

بررسی رفتار خوردگی لایه‌های نانوبلوری نیکل ایجاد شده به روش عملیات مکانیکی تدریجی سطحی (SMAT) در محلول‌های قلیایی

نیما زاغیان^۱، بهروز شایق بروجنی^{۲*}

^۱ مرکز تحقیقات مواد پیشرفته، دانشکده مهندسی مواد، واحد نجف آباد، دانشگاه آزاد اسلامی، نجف آباد، ایران.

^۲ دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه شهرکرد، شهرکرد، ایران.

تاریخ ثبت اولیه: ۱۳۹۶/۱۲/۱۲، تاریخ دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۳۹۷/۰۷/۰۸، تاریخ پذیرش قطعی: ۱۳۹۸/۰۳/۰۲

چکیده در این پژوهش، مقاومت به خوردگی لایه‌های نانوبلوری نیکل ایجاد شده به روش عملیات مکانیکی تدریجی سطحی (SMAT) در محلول ۱۰٪ هیدروکسید سدیم مورد بررسی قرار گرفت. برای مشخصه‌یابی لایه‌های نانوبلوری نیکل ایجاد شده از آزمون‌های پراش پرتو X (XRD)، میکروسکوپی الکترونی روبشی گسیل میدانی (FE-SEM)، میکروسکوپی نوری و آزمون زبری‌سنجی استفاده شد. الگوهای XRD نشان دادند با گذشت زمان از شدت قله‌ها کاسته و قله‌ها پهن‌تر شدند اما بعد از ۶۰ دقیقه شدت افزایش یافت. لایه‌های نانوبلوری نیکل ایجاد شده به روش SMAT، در همه زمان‌ها مقاومت به خوردگی بیشتری نسبت به نمونه بالک داشتند.

کلمات کلیدی: لایه‌های نانوبلوری نیکل، محلول قلیایی، خوردگی، عملیات مکانیکی سطحی تدریجی.

Investigation on Corrosion Behavior of Nickel Nanocrystalline layers Induced by Surface Mechanical Attrition Treatment (SMAT) in Alkaline Solutions

Nima Zaghian¹, Behrooz Shayegh Boroujeny^{2*}

¹ Advanced Materials Research Center, Department of Materials Engineering, Najafabad Branch, Islamic Azad University, Najafabad, Iran.

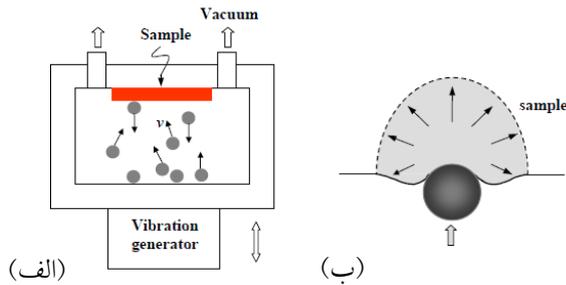
² Department of Material Engineering, Shahrekord University, Shahrekord, Iran.

Abstract In this study, the corrosion resistance of Nickel nanocrystalline layers induced by Surface Mechanical Attrition Treatment (SMAT) in 10% NaOH was investigated. Nickel nanocrystalline layers were studied by X-ray Diffraction (XRD), Field Emission Scanning Electron Microscopy (FE-SEM), Optical Microscopy and roughness test. XRD patterns showed that the peaks intensities were found to decrease due to peak broadening by increasing the treatment time. However, after 60 min, the intensity of the peaks was increased. Nickel nanocrystalline layers induced by SMAT showed better corrosion resistance than that of bulk Ni in all treatment times.

Keywords: Nickel nanocrystalline layers, Alkaline solution, Corrosion, SMAT.

۱- مقدمه

کوتاهی سطح مورد عملیات قرار می‌گیرد. سرعت گلوله‌ها با توجه به بسامد لرزش، اندازه و فاصله بین آنها به‌طور معمول بین ۱ تا 20 m/s است. جهت برخورد گلوله‌ها به سطح نمونه به دلیل تصادفی بودن حرکت گلوله‌ها در محفظه نسبتاً تصادفی است. همان‌طور که در شکل ۱-ب نشان داده شده است، هر برخورد تغییرشکل پلاستیک با کرنش زیادی را در لایه سطحی نمونه ایجاد می‌کند [۵].



شکل ۱. تصویر (الف) طرح‌واره‌ای از دستگاه SMAT.

(ب) تغییرشکل پلاستیک موضعی ایجاد شده در لایه سطحی به وسیله ضربه گلوله [۵].

سازوکار ریزدانه شدن حین تغییرشکل پلاستیک بالک فلزات و تشکیل لایه نانوبلوری از چندبلوری‌های درشت دانه در لایه سطحی در اثر فرآیند SMAT به دلیل فعالیت نابجایی‌ها و گسترش مرزهای دانه است. رفتار تغییرشکل پلاستیک و فعالیت نابجایی‌ها در فلزات به شدت به ساختار شبکه و انرژی نقص در چیده شدن^۵ (SFE) بستگی دارد. به عنوان مثال، برای موادی که دارای SFE زیادی هستند، دیواره‌ها و سلول‌های نابجایی باعث افزایش کرنش می‌شوند و مرزهای فرعی شکل می‌گیرند و باعث تقسیم شدن دانه‌های درشت می‌شوند. در حالی‌که برای موادی که دارای SFE کمی هستند، سازوکار تغییرشکل پلاستیک، تغییر حالت از لغزش نابجایی به دوقلوهای مکانیکی است (به‌خصوص در کرنش‌های زیاد و یا دمای کم) [۲، ۶]. نیکل یک ماده مهندسی اساسی است که مقاومت به خوردگی و سایش مناسبی دارد و دارای کاربردهای متنوعی مانند پوشش‌های تزئینی، باتری‌های قابل شارژ، پیل‌های سوختی، سامانه‌های هسته‌ای، توربین‌های گازی هواپیما، پزشکی و صنایع شیمیایی است [۴]. عملیات SMAT بر روی فلزات و آلیاژهایی مانند مس [۷ و ۸]، کبالت [۹]، آهن

