ منحنی های EDP نويز پتانسیل در زمان های مختلف برای نمونه St37 غوطه ور در محلول حاوی ۱۰۰ ppm یون کلرید
- شکل ۴-۱۳ منحنی های EDP نويز پتانسیل در زمان های مختلف برای نمونه St37 غوطه ور در محلول حاوی ۱۰۰ ppm یون کلرید و ۲۰۰ ppm مولیبدات

شکل ۴-۱۴ منحنی های EDP نويز پتانسیل در زمان های مختلف برای نمونه St37 غوطه ور در محلول حاوی ۱۰۰ ppm یون کلرید، ۲۰۰ ppm مولیبیدات و ۵۰ ppm نیتريت

شکل ۴-۱۵ منحنی های نويز جریان برای الکتروود St37 غوطه ور در بی کربنات در زمان های الف) ۱، ب) ۳ و ج) ۲۰ ساعت و د) بعد از اضافه کردن کلر در محلول حاوی بی کربنات با عمر ۲۰ ساعته

شکل ۴-۱۶ منحنی های نويز پتانسیل برای الکتروود St37 غوطه ور در بی کربنات در زمان های الف) ۱، ب) ۳ و ج) ۲۰ ساعت و د) بعد از اضافه کردن کلر در محلول حاوی بی کربنات با عمر ۲۰ ساعته

شکل ۴-۱۷ منحنی های امیدانس نويز الکتروشیمیایی برای الکتروود St37 غوطه وردربی کربنات در زمان های الف) ۱، ب) ۳ و ج) ۲۰ ساعت و د) بعد از اضافه کردن کلر در محلول حاوی بی کربنات با عمر ۲۰ ساعته

شکل ۴-۱۸ منحنی های PSD نويز پتانسیل برای الکتروود St37 غوطه ور در بی کربنات در زمان های الف) ۱، ب) ۳ و ج) ۲۰ ساعت و د) بعد از اضافه کردن کلر در محلول حاوی بی کربنات با عمر ۲۰ ساعته

جدول ۴-۲ نتایج بدست آمده از تحلیل FFT نويز سیستم فولاد St37 و بی کربنات برای PSD نويز پتانسیل و نمودارهای امیدانس نويز در شکل های ۴-۱۷ و ۴-۱۸

شکل ۴-۱۹ منحنی های EDP مقاومت نويز برای الکتروود St37 غوطه ور در بی کربنات در زمان های الف) ۱، ب) ۳ و ج) ۲۰ ساعت و د) بعد از اضافه کردن کلر در محلول حاوی بی کربنات با عمر ۲۰ ساعته

شکل ۴-۲۰ منحنی های EDP نويز پتانسیل برای الکتروود St37 غوطه ور در بی کربنات در زمان های الف) ۱، ب) ۳ و ج) ۲۰ ساعت و د) بعد از اضافه کردن کلر در محلول حاوی بی کربنات با عمر ۲۰ ساعته

شکل ۴-۲۱ منحنی پلاریزاسیون پتانسیودینامیک برای الکتروود Cu-30Ni برای الف) ۱ ساعت و ب) ۲۴ ساعت غوطه وری در محلول ۵۰۰ ppm کلرید سدیم و ۵۲۰ ppm سولفات سدیم

جدول ۴-۳ نتایج پلاریزاسیون پتانسیودینامیک برای دو الکتروود St37 و Cu-30Ni در ۲ زمان ۱) ۲۴ ساعت در دو محلول ۱: حاوی ۵۰۰ ppm کلرید سدیم و ۵۲۰ ppm سولفات سدیم و ۲) محلول ۲ دارای: ۵۰۰ ppm کلرید سدیم، ۵۲۰ ppm سولفات سدیم، ۱۰۰۰ ppm مولیبیدات سدیم، ۳۰۰ ppm نیتريت سدیم و ۲۰ ppm MBT

