



## کاربرد فولاد با پوشش نانو ذرات اکسید تیتانیوم در ساخت قطعات مقاوم به خوردگی در برابر سموم کشاورزی

مجتبی خالدینیا<sup>۱\*</sup>، بهرام قمری<sup>۲</sup>، محمود روشنی<sup>۳</sup>

۱ و ۲ - به ترتیب دانشجوی کارشناسی ارشد و استاد گروه مهندسی ماشین‌های کشاورزی دانشکده کشاورزی دانشگاه ایلام

۳ - استادیار گروه شیمی دانشگاه ایلام

ایمیل مکاتبه کننده: m.khaleдинia@ilam.ac.ir

### چکیده

یک معضل همیشگی در روند تولید، نگه داری و استفاده از سموم کشاورزی، خصوصیات خوردندگی فیزیکی-شیمیایی آن‌ها در تماس با تجهیزات و ماشین‌آلات وابسته است. در این پژوهش سعی گردیده که با استفاده از پوشش‌های لایه نازک نانوذرات اکسید تیتانیوم، مقاومت خوردگی قطعات فولادی را در برابر سموم کشاورزی افزایش داد. پوشش مذکور به روش سل-ژل بر روی کوپن‌های فولاد ساده کربنی در ضخامت‌های مختلف و از پیش تعیین شده اعمال گردید. ضخامت پوشش‌های رسوب‌دهی شده با استفاده از میکروسکوپ الکترون روبشی (SEM) اندازه‌گیری گردید. به منظور تعیین میزان خوردگی کوپن‌ها، یک سامانه‌ی شبیه‌ساز خوردگی طراحی و ساخته شد و خواص خوردگی کوپن‌ها به روش کاهش وزن ارزیابی گردید. 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 نانو ذرات 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٪ بهبود بخشیده است. همچنین مشخص گردید که با افزایش غلظت محلول در هر دو نوع سم کشاورزی میزان خوردگی کوپن‌های پوشش‌دهی شده و فاقد پوشش افزایش می‌یابد. واژه‌های کلیدی: خوردگی، سموم کشاورزی، پوشش نانوذرات، اکسید تیتانیوم.

### مقدمه

هر ساله حدود ۳۵-۲۵ درصد کل محصولات کشاورزی دنیا بوسیله حشرات، علف‌های هرز و عوامل بیماری‌زای گیاهی از بین می‌رود. در صورت عدم مبارزه موثر این رقم ممکن است تا ۸۰ درصد افزایش یابد (منصوری راد، ۱۳۸۷). برای مبارزه با آفات و امراض گیاهی روش‌های مختلفی وجود دارد که مهم‌ترین آن‌ها عبارتند از: ۱- مبارزه



بیولوژیکی ۲- مبارزه مکانیکی ۳- مبارزه زراعی ۴- مبارزه روانی ۵- مبارزه تلفیقی ۶- مبارزه شیمیایی (شیروانی فیل‌آبادی، ۱۳۷۸). در میان روش‌های ذکر شده، مبارزه شیمیایی هنوز تنها روش مؤثر در کنترل اکثر آفات، بیماری‌ها و علف‌های هرز می‌باشد (اکتر و همکاران، ۲۰۰۹). اثر استفاده از سموم برای مبارزه با آفات و امراض گیاهی سریعتر از سایر روش‌ها می‌باشد، بنابراین مبارزه شیمیایی بیش‌تر از سایر روش‌ها برای مبارزه با آفات گیاهی به کار می‌رود (شیروانی فیل‌آبادی، ۱۳۷۸). استفاده از سموم شیمیایی باعث گردید تا کمیت و کیفیت محصولات کشاورزی با رشد چشمگیری مواجه شود و همچنین نیاز به نیروی انسانی جهت کنترل آفات کاهش یابد (فرزام، ۱۳۹۰). بیش‌تر آفت-کش‌ها به صورت محلول در آب و با استفاده از سمپاش‌های زمینی، هواپیمای سمپاش و یا از طریق سیستم‌های آبیاری به کار برده می‌شوند (ایکر و یوکسل، ۲۰۰۵). خاصیت خوردگی سموم کشاورزی در تماس با تجهیزات و ماشین‌آلات، یک مشکل اساسی و همیشگی در زمینه‌ی کاربرد مبارزه شیمیایی است (اکتر و همکاران، ۲۰۰۹). پدیده خوردگی در تمامی مواد شامل فلزها، سرامیک‌ها، پلیمرها و کامپوزیت‌ها اتفاق می‌افتد اما میزان آن در فلزها به مراتب بیش‌تر است (زمانیان، ۱۳۷۰). خوردگی ناشی از واکنش شیمیایی قطعات فلزی با سموم کشاورزی، شکل ظاهری قطعات را تغییر می‌دهد. این تغییرات می‌توانند گسترده گردیده و موجبات تغییر در اندازه‌ها و یا ایجاد ترک در قطعات را فراهم آورده و باعث از کار افتادن ماشین‌آلات، هدر رفتن سم، از بین رفتن قطعات و غیره گردند (فرزام، ۱۳۹۰). قطعات فلزی در محیط‌های خورنده معمولاً توسط پوشش‌ها و بازدارنده‌های خوردگی محافظت می‌شوند (فونتاننا، ۱۳۹۰). امروزه نانو پوشش‌های مقاوم به خوردگی به صورت فرایندهای در صنایع مختلف مورد استفاده قرار می‌گیرند. در میان این نوع پوشش‌ها، استفاده از پوشش‌های نانو ساختار سرامیکی از قبیل اکسید تیتانیوم ( $TiO_2$ ) به لحاظ دارا بودن خواص الکتریکی و حرارتی مناسب، مقاومت در برابر اکسیداسیون، خوردگی و سایش، توسط پژوهشگران توصیه گردیده است (شانقی و همکاران، ۲۰۰۸). روش‌های مختلفی برای تولید پوشش نانو ساختار اکسید تیتانیوم وجود دارد، مانند لایه گذاری شیمیایی بخار<sup>۱</sup> (CVD)، لایه گذاری بوسیله ی پالس لیزری<sup>۲</sup> (PLD) و روش سل - ژل<sup>۳</sup>. در این میان روش سل - ژل به دلیل کنترل ترکیب شیمیایی در سطح مولکولی و دمای اعمالی پایین نسبت به روش‌های دیگر دارای مزایای ویژه‌ای است. همچنین در این روش میکروساختار فیلم نازک همانند اندازه حفره‌ها و حجم آن‌ها، بوسیله‌ی تغییر پارامترهای سل قابل کنترل است (شانقی و همکاران، ۲۰۱۳). اخیراً کاربرد پوشش لایه نازک اکسید تیتانیوم ایجاد شده به روش سل - ژل در حفاظت از فلزات، مورد توجه بیش‌تر پژوهش‌گران قرار گرفته است. شن<sup>۴</sup> و همکاران (۲۰۰۵) در پژوهشی پوششی از نانو ذرات  $TiO_2$  را بر روی یک زمینه فولاد زنگ نزن 316L با استفاده از فرآیند سل - ژل و روش غوطه‌وری اعمال کردند و خواص خوردگی آن را در محلول NaCl بررسی نمودند. آن‌ها اظهار داشتند که وجود ترک و نقص در پوشش اعمالی تا حدود زیادی به عملیات حرارتی بعد از پوشش دهی بستگی دارد و با انجام صحیح عملیات حرارتی می‌توان نقص‌های پوشش اعمالی را کاهش داد. همچنین پوشش نانو ذرات

