

اثر زمان عملیات مکانیکی سطحی تدریجی (SMAT) بر رفتار خوردگی مس خالص

بهروز شایق بروجنی^{۱*}، احسان اکبری خراجی^۲

۱- استادیار، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه شهرکرد، شهرکرد، ایران

۲- مهندس مواد، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه شهرکرد، شهرکرد، ایران

*b.shayegh@eng.sku.ac.ir

(تاریخ دریافت: ۹۳/۰۲/۲۷، تاریخ پذیرش: ۹۳/۰۶/۲۵)

چکیده

عملیات مکانیکی تدریجی سطحی (SMAT) یکی از روش‌های اصلاح سطح است که دستیابی به یک لایه نانوساختار در مواد درشت دانه را ممکن می‌سازد. در این روش، اصلاح ساختار سطح بوسیله تغییر شکل پلاستیکی شدید صورت می‌پذیرد. در این پژوهش تاثیر SMAT روی مقاومت به خوردگی مس خالص مورد بررسی قرار گرفت. بدین منظور ۴ نمونه از فلز مس خالص بصورت قرص‌هایی تهیه و توسط دستگاه عملیات مکانیکی تدریجی با فرکانس ارتعاش ۵۰ هرتز و گلوله‌هایی از جنس فولاد زنگ‌نزن با قطر ۳ میلی‌متر آماده‌سازی گردید. اندازه دانه نمونه‌ها بوسیله پراش سنج پرتو X و مقاومت به خوردگی نمونه‌ها توسط آزمون‌های پلاریزاسیون تافل و امپدانس الکتروشیمیایی مورد ارزیابی قرار گرفت. بررسی ریز ساختار مقطع عرضی و ساختار میکروسکوپی سطح نمونه‌ها پس از آزمون‌های خوردگی بترتیب بوسیله میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM) و میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) انجام گردید. نتایج پراش پرتو X حاکی از آن بود که افزایش زمان عملیات، اندازه بلورک‌ها را کاهش می‌دهد. نتایج حاصل از آزمون پلاریزاسیون نشان داد که بطور کلی سرعت خوردگی متناسب با افزایش زمان عملیات سایش مکانیکی، کاهش می‌یابد. مطالعه نمودارهای بدست آمده از اندازه‌گیری‌های امپدانس الکتروشیمیایی نشان داد که با افزایش زمان عملیات، لایه سطحی ایجاد شده بعنوان عامل کاهش خوردگی عمل می‌کند. در بررسی تصاویر SEM سطوح خورده شده دیده شد که با افزایش زمان عملیات سایش مکانیکی سطح، سطوح خورده شده نسبت به نمونه شاهد دارای ظاهری یکنواخت‌تر هستند.

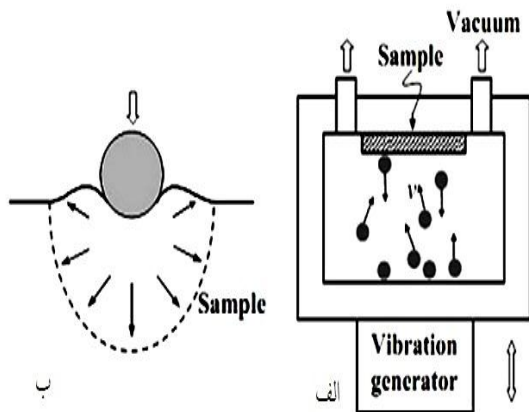
واژه‌های کلیدی :

SMAT، عملیات سایش مکانیکی سطح، خوردگی، مس خالص

۱- مقدمه

روش‌های مختلفی بمنظور اصلاح ساختار سطح مورد استفاده قرار می‌گیرد که از جمله آنها می‌توان به رسوب بخار فیزیکی^۱، رسوب بخار شیمیایی^۲، ساچمه‌زنی^۳ و روش‌های ایجاد تغییر شکل پلاستیکی شدید روی سطح^۴ اشاره نمود. فرآیندهای تغییر شکل

پدیده خوردگی یکی از عوامل مهم در تخریب مواد است که در واقع وابستگی زیادی به خواص سطحی یک ماده دارد بنابراین با اصلاح ساختارهای سطح مواد می‌توان خسارت‌های حاصل از این پدیده سطحی را به میزان قابل توجهی کاهش داد. امروزه



شکل ۱. الف) تصویر شماتیک از دستگاه SMAT ب) تغییر شکل پلاستیک موضعی ایجاد شده در لایه سطحی بوسیله ضربه گلوله [۳]

برای فلزات با انرژی نقص چیده شدن بالا، تغییر شکل پلاستیک بطور عمده توسط لغزش و سُرخوردن نابجایی ها صورت می - گیرد بنابراین ساختارهای مختلف نابجایی و ریزدانه ها در طی فرآیند SMAT شکل خواهند گرفت که تاثیر بسزایی در خواص فیزیکی و شیمیایی سطح دارند [۳]. لایه سطحی نانو ساختار در فلزات مختلفی مانند آهن [۴]، مس [۵-۹]، تیتانیم [۱۰]، کبالت [۱۱] و آلیاژهای مختلف نظیر آلیاژ آلومینیوم، آلیاژ نیکل، آلیاژ منیزیم [۳]، فولاد زنگ نزن ۳۱۶ [۱۲] و فولاد زنگ نزن ۳۰۴ [۱۳] با روش SMAT قابل دستیابی است. در این فلزات و آلیاژها، تاثیر ایجاد لایه سطحی نانو ساختار روی خواص مکانیکی و سایشی آنها مورد بررسی قرار گرفته درحالی که بررسی خواص الکتروشیمیایی و مقاومت به خوردگی تنها به مواردی نظیر آلومینیوم [۱۴]، فولاد زنگ نزن AISI ۴۰۹ [۱۵]، آلیاژ مس - نیکل [۱۶] و آلیاژ تیتانیم [۱۷-۱۸] محدود شده است. مس و آلیاژهای آن از جمله فلزاتی هستند که در صنایع ساختمانی، هواپیمایی، صنایع دریایی، لوله کشی در آب های شور، خطوط آب و بخار در ساختمان ها و کندانسورها، آب روها، روکش بدنه کشتی ها، سکوها ی نفت و سیستم های شیرین کننده آب شور کاربرد وسیعی دارند. هدف از پژوهش حاضر بررسی خواص الکتروشیمیایی و مقاومت به خوردگی لایه نانو ساختار

