

کاربرد فولاد با پوشش نانوذرات اکسید تیتانیوم در ساخت قطعات مقاوم به خوردگی در برابر سموم کشاورزی

مجتبی خالدی نیا^{۱*}، بهرام قمری^۲، محمود روشنی^۳

۱. دانشجوی کارشناسی ارشد مکانیک ماشین‌های کشاورزی، دانشگاه ایلام

۲. عضو هیئت علمی و استادیار گروه مکانیک ماشین‌های کشاورزی، دانشگاه ایلام

۳. عضو هیئت علمی و استادیار گروه شیمی، دانشگاه ایلام

(تاریخ دریافت: ۱۳۹۳/۱۰/۱۹ تاریخ تصویب: ۱۳۹۴/۲/۱)

چکیده

معضل همیشگی در روند تولید، نگهداری، و استفاده از سموم کشاورزی خصوصیات خوردگی فیزیکی-شیمیایی آن‌ها در تماس با تجهیزات و ماشین‌آلات وابسته است. در این پژوهش سعی شده است که با استفاده از پوشش‌های لایه‌نازک نانوذرات اکسید تیتانیوم، مقاومت خوردگی قطعات فولادی را در برابر سموم کشاورزی افزایش داد. پوشش مذکور به روش سل-ژل روی کوبین‌های فولاد ساده کربنی در ضخامت‌های گوناگون و از پیش تعیین‌شده اعمال شد. ضخامت پوشش‌های رسوب‌دهی‌شده با میکروسکوپ الکترون روبشی (SEM) اندازه‌گیری شد. به‌منظور تعیین میزان خوردگی کوبین‌ها، سامانه شبیه‌ساز خوردگی طراحی و ساخته شد و خواص خوردگی کوبین‌ها به روش کاهش وزن ارزیابی شد. آزمون‌های خوردگی در قالب طرح فاکتوریل با بلوک‌های کامل تصادفی در سه تکرار و با سه فاکتور ضخامت پوشش در چهار سطح، نوع سم در دو سطح، و غلظت محلول سم در سه سطح انجام گرفت. نتایج نشان داد که پوشش نانوذرات اکسید تیتانیوم با ضخامت در محدوده ۱۴۰۰-۱۳۰۰ nm با بهترین عملکرد، مقاومت به خوردگی فولاد ساده کربنی (نمونه فاقد پوشش) را به میزان ۸۹/۸ درصد بهبود بخشیده است. همچنین مشخص شد که با افزایش غلظت محلول در هر دو نوع سم کشاورزی میزان خوردگی کوبین‌های پوشش‌دهی‌شده و فاقد پوشش افزایش می‌یابد.

کلیدواژگان: اکسید تیتانیوم، پوشش نانوذرات، خوردگی، سموم کشاورزی.

مقدمه

هر سال حدود ۳۵-۲۵ درصد کل محصولات کشاورزی دنیا به‌وسیله حشرات، علف‌های هرز، و عوامل بیماری‌زای گیاهی از بین می‌رود. در صورت عدم مبارزه مؤثر با آفات، این رقم ممکن است تا ۸۰ درصد افزایش یابد (Mansouri Rad, 2008). برای مبارزه با آفات و امراض گیاهی روش‌های گوناگونی وجود دارد که مهم‌ترین آن‌ها عبارت‌اند از: ۱. مبارزه بیولوژیکی، ۲. مبارزه مکانیکی، ۳. مبارزه زراعی، ۴. مبارزه روانی، ۵. مبارزه تلفیقی، و ۶. مبارزه شیمیایی (Shirvani Fil Abadi, 1999). در میان روش‌های ذکرشده مبارزه شیمیایی هنوز تنها روش مؤثر در کنترل اکثر آفات، بیماری‌ها، و علف‌های هرز است (Aktar et al., 2009). اثر استفاده از سموم برای مبارزه با آفات و امراض گیاهی سریعتر از سایر روش‌هاست، بنابراین مبارزه شیمیایی بیشتر از سایر روش‌ها برای مبارزه با آفات گیاهی به‌کار می‌رود (Shirvani Fil Abadi, 1999). استفاده از سموم شیمیایی موجب شد تا کمیّت و کیفیت محصولات کشاورزی با

رشد چشمگیری مواجه شود و همچنین نیاز به نیروی انسانی برای کنترل آفات کاهش یابد. بیشتر آفت‌کش‌ها به‌صورت محلول در آب و با استفاده از سمپاش‌های زمینی، هواپیماهای سمپاش، و یا از طریق سیستم‌های آبیاری به‌کار برده می‌شوند (Eker & Yuksel, 2009). خاصیت خوردگی سموم کشاورزی در تماس با تجهیزات و ماشین‌آلات، مشکلی اساسی و همیشگی در زمینه کاربرد مبارزه شیمیایی است (Aktar et al., 2009). پدیده خوردگی در تمامی مواد شامل فلزها، سرامیک‌ها، پلیمرها، و کامپوزیت‌ها اتفاق می‌افتد اما میزان آن در فلزها به‌مراتب بیشتر است (Zamanian, 1991). خوردگی ناشی از واکنش شیمیایی قطعات فلزی با سموم کشاورزی، شکل ظاهری قطعات را تغییر می‌دهد. این تغییرات می‌توانند گسترده شوند و موجبات تغییر در اندازه‌ها و یا ایجاد ترک در قطعات را فراهم آورند و موجب ازکارافتادن ماشین‌آلات، هدررفتن سم، ازبین‌رفتن قطعات، و مانند اینها شوند (Farzam, 2011).

قطعات فلزی در محیط‌های خوردنده معمولاً توسط پوشش‌ها و بازدارنده‌های خوردگی محافظت می‌شوند (Fontana, 1986). امروزه نانوپوشش‌های مقاوم به خوردگی به‌صورت

* نویسنده مسوول: m.khaleidinia@ilam.ac.ir

فرایند سل-ژل و با روش غوطه‌وری پوشش‌دهی شدند. آن‌ها نتیجه گرفتند که کیفیت پوشش اعمالی به سرعت فرایند غوطه‌وری، زمان خشک‌کردن، عملیات حرارتی، و تعداد لایه‌های اعمالی بستگی دارد.