شکل ۴-۲۲ نمودارهای امپدانس نويز الکتروشیمیایی برای St37 الف) ساعت در محلول ۱ ، ب) ساعت در محلول ۲ ، ج) ۲۴ ساعت در محلول ۱ و د) ۲۴ ساعت در محلول ۲. (محلول ۱: حاوی ۵۰۰ ppm کلرید سدیم و ۵۲۰ ppm سولفات سدیم و محلول ۲ دارای: ۵۰۰ ppm کلرید سدیم، ۵۲۰ ppm سولفات سدیم، ۱۰۰۰ ppm مولیبدات سدیم، ۳۰۰ ppm نیتريت سدیم و ۲۰ ppm MBT).

شکل ۴-۲۳ نمودارهای امپدانس نويز الکتروشیمیایی برای Cu-30Ni الف) ساعت در محلول ۱ ، ب) (ساعت در محلول ۲ ، ج) ۲۴ ساعت در محلول ۱ و د) ۲۴ ساعت در محلول ۲. (محلول ۱: حاوی ۵۰۰ ppm کلرید سدیم و ۵۲۰ ppm سولفات سدیم و ۲: محلول دارای ۵۰۰ ppm کلرید سدیم، ۵۲۰ ppm سولفات سدیم، ۱۰۰۰ ppm مولیبدات سدیم، ۳۰۰ ppm نیتريت سدیم و ۲۰ ppm MBT).

جدول ۴-۴ نتایج نمودارهای امپدانس نويز در حالت تک الکترودی برای محلول ۱ حاوی ۵۰۰ ppm کلرید سدیم و ۵۲۰ ppm سولفات سدیم و محلول ۲ حاوی ۵۰۰ ppm کلرید سدیم، ۵۲۰ ppm سولفات سدیم، ۱۰۰۰ ppm مولیبدات سدیم، ۳۰۰ ppm نیتريت سدیم و ۲۰ ppm MBT

شکل ۴-۲۴ نمودارهای امپدانس نويز الکتروشیمیایی برای Cu-30Ni/St37 الف) ساعت در محلول ۱ ، ب) (ساعت در محلول ۲ ، ج) ۲۴ ساعت در محلول ۱ و د) ۲۴ ساعت در محلول ۲. (محلول ۱: حاوی ۵۰۰ ppm کلرید سدیم و ۵۲۰ ppm سولفات سدیم و ۲: محلول دارای ۵۰۰ ppm کلرید سدیم، ۵۲۰ ppm سولفات سدیم، ۱۰۰۰ ppm مولیبدات سدیم، ۳۰۰ ppm نیتريت سدیم و ۲۰ ppm MBT).

جدول ۴-۵ نتایج نمودارهای امپدانس نويز در حالت کوپل St37/Cu-30Ni در محلول ۱ حاوی ۵۰۰ ppm کلرید سدیم و ۵۲۰ ppm سولفات سدیم و محلول ۲ حاوی ۵۰۰ ppm کلرید سدیم، ۵۲۰ ppm سولفات سدیم، ۱۰۰۰ ppm مولیبدات سدیم، ۳۰۰ ppm نیتريت سدیم و ۲۰ ppm MBT

شکل ۴-۲۵ نمودارهای EDP نويز پتانسیل الکتروشیمیایی برای St37 الف) ساعت در محلول ۱ ، ب) (ساعت در محلول ۲ ، ج) ۲۴ ساعت در محلول ۱ و د) ۲۴ ساعت در محلول ۲. (محلول ۱: حاوی ۵۰۰ ppm کلرید سدیم و ۵۲۰ ppm سولفات سدیم و ۲: محلول دارای ۵۰۰ ppm کلرید سدیم، ۵۲۰ ppm سولفات سدیم، ۱۰۰۰ ppm مولیبدات سدیم، ۳۰۰ ppm نیتريت سدیم و ۲۰ ppm MBT).