پلاستیک برای دستیابی به یک لایه سطحی نانو ساختار در مواد دانه درشت متنوع هستند که از بین این فرآیندهای متنوع، عملیات مکانیکی سطحی تدریجی (SMAT) روشی نوین و برآمده از روش ساچمه زنی بوده و در مقایسه با سایر روش ها جدید است و نانو ساختار شدن سطح در مواد فلزی را امکان پذیر می کند. اصول این فرآیند بر تغییر شکل پلاستیک القایی و در نتیجه اصلاح ساختار سطح بر اثر ضربات مکرر و تصادفی گلوله های دارای سرعت زیاد استوار است (شکل ۱- الف). جهت گیری ضربه روی سطح نمونه که موجب تسهیل در فرآیند اصلاح دانه های لایه سطحی می شود، تصادفی بوده و هر ضربه باعث القای کرنش بالایی در لایه سطحی نمونه می شود. در این روش تنش پسماند فشاری به نمونه القا شده و سختی را افزایش می دهد که این قابلیت با ارائه سطحی یکنواخت تر نسبت به روش ساچمه زنی [۱]، به افزایش خواص مکانیکی ماده و مقاومت به خوردگی آن کمک خواهد کرد (شکل ۱- ب). دلیل یکنواخت تر بودن سطح، ایجاد تغییر فرم پلاستیکی چند جهته در نمونه است. در واقع در روش های متداول ساچمه زنی، جریانی از ساچمه های کروی با قطر ۱-۰/۲۵ میلی متر با سرعتی در محدوده ۱۵۰-۲۰ متر بر ثانیه به سمت سطح نمونه پرتاب می - شوند درحالی که در روش SMAT، گلوله هایی با قطر ۱۰-۱ میلی متر از جنس فولاد (یا سایر مواد مانند کاربید تنگستن، شیشه و سرامیک) بوسیله منبع مرتعش کننده (موتور الکتریکی یا منبع اولتراسونیک) به ارتعاش در آمده و سپس در اثر برخورد با جداره محفظه، شتاب گرفته و با جهتی کاملاً تصادفی با سطح نمونه برخورد می کنند [۲]. بدین ترتیب سطح بوسیله تعداد زیادی گلوله در مدت زمانی کوتاه مورد اصابت قرار می گیرد. سرعت گلوله ها متناسب با فرکانس ارتعاش و فاصله بین سطح نمونه و گلوله ها، در محدوده بین ۲۰-۱ متر بر ثانیه تغییر می کند. اندازه دانه ها و ضخامت لایه نانو ساختار شده به شرایط انجام فرآیند (نظیر اندازه گلوله ها، مدت زمان انجام فرآیند و...) و ماهیت مواد استفاده شده تحت فرآیند (مانند ساختار کریستالی، انرژی نقص چیده شدن^۶ و خصوصیات مکانیکی) بستگی دارد.

$$L = \frac{K\lambda}{\beta \cdot \cos \theta} \quad (1)$$

که در این معادله، L اندازه دانه برحسب نانومتر، K ضریب ثابت برابر با 0.89 ، $\lambda_{Cu} = 0.15405$ (nm)، β پهنای پیک در نصف ماکزیمم ارتفاع برحسب رادیان (β با استفاده از نرم افزار Xpert Highscore تعیین شد) و θ زاویه پراش اشعه X برحسب درجه است. رابطه شرر را می توان بصورت زیر نوشت:

$$\ln \beta = \ln \frac{K\lambda}{L} + \ln \left(\frac{1}{\cos \theta} \right) \quad (2)$$

برای محاسبه دقیق اندازه دانه از رابطه میان β و $\cos \theta$ بهره برداری می شود، بدین صورت که اگر تغییرات $\ln \beta$ برحسب $\ln (1/\cos \theta)$ برای هر نمونه رسم شود، عرض از مبدا نمودار رسم شده با $\ln \frac{K\lambda}{L}$ برابر است که با توجه به مقادیر K و λ می توان اندازه کریستالیت های هر نمونه را محاسبه نمود.

آزمایش های پلاریزاسیون تافل و امپدانس الکتروشیمیایی براساس استاندارد ASTM G3-89R99 [۲۰] و در محلول ۳/۵٪ آب نمک و بوسیله دستگاه پتانسیواستات مدل PGSTAT101 انجام شد. سل بکار برده شده برای این آزمون ها از نوع متداول سه الکترودی بوده که در آن از الکتروده $Ag/AgCl$ بعنوان الکتروده مرجع، الکتروده پلاتین بعنوان الکتروده کمکی و از نمونه مسی به مساحت 1 cm^2 ، بعنوان الکتروده کاری استفاده شد. محدوده پتانسیل در روش پلاریزاسیون تافل از -250 تا 500 میلی ولت نسبت به پتانسیل مدار باز و نرخ روبش پتانسیل 5 میلی ولت بر ثانیه و دامنه پتانسیل در آزمون امپدانس الکتروشیمیایی ± 10 میلی ولت نسبت به پتانسیل مدار باز دامنه فرکانس از 10 mHz تا 100 kHz در نظر گرفته شد. برای تجزیه و تحلیل منحنی های پلاریزاسیون و استخراج پارامترهای خوردگی نظیر دانسیته جریان و پتانسیل خوردگی، محاسبه مقاومت پلاریزاسیون (R_p)، شیب های آندی و کاتدی و سرعت خوردگی نمونه ها از نرم افزار Corrview و برای آنالیز منحنی های نایکوئیست حاصل از آزمون امپدانس از نرم افزار Zview استفاده گردید. مقاومت پلاریزاسیون (R_p) براساس معادله (۳) معروف به رابطه Stern-Geary محاسبه شد.

سطحی مس خالص ایجاد شده بوسیله فرآیند SMAT در محیط شبیه سازی شده آب دریا است.

۲- مواد و روش انجام تحقیق

در این پژوهش از نمونه هایی از جنس مس خالص استفاده شد. دستگاه اسپکترومتر مدل M8 شرکت spectro ساخت کشور آلمان بمنظور آنالیز شیمیایی نمونه ها بکار برده شد. جدول ۱ نتیجه آنالیز نمونه های مسی را نشان می دهد.