با توجه به مطالعات انجام‌شده و اهمیت مبارزه با خوردگی ناشی از سموم کشاورزی، هدف از این تحقیق اعمال پوششی لایه‌نازک از نانوذرات اکسید تیتانیوم به روش سل-ژل بر زمینه فولاد ساده کربنی و بررسی رفتار خوردگی آن در معرض واکنش با سموم کشاورزی است.

مواد و روش‌ها

تهیه محلول اکسید تیتانیوم

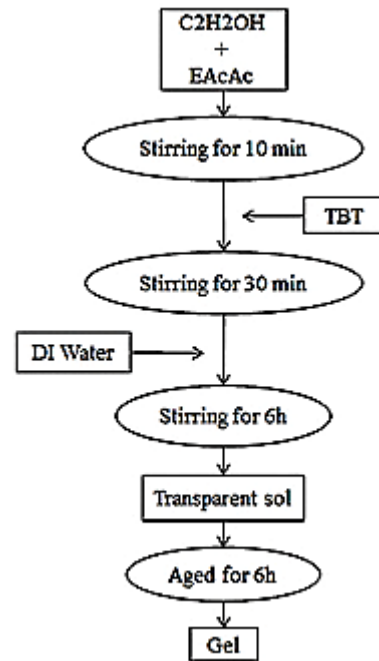
مراحل تهیه محلول اکسید تیتانیوم و اعمال پوشش‌ها در آزمایشگاه ابزار دقیق گروه مکانیک ماشین‌های کشاورزی دانشگاه ایلام انجام گرفت. به منظور سنتز سل پوشش‌دهی از اتانول مطلق با خلوص ۹۹ درصد به عنوان حلال، اتیل استواسات (EAcAc) با خلوص ۹۹ درصد به عنوان جمع‌کننده ترکیبات آلی، و پیش‌ماده آلکوکسیدی تترابوتیل ارتوتیتانات (TBT) با خلوص ۹۸ درصد استفاده شد. ابتدا پنج میلی‌لیتر اتیل استواسات در دمای اتاق به ۵۵ میلی‌لیتر اتانول اضافه شد و محلول توسط همزن مغناطیسی مدل Labtech LMS-1003 با سرعت ۲۰۰ دور بر دقیقه به مدت ۱۰ دقیقه هم‌زده شد. در ادامه ۱۳ میلی‌لیتر TBT به محلول اضافه شد و محلول به مدت ۳۰ دقیقه با همان سرعت هم‌زده شد. به منظور انجام واکنش‌های هیدرولیز و کندانسین ۰/۶ میلی‌لیتر آب دیونیزه به تدریج و با دقت در مدت زمان ۳۰ دقیقه به محلول اضافه شد. سپس محلول به مدت ۶ ساعت با همان سرعت هم‌زده شد. در نهایت به منظور کامل‌شدن زنجیره‌های پلیمری ترکیبات تیتانیومی محلول حاصل به مدت ۶ ساعت پیرسازی شد. مراحل تهیه سل تیتانیوم در شکل ۱ نشان داده شده است (Shanaghi et al., 2008).

اعمال پوشش نانوذرات اکسید تیتانیوم

نمونه استفاده‌شده در این تحقیق برای اعمال پوشش نانوذرات اکسید تیتانیوم، کوپن‌هایی (Coupon) از جنس فولاد کربنی ساده و با ابعاد $2\text{mm} \times 14\text{mm} \times 38\text{mm}$ است. در جدول ۱ ترکیب شیمیایی و درصد وزنی عناصر تشکیل‌دهنده نمونه مطالعه‌شده درج شده است. به منظور اعمال پوشش نانوذرات اکسید تیتانیوم، عملیات پرداخت سطحی روی کوپن‌ها مطابق شکل ۲ انجام گرفت.

فزاینده‌ای در صنایع گوناگون استفاده می‌شوند. در میان این نوع پوشش‌ها، استفاده از پوشش‌های نانوساختار سرمایی همچون اکسید تیتانیوم (TiO_2) به دلیل داشتن خواص الکتریکی و حرارتی مناسب، مقاومت در برابر اکسیداسیون، خوردگی و سایش، توسط پژوهشگران توصیه شده است (Shanaghi et al., 2008). روش‌های گوناگونی برای تولید پوشش نانوساختار اکسید تیتانیوم وجود دارد، مانند لایه‌گذاری شیمیایی بخار (Chemical Vapor Deposition)، لایه‌گذاری به‌وسیله پالس لیزری (Pulsed Laser Deposition)، و روش سل-ژل (Sol-Gel). در این میان روش سل-ژل به دلیل کنترل ترکیب شیمیایی در سطح مولکولی و دمای اعمالی پایین در مقایسه با روش‌های دیگر دارای مزایای ویژه‌ای است. همچنین در این روش میکروساختار فیلم نازک همانند اندازه حفره‌ها و حجم آن‌ها، بوسیله تغییر پارامترهای سل قابل کنترل است (Shanaghi et al., 2013). اخیراً کاربرد پوشش لایه‌نازک اکسید تیتانیوم ایجادشده به روش سل-ژل در حفاظت از فلزات، مورد توجه بیش‌تر پژوهشگران قرار گرفته است. (Shen et al., 2005) در پژوهشی پوششی از نانوذرات TiO_2 را بر یک زمینه فولاد زنگ‌نزن 316L با استفاده از فرایند سل-ژل و روش غوطه‌وری اعمال کردند و خواص خوردگی آن را در محلول NaCl بررسی کردند. آن‌ها اظهار داشتند که وجود ترک و نقص در پوشش اعمالی تا حدود زیادی به عملیات حرارتی بعد از پوشش‌دهی بستگی دارد و با انجام صحیح عملیات حرارتی می‌توان نقص‌های پوشش اعمالی را کاهش داد. همچنین پوشش نانوذرات TiO_2 کاملاً آب‌گریز، صاف، و یکنواخت است و مقاومت به خوردگی بسیار خوبی از خود نشان می‌دهد. (Barati et al., 2009) پوششی از نانوذرات TiO_2 را روی زمینه فولادی زنگ‌نزن اعمال کردند و تأثیر پارامترهای سرعت پوشش‌دهی، عملیات حرارتی، و مقدار pH محلول سل را بر کیفیت پوشش نهایی بررسی کردند. نتایج نشان داد با افزایش سرعت پوشش‌دهی ضخامت پوشش افزایش می‌یابد. (Curkovic et al., 2013) لایه‌ای نازک از نانوذرات TiO_2 را بر فولاد زنگ‌نزن AISI 304 با فرایند سل-ژل و روش غوطه‌وری رسوب‌گذاری کردند. آن‌ها خواص خوردگی پوشش اعمالی را در محلول NaCl سه درصد توسط روش‌های الکتروشیمیایی بررسی کردند. نتایج نشان داد که با افزایش تعداد لایه‌ها، زبری سطح و میزان ترک‌ها و نواقص سطحی پوشش نانوذرات TiO_2 کاهش می‌یابد. (Shanaghi et al., 2013). در پژوهشی خواص خوردگی پوشش نانوذرات TiO_2 اعمال‌شده بر زمینه فولاد کربنی ساده را بررسی کردند. برای این منظور نمونه‌های فولادی پس از آماده‌سازی سطحی، با استفاده از