مواد نانوساختار به دلیل داشتن خواص منحصر به فرد فیزیکی، شیمیایی و مکانیکی توجه زیادی را به خود جلب کرده‌اند. هم‌چنین می‌توان این مواد را در کاربردهای مختلف صنعتی استفاده کرد [۱]. در بیشتر موارد عیوب ایجاد شده در سطح مواد در اثر خستگی، خوردگی و سایش است. این عیوب ایجاد شده به شدت به ساختار و خواص سطحی ماده حساس هستند. بهبود ریزساختار و خواص سطحی یک راه مؤثر برای افزایش عمر قطعات در حین کار است. با توجه به دلایل فوق سطح مواد به وسیله ایجاد یک لایه سطحی نانوساختار اصلاح می‌شود. بنابراین رفتار و خواص کلی مواد به‌طور چشم‌گیری بهبود پیدا می‌کند [۲ و ۳]. امروزه از روش‌های جدیدی مانند تغییرشکل در کانال‌های مشابه زاویه‌دار^۱ (ECAP)، تغییرشکل پیچشی تحت فشار زیاد^۲ (HPI)، فرآیند نورد تجمعی^۳ (ARB)، آسیای گلوله‌ای و عملیات مکانیکی تدریجی سطحی^۴ (SMAT) برای ایجاد یک لایه سطحی نانوبلوری در سطح مواد فلزی به منظور ارتقای خواص و عملکرد آن‌ها استفاده می‌شود. نکته اصلی در ایجاد یک لایه سطحی نانوبلوری در سطح بالک ماده، به‌وجود آوردن تعداد زیادی از عیوب و یا فصل‌مشترک‌ها در سطح ماده است، در این صورت ریزساختار به بلورهایی به اندازه نانومتر تبدیل می‌شود. به بیان دیگر در فرآیند ریز شدن دانه‌ها تا مقیاس نانو به یک لایه سطحی نیاز است، در حالی‌که زمینه درشت دانه دچار تغییری نمی‌شود. عملیات مکانیکی سطحی تدریجی یک روش مؤثر برای به‌وجود آوردن این لایه نانوبلوری است [۴]. شکل ۱-الف) طرح‌واره‌ای از فرآیند SMAT را نشان می‌دهد. گلوله‌های فولادی کروی با سطح نرم (یا مواد دیگر مانند: شیشه و سرامیک) درون محفظه‌ای قرار گرفته‌اند. این محفظه توسط مولدی لرزانده می‌شود. به‌طور معمول قطر گلوله‌ها بین ۱ تا ۱۰ میلی‌متر است و می‌تواند برای مواد گوناگون اندازه متفاوت داشته باشند. بسامد محفظه لرزش بین 50 Hz تا 20 kHz است. در اثر برخورد تعدادی زیادی گلوله با سطح در مدت زمان

¹ Equal-Chanel Angular Pressing

² High Pressure Torsion

³ Accumulative Roll Bonding

⁴ Surface Mechanical Attrition Treatment

⁵ Stacking Fault Energy

شد. زبری سطح نمونه‌های SMAT شده توسط دستگاه M 300-C ساخت شرکت Mohr آلمان اندازه‌گیری شد. ساختار بلوری و اندازه دانه نمونه‌ها با استفاده از دستگاه پراش‌سنج پرتو ایکس^۷ (XRD) مدل PW3040 ساخت شرکت Philips با هدف مسی (طول موج 1.54076 \AA) در محدوده زاویه 2θ ۱۰ تا ۹۰ درجه بررسی شد. آزمون پراش پرتو X نمونه‌ها توسط نرم‌افزار XPert Highscore صورت گرفت. برای محاسبه اندازه دانه‌ها از رابطه تخمین تک خطی^۸ (SLA) استفاده شد. روابط ۱،۲ به صورت زیر تعریف می‌شود [۱۷]:

$$D = 0.89\lambda / B_c \cos\theta \quad (1)$$

$$e = B_c / 4 \tan\theta \quad (2)$$

در این روابط، D اندازه دانه، e میکرو کرنش شبکه، λ طول موج پرتو، θ زاویه براگ و B_c و B_g مربوط به اجزای کوشی و گوسین قله‌های پراش هستند و می‌توان آن‌ها را به وسیله نسبت $2w/B$ (B برابر است با انتگرال زیر قله و $2w$ پهنای قله در نصف بیشینه ارتفاع بر حسب رادیان) و روابط ۳،۴ زیر به دست آورد [۱۲]:

$$B_c = B[2.0207 - 0.4803(2w/B) - 1.17756(2w/B)^2] \quad (3)$$

$$B_g = B[0.6420 + 1.4187 \left| (2w/B) - 2/\pi \right|^{0.5} - 2.2043(2w/B) + 1.8706(2w/B)^2] \quad (4)$$

۲-۲-۲- آزمون‌های خوردگی

رفتار خوردگی پوشش‌های ایجاد شده توسط آزمون‌های پلاریزاسیون تافل و امپدانس الکتروشیمیایی براساس استاندارد ASTM G3-89R99، در محلول ۱۰٪ هیدروکسید سدیم و به وسیله دستگاه پتانسیواستات/گالوانواستات مدل Princeton Applied Research انجام شد. سل به کار برده شده در این آزمون‌ها از نوع متداول سه الکترودی بوده که در آن از الکترود کالومل^۹ (SCE) به عنوان الکترود مرجع، گرافیت به عنوان الکترود کمکی و نمونه‌های SMAT شده به عنوان الکترود کار استفاده شدند. پتانسیل در روش پلاریزاسیون تافل از ۰٫۲۵- ولت تا ۱ ولت نسبت به پتانسیل مدار باز و نرخ روبش پتانسیل یک میلی‌ولت بر ثانیه در نظر گرفته شد. پتانسیل

[۱۰]، منیزیم [۱۱]، آلیاژهای تیتانیوم [۱۳]، آلیاژهای آلومینیوم [۱۴] و فولاد [۱۶] انجام شده است. به طور کلی تمرکز اکثر پژوهش‌های انجام شده بر تغییر خواص مکانیکی در اثر عملیات SMAT بوده و توجه کمتری به مقاومت به خوردگی لایه‌های ایجاد شده در اثر این عملیات وجود دارد. هدف از انجام این پژوهش بررسی مقاومت به خوردگی لایه‌های نانوبلوری نیکل ایجاد شده به روش SMAT در محلول ۱۰٪ هیدروکسید سدیم است.

