

طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی و بررسی رفتار خوردگی پوشش های نانوکامپوزیتی کروم-دی اکسید تیتانیم

محمدرضا بقال نژاد^{۱*}، منصور فرزاد^۲، ابراهیم نجفی بیرگانی^۳

^۱ کارشناس ارشد مهندسی مواد، دانشگاه آزاد اسلامی واحد اهواز
^۲ دانشیار، گروه مهندسی بازرسی فنی، دانشگاه صنعت نفت آبادان
^۳ عضو هیئت علمی دانشگاه آزاد اسلامی واحد اهواز
* نویسنده مسئول: Rzbaghal@yahoo.com

تاریخ دریافت: ۱۳۹۲/۰۹/۲۴ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۳/۰۳/۲۸

چکیده:

در این تحقیق، نتایج طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی و خواص خوردگی پوشش های نانوکامپوزیتی کروم - دی اکسید تیتانیم (Cr-TiO_2) (nanocomposite coatings) حاصل از روش آبرکاری الکترونیکی ارائه شده است. پوشش نانوکامپوزیتی Cr-TiO_2 از طریق رسوب همزمان نانوذرات دی اکسید تیتانیم با اندازه میانگین ذرات ۲۱ nm محصول شرکت Evonik با درجه خلوص ۹۹/۵ درصد و ساختار کریستالی آناتاز (Anatase) در زمینه کروم پوشش در طی مدت زمان فرایند آبرکاری بدست آمد. میانگین اندازه ضخامت پوشش نانوکامپوزیتی بر روی زیر لایه فولادی کم کربن از جنس ورق ۳۷.St، $30 \mu\text{m}$ بدست آمد. مورفولوژی سطح و ترکیب پوشش ها توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی مجهز به دستگاه آنالیز EDX مورد بررسی قرار گرفت. مشاهده شد که مورفولوژی سطح پوشش نانوکامپوزیتی Cr-TiO_2 در مقایسه با پوشش کروم خالص، هموارتر و متراکم تر همراه با ریز ترک های کمتری می باشد و نانوذرات دی اکسید تیتانیم به صورت یکنواخت در زمینه کروم پوشش توزیع شده اند. رفتار الکتروشیمیایی پوشش هادر محلول های خورنده مشتمل بر ۰/۵ مولار NaCl، یک مولار NaOH و یک مولار HNO_3 در دمای $25 \pm 1^\circ\text{C}$ توسط روش پلاریزاسیون پتانسیودینامیک و طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی مورد مطالعه قرار گرفت. نتایج آزمون پلاریزاسیون پتانسیو پوشش نشان داد که با افزایش میزان نانوذرات دی اکسید تیتانیم در پوشش، چگالی جریان خوردگی پوشش نانوکامپوزیتی Cr-TiO_2 در محلول های ۰/۵ مولار NaCl و یک مولار NaOH به صورت قابل توجهی کاهش یافته و پتانسیل خوردگی به مقادیر با پتانسیل مثبت تر میل می کند. مقاومت پلاریزاسیون نیز با افزایش میزان نانوذرات TiO_2 در پوشش، به مقدار زیادی افزایش می یابد. از نتایج بدست آمده می توان نتیجه گرفت که رسوب نانوذرات TiO_2 در پوشش، باعث افزایش مقاومت به خوردگی و کاهش نرخ خوردگی پوشش کروم در محلول های نمکی و قلیایی می شود. در ناحیه آندی منحنی های پلاریزاسیون پوشش کروم خالص و پوشش های نانوکامپوزیتی کروم-دی اکسید تیتانیم در محلول یک مولار HNO_3 ، تشکیل لایه رویین مشاهده شد. مشاهده شد که چگالی جریان رویین پوشش های نانوکامپوزیتی کروم-دی اکسید تیتانیم (حدود 10^{-4} A/cm^2) بیشتر از پوشش کروم خالص (حدود 10^{-5} A/cm^2) است. بنابراین، نرخ خوردگی لایه رویین پوشش های نانوکامپوزیتی Cr-TiO_2 در محلول یک مولار HNO_3 بیشتر از پوشش کروم خالص است زیرا حضور نانوذرات دی اکسید تیتانیم در پوشش کروم، پیوستگی لایه رویین پوشش نانوکامپوزیتی را مختل می کند و تخریب لایه رویین آن را تسریع می دهد و منجر به افزایش نرخ خوردگی در پوشش می شود. از اینرو، پوشش های نانوکامپوزیتی Cr-TiO_2 ، در محلول HNO_3 مناسب نیستند. طیف امپدانس الکتروشیمیایی پوشش ها نشان داد که سرعت خوردگی با مقاومت انتقال بار کنترل می شود و R_{ct} با افزایش میزان نانوذرات دی اکسید تیتانیم در پوشش افزایش می یابد که دلالت بر افزایش مقاومت به خوردگی است.

کلمات کلیدی: پوشش نانوکامپوزیتی، کروم، دی اکسید تیتانیم، امپدانس، خوردگی.

Electrochemical Impedance Spectroscopy and Corrosion behavior Investigation of Cr-TiO₂ nanocomposite coatings

M. R. Baghalnejad*¹, M. Farzam², E. Najafi Birgani³

¹ M. Sc. student, Department of Materials Science and Engineering, Azad University, Ahvaz Branch.

² Associate Professor, Petroleum University of Technology.

³ Lecturer, Department of Materials Science and Engineering, Azad University, Ahvaz Branch .

* Corresponding Author: Rzbaghal@yahoo.com

Submission: 2014, 06, 18 Acceptance: 2014, 12, 15

Abstract:

In this paper, the results on the Electrochemical Impedance Spectroscopy and corrosion properties of electrodeposited Cr-TiO₂ nanocomposite coatings are presented. The nanocomposite coatings were obtained by codeposition of TiO₂ nanoparticles with the average particle size of 21 nm, 99.5% purity degree and anatase crystal structure prepared from Evonik Company with Chromium during plating process. The coating thickness average was 30 μm on low carbon steel substrate from St.37 plate substance. The surface morphology and composition of coatings was investigated by scanning electron microscope (SEM) with energy dispersive analyzer system (EDX). It was found that The Cr-TiO₂ nanocomposite coating surface morphology is smoother, more compact surface in appearance with less microcracks compare to that of pure Chromium coating and The codeposited TiO₂ nanoparticles were uniformly distributed in the Chromium matrix. The electrochemical behavior of the coatings in the corrosive solutions such as 0.5M NaCl, 1M NaOH and 1M HNO₃ was investigated by potentiodynamic polarization and electrochemical impedance spectroscopy methods at 25±1 °C temperature. It is obvious that with increasing of TiO₂ nanoparticles content in coating, the corrosion current density decreased and the corrosion potential of the coatings shifted to more positive potential values in 0.5M NaCl and 1M NaOH solutions. Also, The Polarization resistance (R_p) increased with increasing of TiO₂ nanoparticles content in coating. As Cr-8.3wt.%TiO₂ nanocomposite coating polarization resistance in 0.5M NaCl and 1M NaOH solutions reached to 3.954 and 5.631 MΩ.cm² respectively. It can be concluded that the codeposited TiO₂ nanoparticles in Chromium matrix of coating increase the corrosion resistance and decrease the corrosion rate in salty and alkaline solutions. In anodic region of polarization curves of pure Chromium coating and Cr-TiO₂ nanocomposite coatings in 1M HNO₃ solution, Passive layer formation is observed. Passive layer formation current density of Cr-TiO₂ nanocomposite coatings (about 0.02A/cm²) is less than that of pure Chromium coating (about 0.03A/cm²). On the other hand, passive layer formation potential of Cr-TiO₂ nanocomposite coatings (about 288mv) is more negative compare to that of pure Chromium coating (about 478mv). It can be concluded that presence of TiO₂ nanoparticles in Chromium matrix of coating aids to formation of passive layer. The passive current density of Cr-TiO₂ nanocomposite coatings (about 10-4A/cm²) is more than that of pure Chromium coating (about 10-5 A/cm²). It means that passive layer corrosion rate of Cr-TiO₂ nanocomposite coatings is more than pure Chromium coating because of The presence of TiO₂ nanoparticles in the coating surface disturbs the continuity of nanocomposite coating passive layer and accelerates the destruction of passive layer which causes to increasing of corrosion rate. It can be concluded that Cr-TiO₂ nanocomposite coatings is not a proper coating in HNO₃ solution. The electrochemical impedance spectra of coatings demonstrate that corrosion rate was controlled by charge transfer resistance. The charge transfer resistance (R_{ct}) increases with increasing of TiO₂ nanoparticles content in coating which is an indication of corrosion resistance increasing.