برای اعمال پوشش میانی نانوذرات اکسید تیتانیوم از روش غوطه‌وری استفاده شد. کوپن‌های آماده‌سازی‌شده توسط دستگاه تست یونیورسال Zwick/Roell پروب (رسوب‌دهنده) مسی تعبیه‌شده با سرعت ۳۰ میلی‌متر بر دقیقه در ژل تیتانیوم فروبرده شدند (شکل ۴). پس از غوطه‌وری به مدت ۳ دقیقه، کوپن‌ها با همان سرعت اولیه ۳۰ میلی‌متر بر دقیقه با دقت بدون کم‌ترین لرزشی از محلول خارج شدند (Shanaghi *et al.*, 2009). پس از فرایند رسوب‌دهی، کوپن‌ها به مدت دو ساعت در هوای اتاق خشک شدند. بعد از خشک‌شدن در دمای اتاق، کوپن‌ها به مدت پنج ساعت در دمای ۴۰ درجه سانتی‌گراد، یک ساعت در دمای ۱۲۰ درجه سانتی‌گراد، و سرانجام به مدت یک ساعت در دمای ۵۵۰ درجه سانتی‌گراد با نرخ $5 \frac{^{\circ}C}{min}$ توسط کوره مدل Shimifan F.47 حرارت‌دهی شدند. پس از سردشدن کوپن‌ها پوشش میانی تثبیت شد. پس از رسوب‌دهی لایه نازک میانی، کوپن‌ها در آب مقطر، استون، و اتانول شست‌وشو و آماده پوشش‌دهی نهایی شدند (Shanaghi *et al.*, 2009). برای ایجاد پوشش‌های نهایی با ضخامت‌های متفاوت، کوپن‌ها در سه گروه با سرعت‌های ۳۰، ۶۰، و ۱۲۰ میلی‌متر در دقیقه پوشش‌دهی شدند. در هر گروه کوپن‌ها با دقت در محلول فروبرده شدند و پس از غوطه‌وری به مدت پنج دقیقه با همان سرعت اولیه خارج شدند. کوپن‌های پوشش‌دهی‌شده مجدداً تحت عملیات حرارتی مذکور قرار گرفتند.

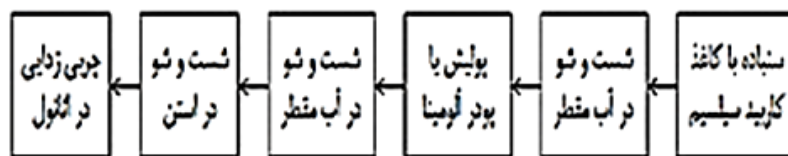


شکل ۱. مراحل تهیه محلول اکسید تیتانیوم

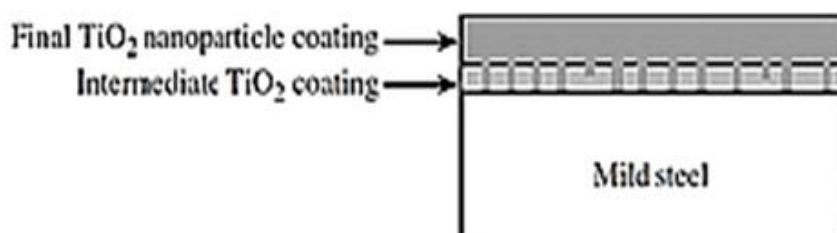
ضریب انبساط حرارتی فولاد کربنی ساده و اکسید تیتانیوم با یکدیگر متفاوت است (Shanaghi *et al.*, 2009). به‌منظور رفع این مشکل و ایجاد پوششی مناسب و بدون نقص و ترک ابتدا یک لایه میانی پوشش نانوذرات روی کوپن‌ها اعمال شد (شکل ۳). پوشش میانی دارای ترک‌های زیادی است، اما ضریب انبساط زمینه فولاد کربنی ساده را به ضریب انبساط حرارتی اکسید تیتانیوم نزدیک می‌کند و موجب بهبود کیفیت و خواص پوشش نهایی می‌شود (Shanaghi *et al.*, 2009).

جدول ۱. ترکیب شیمیایی فولاد کربنی ساده

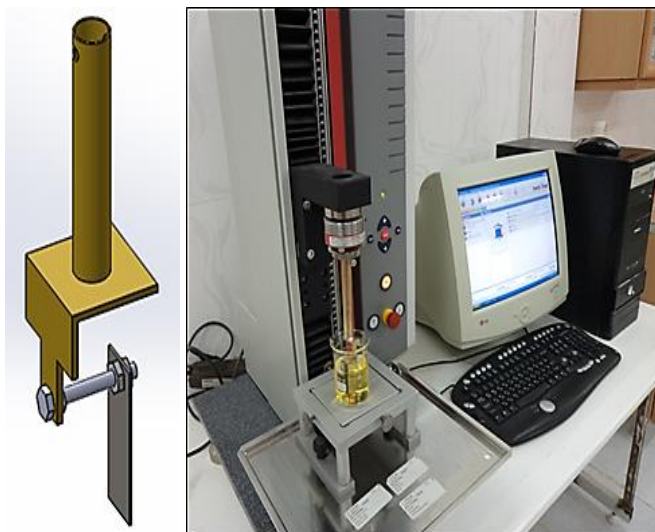
عنصر	Fe	Si	S	P	Mn	C
درصد وزنی	$\geq 97/84$	$\leq 0/5$	$\leq 0/045$	$\leq 0/045$	$\leq 1/4$	$\leq 0/17$