۲- روش تحقیق

در این پژوهش از نمونه‌هایی از جنس نیکل خالص تجاری استفاده شد. دستگاه طیف‌سنج نشر نور مدل OXFORD برای تجزیه شیمیایی نمونه‌ها به کار گرفته شد. جدول ۱ نتیجه آزمون طیف‌سنج نشر نور نمونه‌های نیکل را نشان می‌دهد. نمونه‌های نیکل پس از برش به صورت دیسک‌هایی به قطر ۱۸ میلی‌متر، به منظور دستیابی به یک ساختار درشت و همگن در دمای 1000°C به مدت دو ساعت تحت عملیات حرارتی آنیل قرار گرفتند. سپس نمونه‌ها با هدف حذف لایه سطحی توسط کاغذ سنباده ۲۰۰ تا ۶۰۰ آماده‌سازی و به مدت ۵، ۱۵، ۳۰ و ۶۰ دقیقه درون دستگاه SMAT قرار گرفتند. بسامد لرزش دستگاه ۵۰ هرتز، فاصله نمونه‌ها از کف محفظه یک سانتی‌متر و از گلوله‌های کروی زیرکونیایی با قطر سه میلی‌متر استفاده شد.

جدول ۱. تجزیه شیمیایی نیکل خالص تجاری مورد استفاده (درصد وزنی).

Mn	Cu	Fe	Co	Al	Nb	W
۰٫۰۳	-	۰٫۰۴	۰٫۰۵	۰٫۰۰۵	۰٫۰۰۵	۰٫۰۲
P	Hf	Mg	Ta	B	pb	Ni
۰٫۰۰۱	<۰٫۰۰۵	۰٫۰۰۱	<۰٫۰۰۵	۰٫۰۰۱	۰٫۰۰۸	۹۹٫۸

۲-۱- مشخصه‌یابی پوشش‌ها

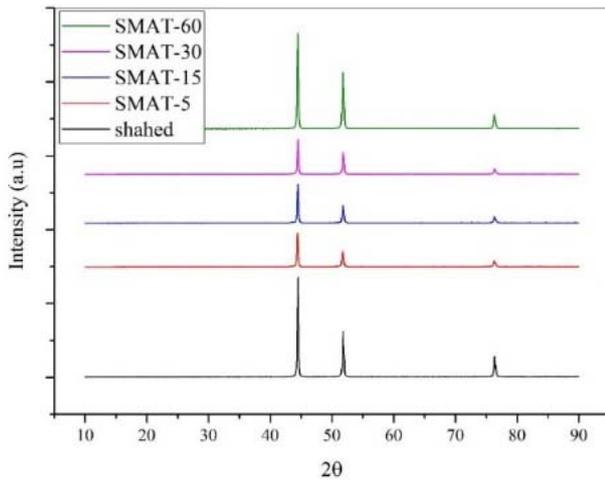
میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی^۶ (FESEM) نوع MIRA 3-XM شرکت TESCAN و میکروسکوپ نوری برای بررسی سطح مقطع پوشش‌ها استفاده

⁷ X-ray Diffraction

⁸ Single Line Approximation

⁹ Saturated Calomel Electrode

⁶ Field Emission Scanning Electron Microscopy



شکل ۳. الگوهای XRD نمونه شاهد و نمونه‌های SMAT شده در زمان‌های ۵، ۱۵، ۳۰ و ۶۰ دقیقه.

لازم به ذکر است که در نمونه ۶۰ دقیقه شدت پیک افزایش یافته ولی به دلیل کاهش اندازه دانه پهنای پیک نسبت به نمونه شاهد بیشتر است. جدول ۲ نتایج حاصل از تحلیل الگوهای پراش پرتو X را نشان می‌دهد.

جدول ۲. اندازه دانه و میکروکرنش نمونه‌های SMAT شده.

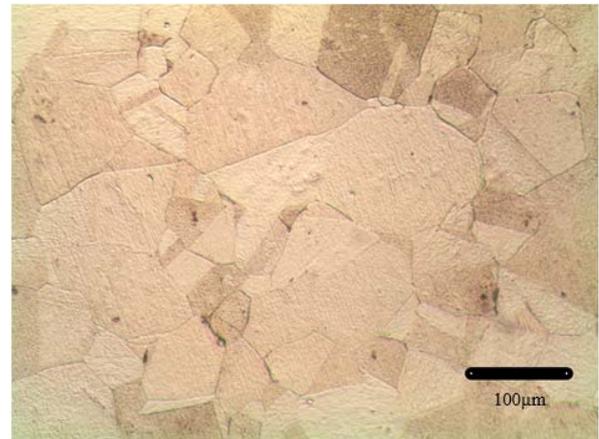
نمونه	اندازه دانه (nm)	میکروکرنش (%) (E)
SMAT-5	۴۵	۰٫۲
SMAT-15	۴۴	۰٫۲
SMAT-30	۶۰	۰٫۲
SMAT-60	۴۸	۰٫۲

شکل ۴ تصاویر میکروسکوپی نوری از سطح مقطع نمونه‌های شاهد و SMAT شده را نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود بر اثر انجام عملیات SMAT و ایجاد تغییر-شکل پلاستیک یک ترک ایجاد شده است که این ترک را به عنوان مبنای تعیین عمق منطقه تغییرشکل یافته می‌توان استفاده نمود. در زمان‌های ۵، ۱۵ و ۶۰ دقیقه با افزایش زمان عملیات، عمق منطقه تغییرشکل بیشتر می‌شود ولی در زمان ۳۰ دقیقه این اتفاق نمی‌افتد. همان‌طور که در جدول ۲ مشخص است در زمان‌های ۵ و ۱۵ دقیقه اندازه دانه کاهش می‌یابد ولی در زمان ۳۰ دقیقه اندازه دانه افزایش پیدا کرده است زیرا بر اثر عملیات SMAT، قسمت‌هایی از سطح، تحت تغییرشکل

خوردگی (E_{corr}) و چگالی جریان خوردگی (i_{corr}) توسط روش برون‌یابی تافل و نرم‌افزار CorrView محاسبه شد. دامنه پتانسیل در آزمون امپدانس الکتروشیمیایی ± 10 میلی‌ولت نسبت به پتانسیل مدار باز و دامنه بسامد از ۱۰ mHz تا ۱۰۰ kHz در نظر گرفته شد. برای تحلیل منحنی‌های نایکوئیست حاصل از آزمون امپدانس از نرم‌افزار Zview استفاده گردید.