<sup>1</sup> - Chemical Vapor Deposition

<sup>2</sup> - Pulsed Laser Deposition

<sup>3</sup> - Sol-Gel

<sup>4</sup> - Shen



TiO<sub>2</sub> کاملاً آب‌گریز، صاف و یکنواخت است و مقاومت به خوردگی بسیار خوبی از خود نشان می‌دهد. براتی<sup>۱</sup> و همکاران (۲۰۰۹) پوششی از نانو ذرات TiO<sub>2</sub> را بر روی زمینه فولادی زنگ نزن اعمال کردند و تاثیر پارامترهای سرعت پوشش دهی، عملیات حرارتی و مقدار pH محلول سل را بر کیفیت پوشش نهایی بررسی کردند. نتایج نشان داد با افزایش سرعت پوشش دهی ضخامت پوشش افزایش می‌یابد. کورکوچ<sup>۲</sup> و همکاران (۲۰۱۳) لایه‌ای نازک از نانو ذرات TiO<sub>2</sub> را بر روی فولاد زنگ نزن AISI 304 با فرآیند سل - ژل و روش غوطه‌وری رسوب گذاری 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 نانو ذرات TiO<sub>2</sub> کاهش می‌یابد. شانقی<sup>۳</sup> و همکاران (۲۰۱۳) در پژوهشی خواص خوردگی پوشش نانو ذرات TiO<sub>2</sub> اعمال شده بر زمینه فولاد کربنی ساده را بررسی کردند. برای این منظور نمونه‌های فولادی پس از آمادگی سطحی، با استفاده از فرآیند سل - ژل و با روش غوطه‌وری پوشش دهی شدند. آن‌ها نتیجه گرفتند که کیفیت پوشش اعمالی به سرعت فرآیند غوطه‌وری، زمان خشک کردن، عملیات حرارتی و تعداد لایه‌های اعمالی بستگی دارد.

با توجه به مطالعات انجام شده و اهمیت مبارزه با خوردگی ناشی از سموم کشاورزی، هدف از این تحقیق اعمال پوششی لایه نازک از نانو ذرات اکسید تیتانیوم به روش سل - ژل بر روی زمینه فولاد ساده کربنی و بررسی رفتار خوردگی آن در معرض واکنش با سموم کشاورزی می‌باشد.