شکل ۲. مراحل آماده‌سازی کوپن‌ها



شکل ۳. لایه میانی اکسید تیتانیوم



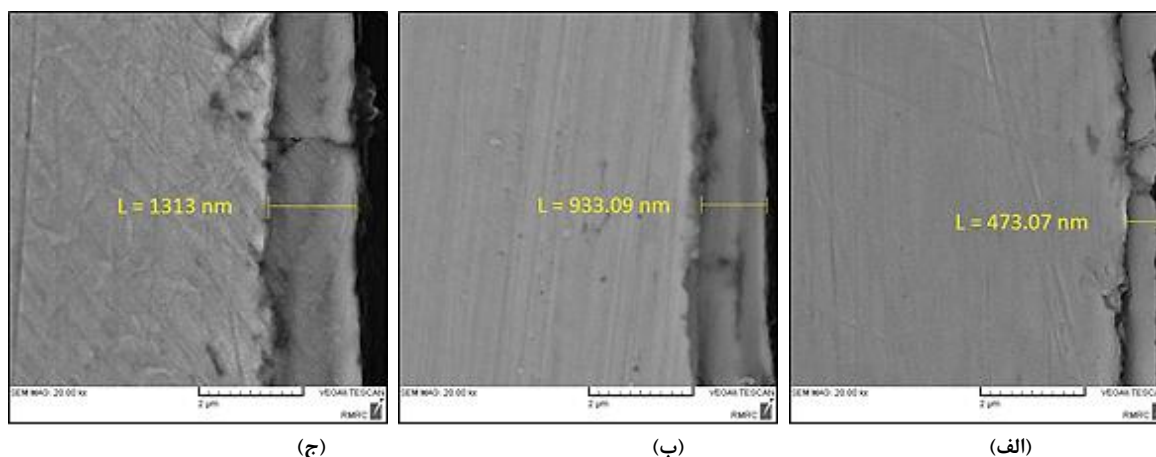
شکل ۴. پوشش‌دهی توسط دستگاه تست یونیورسال Zwick/Roell

با افزایش سرعت پوشش‌دهی ضخامت فیلم نازک نیز افزایش می‌یابد. برای اندازه‌گیری ضخامت پوشش‌های اعمالی، از هر گروه کوپن‌ها (سرعت‌های ۳۰، ۶۰، و ۱۲۰ میلی‌متر بر دقیقه) سه نمونه به‌طور تصادفی انتخاب شد. ضخامت پوشش‌ها با استفاده از تصاویر مقطع گرفته‌شده با دستگاه میکروسکوپ الکترون روبشی (Scanning Electron Microscope) مدل Vega(Tescan-XMU موجود در مرکز پژوهش متالورژی رازی تهران، با بزرگ‌نمایی ۲۰ هزار برابر (شکل ۵) اندازه‌گیری شد.

بر طبق رابطه ۱ ضخامت پوشش اعمالی با سرعت پوشش‌دهی رابطه مستقیم دارد (Barati et al., 2009).

$$\lambda = 0.94 \frac{(\mu v)^{\frac{2}{3}}}{\gamma^6 (\rho g)^{\frac{1}{2}}} \quad (\text{رابطه ۱})$$

در رابطه ۱: h : ضخامت پوشش، μ ویسکوزیته محلول، γ کشش سطحی، ρ چگالی محلول، و g شتاب گرانش است. همان‌طور که در رابطه ۱ مشاهده می‌شود،



شکل ۵. تصاویر SEM سطح مقطع کوپن‌های پوشش‌دهی شده با سه سطح سرعت، (الف) ۳۰، (ب) ۶۰، و (ج) ۱۲۰ mm/min

هیدرولیکی سامانه مذکور در شکل ۷ نشان داده شده است. کوپن‌ها با یک مکانیزم نگه‌دارنده (شکل ۸) و مطابق استاندارد ASTM G4-01 در درون لوله‌های جریان، به‌صورت موازی با جهت جریان در فاصله بین خروجی پمپ و شیرهای کنترل جریان مستقر شدند. دبی انشعاب‌های جریان برابر با ۱۷ لیتر در دقیقه بود. به‌منظور جلوگیری از بروز خوردگی گالوانیکی

پس از آنالیز تصاویر SEM مشخص شد که ضخامت کوپن‌های پوشش‌دهی شده در سه محدوده ۴۰۰-۵۰۰ nm، ۹۰۰-۱۰۰۰ nm و ۱۳۰۰-۱۴۰۰ nm قرار دارد.

بررسی خوردگی کوپن‌ها

برای اندازه‌گیری میزان خوردگی کوپن‌ها از سامانه شبیه‌ساز خوردگی طراحی و ساخته‌شده، استفاده شد (شکل ۶).

خوردگی کوپن‌های فولادی فاقد پوشش، برطبق استاندارد ASTM G1-03 تحت عملیات آماده‌سازی مطابق شکل ۹ قرار گرفتند.



شکل ۶. سامانه شبیه‌ساز خوردگی

در محل تماس کوپن‌ها و مکانیزم نگهدارنده از واشرها و غلاف‌های لاستیکی استفاده شد. در این فرایند محلول سم توسط لوله‌های برگشت مجدداً به مخزن سم ریخته می‌شود. این امر موجب می‌شود که سیستم به‌صورت پیوسته عمل کند. جهت ارزیابی میزان خوردگی کوپن‌ها از دو نوع سم کشاورزی رایج توفوردی ام-سی-پی-آ (2, 4-D + M.C.P.A) و آفت‌کش فنیتروتیون (Fenitrothion) استفاده شد.