۳- نتایج و بحث

شکل ۲ تصویر میکروسکوپی نوری از نمونه بالک نیکل را نشان می‌دهد. میانگین اندازه دانه در این نمونه بالک حدود $80 \mu\text{m}$ بود.

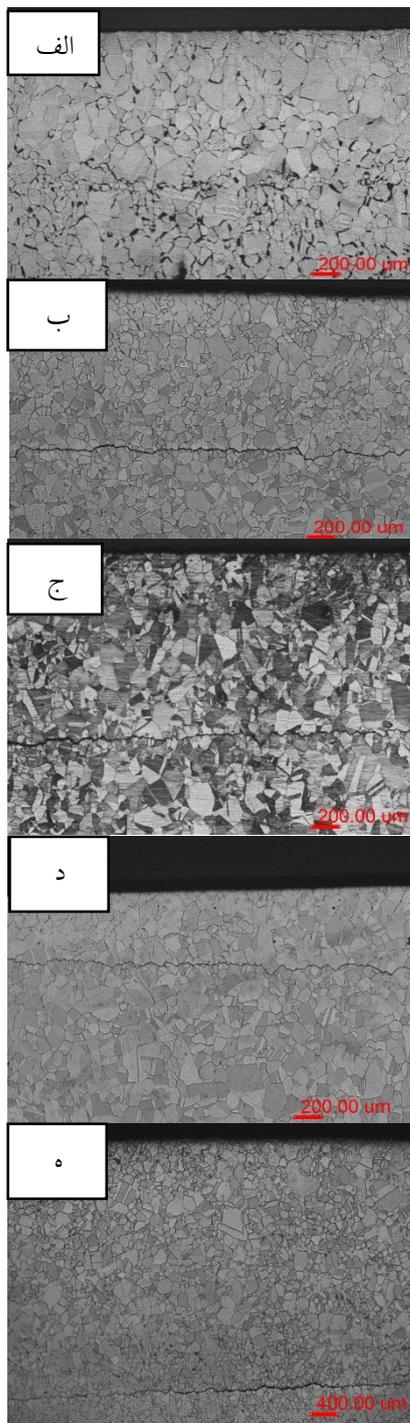


شکل ۲. تصویر میکروسکوپی نوری از نمونه بالک نیکل (آنیل شده).

۳-۱- تأثیر زمان عملیات SMAT بر ریزساختار

شکل ۳ الگوهای XRD نمونه‌های شاهد و SMAT شده را در زمان‌های مختلف نشان می‌دهد. بر اثر انجام عملیات SMAT شدت قله‌ها کاهش یافته و پهن‌تر شده‌اند که این موضوع به دلیل کاهش اندازه دانه و میکروکرنش ایجاد شده بر اثر انجام عملیات SMAT است. هم‌چنین در الگوهای XRD مشاهده می‌شود در زمان‌های ۵، ۱۵ و ۳۰ دقیقه شدت قله‌ها کاهش پیدا کرده ولی در زمان ۶۰ دقیقه شدت قله‌ها افزایش یافته است. چنین رفتاری در الگوهای پرتو X به‌خاطر وجود عیوب ساختاری ماده مانند مرزهای دانه قابل پیش‌بینی است. ابتدا در زمان‌های کوتاه در اثر ریز شدن دانه شدت پیک کاهش پیدا کرده ولی با گذشت زمان و بازیابی دینامیک (آنیل در دمای محیط و بلوری شدن) شدت پیک افزایش یافته است.

دوقلوهای مکانیکی است (به‌خصوص در دمای کم و کرنش زیاد).



شکل ۴. تصاویر میکروسکوپی نوری از سطح مقطع نمونه‌های شاهد (الف) و SMAT شده در زمان‌های ۵ دقیقه (ب) و ۳۰ دقیقه (د) و ۶۰ دقیقه (ه).

پلاستیک شدید قرار می‌گیرند که این موضوع باعث می‌شود دمای این نقاط تا حدودی بیشتر از سایر نقاط گردد که خود می‌تواند منجر به افزایش اندازه دانه‌ها پس از تبلور مجدد دانه‌ها (آنیل در دمای محیط) گردد. همچنین همانند علت قبل ممکن است تغییر شکل پلاستیک موضعی بیشتر به این مناطق اعمال گردیده است به‌طوری‌که قبل از تمام شدن عملیات SMAT، دانه‌هایی در حدود ۴۰ تا ۵۰ نانومتر در این مناطق تشکیل شده باشد ولی در ادامه فرآیند طبق سازوکار به هم آمیختگی چرخش مرزدانه/دانه، دانه‌ها [۱] بر اثر تغییر شکل، طوری نسبت به یکدیگر می‌چرخند که صفحات مشابه آن‌ها در کنار یکدیگر قرار می‌گیرد و بر اثر گرمای موضعی ایجاد شده نابجایی‌های انباشته شده در مرزدانه‌ها، آزاد و موجب تلفیق دانه‌ها در این شرایط می‌گردد. بنابراین در زمان ۳۰ دقیقه به جای افزایش عمق منطقه تغییر شکل، اندازه دانه افزایش یافته است. همان‌طور که در شکل ۴ مشخص است، تغییر شکل پلاستیک ایجاد شده در سطح نمونه‌ها در زمان ۶۰ دقیقه بیشتر است. در جدول ۲، اندازه دانه در مدت زمان پنج دقیقه به ۴۵ نانومتر رسیده است و با گذشت زمان (۱۵ دقیقه) تنها یک نانومتر اندازه دانه کاهش یافته است. نتایج حاصل از تحقیقات قبلی نیز نشان می‌دهد در مدت زمان کوتاهی نانوبلوری شدن لایه سطحی اتفاق می‌افتد و افزایش زمان عملیات تأثیر ناچیزی بر روی اندازه بلورک‌ها دارد [۷]. در شکل ۴ لایه نانوبلوری ایجاد شده بر اثر عملیات SMAT قابل مشاهده نبود، به این منظور از سطح مقطع نمونه SMAT شده در مدت زمان پنج دقیقه تصاویر FE-SEM گرفته شد. شکل ۵ تصاویر FE-SEM از سطح مقطع نمونه عملیاتی شده به مدت پنج دقیقه و نمونه شاهد را نشان می‌دهد. لایه نانوبلوری ایجاد شده بر اثر انجام عملیات SMAT به‌خوبی قابل مشاهده است. ضخامت این لایه $1 \mu\text{m}$ تخمین زده شد. سازوکار ریزدانه شدن در حین تغییر شکل پلاستیک بالک فلزات به شدت به ساختار شبکه و انرژی نقص در چیده شدن (SFE) بستگی دارد. نیکل دارای ساختار مکعبی با وجوه مرکزپر^{۱۰} (FCC) و با انرژی نقص در چیده شدن متوسط (90 ms/m^2) است. سازوکار تغییر شکل پلاستیک در این فلزات به صورت تغییر حالت از لغزش نابجایی‌ها به