شکل ۴-۲۶ نمودارهای EDP برای نويز پتانسیل الکتروشیمیایی برای Cu-30Ni الف) ساعت در محلول ۱ ، ب) (ساعت در محلول ۲ ، ج) ۲۴ ساعت در محلول ۱ و د) ۲۴ ساعت در محلول ۲. (محلول ۱: حاوی ۵۰۰ ppm کلرید سدیم و ۵۲۰ ppm سولفات سدیم و ۲: محلول دارای

۵۰۰ ppm کلرید سدیم، ۵۲۰ ppm سولفات سدیم، ۱۰۰۰ ppm مولیبدات سدیم، ۳۰۰ ppm نیتريت سدیم و ۲۰ ppm MBT).

شکل ۴-۲۷ نمودارهای EDP نوبزپتانسیل الکتروشیمیایی برای Cu-30Ni/St37 (الف) ۱ ساعت در محلول ۱، (ب) ۱ ساعت در محلول ۲، (ج) ۲۴ ساعت در محلول ۱ و (د) ۲۴ ساعت در محلول ۲. (محلول ۱: حاوی ۵۰۰ ppm کلرید سدیم و ۵۲۰ ppm سولفات سدیم و ۲: محلول دارای ۵۰۰ ppm کلرید سدیم، ۵۲۰ ppm سولفات سدیم، ۱۰۰۰ ppm مولیبدات سدیم، ۳۰۰ ppm نیتريت سدیم و ۲۰ ppm MBT).

شکل پ-۱ منحنی های نوبز پتانسیل برای سیستم مس و ممانعت کننده BTA با غلظت ۰/۰۲ مولار و بعد از (۱) ۳ دقیقه، (۲) ۳۰ دقیقه، (۳) ۶۰ دقیقه، (۴) ۹۰ دقیقه، (۵) ۱۲۰ دقیقه، (۶) ۱۵۰ دقیقه، (۷) ۱۸۰ دقیقه، (۸) ۲۱۰ دقیقه، (۹) ۲۴۰ دقیقه، (۱۰) ۲۷۰ دقیقه، (۱۱) ۳۰۰ دقیقه، (۱۲) ۳۳۰ دقیقه، (۱۳) ۳۶۰ دقیقه، (۱۴) ۳۹۰ دقیقه و (۱۵) ۴۲۰ دقیقه

شکل پ-۲ منحنی های نوبز پتانسیل برای سیستم مس و ممانعت کننده BTA با غلظت ۰/۰۱ مولار و بعد از (۱) ۳ دقیقه، (۲) ۳۰ دقیقه، (۳) ۶۰ دقیقه، (۴) ۹۰ دقیقه، (۵) ۱۲۰ دقیقه، (۶) ۱۵۰ دقیقه، (۷) ۱۸۰ دقیقه، (۸) ۲۱۰ دقیقه، (۹) ۲۴۰ دقیقه، (۱۰) ۲۷۰ دقیقه، (۱۱) ۳۰۰ دقیقه و (۱۲) ۳۳۰ دقیقه

شکل پ-۳ منحنی های نوبز پتانسیل برای سیستم مس و ممانعت کننده BTA با غلظت ۰/۰۰۵ مولار و بعد از (۱) ۳ دقیقه، (۲) ۳۰ دقیقه، (۳) ۶۰ دقیقه، (۴) ۹۰ دقیقه، (۵) ۱۲۰ دقیقه، (۶) ۱۵۰ دقیقه، (۷) ۱۸۰ دقیقه، (۸) ۲۱۰ دقیقه، (۹) ۲۴۰ دقیقه، (۱۰) ۲۷۰ دقیقه، (۱۱) ۳۰۰ دقیقه، (۱۲) ۳۳۰ دقیقه، (۱۳) ۳۶۰ دقیقه، (۱۴) ۳۹۰ دقیقه و (۱۵) ۴۲۰ دقیقه