Keywords: nanocomposite coating, Chromium, TiO₂, Impedance, corrosion

مقدمه

قطعات صنعتی همواره در معرض محیط های خوردنده و نیروهای پیچیده مکانیکی، دمایی، سایشی و غیره می باشند که به ویژه در سطح آنها ظاهر می شوند. غالباً ماده پایه قادر به تحمل این نیروها و محیط ها نیست لذا در سطح قطعات از پوشش استفاده می شود [۱]. استفاده از پوشش های با زمینه فلزی به سبب جلوگیری یا کاهش خوردگی فلز زمینه، اصلاح خواص فیزیکی یا مکانیکی فلز زمینه و دست یابی به برخی اثرات تزئینی دلخواه می باشد [۲]. کاربرد مواد کامپوزیتی به عنوان پوشش، فرصت دیگری برای بهبود خواص قطعات صنعتی و افزایش عمر قطعات در حین کار فراهم کرده است [۳ و ۴]. توسعه تکنولوژی در مواد کامپوزیتی باعث خواص خوب مکانیکی نظیر استحکام و چقرمگی بالا و همچنین مقاومت در برابر خوردگی و اکسیداسیون کامپوزیت های با زمینه فلزی شده است [۵ و ۶]. آبکاری الکتریکی کروم سخت بطور گسترده در حوزه های مختلف صنعت مدرن به سبب خواص منحصر به فرد پوشش های کروم از قبیل مقاومت در برابر خوردگی و سایش، سختی بالا، ضریب اصطکاک پایین و غیره بکار برده می شود. پوشش کروم اغلب از محلول های اسید کرومیک حاوی ترکیبات کروم شش ظرفیتی با درجه سمیت بالا رسوب داده می شود. میزان بازده جریان در حمام های کروم شش ظرفیتی معمولاً از ۱۰ تا ۲۰ درصد تجاوز نمی کند و سرعت آبکاری آنها نزدیک به ۰/۱ تا $0.5 \mu\text{min}^{-1}$ می باشد [۷]. به علت سمیت، سرطان زایی و پرخاطر بودن الکترولیت های کروم شش ظرفیتی کاربرد آنها در صنعت محدود شده است. در چند دهه اخیر، فرایند آبکاری الکتریکی کروم سه ظرفیتی با درجه سمیت کمتر به عنوان یک جایگزین مناسب جهت فرایند آبکاری الکتریکی کروم شش ظرفیتی در صنعت نوین مورد توجه قرار گرفته است [۸]. در سال های اخیر، حمام های کروم سه ظرفیتی حاوی اسید فرمیک (فرمات ها) و کاربامید (اوره) عرضه شده اند. این حمام ها، پوشش های ضخیم کروم را با بازده جریان نسبتاً بالا در حدود ۳۵ الی ۴۰ درصد فراهم می کنند [۷]. پیشرفت تکنولوژی و جهت گیری آن به سمت فناوری نانو در سال ۱۹۹۰ میلادی، سبب رویکرد محققین به سمت رسوب همزمان ذرات با اندازه نانو در زمینه فلزی شده است [۹]. در چند دهه گذشته، پوشش های کامپوزیتی تقویت شده با نانوذرات سرمایی به سبب خواصی از قبیل سختی بالا، مقاومت به سایش و خوردگی عالی در مقایسه با پوشش های آلیاژی یا فلزی خالص توسعه و گسترش یافته اند [۱۰]. خواص پوشش های نانوکامپوزیتی عمدتاً وابسته به فاز زمینه، ماهیت، اندازه و میزان پراکندگی ذرات همزمان رسوب داده شده در پوشش است [۱۱ و ۱۲]. حضور این قبیل ذرات