¹⁰ Face Centered Cubic

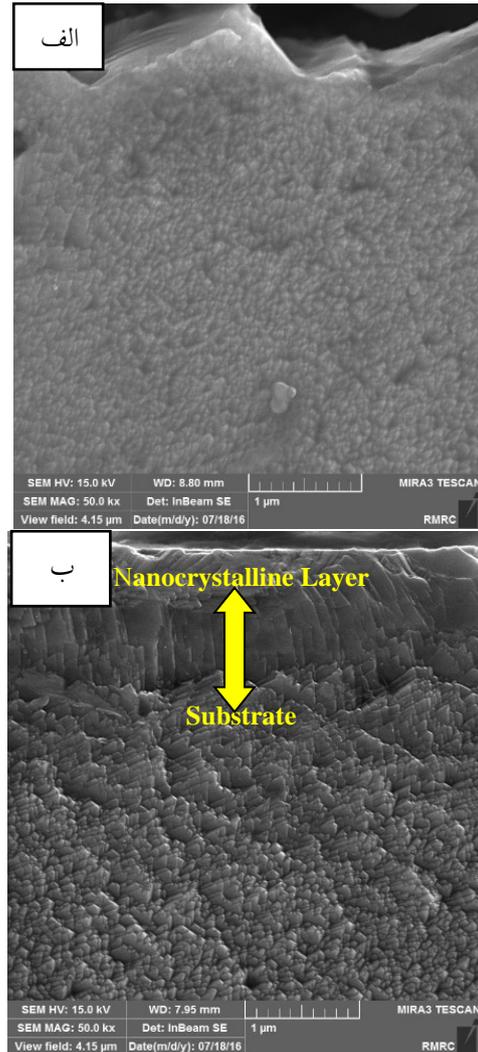
جدول ۳. زبری سطح نمونه های شاهد و SMAT شده در زمان های ۵، ۱۵، ۳۰ و ۶۰ دقیقه.

نمونه	زبری سطح (μm)		
	R_a	R_z	R_q
شاهد	۰٫۷	۳٫۸	۱٫۱
SMAT-5	۰٫۷	۳٫۶	۱٫۲
SMAT-15	۰٫۸	۳٫۸	۱٫۱
SMAT-30	۰٫۹	۳٫۶	۱٫۵
SMAT-60	۰٫۸	۳٫۹	۱٫۱

۲-۳- رفتار خوردگی

۱-۲-۳- پلاریزاسیون پتانسیودینامیک

شکل ۶ نمودارهای پلاریزاسیون نمونه‌های شاهد و SMAT شده را در زمان‌های مختلف نشان می‌دهد. تمام نمونه‌ها رفتار اکتیو-پسیو از خود نشان می‌دهند با این تفاوت که وسعت ناحیه پسیو در اثر انجام عملیات SMAT کاهش یافته است. نتایج این آزمون در جدول ۴ آورده شده است. در تمام زمان‌ها مقاومت به خوردگی نسبت به نمونه شاهد افزایش یافته است. چگالی جریان پسیو شدن (i_{pass})، پتانسیل خوردگی (E_{corr}) و چگالی جریان خوردگی (i_{corr}) بر اثر انجام عملیات SMAT تغییر کرده است. چگالی جریان پسیو شدن نمونه‌های SMAT شده نسبت به نمونه شاهد افزایش یافته است. این موضوع بیان‌گر طبیعت محافظ فیلم‌های پسیو تشکیل شده بر روی پوشش‌های نانوبلوری نیکل است. دلیل افزایش چگالی جریان این است که پوشش‌های نانوبلوری نیکل دارای عیوب زیادی هستند و نفوذ کاتیون‌های نیکل از میان این عیوب به راحتی انجام می‌شود، پس چگالی جریان پسیو شدن افزایش می‌یابد. پتانسیل خوردگی با گذشت زمان به طرف مقادیر منفی جابه‌جایی پیدا کرده است. نکته قابل توجه در جدول ۴ افزایش چگالی جریان خوردگی در زمان ۳۰ دقیقه است. همان‌طور که گفته شد عملیات SMAT منجر به افزایش زبری سطح می‌گردد. با توجه به جدول ۳ در زمان ۳۰ دقیقه زبری

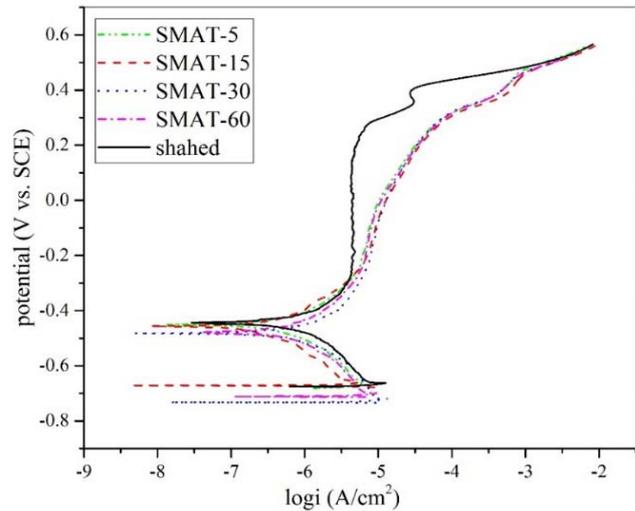


شکل ۵. تصاویر FESEM از سطح مقطع نمونه شاهد (الف) و نمونه SMAT شده (ب) در مدت زمان ۵ دقیقه.