شکل پ-۴ منحنی های نوبز پتانسیل برای سیستم مس و ممانعت کننده BTA با غلظت ۰/۰۰۱ مولار و بعد از (۱) ۳ دقیقه، (۲) ۳۰ دقیقه، (۳) ۶۰ دقیقه، (۴) ۹۰ دقیقه، (۵) ۱۲۰ دقیقه، (۶) ۱۵۰ دقیقه، (۷) ۱۸۰ دقیقه، (۸) ۲۱۰ دقیقه، (۹) ۲۴۰ دقیقه، (۱۰) ۲۷۰ دقیقه، (۱۱) ۳۰۰ دقیقه، (۱۲) ۳۳۰ دقیقه، (۱۳) ۳۶۰ دقیقه و (۱۴) ۳۹۰ دقیقه

فصل ۱

مقدمه

۱-۱ مقدمه

روش های جدید به منظور مطالعه سیستم های الکتروشیمیایی در حال ظهور هستند. این سیستم های جدید را می توان به سه دسته تقسیم بندی کرد. گروه اول سیستم هایی که ابزار ساده تر و ارزان تری دارند اما تحلیل آنها پیچیده است و نیازمند تجربه هستند. گروه دوم سیستم هایی با پیچیدگی دستگاهی بیشتر هستند. اگرچه تحلیل این سیستم ها پیچیدگی های خاص خود را دارند اما دستگاه بسیاری از مسائل را برای آنها ساده تر می سازد. دسته سوم روش های ترکیبی هستند. در این دسته سیستم های سنتی و جدید به همراه یکدیگر استفاده می شوند. نوین الکتروشیمیایی که در این پایان نامه مورد استفاده قرار گرفته است جزو گروه اول است.

ممانعت کننده ها در صنایع به خصوص صنایع مادر نقش مهمی را ایفا می کنند و تاثیر مستقیم بر روی هزینه های تولید و تمام شده محصولات ایفا می کنند. ممانعت کننده ها سالیان است که مورد استفاده قرار می گیرند و تعداد پر شماری از مواد جزو این گروه هستند. تحقیقات بر روی ممانعت کننده ها توسط گروه ها و دسته های تحقیقاتی مختلفی صورت می گیرد و هر دسته نگاه خاص خود را به موضوع دارد. مثلا محققین علم شیمی کوانتوم، ممانعت کننده ها را به صورت ملکولی مطالعه می کنند و ساختار و پارامتر موثر آنها را مورد تجزیه و تحلیل قرار می دهند. از طرف دیگر پژوهشگران الکتروشیمی، بیشتر از دید پارامتر های الکتروشیمی به ممانعت کننده ها نگاه می کنند. در این میان مهندسان خوردگی بعضا از پنجره گروه اول یا دوم، بیشتر بر مبحث کاربردی ممانعت کننده ها پا فشاری می نمایند. اگرچه هدف نهایی یا محصول این سه دسته به یک سمت است اما قالب گفتمان آنها متفاوت است. لازم به ذکر است که گرچه امروزه نگاه ها ترکیبی تر شده اما هنوز تفاوت نگاه ها و روش های مطالعه وجود دارد. در تحقیق حاضر سعی شده به یک سیستم نسبتا متداول و کاربردی ممانعت کننده نگاهی نو انداخته شود تا از طریق روش جدیدی که بر مبنای نوین الکتروشیمیایی است، نگرش کاربردی در بحث ممانعت کنندگی و پیگیری اثرات آن بسط داده شود.