## مواد و روش‌ها

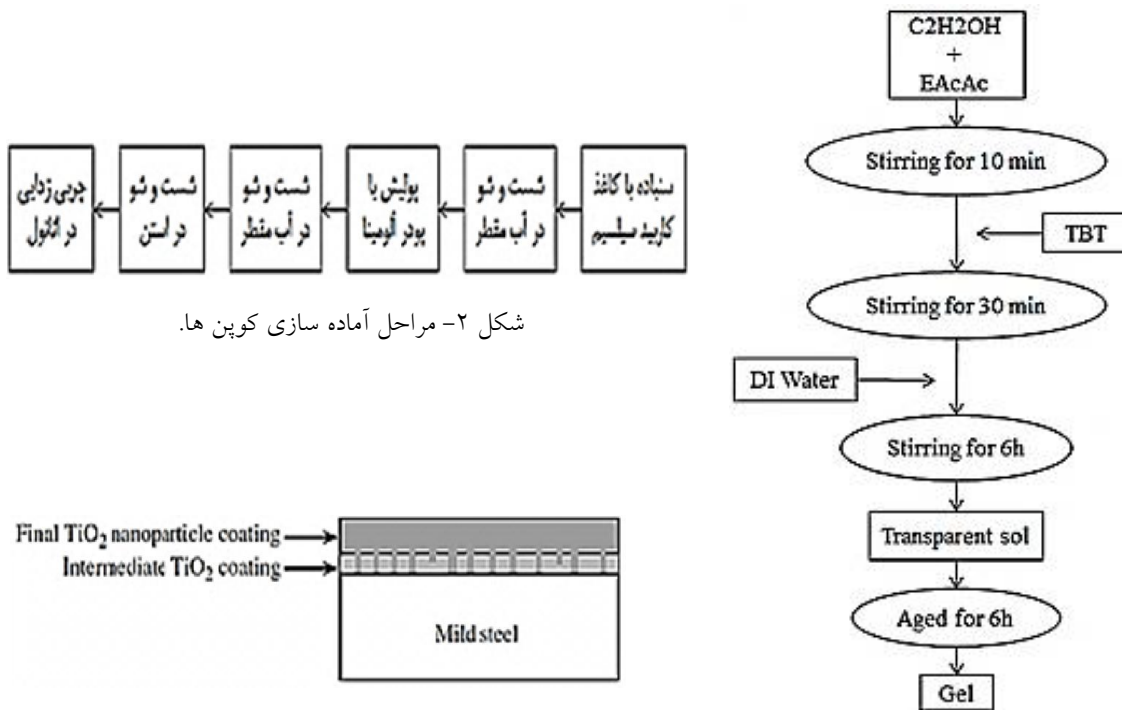
### تهیه محلول اکسید تیتانیوم

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٪ به عنوان حلال، اتیل استواستات (EAcAc) با خلوص ۹۹٪ به عنوان جمع‌کننده ترکیبات آلی و پیش ماده آلکوکسیدی تترابوتیل ارتوتیتانات (TBT) با خلوص ۹۸٪ استفاده شد. ابتدا پنج میلی لیتر اتیل استواستات در دمای اتاق به ۵۵ میلی لیتر اتانول اضافه گردید و محلول توسط همزن مغناطیسی مدل Labtech LMS-1003 با سرعت ۲۰۰ دور بر دقیقه به مدت ۱۰ دقیقه هم‌زده شد. در ادامه ۱۳ میلی لیتر TBT به محلول اضافه گردید و محلول به مدت ۳۰ دقیقه با همان سرعت هم‌زده شد. به منظور انجام واکنش‌های هیدرولیز و کندانسین ۰/۶ میلی لیتر آب دیونیزه به تدریج و با دقت در مدت زمان ۳۰ دقیقه به محلول اضافه گردید. سپس محلول به مدت ۶ ساعت با همان سرعت هم‌زده شد. در نهایت به منظور کامل شدن زنجیره‌های پلیمری ترکیبات تیتانیومی محلول حاصل به مدت ۶ ساعت پیرسازی گردید. مراحل تهیه سل تیتانیوم در شکل ۱ نشان داده شده است (شانقی و همکاران، ۲۰۰۸).

<sup>1</sup> - Barati

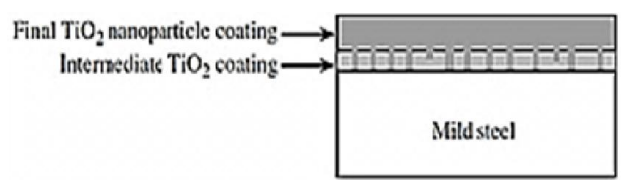
<sup>2</sup> - Curkovic

<sup>3</sup> - Shanaghi



شکل ۲- مراحل آماده سازی کوپن ها.

شکل ۱- مراحل تهیه محلول اکسید تیتانیوم.



شکل ۳ - لایه میانی اکسید تیتانیوم.

اعمال پوشش نانوذرات اکسید تیتانیوم

نمونه مورد استفاده در این تحقیق جهت اعمال پوشش نانو ذرات اکسید تیتانیوم، کوپن‌هایی<sup>۱</sup> از جنس فولاد کربنی ساده و با ابعاد ۳۸mm × ۱۴mm × ۲mm می‌باشد. در جدول ۱ ترکیب شیمیایی و درصد وزنی عناصر تشکیل دهنده نمونه مورد مطالعه درج گردیده است. به منظور اعمال پوشش نانوذرات اکسید تیتانیوم، عملیات پرداخت سطحی بر روی کوپن‌ها مطابق شکل ۲ انجام گرفت.

جدول ۱- ترکیب شیمیایی فولاد کربنی ساده.

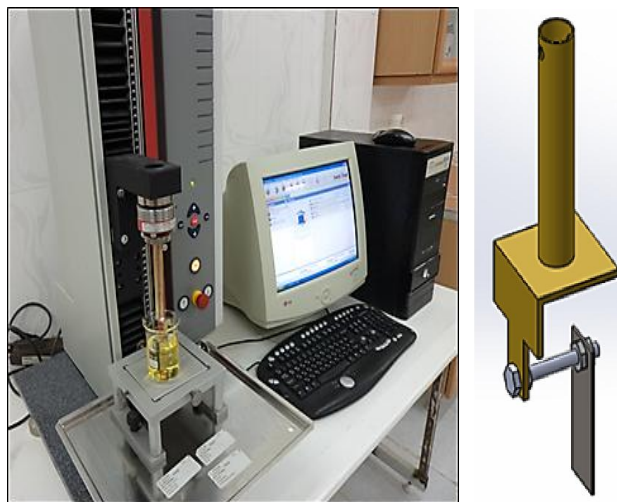
عنصر	Fe	Si	S	P	Mn	C
درصد وزنی	≥۹۷/۸۴	≤۰/۵	≤۰/۰۴۵	≤۰/۰۴۵	≤۱/۴	≤۰/۱۷

ضریب انبساط حرارتی فولاد کربنی ساده و اکسید تیتانیوم با یکدیگر متفاوت است (شانقی و همکاران، ۲۰۰۹). به منظور رفع این مشکل و ایجاد پوششی مناسب و بدون نقص و ترک ابتدا یک لایه میانی پوشش نانو ذرات بر روی کوپن‌ها اعمال شد (شکل ۳). پوشش میانی دارای ترک‌های زیادی است، اما ضریب انبساط زمینه فولاد کربنی ساده را

<sup>۱</sup> - Coupon



به ضریب انبساط حرارتی اکسید تیتانیوم نزدیک می‌کند و باعث بهبود کیفیت و خواص پوشش نهایی می‌شود (شانقی و همکاران، ۲۰۰۹). برای اعمال پوشش میانی نانو ذرات اکسید تیتانیوم از روش غوطه‌وری استفاده شد. کوپن‌های آماده‌سازی شده توسط دستگاه تست یونیورسال Zwick/Roell و پروب (رسوب دهنده) مسی تعبیه شده با سرعت ۳۰ میلی متر بر دقیقه در ژل تیتانیوم فرو برده شدند (شکل ۴). پس از غوطه‌وری به مدت ۳ دقیقه، کوپن‌ها با همان سرعت اولیه ۳۰ میلی متر بر دقیقه با دقت و بدون کم‌ترین لرزشی از محلول خارج شدند (شانقی و همکاران، ۲۰۰۹).