جدول ۳ زبری سطح (R_a) نمونه های شاهد و SMAT

شده را نشان می‌دهد. بر اثر انجام عملیات SMAT، زبری سطح افزایش پیدا می‌کند زیرا بر اثر برخورد گلوله‌ها با سطح، پستی و بلندی هایی ایجاد می‌شود. همان‌طور که در جدول ۳ مشخص است با گذشت زمان (۶۰ دقیقه) زبری سطح کاهش پیدا کرده است زیرا در زمان‌های اولیه به دلیل تغییر شکل موضعی، زبری سطح افزایش می‌یابد ولی با گذشت زمان، گودی‌های ایجاد شده کوچک‌تر شده و کم‌کم به هم می‌پیوندند و سطح دارای یکنواختی بیشتری می‌شود [۷، ۱۵ و ۱۶].

قابل توجهی کاهش پیدا کرده زیرا افزایش زبری سطح در این زمانها کمک به تشکیل سریع تر فیلم پسیو می کند. توضیحات فوق عملکرد دوگانه افزایش زبری سطح را نشان می دهد. هم چنین مرزهای دانه و نابجایی ها دارای انرژی الاستیک نهفته ای هستند که باعث می شود به عنوان مکان های آندی مرجح شناخته شوند. بنابراین مرزهای دانه نقش آند و دانه نقش کاتد را بازی می کند. در این حالت، نسبت مساحت آند به کاتد بر روی میزان خوردگی به شدت مؤثر است. سطح بزرگ کاتد، واکنش احیا را تسهیل می کند و بنابراین انحلال آندی مطابق با اصل ختثایی الکتریکی باید افزایش یابد. به عبارت دیگر، زمانی که سطح دانه بسیار بزرگتر از مرز دانه باشد، سرعت خوردگی در مرز دانه ها افزایش خواهد یافت. با ریزش دانه ها در ابعاد نانو می توان این طور تصور کرد که نسبت مساحت آند به کاتد به نفع مرز دانه ها تغییر کرده و از مکان های کاتدی به شدت کاسته شده است. در این صورت فرآیند خوردگی دچار کنترل کاتدی می شود، به این معنی که چون مکان های انجام واکنش کاتدی کاهش یافته است به تبع آن از سرعت واکنش های آندی نیز کم شده و در نهایت منجر به کاهش سرعت خوردگی می شود [۱۸]. با توجه به جدول ۴ در زمان ۶۰ دقیقه چگالی جریان خوردگی نسبت به زمان های ۵ و ۱۵ دقیقه افزایش یافته است زیرا همان طور که گفته شد بر اثر انجام عملیات SMAT، چگالی عیوب افزایش می یابد ولی افزایش بیش از حد چگالی عیوب باعث افزایش انرژی آزاد سطح و کاهش تابع الکترون می گردد و این موضوع سبب می شود واکنش های الکتروشیمیایی به راحتی انجام شوند و بنابراین سرعت خوردگی افزایش می یابد. به عبارت دیگر در زمان های کوتاه، افزایش چگالی عیوب، چگالی جریان خوردگی را به دلیل کمک بیشتر به تشکیل فیلم پسیو کاهش داد ولی همان عیوب در زمان های بیشتر تأثیر منفی بر مقاومت خوردگی داشتند. نکته قابل توجه در مقادیر چگالی جریان خوردگی در جدول ۴ این است که در حدود ۵۱ درصد کاهش چگالی جریان خوردگی طی پنج دقیقه اول عملیات اتفاق می افتد و افزایش زمان به ۱۵ دقیقه به میزان ۳۵ درصد از چگالی جریان خوردگی می کاهد. بنابراین با توجه به این که افزایش زمان عملیات به بیش از پنج دقیقه صرف نظر از افزایش هزینه های آن، تأثیر کمتری روی افزایش مقاومت به خوردگی دارد،

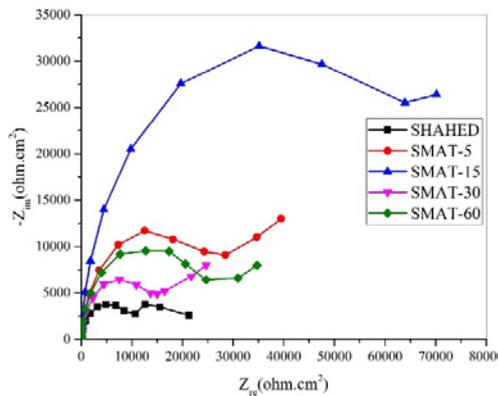


شکل ۶. نمودار پلاریزاسیون برای نمونه های شاهد و SMAT شده در زمان های ۵، ۱۵، ۳۰ و ۶۰ دقیقه در محلول ۱۰٪ هیدروکسید سدیم.

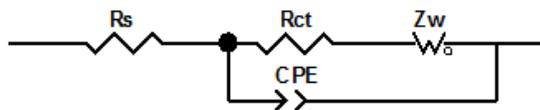
جدول ۴. نتایج حاصل از آزمون پلاریزاسیون برای نمونه های شاهد و SMAT شده در زمان های ۵، ۱۵، ۳۰ و ۶۰ دقیقه در محلول ۱۰٪ هیدروکسید سدیم.

نمونه	i_{corr} ($\mu A/cm^2$)	E_{corr} (V vs. SCE)	i_{pass} ($\mu A/cm^2$)
شاهد	۰٫۸۸	-۰٫۴۴	۴٫۱۲
SMAT-5	۰٫۴۵	-۰٫۴۴	۶٫۰۳
SMAT-15	۰٫۳۱	-۰٫۴۵	۶٫۸۴
SMAT-30	۰٫۷۹	-۰٫۴۷	۷٫۸۲
SMAT-60	۰٫۶۶	-۰٫۴۷	۶٫۹۱