۲-۱-۲ چرایی انجام این مطالعه

گرچه روش نوین الکتروشیمیایی روشی نسبتاً جدید است [۱] و در سال های اخیر مطالعه بر روی آن رشد فزاینده ای داشته است [۲ و ۳] اما از این رهگذر سهم مطالعات کاربردی در کشور از این مطالعات بسیار ناچیز و شاید بتوان گفت در حد هیچ بوده است. در این روش به علت سادگی تجهیزات هزینه های مطالعه و احیانا کاربرد بسیار کمتر است و این امر می تواند برای کشورهایی که منابع محدود مالی برای تحقیقات دارد، نسبت به دیگر کشورها بسیار ارزشمندتر باشد. یکی از مهمترین مشخصه های این روش این است که می تواند در حالت عدم اعمال پتانسیل و جریان، اطلاعاتی را از سیستم استخراج کند. این شرایط برای مطالعه و مونیتورینگ خوردگی سیستم های خوردگی میکروبی بسیار مطلوب است [۴-۷]. ارزش این نکته برای ما آنجا روشن تر می شود که بدانیم مخازن نفتی و میعانات گازی در جنوب و جزایر خلیج فارس از این نوع خوردگی بسیار صدمه دیده و می بینند و یا کشور ایران و دیگر تولیدکننده های انرژی های فسیلی کسر قابل توجهی از درآمد حاصل از نفت را صرف خرید ممانعت کننده ها و حفاظت از سیستم های تولید و پالایش فرآورده های نفتی می کند [۸]. این نکات در کنار توانایی های دیگر این روش مثل سرعت تشخیص، سادگی سیستم و... به ما نشان می دهد تحلیل نوین الکتروشیمیایی علیرغم سادگی و کوچکی می تواند حلال مشکلات بزرگ امروز و فردای ما باشد.

۳-۱-۳ چگونگی انجام این مطالعه

برای مطالعه این روش از یک سیستم ممانعت کنندگی در ابتدا به شکل مهندسی معکوس و سپس با استفاده از داده های بدست آمده حرکت به سمت مرزهای علمی آن استفاده شد. سیستم های ممانعت کنندگی تنوع و کاربرد گسترده دارند و بسیاری از اطلاعات آنها استخراج شده است. به این منظور چهار سیستم طراحی شد و مطالعه آنها گام به گام پیش رفت. در ابتدا سیستم بهبود ممانعت کنندگی در طول زمان بررسی شد. چون این حالت کاملاً قابل پیش بینی بوده است. در گام بعد که به صورت همزمان انجام می شد، اثر یون کلر در صدمه زدن به فیلم ممانعت کننده سطحی مورد مطالعه قرار گرفت. در این مرحله بسیاری از اطلاعات و

تحلیل های الکتروشیمیایی دیگر محققین تکرار [۱ و ۹] و از طرفی در تحلیل نويز یک گام به جلو بر داشته شد و این گام اول در مرزهای علم نويز الکتروشیمیایی بود. در فاز سوم پایان نامه حالت الکترودهای کوپل در سیستم ممانعت کنندگی که خود برای مطالعه ممانعت کننده ها ابتکاری نسبتا جدید بود به سیستم تحلیل نويز بسط داده شد. به کمک تجربیات و توانایی های قابل قبولی که در تحلیل نويز الکتروشیمیایی بدست آمد، رشد و تشکیل فیلم محافظ ممانعت کننده با ایده هایی در حیطه نويز الکتروشیمیایی بررسی گردید. در نهایت این مطالعات به صورت یک پیکره با ترتیب تشکیل فیلم ممانعت کننده، بهبود فیلم ممانعت کننده در گذر زمان، صدمه دیدن فیلم ممانعت کننده و حالت الکتروود کوپل در این پایان نامه گرد آوری شد.

فصل ۲

مروری بر تحقیقات گذشته

۲-۱ مقدمه

بنا به تعریف نویز الکتروشیمیایی نوسانات ناخواسته پتانسیل/جریان ثبت شده در سیستم الکتروشیمیایی است [۱۰]. این نوسانات منابع مختلفی دارند و در تحلیل نویز الکتروشیمیایی سعی می شود این منابع شناسایی و تجزیه و تحلیل شوند [۱۱]. در این روش عموماً جریان/پتانسیلی اعمال نمی شود، وسایل اندازه گیری ساده و طبعاً ارزان است. مداوم و آنی بودن (On Line) نیز از دیگر خصوصیات این روش است [۱۲].