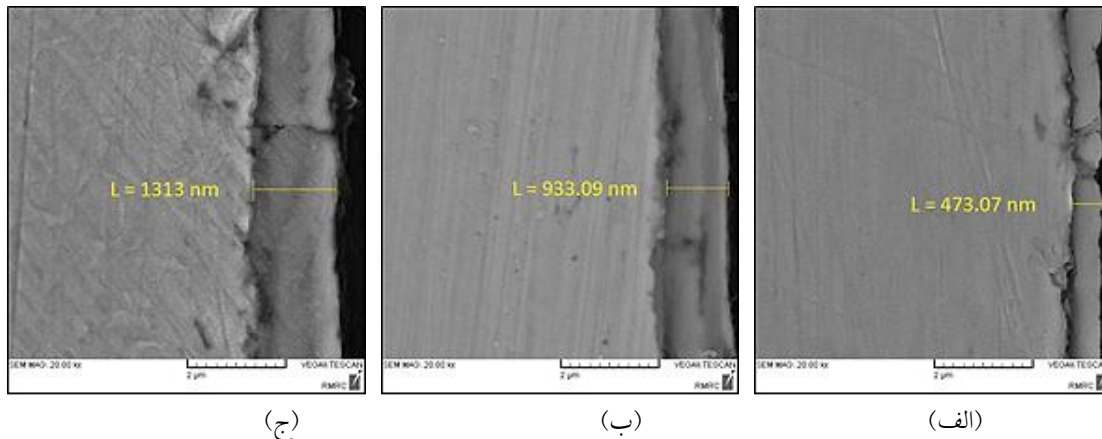
شکل ۴- پوشش دهی توسط دستگاه تست یونیورسال Zwick/Roell.

پس از فرآیند رسوب دهی، کوپن‌ها به مدت دو ساعت در هوای اتاق خشک گردیدند. بعد از خشک شدن در دمای اتاق، کوپن‌ها به مدت پنج ساعت در دمای ۴۰ درجه سانتی گراد، یک ساعت در دمای ۱۲۰ درجه سانتی گراد و در نهایت به مدت یک ساعت در دمای ۵۵۰ درجه سانتی گراد با نرخ  $5 \frac{^{\circ}\text{C}}{\text{min}}$  توسط کوره مدل Shimifan F.47 حرارت دهی شدند. در نهایت پس از سرد شدن کوپن‌ها پوشش میانی تثبیت گردید. پس از رسوب دهی لایه نازک میانی، کوپن‌ها در آب مقطر، استون و اتانول شست و شو شده و آماده پوشش دهی نهایی گردیدند (شانقی و همکاران، ۲۰۰۹). برای ایجاد پوشش‌های نهایی با ضخامت‌های مختلف، کوپن‌ها در سه گروه با سرعت‌های ۳۰، ۶۰ و ۱۲۰ میلی متر در دقیقه پوشش دهی شدند. در هر گروه کوپن‌ها با دقت در محلول فرو برده شدند و پس از غوطه‌وری به مدت پنج دقیقه با همان سرعت اولیه خارج گردیدند. کوپن‌های پوشش دهی شده مجدداً تحت عملیات حرارتی مذکور قرار گرفتند. بر طبق رابطه ی (۱) ضخامت پوشش اعمالی با سرعت پوشش دهی رابطه‌ی مستقیم دارد (براتی و همکاران، ۲۰۰۹).



$$h = 0.94 \frac{(\mu v)^{\frac{2}{3}}}{\gamma^{\frac{1}{3}} (\rho g)^{\frac{1}{3}}} \quad (1)$$

در رابطه (۱) ضخامت پوشش،  $\mu$  ویسکوزیته محلول،  $v$  سرعت پوشش دهی،  $\gamma$  کشش سطحی،  $\rho$  چگالی محلول و  $g$  شتاب گرانش است. همان طور که در رابطه ۱ مشاهده می‌شود، با افزایش سرعت پوشش دهی ضخامت فیلم نازک نیز افزایش می‌یابد. برای اندازه‌گیری ضخامت پوشش‌های اعمالی، از هر گروه کوپن‌ها (سرعت‌های ۳۰، ۶۰ و ۱۲۰ میلی متر بر دقیقه) سه نمونه به طور تصادفی انتخاب گردید. ضخامت پوشش‌ها با استفاده از تصاویر مقطع گرفته شده توسط دستگاه میکروسکوپ الکترون روبشی<sup>۱</sup> مدل Vega\Tescan-XMU موجود در مرکز پژوهش متالورژی رازی تهران، با بزرگ نمایی ۲۰ هزار برابر (شکل ۵) اندازه‌گیری شد.



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

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

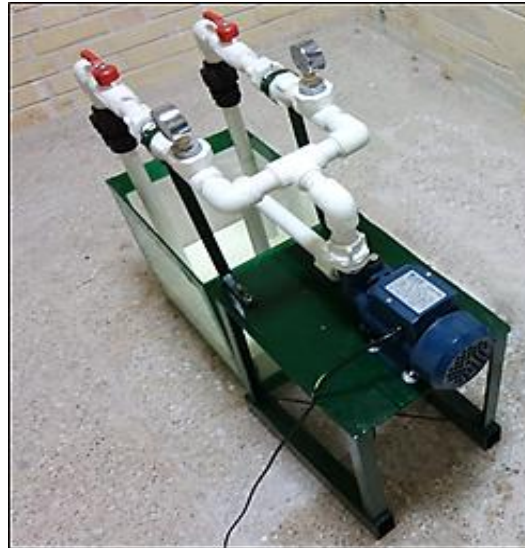
### بررسی خوردگی کوپن‌ها

برای اندازه‌گیری میزان خوردگی کوپن‌ها از یک سامانه‌ی شبیه‌ساز خوردگی طراحی و ساخته شده، استفاده گردید (شکل ۶). مدار هیدرولیکی سامانه مذکور در شکل (۷) نشان داده شده است. کوپن‌ها توسط یک مکانیزم نگاه‌دارنده (شکل ۸) و مطابق استاندارد ASTM G4-01 در درون لوله‌های جریان، به صورت موازی با جهت جریان در فاصله‌ی