جدول (۱). آنالیز مس خالص مورد استفاده (درصد وزنی)

عنصر	Sn	Zn	Si	Cu
بالانس	۰/۰۱	۰/۰۲	۰/۴	
درصد وزنی				

آماده سازی و اعمال عملیات مکانیکی سایش سطحی به نمونه ها مطابق مراحل موجود در مراجع انجام گرفت [۳]. نمونه های مسی پس از برش بصورت دیسک هایی با قطر 18 میلیمتر، بمنظور دستیابی به یک ساختار همگن درشت دانه، در دمای 700°C به مدت 2 ساعت مورد عملیات آنیل قرار گرفتند. سپس نمونه ها با هدف حذف لایه های سطحی توسط کاغذ سمباده آماده سازی و پولیش شده و به مدت 0 ، 10 ، 20 و 30 دقیقه (SMAT-0، SMAT-10، SMAT-20 و SMAT-30) درون دستگاهی که به این منظور طراحی و ساخته شد، تحت عملیات قرار گرفتند. فرکانس لرزش دستگاه SMAT، 50 هرتز و فاصله نمونه ها از کف محفظه یک سانتیمتر بود. ساختار کریستالی و اندازه کریستالیت نمونه های مسی با استفاده از دستگاه پراش سنج پرتو X مدل PW3040 ساخت شرکت Philips با هدف مسی (طول موج 1.54076 \AA)، زمان توقف در هر گام 1 ثانیه، میانگین 30 دقیقه جاروب در محدوده زاویه (2θ) 10 تا 100 درجه بررسی شد. آنالیز الگوهای پراش اشعه X نمونه ها توسط نرم افزار Xpert Highscore صورت گرفت. برای محاسبه اندازه دانه مربوط به هر نمونه، از رابطه اصلاح شده شرر استفاده شد [۱۹]. معادله شرر بصورت زیر است:

SMAT-30 تهیه و در شکل ۳ به نمایش درآمده است، استفاده نمود. بر این اساس، اندازه دانه نمونه اولیه بین ۵۰-۲۰ میکرون متغیر است. بطوریکه مشاهده می‌شود طی ۱۰ دقیقه از زمان شروع عملیات اندازه کریستالیت‌ها به ۲۱/۸ نانومتر کاهش یافته است. به مرور زمان طی ۲۰ دقیقه اندازه دانه‌ها تنها حدود ۸ نانومتر کاهش یافته و به مقدار ۱۳/۹ نانومتر می‌رسد. نتایج حاصل از تحقیقات قبلی نیز نشان داده است که نانوکریستالی شدن لایه سطحی طی زمان بسیار کوتاهی (۱۰ دقیقه) انجام شده و افزایش زمان عملیات تغییرات ناچیزی روی اندازه کریستال‌ها دارد [۳ و ۲۱].

$$R_p = \frac{\beta_a \cdot \beta_c}{2.3i_{corr} \cdot (\beta_a + \beta_c)} \quad (۳)$$

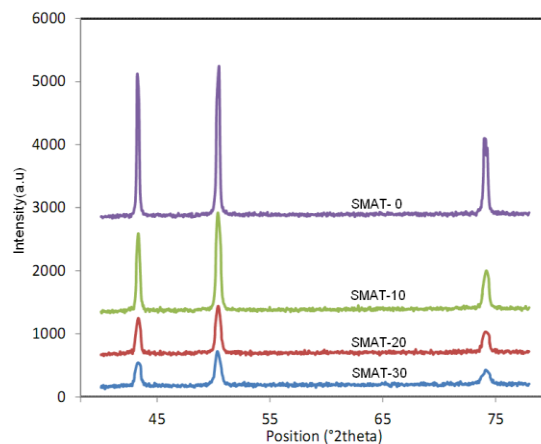
β_a و β_c به ترتیب شیب های خطوط آندی و کاتدی منحنی پلاریزاسیون تافل هستند. میکروسکوپ الکترونی روبشی FESEM نوع Mira 3-XMU و میکروسکوپ الکترونی روبشی SEM نوع vega II شرکت TESCAN به ترتیب برای مطالعه مورفولوژی سطح مقطع و سطوح خورده شده نمونه‌ها مورد استفاده قرار گرفت.

۳- نتایج و بحث

شکل ۲ الگوهای بدست آمده از پراش پرتو X را برای نمونه‌های مختلف نشان می‌دهد.

جدول (۲): مقادیر بدست آمده از نمودارهای پراش اشعه X

	2θ(°)	β (rad)	ln β	ln(1/cosθ)
SMAT-10	۴۳/۲۹	۰/۰۰۷۳۸	-۴/۹۰۹۴	۰/۰۷۳۱۱
	۵۰/۲۸	۰/۰۰۹۴۶	-۴/۶۶۰۹	۰/۰۹۹۵۳
	۷۴/۲۵	۰/۰۱۲۸۱	-۴/۳۵۷۴	۰/۲۲۶۵۲
SMAT-20	۴۳/۲۳	۰/۰۱۰۳۲	-۴/۵۷۴	۰/۰۷۲۹
	۵۰/۱۹	۰/۰۱۲۵۴	-۴/۳۷۹۲	۰/۰۹۹۱۴
	۷۴/۲۵	۰/۰۱۳۹۳	-۴/۲۷۳۴	۰/۲۲۶۵۲
SMAT-30	۴۳/۲۴	۰/۰۱۱۶۸	-۴/۴۵	۰/۰۷۲۹۵
	۵۰/۱۵	۰/۰۱۲۶۶	-۴/۳۶۹۱	۰/۰۹۹
	۷۴/۲۹	۰/۰۱۲۸۹	-۴/۳۵۱۵	۰/۲۲۶۷۵



شکل (۲): الگوهای پراش پرتو X برای نمونه‌های SMAT شده

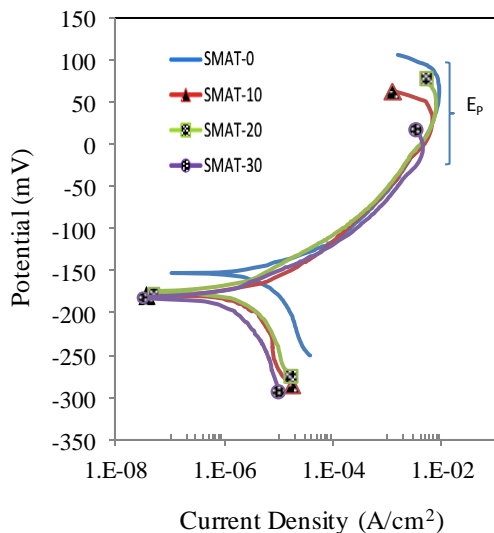
جدول (۳): اندازه دانه نمونه‌های تحت عملیات SMAT

نمونه	SMAT-10	SMAT-20	SMAT-30
اندازه دانه (nm)	۲۱/۸	۱۳/۹	۱۱/۸

تصاویر موجود در شکل ۳ و نتایج حاصل از آنالیز پرتو X که با مطالعات میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) انجام گرفته توسط محققین [۲۱ و ۵] کاملاً همخوانی دارد، وجود یک لایه نانوکریستالی روی سطح را مورد تایید قرار می‌دهد. بعلاوه این تحقیقات که عموماً روی بررسی خواص مکانیکی این لایه‌ها