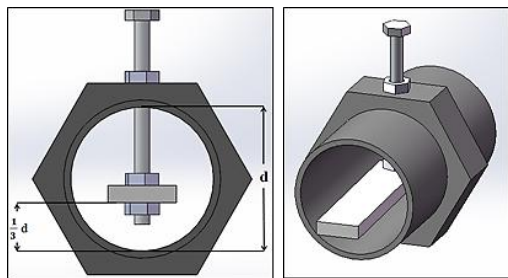
آزمون‌های خوردگی در قالب طرح فاکتوریل با بلوک‌های کامل تصادفی در سه تکرار و با سه فاکتور انجام گرفت:

۱. ضخامت پوشش (T) در چهار سطح (فاقد پوشش = T_0 ، $T_1 = 400-500 \text{ nm}$ ، $T_2 = 900-1000 \text{ nm}$ و $T_3 = 1300$).

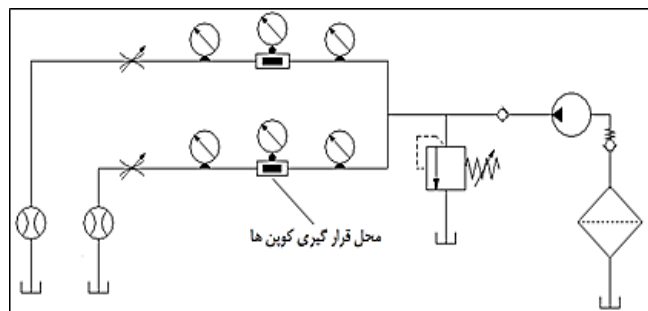
۲. نوع سم (P) در دو سطح (توفوردی = P_1 و فنیتروتیون = P_2).

۳. غلظت محلول سم (C) در سه سطح (C) در سه سطح ($C_0 = 0 \text{ gr/lit}$ ، $C_1 = 16$ و $C_2 = 32 \text{ gr/lit}$).

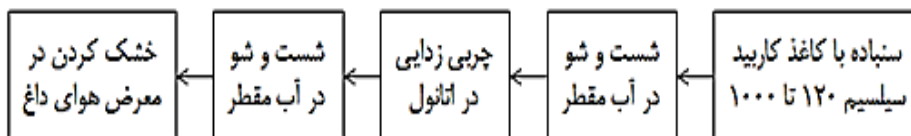
پس از تعیین پارامترهای آزمایش، برای انجام آزمون‌های



شکل ۸. مکانیزم نگهدارنده کوپن‌ها



شکل ۷. مدار هیدرولیکی سامانه شبیه‌ساز خوردگی



شکل ۹. مراحل آماده‌سازی کوپن‌های فولادی فاقد پوشش

$$k = \frac{\Delta W}{At} \quad (\text{رابطه ۲})$$

که در این رابطه: K میزان کاهش وزن کوپن در واحد سطح برحسب $(\frac{mg}{cm^2h})$ ، ΔW تغییرات وزن کوپن برحسب (mg) ، A مساحت سطح کوپن برحسب (cm^2) ، و t مدت زمانی است (برحسب ساعت) که کوپن در معرض محلول سم قرار داشته است.

با جاگذاری رابطه ۲ در رابطه ۳ سرعت خوردگی برحسب میلی‌متر در سال اندازه‌گیری شد (Davis, 2000).

کوپن‌های فولادی آماده‌سازی شده توسط ترازوی دیجیتال با دقت 0.0001 گرم توزین شدند. سپس کوپن‌ها در درون انشعاب‌های جریان نصب شدند و در معرض واکنش با محلول سم قرار گرفتند. کوپن‌ها هر ۴۸ ساعت یکبار از درون انشعاب‌های جریان خارج و پس از پاک‌سازی محصولات خوردگی مجدداً توزین شدند. مدت زمان آزمون‌های خوردگی به‌صورت هفت بازه زمانی ۴۸ ساعته در نظر گرفته شد. در این روش ابتدا درصد کاهش وزن کوپن‌ها با استفاده از رابطه ۲ در واحد سطح محاسبه شد (Davis, 2000).

نتایج و بحث

نتایج تجزیه واریانس اثر سه فاکتور نوع سم، غلظت محلول سم، و ضخامت پوشش بر میزان خوردگی در جدول ۲ ارائه شده است. با توجه به جدول تجزیه واریانس بین تکرارهای گوناگون آزمایش تفاوت معنی‌داری وجود ندارد که این عامل نشان می‌دهد همه آزمایش‌ها با دقت مناسبی انجام گرفته است. نتایج تجزیه واریانس نشان می‌دهد که فاکتورهای اصلی نوع سم، غلظت محلول سم، و ضخامت پوشش تأثیر معنی‌داری بر میزان سرعت خوردگی داشته‌اند. با توجه سطح معنی‌داری (۱ درصد) مشخص است که اختلاف سطوح گوناگون فاکتورها بسیار شایان ملاحظه بوده است. همچنین تأثیرات متقابل هر سه فاکتور اصلی معنی‌دار شده است که نشان می‌دهد این سه فاکتور در سطوح گوناگون خود، مستقل از یکدیگر عمل نکرده‌اند.

$$CR = 87.6 \frac{K}{\rho} \quad (\text{رابطه ۳})$$

در این رابطه: CR سرعت خوردگی برحسب $(\frac{mm}{year})$ ، و ρ

چگالی کوپن برحسب $(\frac{gr}{cm^3})$ است. دمای محلول سم‌های کشاورزی استفاده‌شده روزانه با دماسنج مدل Lutron TM- 903A و با استفاده از ترموکوپل نوع K اندازه‌گیری و یادداشت شد. دمای محلول‌ها در طول مدت انجام آزمون‌ها در محدوده 26 ± 2 درجه سانتی‌گراد قرار داشت. تا حد ممکن سعی شد تمام آزمون‌ها در شرایط آزمایشگاهی (دما، نور، فشار هوا و رطوبت) یکسان انجام گیرد. داده‌های حاصل از اجرای طرح نیز با استفاده از نرم‌افزار SPSS19 تجزیه و تحلیل شدند.