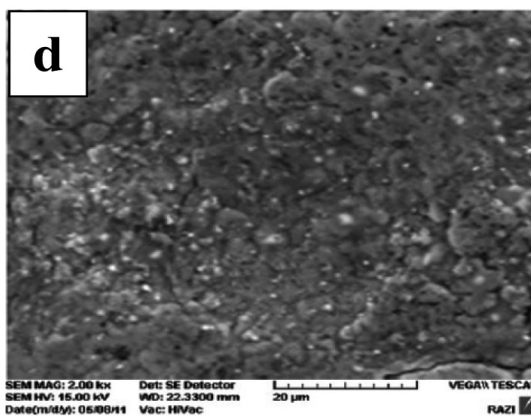
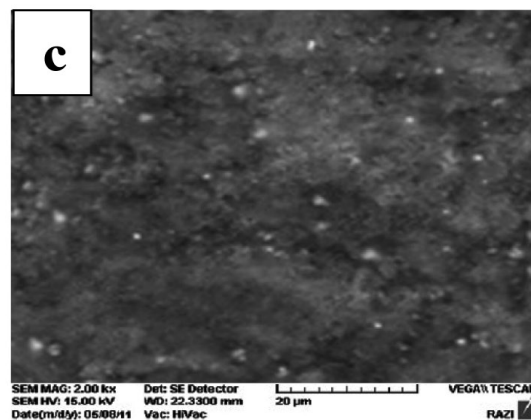
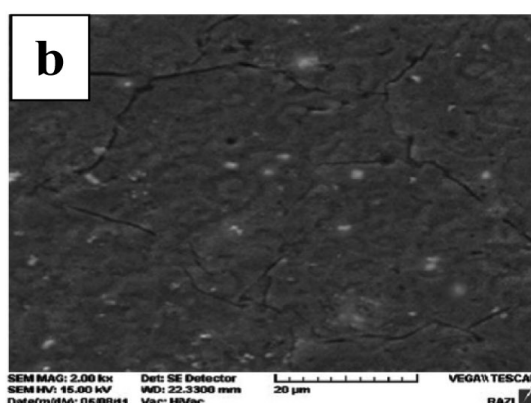
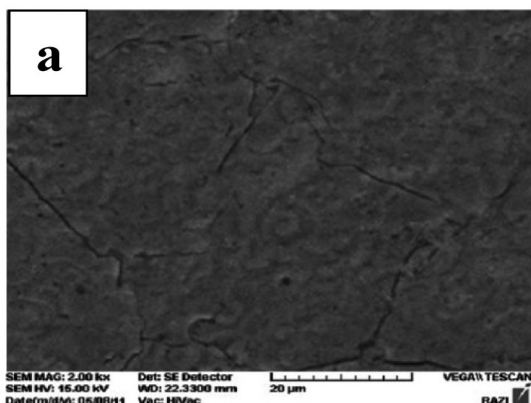
در پوشش می تواند اثر سخت گردانی درونی حاصل از پراکنده شدن ذرات ریز با فازهای مختلف درون آن را داشته باشد زیرا آنها مانع تشکیل نابه جایی در درون دانه بلور و همچنین مانع رشد دانه در فرایند تابکاری می شوند [۱۲]. دی اکسید تیتانیم، ماده ای با مقاومت به خوردگی عالی به دلیل قابلیت رسانایی پایین، مقاومت حرارتی بالا و پایداری شیمیایی عالی است [۱۳]. دی اکسید تیتانیم همچنین به عنوان یک نیمه هادی از نوع n برای کاتالیزور نوری و یک عامل آبدوست حساس به نور ماوراء بنفش شناخته می شود [۱۴]. نانو ذرات سرمایی دی اکسید تیتانیم که از دسته ذرات اکسیدی هستند دارای خواص فتوکالیستی و خود تمیزکنندگی می باشند و متوسط سختی Hv ۱۱۰۰ را از خود نشان می دهند [۱۵]. انواع گوناگونی از پوشش های نانوکامپوزیتی نظیر نیکل-دی اکسید زیرکیم، نیکل-کاربید سیلیسیم، نیکل-اکسید آلومینیوم و مس-اکسید آلومینیوم و غیره توسط روش آبکاری الکتریکی جریان مستقیم، جریان ضربانی و جریان ضربانی معکوس تولید می شود [۱۶ و ۱۷]. مزایای روش آبکاری الکتریکی در تولید پوشش های نانوکامپوزیتی، کنترل آسان عملکرد آن در دمای نزدیک اتاق، نرخ پوشش دهی بالا، دست یابی به خواص مکانیکی و شیمیایی مطلوب در اثر تغییر پارامترهای آبکاری، هزینه پایین تجهیزات مورد استفاده آن و قابلیت پوشش دهی شکل های هندسی پیچیده می باشد [۱۸-۲۲]. هنگامی که فلز در محلول آبی غوطه ور است، لایه دوگانه الکتروشیمیایی که فصل مشترک بین فلز و الکترولیت است به وسیله برهمکنش بارها در الکترود و الکترولیت تشکیل می شود. این لایه، ضخامت در حدود ۱۰-۷ cm دارد. لایه دوگانه الکتریکی مانند یک خازن الکتریکی عمل می نماید. ساختار لایه دوگانه الکتروشیمیایی، تحت تاثیر سینتیک فرایند رسوب فلز است [۲۳ و ۲۴]. پاسخ های الکتروشیمیایی حاوی اطلاعات ارزشمندی پیرامون ساختار فصل مشترک و دینامیک فصل مشترک هستند. شیوه تشریح مشخصه های الکتروشیمیایی، عمدتاً بر کاوش و تحقیق مداوم سیستم های الکتروشیمیایی با روش های گوناگون بر حسب اشکال خاصی از پاسخ های جریان مستقیم و جریان متناوب مبتنی است. هر مشخصه پاسخ الکتروشیمیایی، یک عامل بالقوه جهت مطالعه فصل مشترک است. تغییر در ظرفیت لایه دوگانه الکتریکی، به آشکار شدن تغییرات ناچیز بر روی فصل مشترک کمک می کند [۲۵-۲۷]. روش های پلاریزاسیون پتانسیو پویش، پتانسیو پلکانی و ولتامتری چرخه ای اغلب برای آزمون خوردگی تجربی بکار برده می شوند. این روش ها، اطلاعات مفیدی در خصوص مکانیزم های خوردگی، نرخ خوردگی و قابلیت مواد در برابر خوردگی در محیط های در نظر گرفته شده را فراهم می سازند. روش های پلاریزاسیون

سمباده ۲۰۰، ۱۵۰، ۱۲۰، ۱۰۰، ۸۰، ۶۰، ۴۰، ۲۰ سمباده زده شد. پس از آن، با استفاده از پارچه پولیش و خمیر الماسه، سطح کاتدها صیقل کاری شد. با استفاده از دستگاه تمیز کننده آلتراسونیک، کاتدها در استن به مدت ۱۵ دقیقه چربی زدایی اولیه شدند، سپس در اسید سولفوریک یک مولار رسوب زدایی و با آب مقطر شسته شدند و برای فعال سازی سطح، کاتدها در اسید هیدروکلریک با نسبت حجمی ۱:۱ برای مدت ۳ دقیقه غوطه ور گردیدند و در نهایت قبل از فرایند آبرکاری الکتریکی با آب مقطر شسته شدند. آلیاژ سرب حاوی ۹۵٪ سرب و ۵٪ آنتیموان با ابعاد ۲۰×۲۰ mm به عنوان آند برای آبرکاری الکتریکی پوشش کروم و پوشش نانوکامپوزیتی Cr-TiO₂ مورد استفاده قرار گرفت. کاتد و آند با فاصله ۳cm از یکدیگر در بشر با حجم ۲۵۰ml حاوی محلول آبرکاری قرار داده شدند. قبل از مطالعات خوردگی الکتروشیمیایی، مورفولوژی سطح و ترکیب پوشش نانوکامپوزیتی Cr-TiO₂ و کروم خالص توسط دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی مدل VEGA-TESCAN مجهز به دستگاه آنالیز EDX بررسی گردید. آزمون های پلاریزاسیون پتانسیوپویش در پیل حاوی ۲۵۰ml از محلول های خورنده مشتمل بر ۰/۵ مولار NaCl، یک مولار NaOH و یک مولار HNO₃ در دمای ۱±۲۵ °C انجام شدند. برای اندازه گیری های خوردگی الکتروشیمیایی، از سه الکتروده مشتمل بر نمونه های پوشش داده شده به عنوان الکتروده کار، الکتروده پلاتین و الکتروده Ag/AgCl به ترتیب به عنوان الکتروده شمارنده و الکتروده مرجع مورد استفاده قرار گرفت. منحنی های پلاریزاسیون توسط دستگاه PGSTAT 302N Autolab که توسط یک رایانه کنترل می شود، بدست آمدند. نرم افزار GPES Frequency Reference Analyzer برای Autolab برای ارزیابی نتایج بدست آمده، مورد استفاده قرار گرفت. قبل از شروع آزمایش پلاریزاسیون، پتانسیل مدار باز هر یک از نمونه ها به مدت ۶۰ دقیقه مانیتور گردید تا واکنش سطح نمونه ها با محلول به حالت پایدار برسد. اندازه گیری های پتانسیوپویش در نرخ روبش پتانسیل ۰/۵ mV.s⁻¹ انجام شد. پتانسیل خوردگی (E_{corr}) و چگالی جریان خوردگی (i_{corr}) از تلاقی منحنی های تافل آندی و کاتدی با استفاده از روش برون یابی تافل محاسبه شد. نرخ خوردگی پوشش با استفاده از رابطه گری-استرن توسط کنترل و اندازه گیری مقادیر مقاومت پلاریزاسیون تعیین گردید [۳۰ و ۳۱]. مقاومت پلاریزاسیون (Rp) توسط منحنی های پلاریزاسیون در محدوده ۱۰±mv از پتانسیل مدار باز تعیین گردید. نرخ خوردگی بر حسب میلیمتر بر سال محاسبه شد [۳۲]. طیفسنجی امپدانس الکتروشیمیایی، جهت به دست آوردن منحنی های نیکویست و Bode توسط دستگاه PGSTAT 302N Autolab در

در بر گیرنده تغییر پتانسیل الکتروده کار و بازبینی جریان است که به عنوان تابعی از زمان یا پتانسیل ارائه می شود [۲۸]. فرایند الکتروشیمیایی اغلب با المان های مدار خطی از قبیل مقاومت، خازن و القاگر جهت شبیه سازی فصل مشترک فلز-الکترولیت مدل سازی می شود. قابلیت مدل سازی فرایند خوردگی، ویژگی کاربردی بودن روش امپدانس الکتروشیمیایی است. تئوری ساده مدار متناوب می تواند جهت مدل سازی فرایند خوردگی الکتروشیمیایی بکار برده شود. این مدل می تواند منجر به تعیین سرعت خوردگی شود. مقالات متعددی پیرامون روش امپدانس الکتروشیمیایی وجود دارد که کاربردپذیری این نوع مدل را نشان می دهد [۲۹]. در این تحقیق، به رفتار خوردگی الکتروشیمیایی پوشش نانوکامپوزیتی کروم-دی اکسید تیتانیوم تولید شده توسط روش آبرکاری الکتریکی پرداخته شده است. رفتار خوردگی توسط روش های پلاریزاسیون پتانسیوپویش و طیفسنجی امپدانس الکتروشیمیایی در محلول های خورنده ۰/۵ مولار NaCl، ۱ مولار NaOH و ۱ مولار HNO₃ مورد مطالعه قرار گرفته است.