سطح به حداکثر مقدار خود می رسد. افزایش زبری سطح سبب می شود تابع کار الکترون کاهش پیدا کند و به این ترتیب واکنش های الکتروشیمیایی راحت تر انجام می شوند. از طرف دیگر، افزایش زبری سطح، امکان تشکیل حفرات خوردگی ناپایدار را بیشتر می کند. به طور کلی در اثر انجام کار سرد بر روی فلزات به دلیل تغییر شکل پلاستیک انرژی خارجی در فلز ایجاد می شود و این موضوع سبب ناپایدار شدن ساختار می گردد. در این مورد در اثر انجام عملیات SMAT در زمان ۳۰ دقیقه به دلیل ناپایدار شدن ساختار، مقاومت به خوردگی کاهش می یابد اما با گذشت زمان (۶۰ دقیقه) به دلیل کاهش انرژی آزاد ساختار در اثر تشکیل سلول های نابجایی و کاهش اندازه دانه دوباره مقاومت به خوردگی افزایش پیدا می کند. در زمان های اولیه (۵ و ۱۵ دقیقه)، با توجه به اینکه زبری سطح افزایش پیدا کرده است اما چگالی جریان خوردگی به مقدار



شکل ۷. نمودارهای نایکوئیست نمونه‌های شاهد و SMAT شده در زمان‌های ۵، ۱۵، ۳۰ و ۶۰ دقیقه در محلول ۱۰٪ هیدروکسید سدیم.



شکل ۸. مدار معادل منحنی‌های امپدانس.

مورد پوشش‌های نانوبلوری نیکل با کاهش اندازه دانه، ظرفیت فیلم پسیو نیز کاهش پیدا می‌کند که نشان می‌دهد فیلمی محافظ و صاف تشکیل شده است.

جدول ۵. نتایج حاصل از آزمون امپدانس برای نمونه‌های شاهد و SMAT شده در زمان‌های ۵، ۱۵، ۳۰ و ۶۰ دقیقه در محلول ۱۰٪ هیدروکسید سدیم.

نمونه	R_s ($\Omega.cm^{-2}$)	R_{ct} ($\Omega.cm^{-2}$)	Q ($\mu F.cm^{-2}$)	n
شاهد	۴,۰۶	۱۰,۰۰۰	۱۰	۰,۸۳
SMAT-5	۳,۶۹	۲۵,۰۰۰	۳	۰,۹
SMAT-15	۳,۶۵	۷۰,۰۰۰	۹	۰,۹۱
SMAT-30	۴,۰۲	۱۴,۰۰۰	۰,۵	۰,۹
SMAT-60	۳,۷۴	۲۲,۰۰۰	۹	۰,۸۹

از طرفی، ظرفیت (Q) با طبیعت فیلم پسیو رابطه دارد و می‌تواند به صورت زیر بیان شود [۱۲]:

$$Q = \epsilon \epsilon_0 A / L \quad (6)$$

بنابراین می‌توان نتیجه گرفت با طی زمان پنج دقیقه‌ای عملیات می‌توان مقاومت به خوردگی را به میزان قابل قبولی افزایش داد.

۳-۲-۲- طیف‌نگاری امپدانس الکتروشیمیایی

به منظور بررسی تأثیر کاهش اندازه دانه بر پایداری فیلم پسیو، آزمون‌های امپدانس الکتروشیمیایی نیز انجام شدند. شکل ۷ نمودارهای نایکوئیست را نشان می‌دهد. به منظور بررسی رفتار خوردگی نمونه‌های SMAT شده و شاهد از یک مدار معادل (شکل ۸) برای منطبق کردن داده‌ها استفاده گردید. در این مدار، R_s و R_{ct} نشان‌دهنده مقاومت محلول و مقاومت انتقال بار هستند. همچنین CPE نشان‌دهنده ظرفیت فیلم پسیو است. دلایل استفاده از CPE به جای خازن مطلوب را این‌گونه می‌توان بیان کرد که خازن‌ها در آزمون‌های امپدانس به دلیل پیچیده بودن فرآیندهای خوردگی در فصل مشترک اغلب به صورت مطلوب عمل نمی‌کنند. از طرفی به‌طور معمول CPE به جای خازن مطلوب استفاده می‌شود تا نشان دهد که نمونه‌ها دارای سطح زبری هستند. امپدانس CPE به صورت زیر تعریف می‌شود (رابطه (۵)):

$$Z_{CPE} = [Q(j\omega)^n]^{-1} \quad (5)$$

n توان CPE و در محدوده بین -۱ تا ۱ است، $\omega = 2\pi f$ و Q مقدار ظرفیت فیلم پسیو است. علاوه بر این در بسامدهای پایین، امپدانس واربرگ نیز مشاهده شد که نشان می‌دهد ساز-وکار خوردگی علاوه بر انتقال بار توسط نفوذ نیز کنترل می‌شود. نتایج حاصل از آزمون امپدانس در جدول ۵ آورده شده‌اند. می‌توان مشاهده کرد که مقادیر R_s تقریباً مشابه یکدیگر هستند زیرا مکان‌های الکترودهی کار و مرجع در حین انجام آزمون‌ها ثابت بوده‌اند. مقادیر R_{ct} برای نمونه‌های SMAT شده از نمونه شاهد بیشتر است. بر این اساس تمایل به خوردگی نمونه‌های SMAT شده از نمونه شاهد کمتر است. مقادیر n به یک نزدیک نیست که نشان می‌دهد فیلم‌های پسیو تشکیل شده بر روی تمام نمونه‌ها رفتاری شبیه به خازن مطلوب ندارد. در

- آزمون‌های پلاریزاسیون و امپدانس الکتروشیمیایی نشان دادند در تمامی زمان‌ها مقاومت به خوردگی پوشش‌های نانو- بلوری از بالک نیکل بیشتر است و با توجه به هزینه عملیات، زمان ۱۵ دقیقه به عنوان زمان بهینه مشخص شد.

- بر اثر انجام عملیات SMAT وسعت ناحیه پسیو نسبت به نمونه بالک نیکل کاهش پیدا کرد.

- مقاومت به خوردگی در زمان ۳۰ دقیقه حدود ۱٫۵ برابر و در زمان ۱۵ دقیقه هفت برابر نسبت به نمونه شاهد افزایش یافت.