جدول ۲. تجزیه واریانس تأثیر نوع سم، غلظت محلول سم، و ضخامت پوشش بر میزان خوردگی (mm/year)

ارزش	میانگین مربعات	مجموع مربعات	درجه آزادی	منابع تغییرات
F	MS	SS	df	
۰/۷۴۷ ^{ns}	۰/۰۰۰	۰/۰۰۱	۲	تکرار
۷۸/۳۸۵ ^{**}	۰/۰۳۰	۰/۰۳۰	۱	P
۳۶۱۹/۸۰۷ ^{**}	۱/۳۷۱	۲/۷۴۲	۲	C
۱۲۵۴۲/۴۸۵ ^{**}	۴/۷۵۰	۱۴/۲۵۱	۳	T
۱۴۲/۸۱۴ ^{**}	۰/۰۵۴	۰/۱۰۸	۲	P*C
۱۵/۹۰۲ ^{**}	۰/۰۰۶	۰/۰۱۸	۳	P*T
۷۲۸/۴۷۷ ^{**}	۰/۲۷۶	۱/۶۵۵	۶	C*T
۱۹/۶۷۰ ^{**}	۰/۰۰۷	۰/۰۴۵	۶	P*C*T
-	۰/۰۰۰	۰/۰۱۷	۴۶	خطای آزمایش
-	-	۱۸/۸۶۶	۷۱	کل

^{ns}، * و **: به ترتیب غیر معنی‌دار و معنی‌دار در سطح احتمال ۵ و ۱ درصد

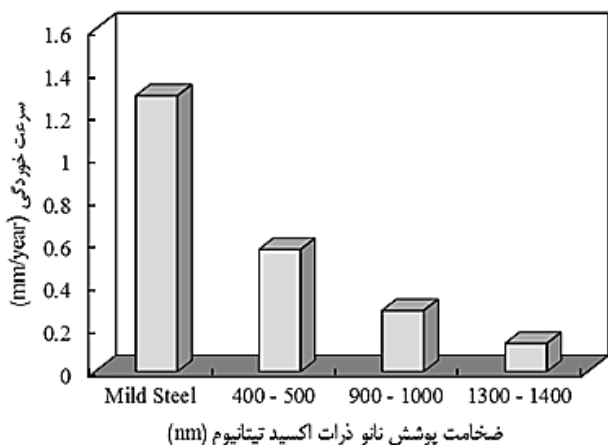
مقادیر میانگین سرعت خوردگی در سه زیر گروه گوناگون قرار داده شده است. این موضوع بیان‌گر این مطلب است که، غلظت‌های گوناگون محلول سم با یکدیگر اختلاف معنی‌داری دارند. با توجه به جدول ۳ در هر دو نوع سم توفوردی و فنیتروتیون با افزایش غلظت محلول سم سرعت خوردگی افزایش یافته است. با افزایش غلظت سم میزان ذرات جامد و معلق موجود در محلول (در مقیاس میکرو) افزایش می‌یابد. این ذرات جامد سرعت خوردگی کوپن‌ها را در معرض واکنش با محلول سم افزایش می‌دهند. Jiang et al. (2013) در پژوهشی نتایج مشابهی را گزارش کردند. بیش‌ترین میانگین سرعت خوردگی در غلظت ۳۲ گرم در لیتر با مقدار ۰/۸۳۸ mm/year و کم‌ترین میانگین سرعت خوردگی مربوط به غلظت ۰ گرم در لیتر (آب) با مقدار ۰/۳۷۹ mm/year است.

با توجه به جدول تجزیه واریانس بین دو نوع سم توفوردی و فنیتروتیون اختلاف معنی‌داری در سطح احتمال ۱ درصد برقرار است. میانگین سرعت خوردگی در سم توفوردی برابر با ۰/۵۹۰ mm/year و در سم فنیتروتیون ۰/۵۴۹ mm/year است. میزان خوردگی سم توفوردی در حدود ۷ درصد بیش‌تر از خوردگی سم فنیتروتیون است. اصلی‌ترین ترکیب سازنده سم توفوردی، استیک‌اسید است. این اسید آلی میزان خوردگی آلیاژهای فلزی را در معرض واکنش با این نوع سم، افزایش می‌دهد. همان‌طور که از جدول تجزیه واریانس مشخص است، فاکتور غلظت محلول سم تأثیر معنی‌دار در سطح احتمال ۱ درصد بر سرعت خوردگی داشته است. در جدول ۳ نتایج آزمون دانکن برای مقایسه میانگین اثر غلظت‌های گوناگون سم بر سرعت خوردگی نشان داده شده است. با توجه به جدول

رسوب‌دهی ۱۲۰mm/min دارای بیش‌ترین مقاومت به خوردگی و بهترین عملکرد است. نتایج به‌دست‌آمده با اظهارات *et al.* (2013) Shanaghi مطابقت دارد. با توجه به جدول تجزیه واریانس تأثیر متقابل سه فاکتور نوع سم، غلظت محلول سم، و ضخامت پوشش بر سرعت خوردگی در سطح احتمال ۱ درصد معنی‌دار شده است. بیش‌ترین مقدار سرعت خوردگی مربوط به سم توفوردی (P_1)، غلظت (۳۲ gr/lit)، و کوپن فولاد ساده کربنی با مقدار ۲/۰۰۹mm/year و کم‌ترین مقدار سرعت خوردگی در آب (غلظت C_0) و کوپن پوشش‌دهی شده با ضخامت در محدوده ۱۴۰۰-۱۳۰۰nm با مقدار ۰/۰۸۶ است.

در شکل ۱۱ نمودار تغییرات سرعت خوردگی با زمان در کوپن‌های متفاوت، در آب (غلظت ۰ gr/lit) به‌عنوان شاهد نشان داده شده است. در کوپن فولادی سرعت خوردگی در روزهای اولیه بیشتر بوده و به‌تدریج با گذشت زمان کاهش یافته است. اما این روند در کوپن‌های پوشش‌دهی شده برعکس است. در شکل‌های ۱۲ و ۱۳ نمودار تغییرات سرعت خوردگی با زمان در کوپن‌های گوناگون برای سم توفوردی به ترتیب در دو غلظت ۱۶ و ۳۲gr/lit نشان داده شده است.