روش تحقیق

پوشش نانوکامپوزیتی Cr-TiO₂ و کروم خالص با میانگین ضخامت حدود ۳۰ μm توسط روش آبرکاری الکتریکی جریان مستقیم از حمام کروم سه ظرفیتی با ترکیب مشتمل بر ۰/۵M/L هگزا هیدرات کلرید کروم (CrCl₃.6H₂O)، ۱M/L اسید فرمیک (HCOOH)، ۱M/L کلرید آمونیوم (NH₄Cl)، ۱M/L کلرید پتاسیم (KCl)، ۰/۶۵M/L اسید بوریک (H₃BO₃)، ۱۰ gr/L برمید آمونیوم (NH₄Br) و ۳۰ gr/L از نانوذرات دی اکسید تیتانیوم در چگالی جریان ۸A/dm²، دمای ۲±۳۰ °C، سرعت همزدن ۱۸۰ rpm و pH=۲ بر روی زیر لایه فولاد کم کربنی از جنس ورق St.37 با شکل کروی با قطر ۲۰mm و ضخامت ۵mm به عنوان کاتد ایجاد گردید. در این تحقیق، جهت ایجاد محلول آبرکاری، از مواد ساخت شرکت مرک استفاده شده است. پودر نانومتری دی اکسید تیتانیوم با اندازه میانگین ذرات ۲۱ nm محصول شرکت Evonik با درجه خلوص ۹۹/۵ درصد و ساختار کریستالی آاناتاز به منظور رسوب همزمان در زمینه کروم پوشش جهت ایجاد پوشش نانوکامپوزیتی Cr-TiO₂ و همچنین آب مقطر نیز جهت ساخت محلول آبرکاری مورد استفاده قرار گرفت. در طی فرایند رسوبدهی، حمام آبرکاری توسط همزن مغناطیسی به منظور جلوگیری از ته نشینی نانوذرات و حفظ پراکندگی آنها در محلول آبرکاری با سرعت چرخش ثابت ۱۸۰ rpm همزده شد. پس از تمیز کاری سطح کاتدها به مدت ۱۰ دقیقه در دستگاه تمیز کننده آلتراسونیک حاوی استن، کاتدها مانع سرد شدند. سپس، سطح آنها به ترتیب با کاغذ



شکل ۱- تصاویر SEM مورفولوژی سطح پوشش (a) کروم خالص،
Cr-8/7wt.%TiO₂(d), Cr-6/3wt.%TiO₂(c), Cr-4/4wt.%TiO₂ (b)

محدوده فرکانس بین ۱۰mHz تا ۱۰۰kHz در پتانسیل مدار باز در موج سینوسی ± 10 mv در دمای 25 ± 1 °C که توسط یک رایانه کنترل می شد، انجام گرفت. نرم افزار Autolab FRA برای ارزیابی نتایج بدست آمده و محاسبه مقاومت پلاریزاسیون (R_p) مورد استفاده قرار گرفت. دامنه پیک به پیک موج سینوسی ولتاژ، ۱۰mv در نظر گرفته شد. قبل از شروع آزمون، پتانسیل مدار باز هر یک از نمونه ها به مدت ۶۰ دقیقه مانیتور گردید تا تغییرات پتانسیل مدار باز به حداقل برسد. کلیه آزمون های طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی در پتانسیل مدار باز گزارش داده شده است.

نتایج

۱- مورفولوژی سطح پوشش

شکل ۱، تصاویر SEM پوشش های نانوکامپوزیتی Cr-TiO₂ و کروم خالص را نشان می دهد. همانطور که مشاهده می شود پوشش نانوکامپوزیتی Cr-TiO₂ در مقایسه با پوشش کروم خالص دارای سطح یکنواخت تر و متراکم تر با ریز ترک های کمتری است که بیانگر این است که نانو ذرات TiO₂ همزمان رسوب داده شده به طور یکنواخت در زمینه کروم پوشش نانوکامپوزیتی توزیع شده اند. به منظور ایجاد توزیع همگن نانوذرات TiO₂ در پوشش، پراکندگی مناسب نانو ذرات TiO₂ در الکترولیت ضروری است. هنگامی که نانو ذرات، بطور یکنواخت در پوشش توزیع شده باشند، پوشش نانوکامپوزیتی خواص مکانیکی عالی و مقاومت به سایش بالایی از خود نشان می دهد [۳۳].

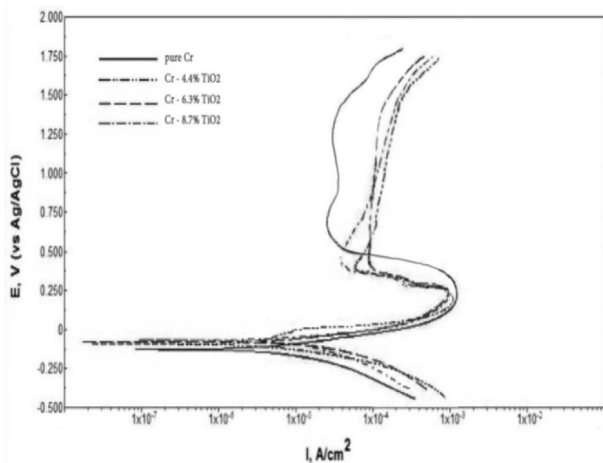
۲- آزمون پلاریزاسیون پتانسیودینامیک پوشش ها

منحنی های پلاریزاسیون پتانسیودینامیک پوشش کروم خالص و پوشش های نانوکامپوزیتی Cr-TiO₂ با مقادیر مختلفی از نانوذرات دی اکسید تیتانیم در محلول های خورنده ۰/۵ مولار NaCl، یک مولار NaOH و یک مولار HNO₃ به ترتیب در شکل های ۲، ۳ و ۴ نشان داده شده است. پتانسیل خوردگی (E_{corr})، با استفاده از روش برون یابی تافل در نقطه برخورد منحنی های تافل آنودی و کاتدی تافل و نرخ خوردگی با استفاده از معادله گری-استرن محاسبه شد [۳۰ و ۳۱].