بطوریکه ملاحظه می‌شود با افزایش زمان عملیات مشخصات بیک‌ها تغییر کرده است که می‌توان این کاهش را اساساً به ریز شدن دانه‌ها، کرنش در سطح اتمی و میکروانحراف‌های شبکه کریستالی مربوط دانست. نتایج حاصل از آنالیز الگوهای پراش پرتو X در جدول ۲ نمایش داده شده اند. با استفاده از اطلاعات موجود در جدول ۲، اندازه کریستالیت‌های نمونه‌های تحت عملیات، محاسبه و در جدول ۳ آورده شده اند. برای تخمین اندازه دانه‌های نمونه SMAT نشده می‌توان از تصاویر میکروسکوپی به‌دست آمده از FESEM که از سطح مقطع نمونه

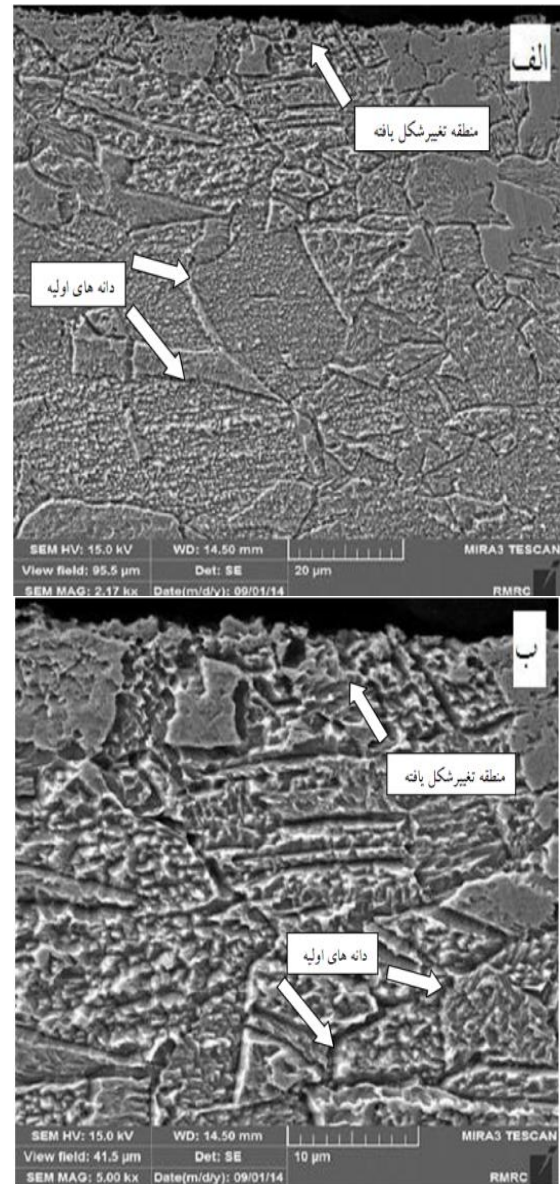
منحنی‌ها نقطه شروع منطقه پسیو قابل رویت است (E_p) با این تفاوت که پتانسیل پسیو شدن نمونه‌های SMAT شده نسبت به نمونه خام کاهش یافته است. کاهش پتانسیل واکنشی که منجر به پسیو شدن می‌گردد به مفهوم افزایش شدت تمایل انجام آن واکنش است. بنابراین حین مقایسه رفتار نمونه‌ها تحت پلاریزاسیون آندی، مشخص است که تمایل به انجام واکنش انحلال آندی در نمونه‌های عملیات شده به جهت افزایش فعالیت شیمیایی در اثر وجود عیوب کریستالی نسبت به نمونه خام بیشتر می‌باشد. براساس تئوری موجود، در ناحیه آندی نمودارهای پلاریزاسیون، یون‌های کوپریک تولید شده و دانسیته جریان به حداکثر مقدار خود می‌رسد. در این حالت، با تشکیل شدن لایه $CuCl$ دانسیته جریان کاهش می‌یابد [۲۲]. بنابراین می‌توان این طور نتیجه‌گیری کرد که اعمال SMAT به نمونه‌ها تمایل به خوردگی را افزایش داده و تشکیل لایه پسیو را تشویق می‌کند. بعلاوه نتایج آنالیز منحنی‌های پلاریزاسیون نمونه‌ها (جدول ۴) نشان می‌دهد که با افزایش زمان عملیات، مقاومت پلاریزاسیون (R_p) افزایش و دانسیته جریان خوردگی (I_{corr}) کاهش یافته است (شکل ۵).



شکل (۴): نمودار پلاریزاسیون خوردگی نمونه‌های SMAT-0، 10-

SMAT ، SMAT -20 و SMAT -30

متمركز بوده، نشان داده است که فرآیند ریز شدن دانه‌ها در لایه‌های سطحی تشکیل دانسیته بالایی از دوقلوبی‌ها با ابعاد نانومتری بوده که دانه‌های درشت اولیه را تقسیم کرده و دیواره‌های نابجایی‌ها را گسترش می‌دهند [۵ و ۱۸].



شکل (۳): تصاویر مقطع عرضی FESEM نمونه (SMAT-30)

در بزرگنمایی: (الف): ۲۰۰۰۰ برابر و (ب): ۵۰۰۰۰ برابر

منحنی‌های پلاریزاسیون تافل نمونه‌های SMAT شده در زمان‌های مختلف عملیات، در شکل ۴ نشان داده شده‌اند. در همه