تحلیل نویز الکتروشیمیایی (Electrochemical Noise Analysis-ENA) متولد نگاه متفاوت تیاگای (V. A. Tyagai) است [۱۳]. تیاگای برای اولین بار فرض می کند که نوسانات جریان یا همان نویز مشاهده شده (نویز فارادیک) مستقل از نوسانات لایه دوگانه (Double Layer) است. تا پیش از تیاگای نویز به عنوان پدیده ای ناخواسته از سیستم های الکتروشیمیایی مورد بررسی حذف می شد اما او با انجام محاسبات آماری و فرکانسی برای نویز فارادیک، نویز را حاوی اطلاعاتی از این نوع واکنش ها معرفی کرد. علاوه بر تیاگای نویز واکنش های فارادیک در سال ۱۹۷۷ توسط بارکر (G. C. Barker) نیز بررسی شده است [۱۴]. بعد از آنها پدیده های مختلفی با استفاده از این روش توسط محققان مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفت. مبنای این تحلیل ها روش هایی بودند که در سیستم های مخابراتی برای شناسایی ماهیت نویز و حذف (Filtering) آنها استفاده می شدند [۱۵]. این گونه حذف ها در دستگاه های پتانسیواستات به صورت سخت افزاری و نرم افزاری هنوز وجود دارد و استفاده می شود.

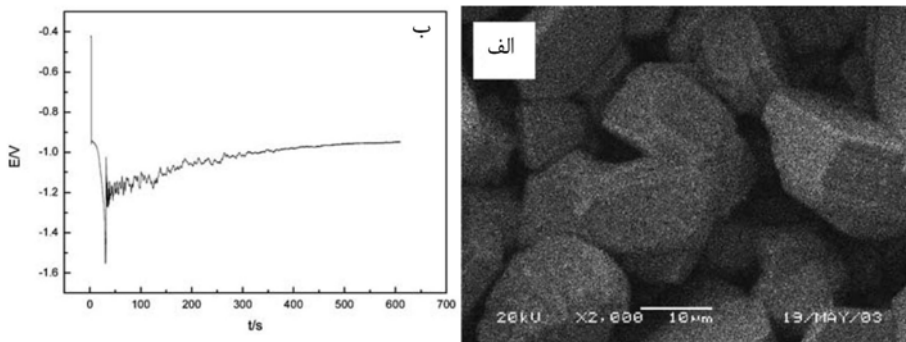
امروزه تحلیل نویز در فرآیندهای الکتروشیمیایی کاربردهای گسترده ای پیدا کرده است که از آنها می توان به پوشش دهی الکتریکی [۱۶ و ۱۷]، پوشش تبدیلی کرومات [۱۸]، پوشش دهی کامپوزیتی [۱۹]، مطالعه خوردگی در محیط شبیه سازی شده بدن [۲۰]، ممانعت کننده های خوردگی [۲۱-۲۴]، پوشش های آلی [۲۵-۲۷]، خوردگی شیاری [۲۸ و ۲۹]، آلیاژهای فعال-روئین در محیط های حاوی کلرید [۳۰ و ۳۱]، خوردگی آهن [۲۲، ۲۳ و ۳۲]، خوردگی تنشی [۳۵-۳۳]، مونیتورینگ خوردگی [۳۶]، خوردگی فولاد در بتن [۳۷]، خوردگی آلومینیوم [۳۸ و ۳۹]،

خوردگی میکروبیولوژی [۴-۷]، تصاعد گاز [۴۰ و ۴۱] و رفتار فولاد زنگ نزن در آب با دمای بالا [۴۲] اشاره کرد.