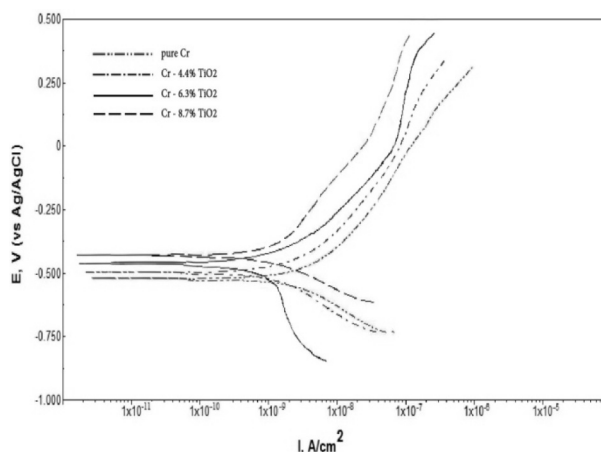
$$i_{corr} = \frac{\beta_a \beta_c}{2.303 \times R_p (\beta_a + \beta_c)} \quad (1)$$

در این رابطه، i_{corr} چگالی جریان خوردگی، R_p مقاومت پلاریزاسیون، β_a و β_c به ترتیب شیب های منحنی های تافل آنودی و کاتدی هستند. مقاومت پلاریزاسیون (R_p) توسط منحنی های پلاریزاسیون در محدوده ± 10 mv از پتانسیل مدار باز محاسبه می شود. جداول ۱، ۲ و ۳ نتایج بدست آمده از آزمون های پلاریزاسیون در محلول های خورنده ۰/۵ مولار NaCl، یک مولار NaOH و یک مولار HNO₃ را نشان می دهد.

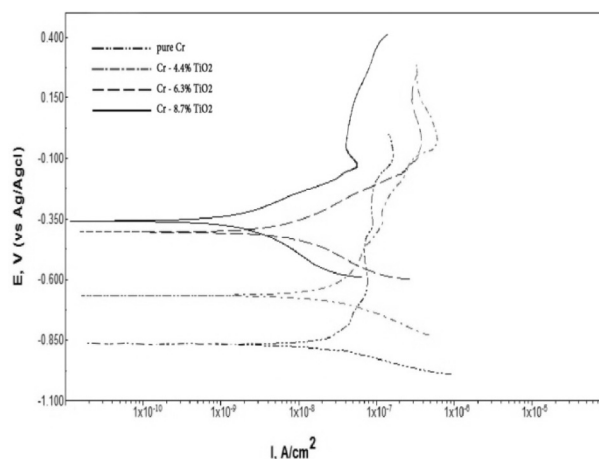
کروم در محلول های نمکی و قلیایی می شود. نانوذرات TiO_2 با اصلاح ریزساختار پوشش کروم، به صورت موانع فیزیکی خنثی در برابر پیشرفت و گسترش خوردگی در ناپوستگی ها عمل می کنند و از اینرو، مقاومت به خوردگی پوشش را بهبود می بخشد. ثانیاً، پراکندگی نانوذرات TiO_2 در لایه کروم باعث ایجاد تعدادی ریز پیل خوردگی می شود که در آنها، نانوذرات TiO_2 به عنوان کاتد و زمینه کروم به عنوان آنود عمل می کند زیرا پتانسیل استاندارد دی اکسید تیتانیوم (-0.502) مثبت تر از کروم (-0.744) است. این قبیل ریز پیل های خوردگی، پلاریزاسیون آنودی را تسهیل می دهند. بنابراین، در حضور نانوذرات TiO_2 ، از خوردگی موضعی جلوگیری می شود و عمدتاً خوردگی یکنواخت رخ می دهد [۳۴ و ۳۵]. شکل ۴، منحنی های پلاریزاسیون پوشش های نانوکامپوزیتی $Cr-TiO_2$ و پوشش کروم خالص در محلول یک مولار HNO_3 را نشان می دهد که در ناحیه آنودی منحنی های پلاریزاسیون، تشکیل لایه رویین مشاهده می شود. چگالی جریان لایه رویین پوشش های نانوکامپوزیتی (حدود $0/02 A/cm^2$) کمتر از پوشش کروم خالص (حدود $0/03 A/cm^2$) است. از طرف دیگر، پتانسیل تشکیل لایه رویین پوشش های نانوکامپوزیتی $Cr-TiO_2$ (حدود 288 mV) در مقایسه با پوشش کروم خالص (حدود 478 mV) منفی تر است. از اینرو، حضور نانوذرات TiO_2 در پوشش با زمینه کروم، تشکیل لایه رویین را تسریع می دهد. چگالی جریان رویین پوشش های نانوکامپوزیتی $Cr-TiO_2$ (حدود $10^{-4} A/cm^2$) بیشتر از پوشش کروم خالص (حدود $10^{-5} A/cm^2$) است. بنابراین، نرخ خوردگی لایه رویین پوشش های نانوکامپوزیتی $Cr-TiO_2$ بیشتر از پوشش کروم خالص است. حضور نانوذرات TiO_2 در پوشش، پیوستگی لایه رویین پوشش نانوکامپوزیتی را مختل می کند و تخریب لایه رویین آن را تسریع می دهد و منجر به افزایش نرخ خوردگی در پوشش می شود. از اینرو، پوشش های نانوکامپوزیتی $Cr-TiO_2$ ، در محلول HNO_3 مناسب نیستند.



شکل ۴- منحنی های پلاریزاسیون پتانسیوپوشش کروم خالص و پوشش های نانوکامپوزیتی $Cr-TiO_2$ در محلول یک مولار HNO_3



شکل ۲- منحنی های پلاریزاسیون پتانسیوپوشش برای پوشش های نانوکامپوزیتی $Cr-TiO_2$ و پوشش کروم خالص در محلول ۰/۵ مولار NaCl

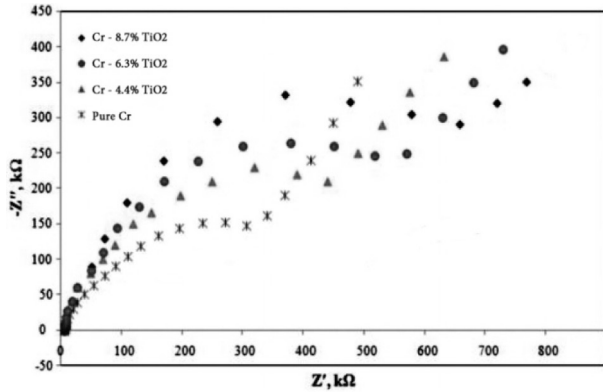


شکل ۳- منحنی های پلاریزاسیون پتانسیوپوشش برای پوشش های نانوکامپوزیتی $Cr-TiO_2$ و پوشش کروم خالص در محلول یک مولار NaOH

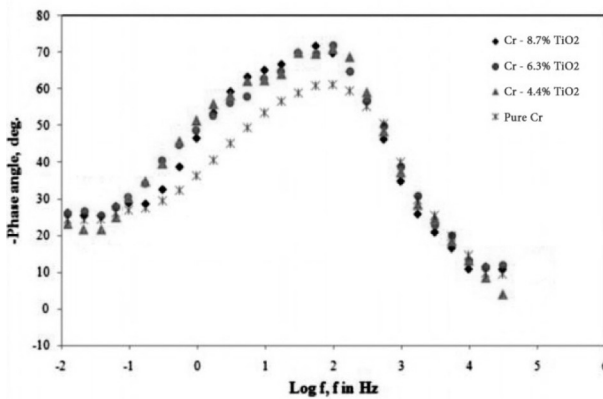
همانطور که در شکل های ۲ و ۳ مشاهده می شود، با افزایش میزان نانوذرات دی اکسید تیتانیوم در پوشش، چگالی جریان خوردگی پوشش نانوکامپوزیتی $Cr-TiO_2$ به صورت قابل توجهی کاهش یافته و پتانسیل خوردگی به مقادیر با پتانسیل مثبت تر میل می کند. بنابراین، رسوب همزمان نانوذرات TiO_2 در پوشش کروم باعث بهبود مقاومت به خوردگی پوشش در محلول های ۰/۵ مولار NaCl و یک مولار NaOH می شود. مقاومت پلاریزاسیون نیز با افزایش میزان نانوذرات TiO_2 در پوشش، به مقدار زیادی افزایش می یابد، به نحوی که مقاومت پلاریزاسیون پوشش $Cr-8/7$ wt.% TiO_2 در محلول ۰/۵ مولار NaCl، به مقدار $3/954$ $M\Omega \cdot cm^2$ و در محلول یک مولار NaOH، به مقدار $5/631$ $M\Omega \cdot cm^2$ می رسد. از نتایج بدست آمده می توان نتیجه گرفت که رسوب نانوذرات TiO_2 در پوشش، باعث افزایش مقاومت به خوردگی و کاهش نرخ خوردگی پوشش

۲-۳- آزمون الکتروشیمیایی امپدانس در محلول NaOH

منحنی های نیکوئیست و Bode در محلول یک مولار NaOH به ترتیب در شکل های ۸ و ۹ نشان داده شده است.