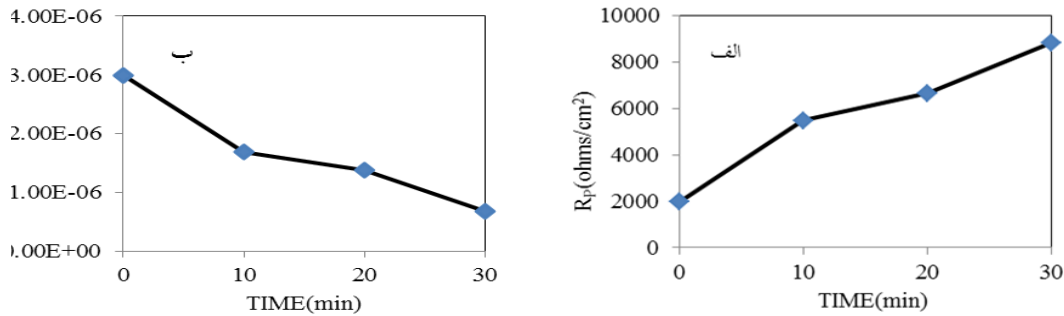
به شدت موثر است. سطح کاتد بزرگ واکنش احیاء را تسهیل می‌کند و بنابراین انحلال آندی مطابق با اصل خنثایی الکتریکی باید افزایش یابد. بعبارت دیگر زمانی که سطح دانه‌ها بسیار بزرگ‌تر از مرز دانه‌ها باشد، سرعت خوردگی در مرز دانه‌ها افزایش خواهد یافت. با ریز شدن دانه‌ها در ابعاد نانو می‌توان این طور تصور کرد که نسبت مساحت آند به کاتد به نفع مرز دانه‌ها تغییر کرده و از مکان‌های کاتدی به شدت کاسته شده است. در نتیجه فرآیند خوردگی دچار کنترل کاتدی می‌شود به این معنی که چون مکان‌های انجام واکنش کاتدی کاهش یافته است به تبع آن از سرعت واکنش آندی نیز کم شده و در نهایت باعث کاهش سرعت خوردگی می‌شود.

نکته قابل توجه در مقادیر جریان خوردگی در جدول ۴ این است که حدود ۴۴ درصد کاهش جریان خوردگی طی ۱۰ دقیقه اول عملیات اتفاق می‌افتد و افزایش زمان به ۲۰ دقیقه تنها به میزان ۱۰ درصد جریان خوردگی را کاهش می‌دهد. بنابراین با توجه به اینکه افزایش زمان عملیات به بیش از ۱۰ دقیقه صرف نظر از افزایش هزینه‌های آن، تاثیر کم‌تری روی افزایش مقاومت به خوردگی دارد، بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که با طی زمان ۱۰ دقیقه‌ای عملیات می‌توان مقاومت خوردگی را به میزان قابل قبولی افزایش داد.

برخلاف پتانسیل یک واکنش که پارامتری ترمودینامیکی است، جریان آن، پارامتری سینتیکی می‌باشد. مطابق با نظریه‌های موجود [۲۳] سرعت انحلال مرز دانه‌ها بالاتر از درون دانه‌هاست بنابراین این طور به نظر می‌رسد که ریز کردن دانه‌های یک ساختار بدلیل افزایش مرز دانه‌ها، منجر به افزایش سرعت و میزان خوردگی خواهد شد. این نتیجه زمانی درست است که نمونه تحت پلاریزاسیون آندی باشد. بر اساس تئوری پتانسیل مختلط هر واکنش الکتروشیمیایی را می‌توان به دو گروه واکنش‌های اکسیداسیون و احیا تقسیم کرد. هر کدام از این واکنش‌ها در مکان‌های جداگانه‌ای رخ می‌دهند بدون اینکه تجمع بار الکتریکی وجود داشته باشد. در شرایط تعادلی و زمانی که هیچ پتانسیل خارجی اعمال نمی‌شود، اکسیداسیون فلز و احیای برخی از عوامل داخل الکترولیت بطور همزمان در فصل مشترک فلز/الکترولیت اتفاق می‌افتند. از این رو نرخ خوردگی در شرایط تعادلی از طریق سل‌های موضعی بین مکان‌های آندی و کاتدی روی سطح تعیین می‌شود. مرزدانه‌ها و نابجایی‌ها دارای انرژی الاستیک نهفته‌ای هستند که باعث می‌شود تا به عنوان مکان‌های آندی مرجح شناخته شوند. علاوه بر این، درجه ناهمگنی ریزساختاری (که به عنوان مثال توسط کسر چگالی مرزدانه‌ها و نابجایی‌ها شناخته می‌شود) هر دوی نرخ خوردگی و ناهمگنی نواحی خورده شده بر روی سطح را تحت تأثیر قرار می‌دهد. در این حالت نسبت مساحت آند به کاتد روی میزان خوردگی

جدول (۴): مقادیر بدست آمده از آزمون پلاریزاسیون نافل

نمونه	β_a	β_c	$I_{con}(A/cm^2)$	$E_{con}(mV)$	$R_p(ohms/cm^2)$
SMAT- 0	۲۳/۸۱۵	۵۱/۰۲	$۲,۹۹ \times 10^{-6}$	-۱۵۳	۱۹۵۷
SMAT-10	۳۵/۴۲۴	۵۷/۷۴۲	$۱,۶۹ \times 10^{-6}$	-۱۷۹	۵۴۷۷
SMAT-20	۳۱/۶۲۳	۵۴/۳۵۳	$۱,۳۸ \times 10^{-6}$	-۱۷۴	۶۶۴۷
SMAT-30	۲۷/۰۱۴	۵۱/۶۰۵	$۶,۷۹ \times 10^{-7}$	-۱۸۲	۸۸۲۸



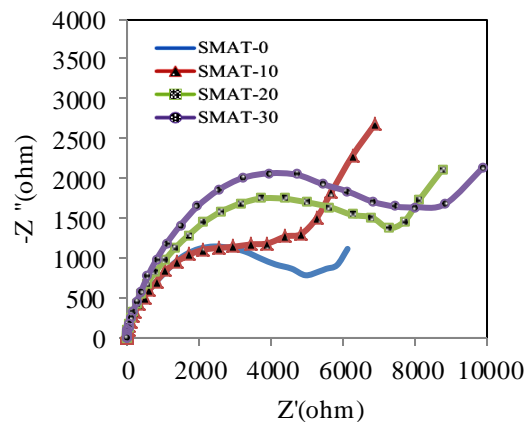
شکل (۵): نمودار: الف): مقاومت پلاریزاسیون و ب): جریان خوردگی بر حسب زمان برای نمونه های SMAT-0 (شاهد)، SMAT-10، SMAT-20، SMAT-30

نمودار امپدانس خوردگی نمونه های SMAT-0 (شاهد)، SMAT-10،

SMAT-20 و SMAT-30

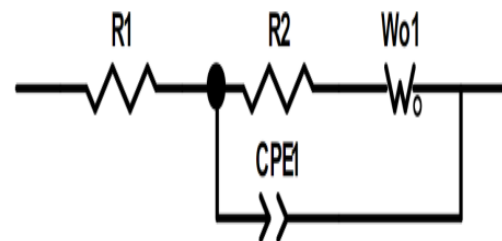
n	R (ohms)	W _T	W _R	CPE	نمونه
۰/۷۷	۳۰۰۰	۰/۲	۸۰۰	$\times 10^{-5}$ ۱/۵	SMAT-0
۰/۷۵	۳۳۰۰	۰/۱۷	۹۰۰	$\times 10^{-5}$ ۱/۹	SMAT-10
۰/۷۱	۵۸۰۰	۰/۱۳	۹۰۰	$\times 10^{-5}$ ۲/۱	SMAT-20
۰/۶۸	۶۳۰۰	۰/۱	۹۰۰	$\times 10^{-5}$ ۲/۴	SMAT-30