با توجه به نمودارها پوشش‌های اعمالی دارای پایداری مناسبی در طول زمان هستند. (2009) *Shanaghi et al.* نیز نتایج مشابهی را گزارش کردند. در شکل‌های ۱۴ و ۱۵ نیز نمودار تغییرات سرعت خوردگی با زمان در کوپن‌های گوناگون برای سم فنیتروتیون به ترتیب در دو غلظت ۱۶ و ۳۲gr/lit نشان داده شده است. با توجه به نمودارها پوشش‌های اعمالی در این حالت نیز دارای پایداری مناسبی در طول زمان هستند. همچنین به‌سبب وجود آب در محلول سموم استفاده‌شده مکانیزم خوردگی در طول زمان برای هر دو نوع سم، در غلظت‌های گوناگون تا حدودی مشابه یکدیگر است.



شکل ۱۰. نمودار تغییرات سرعت خوردگی با ضخامت پوشش نانوذرات اکسید تیتانیوم

جدول ۳. نتایج آزمون دانکن برای مقایسه میانگین اثر غلظت محلول سم بر

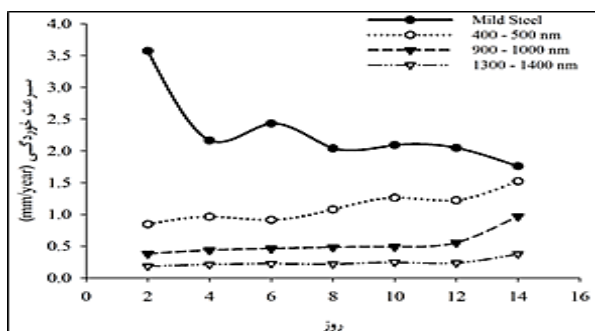
سرعت خوردگی (mm/yr)	
میانگین (mm/year)	غلظت محلول سم (gr/lit)
۰/۳۷۹ ^a	C_0
۰/۴۹۲ ^b	C_1
۰/۸۲۸ ^c	C_2

همان‌طور که از جدول تجزیه واریانس (جدول ۲) مشخص است، فاکتور ضخامت پوشش تأثیر معنی‌دار در سطح احتمال یک‌درصد بر سرعت خوردگی داشته است. در جدول ۴ نتایج آزمون دانکن برای مقایسه میانگین اثر پوشش نانوذرات در ضخامت‌های گوناگون بر سرعت خوردگی نشان داده شده است. با توجه به جدول ۴ مقادیر میانگین سرعت خوردگی در چهار زیرگروه گوناگون قرار داده شده است. این موضوع بیان‌گر این مطلب است که کوپن‌های پوشش‌دهی شده با ضخامت‌های گوناگون و کوپن فولاد ساده کربنی با یکدیگر اختلاف معنی‌داری دارند.

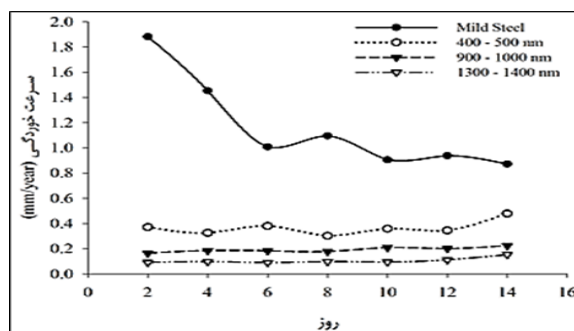
جدول ۴. نتایج آزمون دانکن برای مقایسه میانگین اثر ضخامت پوشش بر

سرعت خوردگی (mm/yr)	
میانگین (mm/year)	ضخامت پوشش (nm)
۱/۲۹۰ ^a	T_0
۰/۵۷۱ ^b	T_1
۰/۲۸۶ ^c	T_2
۰/۱۳۲ ^d	T_3

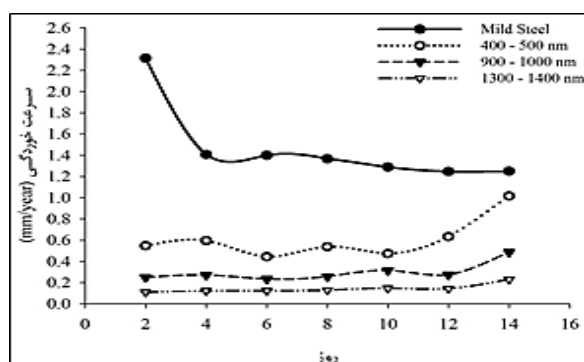
بیش‌ترین میانگین سرعت خوردگی مربوط به کوپن فولاد ساده کربنی با مقدار ۱/۲۹۰mm/year و کم‌ترین میانگین سرعت خوردگی مربوط به فولاد پوشش‌دهی شده با ضخامت در محدوده ۱۴۰۰-۱۳۰۰nm با مقدار ۰/۱۳۲mm/year است. پوشش نانوذرات اکسید تیتانیوم موجب بهبود مقاومت به خوردگی فولاد ساده کربنی در معرض واکنش با سموم شده است (شکل ۱۰). پوشش نانوذرات TiO_2 اعمال‌شده با روش سل-ژل چسبندگی مناسبی دارد و با ایجاد سطحی صاف (زبری کم در مقیاس نانومتری)، فاقد ترک، آب‌گریز، و مقاوم به سایش، عیب‌های سطحی زمینه را در مقیاس مولکولی کاهش و در نتیجه مقاومت به خوردگی را افزایش می‌دهد. (2009) *Barati et al.*، (2013) *Shanaghi et al.*، و (2005) *Shen* نیز نتایج مشابهی را گزارش کردند. با افزایش ضخامت پوشش نانوذرات تا محدوده ۱۴۰۰-۱۳۰۰nm سرعت خوردگی به میزان شایان توجهی کاهش پیدا کرده است. پوشش ایجادشده در دو مرحله غوطه‌وری و با سرعت



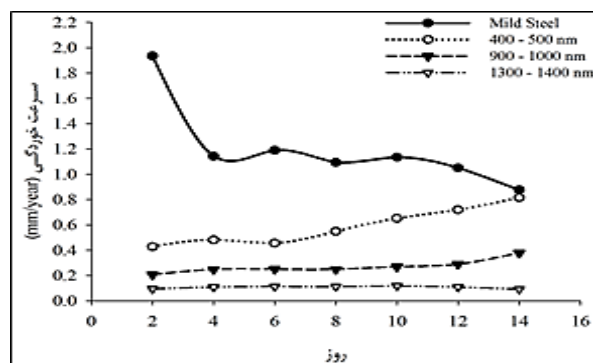
شکل ۱۳. نمودار تغییرات سرعت خوردگی با زمان در سم توفوردی و غلظت ۳۲ gr/lit