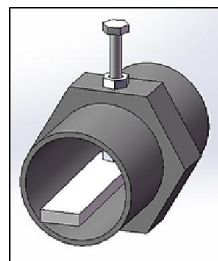
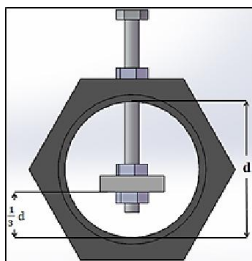
<sup>۱</sup>- Scanning Electron Microscope



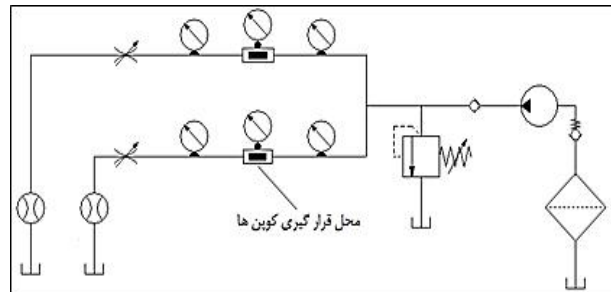
بین خروجی پمپ و شیرهای کنترل جریان مستقر گردیدند. دبی انشعاب‌های جریان برابر با ۱۷ لیتر در دقیقه بود. به منظور جلوگیری از بروز خوردگی گالوانیکی در محل تماس کوپن‌ها و مکانیزم نگه‌دارنده از واشرها و غلاف‌های لاستیکی استفاده شد. در این فرآیند محلول سم توسط لوله‌های برگشت مجدداً به مخزن سم ریخته می‌شود. این امر باعث می‌شود که سیستم به صورت پیوسته عمل نماید. جهت ارزیابی میزان خوردگی کوپن‌ها از دو نوع سم کشاورزی رایج توفوردی ام-سی-پی-آ<sup>۱</sup> و آفت‌کش فنیتروتیون<sup>۲</sup> استفاده گردید.



شکل ۶- سامانه شبیه ساز خوردگی.



شکل ۸- مکانیزم نگه دارنده کوپن‌ها.



شکل ۷- مدار هیدرولیکی سامانه شبیه ساز خوردگی.

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

- ۱- ضخامت پوشش (T) در چهار سطح (فاقد پوشش  $T_0 = 0$ ،  $T_1 = 400 - 500$  nm،  $T_2 = 900 - 1000$  nm و  $T_3 = 1300 - 1400$  nm).
- ۲- نوع سم (P) در دو سطح (توفوردی  $P_1$  و فنیتروتیون  $P_2$ ).
- ۳- غلظت محلول سم (C) در سه سطح ( $C_0 = 0$  gr/lit،  $C_1 = 16$  gr/lit و  $C_2 = 32$  gr/lit).

<sup>۱</sup>- 2, 4-D + M.C.P.A

<sup>۲</sup>- Fenitrothion



پس از تعیین پارامترهای آزمایش، برای انجام آزمون‌های خوردگی کوپن‌های فولادی فاقد پوشش، بر طبق استاندارد ASTM G1-03 تحت عملیات آماده‌سازی مطابق شکل ۹ قرار گرفتند.



شکل ۷- مراحل آماده‌سازی کوپن‌های فولادی فاقد پوشش.

کوپن‌های فولادی آماده‌سازی شده توسط ترازوی دیجیتالی با دقت ۰/۰۰۰۱ گرم توزین شدند. سپس کوپن‌ها در درون انشعاب‌های جریان نصب شده و در معرض واکنش با محلول سم قرار گرفتند. کوپن‌ها هر ۴۸ ساعت یک بار از درون انشعاب‌های جریان خارج گردیده و پس از پاک‌سازی محصولات خوردگی مجدداً توزین شدند. مدت زمان آزمون-های خوردگی به صورت هفت بازه زمانی ۴۸ ساعته در نظر گرفته شد. در این روش ابتدا درصد کاهش وزن کوپن‌ها با استفاده از رابطه‌ی ۲ در واحد سطح محاسبه گردید (دیویس<sup>۱</sup>، ۲۰۰۰).

$$K = \frac{\Delta W}{At} \quad (2)$$

که در این رابطه  $K$  میزان کاهش وزن کوپن در واحد سطح بر حسب  $(\frac{mg}{cm^2 \cdot h})$ ،  $\Delta W$  تغییرات وزن کوپن بر حسب  $(mg)$ ،  $A$  مساحت سطح کوپن بر حسب  $(cm^2)$  و  $t$  مدت زمانی است (بر حسب ساعت) که کوپن در معرض محلول سم قرار داشته است. با جاگذاری رابطه (۲) در رابطه (۳) سرعت خوردگی بر حسب میلی‌متر در سال اندازه‌گیری گردید (دیویس، ۲۰۰۰).

$$CR = \frac{K}{\rho} \quad (3)$$

در این رابطه  $CR$  سرعت خوردگی بر حسب  $(\frac{mm}{year})$  و  $\rho$  چگالی کوپن بر حسب  $(\frac{gr}{cm^3})$  می‌باشد. دمای محلول سم‌های کشاورزی استفاده شده روزانه توسط دماسنج مدل Lutron TM-903A و با استفاده از ترموکوپل نوع K اندازه‌گیری و یادداشت گردید. دمای محلول‌ها در طول مدت انجام آزمون‌ها در محدوده  $26 \pm 2$  درجه سانتی‌گراد قرار داشت. حتی المقدور سعی گردید 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.

<sup>1</sup> - Davis





## نتایج و بحث

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

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

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

<sup>ns</sup>، \* و \*\* به ترتیب غیر معنی‌دار و معنی‌دار در سطح احتمال ۵ و ۱ درصد.