مراجع

1. M.A. Meyers, A. Mishra, D.J. Benson, Mechanical properties of nanocrystalline materials, *Progress in materials science*, 51 (2006) 427-556.
2. N. Tao, X. Wu, M. Sui, J. Lu, K. Lu, Grain refinement at the nanoscale via mechanical twinning and dislocation interaction in a nickel-based alloy, *Journal of materials research*, 19 (2004) 1623-1629.
3. N. Tao, H. Zhang, J. Lu, K. Lu, Development of nanostructures in metallic materials with low stacking fault energies during surface mechanical attrition treatment (SMAT), *Materials Transactions*, 44 (2003) 1919-1925.
4. P. Herrasti Gonzalez, C. Ponce de Leon, F. Walsh, The corrosion behaviour of nanograined metals and alloys, *Revista De Metalurgia*, 48 (2012) 377-394.
5. K. Lu, J. Lu, Nanostructured surface layer on metallic materials induced by surface mechanical attrition treatment, *Materials Science and Engineering: A*, 375 (2004) 38-45.
6. N. Tao, J. Lu, K. Lu, Surface nanocrystallization by surface mechanical attrition treatment, *Materials Science Forum*, *Trans Tech Publ*, 2008, pp. 91-108.
7. 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 of Materials Science*, 37 (2014) 1087-1094.
8. K. Wang, N.R. Tao, G. Liu, J. Lu, K. Lu, Plastic strain-induced grain refinement at the nanometer scale in copper, *Acta Materialia*, 54 (2006) 5281-5291.
9. X. Wu, N. Tao, Y. Hong, G. Liu, B. Xu, J. Lu, K. Lu, Strain-induced grain refinement of cobalt during surface mechanical attrition

در این رابطه ϵ ثابت دی الکترونیک فیلم پسیو، ϵ_0 ثابت دی- الکترونیک فضای آزاد، A مساحت سطح الکتروود کار و L ضخامت فیلم پسیو است. هرچه مقدار ظرفیت (Q) بیشتر شود، نشان می‌دهد ضخامت فیلم پسیو کم‌تر است. با توجه به مقادیر Q که در جدول ۵ آمده است می‌توان نتیجه گرفت که در نمونه‌های SMAT شده فیلم پسیو ضخیم‌تری تشکیل می‌شود. از آنجایی که فیلم پسیو بر روی فلز به عنوان مانع در برابر خوردگی عمل می‌کند، پس یک فیلم پسیو ضخیم و فشرده توانایی افزایش مقاومت به خوردگی یک فلز را دارد.

همان‌طور که در بخش پلاریزاسیون گفته شد وسعت ناحیه پسیو در نمونه‌های SMAT شده کمتر از نمونه شاهد است. ولی با توجه به نتایج به دست آمده از آزمون‌های پلاریزاسیون و امپدانس می‌توان مشاهده کرد که مقاومت به خوردگی در نمونه‌های SMAT شده بهبود پیدا کرده است. دلیل این امر آن است که فیلم پسیو تشکیل شده بر روی مواد نانوبلوری دارای سد انرژی فعال‌سازی زیادتری در برابر حل شدن است. بنابراین مقاومت به خوردگی افزایش می‌یابد. هم- چنین خوردگی در مواد نانوبلوری به صورت یکنواخت است ولی در مواد درشت دانه خوردگی به صورت موضعی اتفاق می‌افتد.

۴- نتیجه‌گیری

- پوشش‌های نانو بلوری در زمان‌های مختلف توسط عملیات مکانیکی تدریجی سطحی بر زیرلایه نیکل خالص ایجاد شد.

- الگوهای XRD نشان دادند بر اثر انجام عملیات SMAT در زمان‌های ۵، ۱۵ و ۳۰ دقیقه، قله‌ها پهن می‌شوند و شدت آن‌ها نیز کاسته می‌شود اما در زمان ۶۰ دقیقه بر شدت قله‌ها افزوده شد.

- تصاویر میکروسکوپی نوری نشان داد که در اثر افزایش زمان عملیات، عمق منطقه تغییرشکل افزایش می‌یابد.

- تصویر FE-SEM از سطح مقطع به خوبی لایه ایجاد شده بر اثر عملیات SMAT را نشان داد.

- زبری سطح بر اثر انجام عملیات SMAT افزایش پیدا کرد ولی با گذشت زمان از زبری سطح کاسته شد.

- treatment, *Acta Materialia*, 53 (2005) 681-691.
10. N.R. Tao, Z.B. Wang, W.P. Tong, M.L. Sui, J. Lu, K. Lu, An investigation of surface nanocrystallization mechanism in Fe induced by surface mechanical attrition treatment, *Acta Materialia*, 50 (2002) 4603-4616.
 11. M. Laleh, F. Kargar, Effect of surface nanocrystallization on the microstructural and corrosion characteristics of AZ91D magnesium alloy, *Journal of Alloys and Compounds*, 509 (2011) 9150-9156.
 12. R. Huang, Y. Han, The effect of SMAT-induced grain refinement and dislocations on the corrosion behavior of Ti-25Nb-3Mo-3Zr-2Sn alloy, *Materials Science and Engineering: C*, 33 (2013) 2353-2359.
 13. S. Kumar, K. Chattopadhyay, V. Singh, Effect of surface nanostructuring on corrosion behavior of Ti-6Al-4V alloy, *Materials Characterization*, 121 (2016) 23-30.
 14. L. Wen, Y. Wang, Y. Zhou, L. Guo, J.-H. Ouyang, Microstructure and corrosion resistance of modified 2024 Al alloy using surface mechanical attrition treatment combined with microarc oxidation process, *Corrosion Science*, 53 (2011) 473-480.
 15. T. Balusamy, S. Kumar, T.S. Narayanan, Effect of surface nanocrystallization on the corrosion behaviour of AISI 409 stainless steel, *Corrosion Science*, 52 (2010) 3826-3834.
 16. T. Balusamy, T.S. Narayanan, K. Ravichandran, I.S. Park, M.H. Lee, Influence of surface mechanical attrition treatment (SMAT) on the corrosion behaviour of AISI 304 stainless steel, *Corrosion Science*, 7 (2013) 332-344.
 17. T.H. De Keijser, J. Langford, E.J. Mittemeijer, A. Vogels, Use of the Voigt function in a single-line method for the analysis of X-ray diffraction line broadening, *Journal of Applied Crystallography*, 15 (1982) 308-314.
 18. A. Nikfahm, I. Danaee, A. Ashrafi, M. Toroghinejad, Effect of grain size changes on corrosion behavior of copper produced by accumulative roll bonding process, *Materials Research*, 16 (2013) 1379-1386.