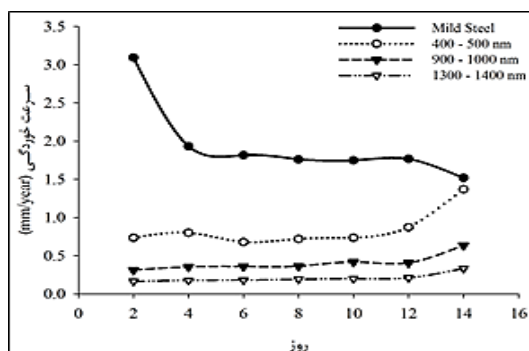
شکل ۱۱. نمودار تغییرات سرعت خوردگی با زمان در آب (غلظت C0)



شکل ۱۴. نمودار تغییرات سرعت خوردگی با زمان در سم فنیتروتیون و غلظت ۱۶ gr/lit



شکل ۱۲. نمودار تغییرات سرعت خوردگی با زمان در سم توفوردی و غلظت ۱۶ gr/lit



شکل ۱۵. نمودار تغییرات سرعت خوردگی با زمان در سم فنیتروتیون و غلظت ۳۲ gr/lit

کربنی به میزان ۸۹/۷ درصد در سم توفوردی و ۹۰/۶ درصد در سم فنیتروتیون شد. همچنین پوشش‌های با ضخامت در محدوده ۴۰۰-۵۰۰ nm و ۹۰۰-۱۰۰۰ nm به ترتیب سرعت خوردگی فولاد ساده کربنی را در مجموع به میزان ۵۵/۶ و ۷۷/۸ درصد کاهش دادند. همچنین مشخص شد که میزان خوردگی محلول توفوردی به میزان ۶/۹ درصد بیش‌تر از محلول فنیتروتیون است.

نتیجه‌گیری کلی

در این پژوهش پوشش نانوذرات اکسید تیتانیوم به روش سل-ژل بر زمینه فولاد ساده کربنی اعمال و خواص خوردگی آن به روش کاهش وزن با استفاده از سامانه شبیه‌ساز خوردگی، در دو نوع سم کشاورزی رایج بررسی شد. نتایج نشان داد که پوشش با ضخامت در محدوده ۱۳۰۰-۱۴۰۰ nm دارای بهترین عملکرد بود و موجب افزایش مقاومت به خوردگی فولاد ساده

REFERENCES

- Aktar, M. W. Sengupta, D. & Chowdhury, A. (2009). Impact of pesticides use in agriculture: their benefits and hazard. *Interdiscip Toxicol*, 2, 1-12.
- ASTM Standard G1-03. (2004). Standard Practice for Preparing, Cleaning, and Evaluating Corrosion Test Specimens. ASTM International.
- ASTM Standard G4-01. (2004). Standard Guide for Conducting Corrosion Tests in Field Applications. ASTM International.
- Barati, N. Sani, M. A. F. Ghasemi, H. Sadeghian, Z. & Mirhoseini, S. M. M. (2009). Preparation of uniform TiO₂ nanostructure film on 316L

- stainless steel by sol-gel dip coating. *Applied Surface Science*, 255(20), 8328-8333.
- Curkovic, L. Curkovic, H. O. Salopek, S. Renjo, M. M. & Segota, S. (2013). Enhancement of corrosion protection of AISI 304 stainless steel by nanostructured sol-gel TiO₂ films. *Corrosion Science*, 77, 176-184.
- Davis, J. R. (2000) *Corrosion: Understanding the Basics*. ASM International.
- Eker, B. & Yuksel, E. (2005) Solutions to corrosion caused by agricultural chemicals. *Trakia Journal of Sciences*. Vol 3, 1-6.
- Farzam, M. (2011) *Corrosion and Protection of Materials Engineering*. Tehran: Yadvareh Ketab.(In Farsi)
- Fontana, M. G. (1986) *Corrosion Engineering* (3th ed.). New York: McGraw-Hill.
- Jiang, L. Mao, X. Yu, J. Lin, A. & Gan, F. (2009). Effect of organophosphorus pesticide on the corrosion of carbon steel in polluted freshwaters. *Anti-Corrosion Methods and Materials*, 56(1), 13-17.
- Mansouri Rad, D. (2008) *Farm Machinery and Tractors*. Hamadan: Bu Ali Sina University. (In Farsi)
- Shanaghi, A. Rouhaghdam, A. S. Tabatabaei, S. A. Shariatpanahi, M. Rastgoo, A. Yousefi, A. K. & Samadzadeh, M. (2013). An experimental investigation of corrosion resistance of mild steel by sol-gel process using TiO₂ nanostructure coating and prediction of optimal parameters. *Journal of Nanoengineering and Nanosystems*, 227, 105-111.
- Shanaghi, A. Sabour, A. R. Shahrabi, T. Aliofkhazraee, M. (2009). Corrosion protection of mild steel by applying TiO₂ nanoparticle coating via sol-gel method. *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*, 45(3), 305-311.
- Shanaghi, A. Sabour Rouhaghdam, A. Shahrabi, T. & Aliofkhazraei, M. (2008). Study of TiO₂ nanoparticle coatings by the sol-gel method for corrosion protection. *Materials Science*, 44(2), 233-247.
- Shen, G. X. Chen, Y. C. Lin, L. Lin, C. J. & Scantlebury, D. (2005). Study on a hydrophobic nano-TiO₂ coating and its properties for corrosion protection of metals. *Electrochimica Acta*, 50(25), 5083-5089.
- Shirvani Fil Abadi, M. T. (1999). *Experimentation and Evaluation of six Iranian Farm Sprayer Nozzels*. M. Sc. Thesis. University of Shahid Chamran, Ahvaz.
- Zamanian, R. (1991) *Corrosion and It Control*. Tehran: University of Tehtan. (In Farsi)