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 می‌باشد. میزان خوردگی سم توفوردی در حدود ۷ درصد بیش‌تر از خوردگی سم فنیتروتیون است. اصلی‌ترین ترکیب سازنده سم توفوردی، استیک اسید 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 مختلف سم بر روی سرعت خوردگی نشان داده شده است. با توجه به جدول



مقادیر میانگین سرعت خوردگی در سه زیر گروه مختلف قرار داده شده است. این موضوع بیانگر این مطلب است که، غلظت‌های مختلف محلول سم با یکدیگر اختلاف معنی‌داری دارند. با توجه به جدول ۳ در هر دو نوع سم توفوردی و فنیروتیون 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 در معرض واکنش با محلول سم را افزایش می‌دهند. جیانگ و همکاران (۲۰۰۹) در پژوهشی نتایج مشابهی را گزارش نمودند. بیش‌ترین میانگین سرعت خوردگی در غلظت ۳۲ گرم در لیتر با مقدار  $0.838 \text{ mm/year}$  و کم‌ترین میانگین سرعت خوردگی مربوط به غلظت ۰ گرم در لیتر (آب) با مقدار  $0.379 \text{ mm/year}$  می‌باشد. همان‌طور که از جدول تجزیه واریانس (جدول ۲) مشخص است، فاکتور ضخامت پوشش تاثیر معنی‌دار در سطح احتمال ۱ درصد بر سرعت خوردگی داشته است. در جدول ۴ نتایج آزمون دانکن برای مقایسه میانگین اثر پوشش نانو ذرات در ضخامت‌های مختلف بر روی سرعت خوردگی نشان داده شده است. با توجه به جدول مقادیر میانگین سرعت خوردگی در چهار زیر گروه مختلف قرار داده شده است. این موضوع بیانگر این مطلب است که، کوپن‌های پوشش‌دهی شده با ضخامت‌های مختلف و کوپن فولاد ساده کربنی با یکدیگر اختلاف معنی‌داری دارند.

جدول ۴- نتایج آزمون دانکن برای مقایسه میانگین اثر ضخامت پوشش بر روی سرعت خوردگی ( $\text{mm/yr}$ ).

میانگین ( $\text{mm/year}$ )	ضخامت پوشش (nm)
$1/290^a$	$T_0$
$0.571^b$	$T_1$
$0.286^c$	$T_2$
$0.132^d$	$T_3$

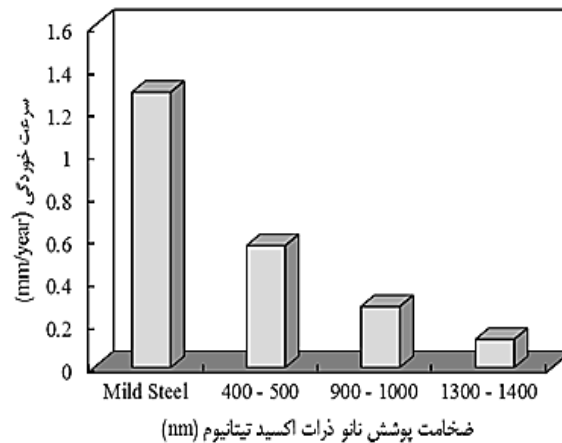
جدول ۳- نتایج آزمون دانکن برای مقایسه میانگین اثر غلظت محلول سم بر روی سرعت خوردگی ( $\text{mm/yr}$ ).

میانگین ( $\text{mm/year}$ )	غلظت محلول سم ( $\text{gr/lit}$ )
$0.379^a$	$C_0$
$0.492^b$	$C_1$
$0.838^c$	$C_2$

بیش‌ترین میانگین سرعت خوردگی مربوط به کوپن فولاد ساده کربنی با مقدار  $1/290 \text{ mm/year}$  و کم‌ترین میانگین سرعت خوردگی مربوط به فولاد پوشش‌دهی شده با ضخامت در محدوده  $1400 - 1300 \text{ nm}$  با مقدار  $0.132 \text{ mm/year}$  می‌باشد. پوشش نانو ذرات اکسید تیتانیوم باعث بهبود مقاومت به خوردگی فولاد ساده کربنی در معرض واکنش با سموم شده است (شکل ۱۰). پوشش نانو ذرات  $\text{TiO}_2$  اعمال شده با روش سل-ژل دارای چسبندگی مناسبی بوده و با ایجاد سطحی صاف (زبری کم در مقیاس نانو متری)، فاقد ترک، آب‌گریز و مقاوم به سایش، عیب‌های سطحی زمینه را در مقیاس مولکولی کاهش داده و در نتیجه مقاومت به خوردگی را افزایش می‌دهد. براتی و همکاران (۲۰۰۹)، کورکوئیچ و همکاران (۲۰۱۳)، شانقی و همکاران (۲۰۰۹) و شن و همکاران (۲۰۰۵)، نیز نتایج مشابهی را گزارش کردند. با افزایش ضخامت پوشش نانو ذرات تا محدوده  $1400 - 1300 \text{ nm}$  سرعت خوردگی به میزان قابل توجهی کاهش پیدا کرده است. پوشش ایجاد شده در دو مرحله غوطه‌وری و با سرعت رسوب-

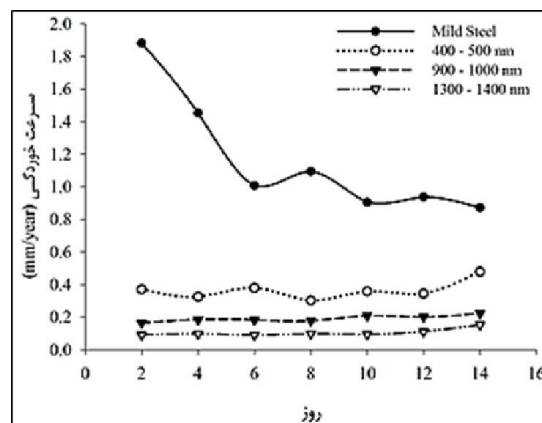


دهی  $120 \text{ mm/min}$  دارای بیش‌ترین مقاومت به خوردگی و بهترین عملکرد است. نتایج بدست آمده با اظهارات شانقی و همکاران (۲۰۱۳) مطابقت دارد. با توجه به جدول تجزیه واریانس تاثیر متقابل سه فاکتور نوع سم، غلظت محلول سم و ضخامت پوشش بر سرعت خوردگی در سطح احتمال ۱ درصد معنی‌دار شده است. بیش‌ترین مقدار سرعت خوردگی مربوط به سم توفوردی ( $P_1$ )، غلظت ( $32 \text{ gr/lit}$ ) و کوپن فولاد ساده کربنی با مقدار  $\text{mm/year}$   $2/009$  و کم‌ترین مقدار سرعت خوردگی در آب (غلظت  $C_0$ ) و کوپن پوشش‌دهی شده با ضخامت در محدوده  $1400 - 1300$  با مقدار  $0/086$  می‌باشد.