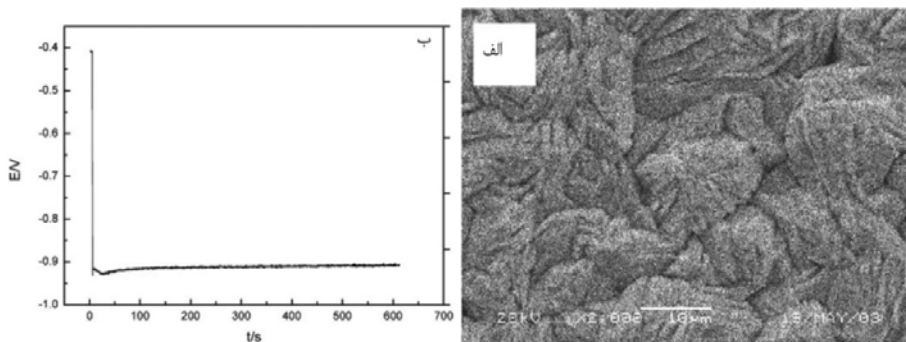
۲-۲ روش های تحلیل نويز الکتروشیمیایی

۱-۲-۲ روش بصری (Visual Method)

این روش بر مبنای مشاهده چشمی نويز و تغییرات آن است. تجربیات شخص بیننده و احساس وی از پدیده مورد بررسی تنها راه تحلیل وقایع است. به عنوان مثال ژانگ (Z. Zhang) و همکاران نشست فلز روی (Zn) را با این روش مورد مطالعه قرار دادند و الگوی (نويز) پتانسیل در حالت جریان ثابت را به مورفولوژی نشست ارتباط دادند (شکل ۱-۲ و ۲-۲) [۱۶].



شکل ۱-۲: الف) مورفولوژی پوشش و ب) الگوی پتانسیل برای نشست روی در غلظت کلرید روی 70 g/l و دانسیته جریان $6/565 \text{ A/dm}^2$ - [۱۶ و ۱۷].



شکل ۲-۲: الف) مورفولوژی پوشش و ب) الگوی پتانسیل برای نشست روی در غلظت کلرید روی 70 g/l و دانسیته جریان $2/984 \text{ A/dm}^2$ - [۱۶ و ۱۷].

همانطور که در این شکل ها نشان داده شده است با تغییر دانسیته جریان مورفولوژی نشست تغییر کرده است. در شکل ۱-۲ یک مورفولوژی گسسته و درشت دانه دیده می شود در حالی

که در شکل ۲-۲ دانه های ریزتر با مورفولوژی فشرده دیده می شود. در شکل اول در زمان های اولیه نوسانات شدید دیده می شود و مقایسه با حالت دوم که نوسانات کمی دیده می شود این معنی را می رساند که نوسانات نسبی شدید در زمان های اولیه متاثر از جوانه زنی نسبتا غیر همگن است و رسیدن به حالت پیوسته و غیر نوسانی منتسب به رشدی پیوسته است. این الگوهای پتانسیل برای این شرایط هستند و بسط آنها به شرایط دیگر نیاز به مطالعه موردی دارد. تحقیقات بعدی این گروه (توضیح در قسمت ۲-۲-۶) به نتایج بسیار ارزشمندی در استفاده از تبدیل های پیشرفته تر در ENA منجر شد [۱۷].

۲-۲-۲ روش آماری (Statistical Method)

مهمترین شاخصی که در روش آماری [۴۳ و ۴۴] تعریف می شود، مقاومت نویز (Noise Resistance) است که از رابطه زیر بدست می آید:

$$R_n = \frac{\sigma(V)}{\sigma(I)} \quad (1-2)$$

که در آن $\sigma(V)$ و $\sigma(I)$ به ترتیب انحراف استاندارد پتانسیل و جریان نویز ثبت شده هستند. در تحلیل نویز الکتروشیمیایی به روش آماری پارامترهای مختلفی استخراج می شود. اهم این پارامترها در زیر آورده شده است [۱۰ و ۴۵].

شاخص موضعی (Localized Index-LI):

$$LI = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})}{\sum_{i=1}^N (x_i^2)}} \quad (2-2)$$

چولگی (Skewness):

$$Skewness = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \left(\frac{x_i - \bar{x}}{\sigma} \right)^3 \quad (3-2)$$

کشیدگی (Kurtosis):

$$Kurtosis = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \left(\frac{x_i - \bar{x}}{\sigma} \right)^4 \quad (4-2)$$