شکل ۶ منحنی های نایکوئیست بدست آمده از آزمون امپدانس الکتروشیمیایی نمونه ها در پتانسیل مدار باز آن ها را نشان می دهد. به منظور آنالیز منحنی های امپدانس، از مدار معادل امپدانس الکتروشیمیایی نمونه ها که در شکل ۷ نشان داده شده است، جهت انطباق داده ها استفاده گردیده و سپس نتایج حاصل در جدول ۵ آورده شده اند.



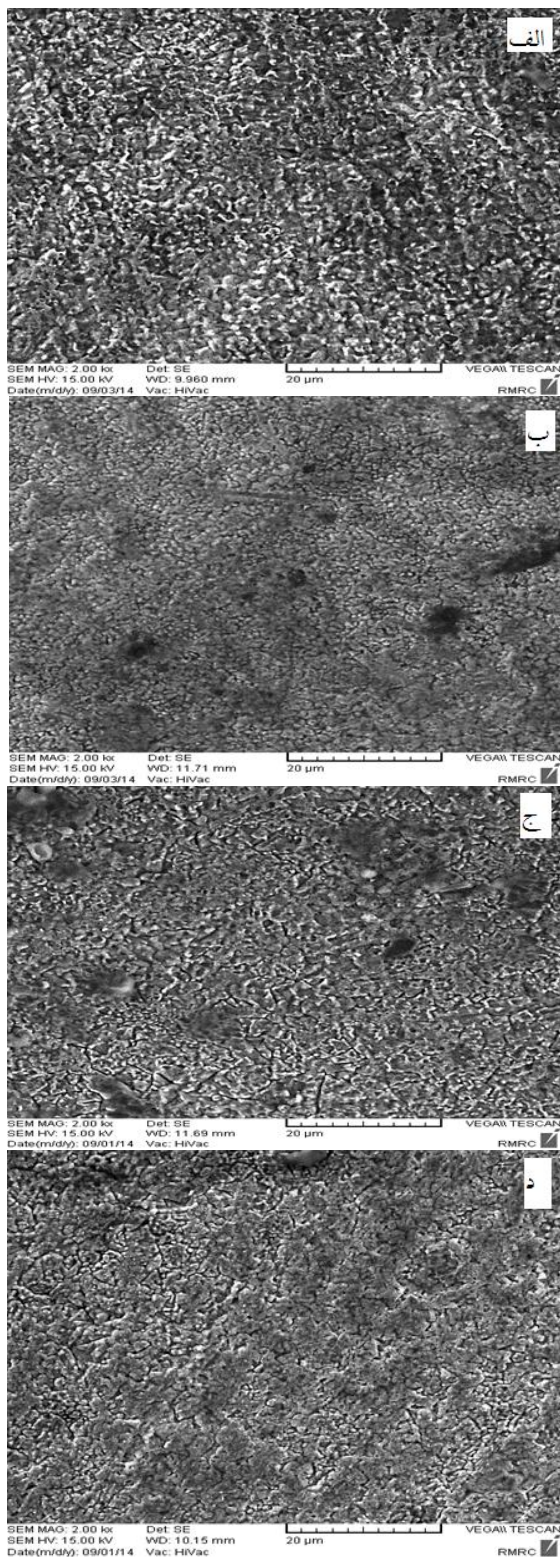
شکل (۶): نمودار امپدانس خوردگی نمونه های نمونه های SMAT-0، SMAT-10، SMAT-20 و SMAT-30

در مدار معادل R1 و R2 بترتیب مقاومت الکترولیت و مقاومت لایه مضاعف یا انتقال بار، W1 امپدانس واربرگ و CPE1 المان ظرفیتی لایه مضاعف هستند. با توجه به نمودارهای شکل ۶ و مقادیر بدست آمده در جدول ۵ مشاهده می شود که قطر منحنی های نایکوئیست (متناظر با R2) با افزایش زمان عملیات، افزایش یافته است. افزایش قطر منحنی به مفهوم افزایش مقاومت انتقال بار در لایه مضاعف یا بعبارت دیگر افزایش مقاومت پلاریزاسیون است. این طور به نظر می رسد که با ایجاد لایه سطحی نانوکریستالی، مقاومت در برابر خوردگی افزایش می یابد. این نتیجه با اندکی اختلاف در نرخ تغییرات با نتایج بدست



شکل (۷):

مدار معادل الکتریکی منحنی های امپدانس جدول (۵): مقادیر بدست آمده از



شکل (۸): تصاویر SEM سطح نمونه ها پس از آزمون پلاریزاسیون تافل با بزرگنمایی ۲۰۰۰ برابر: (الف): SMAT-0 (ب): SMAT-10، (ج):

SMAT-20، (د): SMAT-30

آمده از آزمون پلاریزاسیون همخوانی دارد. از سوی دیگر وجود مدول CPE به جای مدول خازنی نشان از تاثیر کیفیت سطح روی رفتار ذخیره بار در لایه مضاعف دارد. اندازه این مدول به همراه n که به ضریب خشنی سطح معروف بوده و به صورت نسبت سطح ظاهری به سطح واقعی تعریف می شود، تاثیر خود را به صورت له شدگی منحنی نایکوئیست نشان می دهد. کاهش پارامتر n و فاصله گرفتن آن از یک به معنی افزایش ناهمواری های سطحی در اثر افزایش زمان عملیات است. افزایش زبری و ناهمواری های سطح باعث جذب آسان تر یون ها و اجزای باردار موجود در الکترولیت روی سطح الکتروود می شود اما به دلیل افزایش مقاومت انتقال بار، تجمع این اجزاء در لایه مضاعف افزایش یافته و ظرفیت خازنی به تبع آن زیاد می شود. وجود مدول امپدانس واربرگ در فرکانس های پایین نشان دهنده این است که خوردگی توسط نفوذ محصولات خوردگی یا یون های خورنده موجود در الکترولیت درون این محصولات به سمت سطح یا به درون الکترولیت کنترل می شود. این مدول که به واربرگ طول محدود FLW (Finite Length Warburg) معروف است، در واقع حل معادله نفوذ ذره در یک بعد بوده و مقدار آن از رابطه زیر قابل محاسبه است [۲۴]:

$$Z = R \cdot \coth((i \cdot T \cdot \omega)^P) / (i \cdot T \cdot \omega)^P \quad (۴)$$