شکل ۸: نمودار تغییرات سرعت خوردگی با ضخامت پوشش نانو ذرات اکسید تیتانیوم.

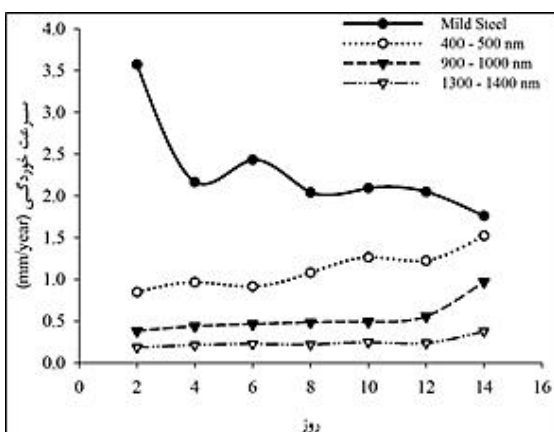
در شکل ۱۱ نمودار تغییرات سرعت خوردگی با زمان در کوپن‌های مختلف، در آب (غلظت  $0 \text{ gr/lit}$ ) به عنوان شاهد نشان داده شده است. در کوپن فولادی سرعت خوردگی در روزهای اولیه بیش‌تر بوده است و به تدریج با گذشت زمان کاهش یافته است. اما این روند در کوپن‌های پوشش‌دهی شده بر عکس می‌باشد. در شکل‌های ۱۲ و ۱۳ نمودار تغییرات سرعت خوردگی با زمان در کوپن‌های مختلف برای سم توفوردی به ترتیب در دو غلظت  $16 \text{ gr/lit}$  و  $32 \text{ gr/lit}$  نشان داده شده است.



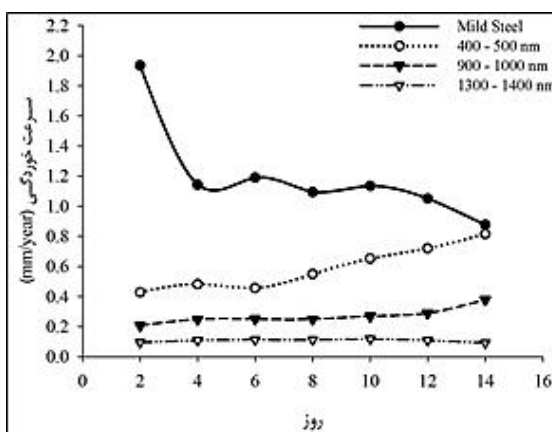


شکل ۹- نمودار تغییرات سرعت خوردگی با زمان در آب (غلظت  $C_0$ ).

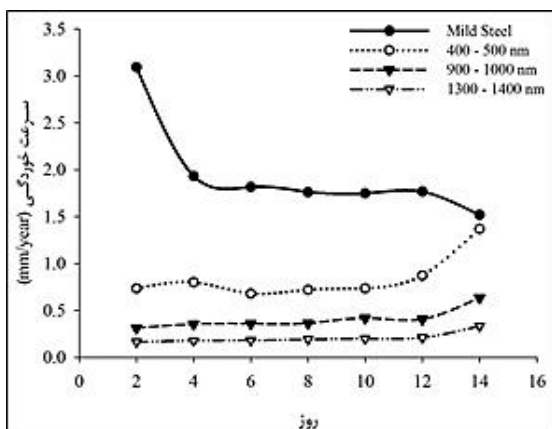
با توجه به نمودارها پوشش‌های اعمالی دارای پایداری مناسبی در طول زمان می‌باشند. شائقی و همکاران (۲۰۰۹) نیز نتایج مشابهی را گزارش نمودند. در شکل‌های ۱۴ و ۱۵ نیز نمودار تغییرات سرعت خوردگی با زمان در کوبین‌های مختلف برای سم فیتروتیون به ترتیب در دو غلظت ۱۶ و ۳۲ gr/lit نشان داده شده است. با توجه به نمودارها پوشش‌های اعمالی در این حالت نیز دارای پایداری مناسبی در طول زمان می‌باشند. همچنین به سبب حضور آب در محلول سموم استفاده شده مکانیزم خوردگی در طول زمان برای هر دو نوع سم، در غلظت‌های مختلف تا حدودی مشابه یکدیگر است.



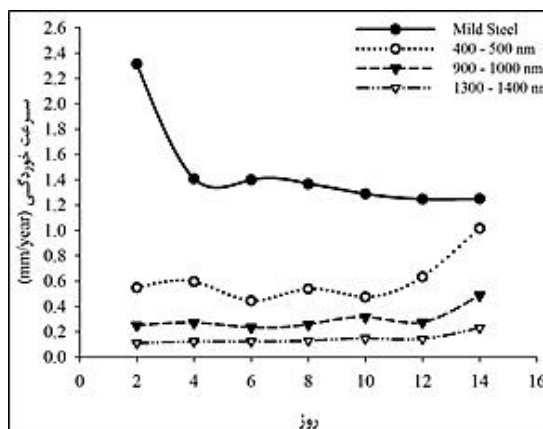
شکل ۱۱: نمودار تغییرات سرعت خوردگی با زمان در سم توفوردی و غلظت ۳۲ gr/lit



شکل ۱۰: نمودار تغییرات سرعت خوردگی با زمان در سم توفوردی و غلظت ۱۶ gr/lit



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



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



## نتیجه گیری کلی

در این پژوهش پوشش نانو ذرات اکسید تیتانیوم به روش سل-ژل بر روی زمینه فولاد ساده کربنی اعمال گردید و خواص خوردگی آن به روش کاهش وزن با استفاده از سامانه‌ی شبیه‌ساز خوردگی، در دو نوع سم کشاورزی رایج بررسی گردید. نتایج نشان داد که پوشش با ضخامت در محدوده ۱۴۰۰-۱۳۰۰ nm دارای بهترین عملکرد بوده و باعث افزایش مقاومت به خوردگی فولاد ساده کربنی به میزان ۸۹/۷٪ در سم توفوردی و ۹۰/۶٪ در سم فنیتروتیون گردید. همچنین پوشش‌های با ضخامت در محدوده‌ی ۵۰۰-۴۰۰ nm و به ترتیب سرعت خوردگی فولاد ساده کربنی را در مجموع به میزان ۵۵/۶٪ و ۷۷/۸٪ کاهش دادند. همچنین مشخص گردید که میزان خوردگی محلول توفوردی به میزان ۶/۹٪ بیش‌تر از محلول فنیتروتیون است.