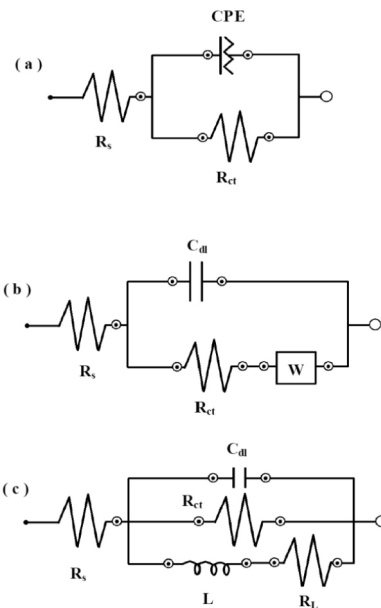
شکل ۸- منحنی های نیکوئیست پوشش کروم خالص و پوشش های نانوکامپوزیتی Cr-TiO₂ بعد از ۶۰ دقیقه غوطه وری در محلول یک مولار NaOH در پتانسیل مدار باز



شکل ۹- منحنی های Bode فازی از پوشش کروم خالص و پوشش های نانوکامپوزیتی Cr-TiO₂ در محلول یک مولار NaOH در پتانسیل مدار باز

منحنی نیکوئیست شکل ۸، یک حلقه خازنی در فرکانس های بالاتر به همراه انتقال بار تحت کنترل شده نفوذی را تا فرکانس های پایین تر نشان می دهد [۴۰]. فرایند نفوذ نشان می دهد که مکانیزم خوردگی نه تنها با مرحله انتقال بار بلکه با فرایند نفوذ نیز کنترل می شود. شکل ۹، حداکثر زاویه فازی Bode را برای پوشش های نانوکامپوزیتی و کروم خالص مشخص می کند که می توان به خازن لایه دوگانه مرتبط دانست. امپدانس پوشش ها برای تمامی فرکانس ها به ترتیب $\text{Cr-8/7 wt.\%TiO}_2 < \text{Cr-6/3 wt.\%TiO}_2 < \text{Cr-4/4 wt.\%TiO}_2$ کروم خالص است که اثر نانوذرات TiO₂ بر امپدانس پوشش ها را مشخص می سازد. مدل مدار معادل برای این رفتار الکتروشیمیایی در شکل (b) نشان داده شده است. نتایج بدست آمده با خطای میانگین حدود ۲/۳٪، انطباق مطلوبی با این مدل دارند. W و C_{dl} بیانگر ظرفیت لایه دوگانه و امپدانس نفوذی واربرگ پوشش است. سرعت خوردگی تحت تاثیر نفوذ یون های کروم و یون های OH⁻

بدست آمده است. R_s بیانگر مقاومت محلول است. حلقه خازنی R_{ct}-CPE به واکنش انتقال بار نسبت داده می شود. خازن لایه دوگانه خالص به دلیل وجود ناهمگونی ها یا زبری میکروسکوپی سطح پوشش در فصل مشترک جامد-محلول با المان فازی ثابت (CPE) در مدار جهت ارائه انطباق صحیح تر جابجا می شود [۳۸]. R_{ct} بیانگر مقاومت انتقال بار است که مقدار آن تعیین کننده انتقال الکترون در سرتاسر سطح پوشش است و با نرخ خوردگی رابطه عکس دارد [۳۹].

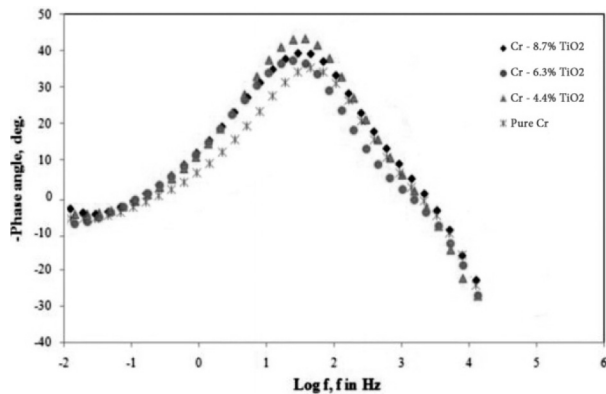


شکل ۷- مدارهای معادل منطبق شده بر نتایج بدست آمده از منحنی های امپدانس پوشش (a) Cr-TiO₂ محلول ۰/۵ مولار (b) NaCl محلول ۱ مولار (c) HNO₃ محلول ۱ مولار

مقاومت انتقال بار در محلول کلرید سدیم در جدول ۴ گزارش شده است. R_{ct} با افزایش میزان نانوذرات TiO₂ در پوشش افزایش می یابد. نانوذرات TiO₂ در پوشش نانوکامپوزیتی، مقاومت به خوردگی را بهبود می دهند.

جدول ۴- مقاومت انتقال بار برای پوشش کروم خالص و پوشش های نانوکامپوزیتی Cr-TiO₂ از نتایج آزمون EIS منطبق با مدل مدار معادل

R _{ct} (kΩcm ²)				محلول
نوع پوشش				
wt.%TiO ₂ Cr-۸/۷	wt.%TiO ₂ Cr-۶/۳	wt.%TiO ₂ Cr-۴/۴	Pure Cr	
۴۸۴	۴۲۵	۳۶۹	۲۶۵	۰/۵ مولار NaCl
۶۳۶	۴۸۸	۳۸۵	۲۰۵	۱ مولار NaOH
$۴/۵ \times 10^{-2}$	$۴/۲ \times 10^{-2}$	$۳/۵ \times 10^{-2}$	$۲/۱ \times 10^{-2}$	۱ مولار HNO ₃



شکل ۱۱- منحنی های نیکوئیست پوشش کروم خالص و پوشش های نانوکامپوزیتی Cr-TiO₂ بعد از ۶۰ دقیقه غوطه وری در محلول یک مولار HNO₃ در پتانسیل مدار باز