در شرایطی که نفوذ حاکم باشد، معادله زیر برقرار خواهد بود.

$$W_T = L^2 / D \quad (۵)$$

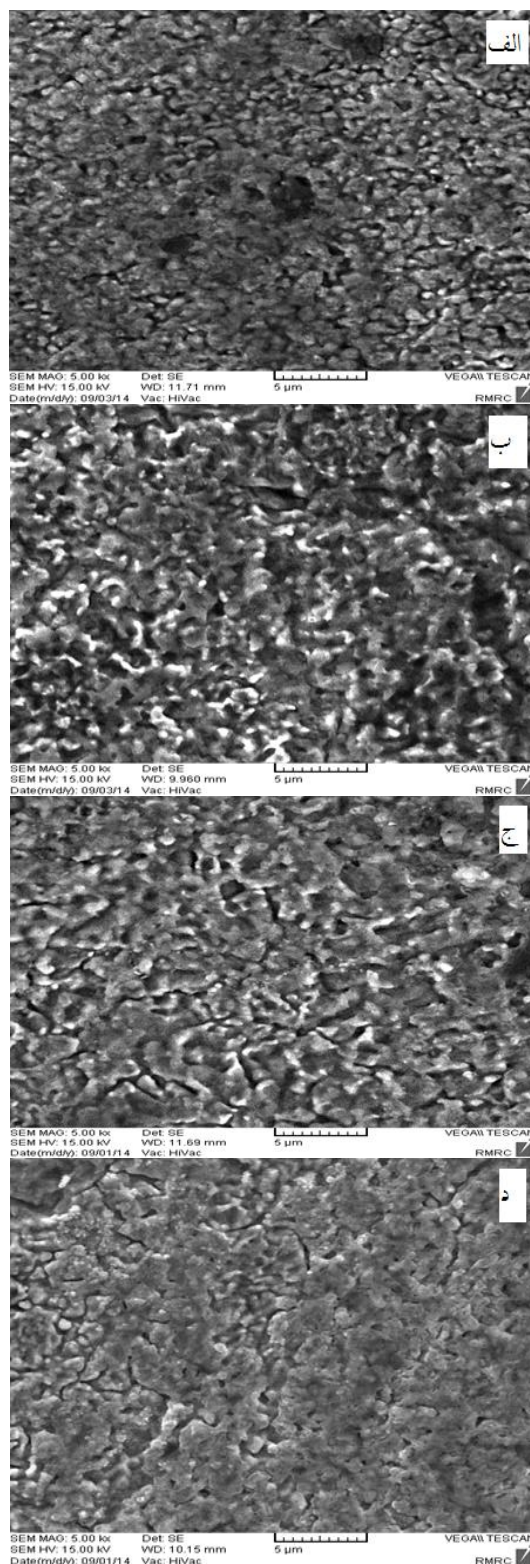
که در معادله ۵، L مسافت نفوذ و D ضریب نفوذ است. بنابراین ملاحظه می شود که با افزایش زمان عملیات سایش مکانیکی، W_T کاهش یافته و در نتیجه L نیز کاهش یافته است. تغییرات این پارامتر با تغییرات n همسو می باشد که می توان در نهایت اینطور نتیجه گیری کرد که با افزایش ناهمواری های سطح، طول منطقه نفوذ کاهش یافته است.

شکل های ۸ و ۹ تصاویر میکروسکوپ الکترونی نمونه ها را بعد از آزمون خوردگی در محیط NaCl ۳/۵٪ نشان می دهند.

بطوریکه در تصاویر مشاهده می‌شود با افزایش زمان عملیات نوع خوردگی از حالت موضعی که در مرز دانه‌ها متمرکز شده بصورت خوردگی یکنواخت درآمده است. دلیل تغییر نوع خوردگی را می‌توان به ایجاد لایه نانوکریستالی و گسترش مرز دانه‌ها و نابجایی‌ها نسبت داد بدین صورت که در نمونه خام پدیده خوردگی اثر خود را به شکل شیارهای باریک و عمیق متمرکز در مرز دانه‌ها نشان می‌دهد. با افزایش زمان بر دانسیته مرز دانه افزوده شده و در نتیجه مکان‌های انجام واکنش انحلال آندی نیز افزایش یافته‌اند، در نتیجه عمق شیارهای خورده شده کاهش پیدا کرده‌اند. با توجه به توزیع مرز دانه‌ها در سطح نمونه، این اثر خود را به صورت خوردگی یکنواخت نشان می‌دهد.

۴- نتیجه گیری

- ۱- در این تحقیق مشخص شد که توسط عملیات مکانیکی سطحی تدریجی (SMAT) امکان ایجاد یک لایه نانوکریستالی روی سطح نمونه‌های مسی وجود دارد.
- ۲- نتایج بدست آمده از الگوی پراش اشعه X بخوبی نشان داد که با افزایش زمان عملیات، اندازه کریستالیت‌های نمونه‌ها روندی کاهشی دارد.
- ۳- نتایج حاصل شده از آزمون‌های پلاریزاسیون تافل و امپدانس الکتروشیمیایی در محلول NaCl ۳٪ نشان داد که افزایش زمان SMAT باعث کاهش سرعت خوردگی می‌شود که در این میان با توجه به هزینه عملیات، زمان ۱۰ دقیقه‌ای برای انجام عملیات مناسب است.
- ۴- نتایج بدست آمده از بررسی‌های SEM نشان داد که با افزایش زمان عملیات مکانیکی سطحی، نوع خوردگی از شیارهای عمیق و متمرکز در مرز دانه‌های اولیه بدلیل کاهش اندازه کریستال‌ها و افزایش دانسیته سطحی مرز دانه‌ها به خوردگی یکنواخت تغییر یافته است.
- ۵- نتایج بدست آمده از تصاویر میکروسکوپ الکترونی برای نمونه‌های تحت عملیات در زمانهای مختلف، مطابقت خوبی با



شکل (۹): تصاویر SEM سطح نمونه‌ها پس از آزمون پلاریزاسیون تافل با بزرگنمایی ۵۰۰۰ برابر: (الف) SMAT-0، (ب) SMAT-10، (ج) SMAT-20، (د) SMAT-30