## منابع

به ترتیب حروف الفبا

۱. زمانیان، ر. ۱۳۷۰. خوردگی و روش‌های کنترل آن. انتشارات دانشگاه تهران. ۵۹۸ ص.
۲. شیروانی فیل آبادی، م.ت. ۱۳۷۸. آزمایش و ارزیابی شش نوع نازل سمپاش پشت تراکتوری ساخت ایران. پایان نامه کارشناسی ارشد. مکانیک ماشین‌های کشاورزی. دانشگاه شهید چمران. اهواز.
۳. فرزاد، م. ۱۳۹۰. مهندسی خوردگی و حفاظت از فلزات. موسسه انتشارات یادواره کتاب. ۲۸۵ ص.
۴. فوتانا، م.ج. ۱۳۹۰. مهندسی خوردگی. ترجمه: دکتر احمد ساعتچی. ویرایش سوم. جهاد دانشگاهی واحد صنعتی اصفهان. ۸۳۶ ص.
۵. منصوری راد، د. ۱۳۸۷. تراکتور و ماشین‌های کشاورزی. انتشارات دانشگاه بوعلی سینا. ۸۸۰ ص.
6. Aktar, M. W. Sengupta, D. & Chowdhury, A. 2009. Impact of pesticides use in agriculture: their benefits and hazard. Interdiscip Toxicol. Vol 2, 1-12.
7. ASTM Standard G1-03. 2004. Standard Practice for Preparing, Cleaning, and Evaluating Corrosion Test Specimens. ASTM International.
8. ASTM Standard G4-01. 2004. Standard Guide for Conducting Corrosion Tests in Field Applications. ASTM International.
9. Barati, N. Sani, M. A. F. Ghasemi, H. Sadeghian, Z. & Mirhoseini, S. M. M. 2009. Preparation of uniform TiO<sub>2</sub> nanostructure film on 316L stainless steel by sol-gel dip coating. Applied Surface Science. Vol 255(20), 8328-8333.
10. 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 TiO<sub>2</sub> films. Corrosion Science. Vol 77, 176-184.
11. Davis, J. R. 2000. Corrosion: Understanding the Basics. ASM International.
12. Eker, B. & Yuksel, E. 2005. Solutions to corrosion caused by agricultural chemicals. Trakia Journal of Sciences. Vol 3, 1-6.



13. 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*. Vol 56(1), 13-17.
14. 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  $TiO_2$  nanostructure coating and prediction of optimal parameters. *Journal of Nanoengineering and Nanosystems*. Vol 227, 105-111.
15. Shanaghi, A. Sabour, A. R. Shahrabi, T. Aliofkhazraee, M. 2009. Corrosion protection of mild steel by applying  $TiO_2$  nanoparticle coating via sol-gel method. *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*. Vol 45(3), 305-311.
16. Shanaghi, A. Sabour Rouhaghdam, A. Shahrabi, T. & Aliofkhazraei, M. 2008. Study of  $TiO_2$  nanoparticle coatings by the sol-gel method for corrosion protection. *Materials Science*. Vol 44(2), 233-247.
17. Shen, G. X. Chen, Y. C. Lin, L. Lin, C. J. & Scantlebury, D. 2005. Study on a hydrophobic nano- $TiO_2$  coating and its properties for corrosion protection of metals. *Electrochimica Acta*. Vol 50(25), 5083-5089.



نهمین کنگره ملی مهندسی ماشین‌های کشاورزی

(مکانیک بیوسیستم) و مکانیزاسیون

پردیس کشاورزی و منابع طبیعی دانشگاه تهران

۲ و ۳ اردیبهشت ۱۳۹۴ - کرج





نهمین کنگره ملی مهندسی ماشین‌های کشاورزی

(مکانیک بیوسیستم) و مکانیزاسیون

پردیس کشاورزی و منابع طبیعی دانشگاه تهران

۲ و ۳ اردیبهشت ۱۳۹۴ - کرج



## Application of TiO<sub>2</sub> Nanoparticle Coating in the Manufacturing of Corrosion Resistant Parts to Agricultural Pesticides

### Abstract

A constant problem in the production, maintenance, and use of agricultural pesticides, is their physical-chemical corrosive properties in contact with machines and equipment. The present study attempted to increase the corrosion resistance of steel parts to agricultural pesticide with the application of appropriate thin TiO<sub>2</sub> nanoparticle coatings. This coating was applied on mild steel coupons with different pre-determined thicknesses with the sol-gel method. The thickness of coated layers was measured using SEM analysis. To determine the rate of corrosion of the coupons, a corrosion simulator system was designed and built. The corrosion properties of coupons were evaluated with two common types of agricultural pesticide in three different concentrations using the weight loss method. The corrosion tests were done in a factorial design with randomized complete block with three replications and three factors: thickness with four levels; type of the pesticide in two levels; and the concentration of pesticide solution in three levels, respectively. The results showed that the coating of TiO<sub>2</sub> nanoparticles with a thickness in the range of  $T_3 = 1300-1400$  nm had the best performance, and improved the corrosion resistance of mild steel up to 89.8%. Furthermore, it was observed that increasing the concentration of agricultural pesticide increases the rate of corrosion on both coated and uncoated coupons.

**Keywords:** Corrosion resistance, Agricultural pesticides, Nanoparticle coating, TiO<sub>2</sub>.