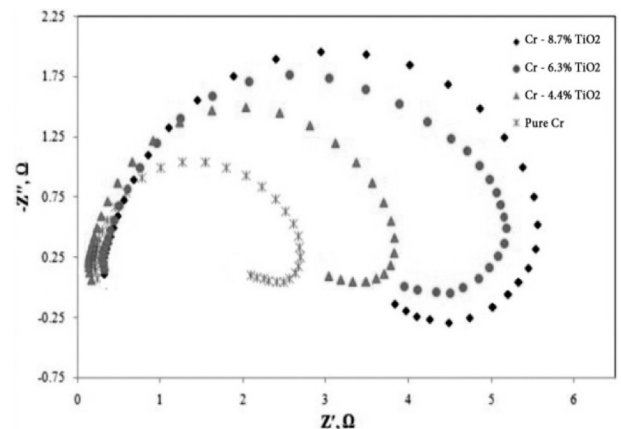
نتیجه گیری و جمع بندی

پوشش نانوکامپوزیتی Cr-TiO₂ توسط روش آبرکاری الکتریکی جریان مستقیم رسوب داده شد. مورفولوژی سطح پوشش نانو کامپوزیتی کروم- دی اکسید تیتانیم در مقایسه با پوشش کروم خالص، دارای سطحی صاف تر، یکنواخت تر و متراکم تر است. منحنی های پلاریزاسیون بدست آمده از محلول های ۰/۵ مولار NaCl و یک مولار NaOH نشان داد که با افزایش میزان نانوذرات دی اکسید تیتانیم در پوشش، چگالی جریان خوردگی پوشش نانو کامپوزیتی به صورت قابل توجهی کاهش یافته و پتانسیل خوردگی به مقادیر با پتانسیل مثبت تر میل می کند. بنابراین، رسوب همزمان نانوذرات TiO₂ در پوشش کروم باعث بهبود مقاومت به خوردگی پوشش می شود. مقاومت پلاریزاسیون نیز با افزایش میزان نانوذرات TiO₂ در پوشش، به مقدار زیادی افزایش می یابد. از نتایج بدست آمده می توان نتیجه گرفت که رسوب نانوذرات TiO₂ در پوشش، باعث افزایش مقاومت به خوردگی و کاهش نرخ خوردگی پوشش کروم در محلول های نمکی و قلیایی می شود. در ناحیه آندی منحنی های پلاریزاسیون پوشش کروم خالص و پوشش های نانوکامپوزیتی Cr-TiO₂ در محلول یک مولار HNO₃، تشکیل لایه رویین مشاهده شد. مشاهده شد که چگالی جریان رویین پوشش های نانوکامپوزیتی Cr-TiO₂ (حدود ۱۰^{-۴} A/cm²) بیشتر از پوشش کروم خالص (حدود ۱۰^{-۵} A/cm²) است. بنابراین، نرخ خوردگی لایه رویین پوشش های نانوکامپوزیتی Cr-TiO₂ بیشتر از پوشش کروم خالص است. حضور نانوذرات TiO₂ در پوشش، پیوستگی لایه رویین پوشش نانوکامپوزیتی را مختل می کند و تخریب لایه رویین آن را تسریع می دهد و منجر به افزایش نرخ خوردگی در پوشش می شود. از اینرو، پوشش های نانوکامپوزیتی Cr-TiO₂، در محلول HNO₃ مناسب نیستند. طیف امپدانس الکتروشیمیایی پوشش ها نشان داد که سرعت خوردگی با مقاومت انتقال بار کنترل می شود و R_{ct} با افزایش میزان نانوذرات TiO₂ در پوشش افزایش می یابد که دلالت بر افزایش مقاومت به خوردگی است.

است. المان نفوذ واربرگ بطور منطقی، اثر نفوذ یون ها را شرح می دهد. مقاومت انتقال بار در محلول NaOH در جدول ۴ گزارش شده است. R_{ct} با افزایش میزان نانوذرات در پوشش افزایش می یابد.

۳-۳- آزمون الکتروشیمیایی امپدانس در محلول HNO₃

منحنی های نیکوئیست و Bode در محلول HNO₃ با غلظت ۱ مولار به ترتیب در شکل های ۱۰ و ۱۱ نشان داده شده است. منحنی های نیکوئیست، یک حلقه خازنی فرو رونده در فرکانس های بالاتر را به دنبال یک حلقه القایی در فرکانس های پایین تر را نشان می دهند. مدل مدار معادل برای این رفتار الکتروشیمیایی در شکل (c) نشان داده شده است. نتایج بدست آمده با خطای میانگین حدود ۲/۷٪، انطباق مطلوبی با این مدل دارند. L و R_L به ترتیب القاگر و مقاومت القایی را نشان می دهند. در فرکانس های پایین، حلقه L-R_L به فرایند آسایش (از بین رفتن آشفستگی و برقراری حالت تعادل) بدست آمده از گونه های جذبی مانند H⁺ بر روی سطح الکتروود نسبت داده می شود [۴۱]. نقطه تلاقی بین حلقه القایی و محور حقیقی، R_s+R_{ct} را نشان می دهد [۴۲]. مقاومت انتقال بار در محلول HNO₃ در جدول ۴ گزارش شده است. مشاهده شد که با افزایش میزان نانوذرات دی اکسید تیتانیم در پوشش مقاومت انتقال بار افزایش می یابد. شکل ۶، حداکثر زاویه فازی Bode را برای پوشش های نانوکامپوزیتی Cr-TiO₂ و کروم خالص مشخص می کند که می توان به خازن لایه دوگانه مرتبط دانست. در این نمودار مشخص است که امپدانس پوشش ها برای تمامی فرکانس ها به ترتیب Cr-8/7 wt.%TiO₂ < Cr-6/3 wt.%TiO₂ < Cr-4/4 wt.%TiO₂ < کروم خالص است که اثر نانوذرات TiO₂ بر امپدانس پوشش ها را مشخص می سازد. به عبارت دیگر، افزایش شیب منحنی Bode موجب افزایش امپدانس پوشش می شود.



شکل ۱۰- منحنی های نیکوئیست پوشش کروم خالص و پوشش های نانوکامپوزیتی Cr-TiO₂ بعد از ۶۰ دقیقه غوطه وری در محلول یک مولار HNO₃ در پتانسیل مدار باز