- [9] C. X. Huang, K. Wang, S. D. Wu, Z. F. Zhang, G. Y. Li & S. X. Li, "Deformation twinning in polycrystalline copper at room temperature and low strain rate", *Acta Materialia*, Vol. 54, pp. 655–665, 2006.
- [10] L. Huang, J. Lu & M. Troyon, "Nano-mechanical properties of nanostructured titanium prepared by SMAT", *Surface & Coatings Technology*, Vol. 201, pp. 208–213, 2006.
- [11] X. Wu, N. Tao, Y. Hong, G. Liu, B. Xu, J. Lu & K. Lu, "Strain-induced grain refinement of cobalt during surface mechanical attrition treatment", *Acta Materialia*, Vol. 53, pp. 681–691, 2005.
- [12] H. Yun-wei, D. Bo, Z. Cheng, J. Yi-ming & L. Jin, "Effect of Surface Mechanical Attrition Treatment on Corrosion Behavior of 316 Stainless Steel", *Journal of iron and steel research international*, Vol. 16, pp. 68-72, 2009.
- [13] H. W. Zhang, Z. K. Hei, G. Liu, J. Lu & K. Lu, "Formation of nanostructured surface layer on AISI 304 stainless steel by means of surface mechanical attrition treatment", *Acta Materialia*, Vol. 51, pp. 1871–1881, 2003.
- [14] K. D. Ralston, D. Fabijanic & N. Birbilis, "Effect of grain size on corrosion of high purity aluminium", *Electrochimica Acta*, Vol. 56, pp. 1729-1736, 2011.
- [15] T. Balusamy, S. Kumar & T. S. N. Narayanan, "Effect of surface nanocrystallization on the corrosion behavior of AISI 409 stainless steel", *Corrosion Science*, Vol. 52, pp. 3826–3834, 2010.
- [16] L. Yurong, L. Wanming, W. Yinghui, H. Lifeng & D. Huayun, "Treated Surface Layer with Nanocrystallines on Cu-10Ni Alloy", *Corrosion science and protection technology*, Vol. 24, pp. 397- 400, 2012.
- [17] S. Kumar, S. G. S. Raman, T. S. N. S. Narayanan & R. Gnanamoorthy, "Influence of counterbody material on fretting wear behaviour of surface mechanical attrition treated Ti-6Al-4V", *Tribology International*, Vol. 57, pp. 107–114, 2013.
- [18] S. Jelliti, C. Richard, D. Reira, T. Roland, M. Chemkhi & C. Demangel, "Effect of surface nanocrystallization on the corrosion behavior of Ti-6Al-4V titanium alloy", *Surface & Coatings Technology*, Vol. 224, pp. 82–87, 2013.
- آزمون‌های پلاریزاسیون و امپدانس الکتروشیمیایی نشان می‌دهد.
- ۵- تقدیر و تشکر**
- نویسندگان این مقاله از حوزه معاونت محترم پژوهشی دانشگاه شهرکرد به دلیل تامین هزینه‌های انجام این پژوهش قدردانی می‌نمایند.
- ۶- مراجع**
- [1] L. Wagner, "Mechanical surface treatments on titanium, aluminum and magnesium alloys", *Materials Science Engineering*, Vol. A263, pp. 210-216, 1999.
- [2] K. Dai & L. Shaw, "Comparison between shot peening and surface Nano crystallization and hardening processes", *Materials Science Engineering*, Vol. A463, pp. 46-53, 2007.
- [3] N. R. Tao, J. Lu, b & K. Lu, "Surface Nano crystallization by Surface Mechanical Attrition Treatment", *Materials Science Forum*, Vol. 579, pp. 91-108, 2008.
- [4] N. R. Tao, Z. B. Wang, W. P. Tong, M. L. Sui, J. Lu & K. Lu, "An investigation of surface Nano crystallization mechanism in Fe induced by surface mechanical attrition treatment", *Acta Materialia*, Vol. 50, pp. 4603–4616, 2002.
- [5] Y. S. Zhang, Z. Han, K. Wang & K. Lu, "Friction and wear behaviors of Nano crystalline surface layer of pure copper", *Wear*, Vol. 260, pp.942–948, 2006.
- [6] K. Lu & J. Lu, "Nanostructured surface layer on metallic materials induced by surface mechanical attrition treatment", *Materials Science and Engineering*, Vol. A375–377, pp. 38–45, 2004.
- [7] K. Wang, N. R. Tao, G. Liu, J. Lu & K. Lu, "Plastic strain-induced grain refinement at the nanometer scale in copper", *Acta Materialia*, Vol. 54, pp. 5281–5291, 2006.
- [8] Y. M. Wang, K. Wang, D. Pan, K. Lu, K. J. Hemker & E. Ma, "Microsample tensile testing of nanocrystalline copper", *Scripta Materialia*, Vol. 48, pp. 1581–1586, 2003.

- [19] Monshi, M. R. Foroughi & M. R. Monshi, "Modified Scherrer Equation to Estimate More Accurately Nano-Crystallite Size Using XRD", World Journal of Nano Science and Engineering, Vol. 2, pp. 154-160, 2012.
- [20] ASTM G3-89R99: Standard Practice for Conventions Applicable to Electrochemical Measurements in Corrosion Testing.
- [21] F. kargar, M. laleh, T. shahrabi & A. S. rouhaghdam, "effect of treatment time on characterization and properties of nanocrystalline surface layer in copper induced by surface mechanical attrition treatment", Bulletin Material Science, Vol. 37, pp. 1087-1094, 2014.
- [22] W. Li, L. Hu, S. Zhang & B. Hou, "Effect of two fungicides on the corrosion resistance of copper in 3.5% NaCl solution under various conditions", corrosion science, Vol. 53, pp. 735-745, 2011.
- [23] H. Miyamoto, K. Harada, T. Mimaki, A. Vinogradov & S. Hashimoto, "Corrosion of ultra-fine grained copper fabricated by equal-channel angular pressing", corrosion science, Vol. 50, pp. 1215-1220, 2008.
- [24] C. Criado, P. Gala'n-Montenegro, P. Vela'squez & J.R. Ramos-Barrado, "Diffusion with general boundary conditions in electrochemical systems", Journal of Electroanalytical Chemistry, Vol. 488, pp. 59-63, 2000.

۷- پی نوشت

- [1] The effect of surface mechanical attrition treatment time on corrosion behavior of pure Copper
- [2] Physical Vapor Deposition
- [3] Chemical Vapor Deposition
- [4] Shot peening
- [5] Severe Plastic Deformation
- [6] Stacking Fault Energy