مراجع

- [1] Th. Lampka, A. Leopold, D. Dietrich, G. Alisch, B. Wielage, correlation between structure and corrosion behavior Nickel dispersion coating containing ceramic particles of different sizes, *Surface & Coatings Technology Journal*, Vol.201, 2006, Pp.3510-3517.
- [2] L.L. Shreir, R.A. Jarman, G.T. Burstein, *Corrosion*, Planta Tree, Boston, Vol.2, 3rd Ed., 1994.
- [3] A.R. Marder, Characterization of high temperature metal matrix composite coating, *Advances in Surface Engineering, Engineering Application*, edited by J.S. Burnell- Gray and P.K. Datta. Cambridge, The Royal Society of Chemistry Journal, Vol.3, 1997.
- [4] P. Zhu, W. Xiong-dong, M. Gang, D. Jing-Xin, Q. Shao Hesheng and Sh. Yang Yuan, Nickel base alloy + cast tungsten carbide particles composite coating by laser cladding and the wear behavior, *Advances in surface engineering, Process Technology*, edited by J.S. Burnell- Gray and P.K. Datta, Cambridge, The Royal Society of Chemistry Journal, Vol.2, 1997.
- [5] F. Hu and K.C. Chan, Electrodeposition behavior of Ni- SiC Composite under different shaped waveforms, *Applied Surface Science Journal*, Vol.120, 2004, Pp.607-611.
- [6] D. Griffin, A. Daadbin, J.S. Burnell-Gray and P.K. Datta, Simulation of failure mechanisms in Al₂O₃/Al metal matrix composites and the effect of fiber/matrix interface bond Strength using finite element modeling techniques, *Advances in Surface engineering, Engineering Application*, edited by J.S Burnell-Gray and P.K. Datta, Cambridge, The Royal Society of Chemistry Journal, Vol.3, 1997.
- [7] V.S. Protsenko, F. I. Danilov, V.O. Gordiienko, S.C. Kwon, M. Kim, J.Y. Lee, Electrodeposition of hard nanocrystalline chrome from aqueous sulfate trivalent chromium bath, *Thin Solid Films Journal*, Vol.520, 2011, Pp.380-383.
- [8] N.V. Phuong, S.C. Kwon, J.Y. Lee, J.H. Lee, K.H. Lee, The effects of pH and polyethylene glycol on the Cr(III) solution chemistry and electrodeposition of chromium, *Surface & Coatings Technology Journal*, Vol.206, 2012, Pp.4349-4355.
- [9] A. Serek and A. Budniok, Production of electrolytic nickel and nickel-phosphorous composite layers containing titanium, *Current Applied Physics Journal*, Vol.2, 2002, Pp.93-199.
- [10] B. Du, B. Xu, S. Dong, H. Yang, Y. Wu, *Surface and Coatings Technology*, Vol.192, 2005, Pp.311.
- [11] W. Wang, F. Hou, H. Wang and H. Guo, Fabrication and characteriazation of Ni-ZrO₂ composite nanocoatings by pulse electrodeposition, *Scripta Materialia Journal*, Vol.53, 2005, Pp.613-618.
- [12] N. Kanani, *Electroplating- Basic Principles, Process and Practice*, Elsevier, Berlin, 1nd Ed., 2005.
- [13] T. Liu, F. Zhang, Ch. Xue, L. Li, Y. Yin, Structure stability and corrosion resistance of nano-TiO₂ coatings on aluminum in seawater by a vacuum dip-coaing method, *Surface & Coatings Technology Journal*, Vol.205, 2010, Pp.2335-2339.
- [14] H. Yun, J. Li, H. B. Chen, Ch. J. Lin, A Study on the N-, S- and Cl-modified nano-TiO₂ coatings for corrosion protection of stainless steel, *Electrochimica Acta Journal*, Vol.52, 2007, Pp.6679-6685.
- [15] S. Surviliene, L. Orlovskaja, G. Bikulcius, S. Biallozor, Effect of MoO₂ and TiO₂ on electrodeposition and properties of chromium coating, *Surface and Coatings Technology Journal*, Vol.137, 2001, Pp.230-234.
- [16] L. Benea, P.L. Bonora, A. Borello, S. Martelli, F. Wenger, P. Ponthiaux, J. Galland, *Solid State Ionics*, Vol.151(1-4), 2002, Pp.89-95.
- [17] L. Benea, *Composite Electrodeposition-Theory and Practice*, Ed:PORTO-FRANCO. Romania, ISBN 973 557 490 X, 1998, Pp.100.
- [18] L. Shi, C. Sun, P. Gao, F. Zhou, W. Liu, Mechanical properties and wear and corrosion resistance of electrodeposited Ni-Co/SiC nanocomposite coating, *Applied Surface Science Journal*, Vol.252, 2006, Pp.3591-3599.

- [19] I. Garcia, A. Conde, G. Langelaan, J. Fransaeer, J. P. Celis, Improved corrosion resistance through microstructural modification induced by Codeposition SiC particles with electrolytic nickel, *Corrosion Science Journal*, Vol.45, 2003, Pp.1173-1189.
- [20] L. Shi, C. F. Sun, F. Zhou, W. M. Liu, Electrodeposited nickel-cobalt composite coating containing nano-sized Si₃N₄, *Materials Science and Engineering Journal*, Vol.397, 2005, Pp.190-194.
- [21] P. Gyftou, M. Stroumbouli, E. A. Pavlatou, P. Asimidis, N. Spyrellis, Tribological study of Ni matrix composite coatings containing nano and micro SiC particles, *Electrochimica Acta Journal*, Vol.50, 2005, Pp.4544-4550.
- [22] S. Karuppuchamy, J. Mun Jeong, Superhydrophilic amorphous titanium dioxide thin film deposited by cathodic electrodeposition, *Materials Chemistry and Physics Journal*, Vol.93, 2005, Pp.251-254.
- [23] P. Dehahay, *Double Layer and Electrode Kinetics*, Interscience Publishers, New York, 1965.
- [24] B.E. Conway, *Theory and Principle of Electrode Processes*, Ronald Press Company, New York, 1965.
- [25] E. Yeager, A.J. Salkind, *Techniques of Electrochemistry*, John Wiley & Sons, 1973.
- [26] C.B. Duke, E.W. Plummer, *Frontier in Surface and Interface Science*, Elsevier, Amsterdam, 2002.
- [27] G.A. Ragoisha, A.S. Bondarenko, *Electrochim. Acta Journal*, Vol.50, 2005, Pp.1553-1563.
- [28] P.R. Roberge, S. Yausri, E. Halliop, *Potentiodynamic Polarization and Impedance Spectroscopy for the Statistical Process Control of Aluminum Anodizing*, Eds., ASTM STP 1188, 1993.
- [29] *ASM Metals Handbooks, Corrosion*, ASM International, Vol.13, 2005, Pp.212-215.
- [30] A. Ciubotariu, L. Benea, M. Varsanyi, V. Dragan, Electrochemical impedance spectroscopy and corrosion behaviour of Al₂O₃-Ni nano composite coatings, *Electrochemical Acta Journal*, 53 Ed., 2008, Pp.4557-4563.
- [31] M. Stern, A.L. Geary, *Electrochemical Polarization*, *Electrochem. Soc. Journal*, Vol.104, 1957, Pp.56-63.
- [32] Z. Ahmad, *Principles of Corrosion Engineering and Corrosion Control*, Elsevier, London, 1nd Ed., 2006.
- [33] Y. Yao, S. Yao, L. Zhang, H. Wang, Electrodeposition and mechanical and corrosion resistance properties of Ni-W/SiC Nanocomposite coatings, *Materials letter Journal*, Vol.61, 2007, Pp.67-70.
- [34] S.M. Seyedrazi, *Dictionery of Corrosion*, 1998, Pp.296.
- [35] A. Abdel Aal, Hard and corrosion resistant nanocomposite coating for Al alloy, *Mater. Sci. Eng. Journal*, A474, 2008, Pp.181-187.
- [36] Q. Li, X. Yang, L. Zhang, J. Wang, corrosion resistance and Mechanical properties of pulse electrodeposited Ni-TiO₂ composite coatings for sintered NdFeB magnet, *Alloy compd. Journal*, Vol.482, 2009, Pp.339-344.
- [37] Liping Wang & et al, Electrochemical corrosion behavior of nanocrystalline Co coatings explained by higher grain boundary density, *Electrochimica Acta 52 Journal*, 2007, Pp. 4342-4350.
- [38] J.R. Macdonald, W.B. Johanson, *Theory in Impedance Spectroscopy*, John Wiley & Sons, New York, 1987.
- [39] A.M. Abdel-Gabar, B.A. Abd-El-Nabey, I. M. Sidahmed, A.M. El-Zayady, M. Saadawy, Inhibitive action of some plant extracts on the corrosion of steel in acidic media, *Corros. Sci. Journal*, Vol.48, 2006, Pp. 2765-2779.
- [40] N. Perez, *Electrochemistry and Corrosion Science*, Kluwer Academic Publishers, Boston, 2004.
- [41] M.A. Amin, S.S. Abd El-Rehim, E.E.F. El-Sherbini, R.S. Bayyomi, The inhibition of low carbon steel corrosion in hydrochloric acid solutions by succinic Part I. Weight loss, polarization, EIS, PZC, EDX and SEM studies, *Electrochim. Acta. Journal*, Vol.52, 2007, Pp.3588-3600.
- [42] W.J. Lorenz, F. Mansfeld, Determination of corrosion rate by electrochemical DC and AC method, *Corros. Sci. Journal*, Vol.21, 1981, Pp.647-672.

