

به نام

دانای آشکار و نهان



فصلنامه علمی - پژوهشی علوم و مهندسی خوردگی،

چاپ انجمن خوردگی ایران،

از کلیه اندیشمندان، صاحب نظران، پژوهشگران و دانشجویان گرامی

برای ارسال نتایج تحقیقات خود دعوت به عمل می‌آورد.

مجله علمی - پژوهشی علوم و مهندسی خوردگی



شماره ۱۸ (پیاپی ۲۸ - سال هشتم)، تابستان ۱۳۹۷، ISSN: ۲۲۵۱-۶۴۱۷

این نشریه با مجوز ۹۰/۳/۱۱/۱۰۰۴ مورخ ۱۳۹۰/۰۱/۱۰ از وزارت علوم، تحقیقات و فناوری با درجه علمی - پژوهشی و مجوز شماره ثبت ۹۳/۵۹۲۳ مورخ ۱۳۹۳/۰۳/۱۳ از وزارت فرهنگ و ارشاد اسلامی به چاپ رسیده و با گواهینامه شماره ۹۱-۷۹۹-د مورخ ۹۱/۱۰/۲۶ در پایگاه استنادی علوم جهان اسلام نمایه سازی می شود.

صاحب امتیاز: انجمن خوردگی ایران
مدیر مسئول: دکتر هادی عادل خانی
سر دبیر: دکتر محمدعلی گلغزار

هیئت تحریریه (به ترتیب حروف الفبا):

دکتر سعیدرضا اله کرم، استاد دانشکده مهندسی متالورژی و مواد دانشگاه تهران
دکتر کوروش جعفرزاده، دانشیار دانشگاه صنعتی مالک اشتر
دکتر میرقاسم حسینی، استاد دانشکده شیمی دانشگاه تبریز
دکتر ابراهیم حشمت دهکردی، دانشیار پژوهشگاه علوم و فنون هسته ای ایران
دکتر تقی شهرابی فراهانی، استاد دانشکده فنی و مهندسی دانشگاه تربیت مدرس تهران
دکتر هادی عادل خانی، دانشیار پژوهشگاه علوم و فنون هسته ای
دکتر منصور فرزام، دانشیار دانشگاه صنعت نفت
دکتر روحا کسرای کرمانشاهی، استاد دانشکده میکروبیولوژی دانشگاه الزهرا (س)
دکتر محمدعلی گلغزار، استاد دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی اصفهان
دکتر جابر نشاطی، دانشیار پژوهشگاه صنعت نفت

مشاورین (به ترتیب حروف الفبا):

دکتر اسمعیل اکبری نژاد، مهندس احمدرضا بحرانی، مهندس محمدهادی جامعی، مهندس علیرضا حاتمی منفرد، دکتر فرشته رضایی، مهندس سید محمود کثیریها، مهندس کاظم کوزه کانی، مهندس داریوش ماسوری، مهندس محمد نجمی

مسئول اجرائی و صفحه آراء: حجت عباسیان

همکاران اجرایی: احسان حسین خانی، نجمه سخنور، مجید شاه میرزالی، نجمه عظیم زاده، امیرحسین مراغی

چاپ: بعثت - خیابان انقلاب، خیابان ۱۶ آذر، موسسه / چاپ دیجیتال فنی بعثت - تلفن: ۶۶۴۱۲۵۰۲

سیاستهای فصلنامه:

فصلنامه علمی - پژوهشی علوم و مهندسی خوردگی همواره از دریافت مقالات اساتید، صاحب نظران و دانشجویان استقبال کرده و به ارتقاء سطح دانش و فناوری مهندسی خوردگی در کشور می اندیشد. مقالات ارسالی برای فصلنامه نباید قبلاً در نشریه ای چاپ شده و یا در حال بررسی برای چاپ باشد.
فصلنامه در ویرایش علمی و ادبی مقالات آزاد است. نظرات و دیدگاه های مطرح شده در مقالات لزوماً به معنای تایید آنها از سوی انجمن خوردگی ایران نخواهد بود.
اقتباس و نقل مطالب مندرج در فصلنامه با ذکر ماخذ بلامانع است.

نشانی دفتر فصلنامه: تهران، خیابان

انقلاب، خیابان شهید عباس موسوی (فرست)، کوچه بهبهان، پلاک ۱۱، واحد ۳
تلفن: ۸ - ۸۸۳۴۴۲۸۷ و ۸۸۳۲۷۳۲۴ - نمابر: ۸۸۳۴۷۷۴۹
پایگاه اینترنتی: corrosionengineering.ica.ir
پست الکترونیک: corrosionengineering@ica.ir
شمارگان: ۵۰۰ نسخه
قیمت: ۱۵۰/۰۰۰ ریال

مجله علمی - پژوهشی علوم و مهندسی خوردگی



شماره ۱۸ (پیاپی ۲۸ - سال هشتم)، تابستان ۱۳۹۷، ۶۴۱۷-۲۲۵۱:ISSN

صفحه

عناوین مقاله‌ها و نویسندگان:

- ۷ بهبود رفتار خوردگی آلومینیوم ۲۰۲۴ بوسیله اعمال پوشش خودترمیم شونده توابعی نانوکامپوزیت تیتانیا - آلومین - بنزوتریازول
علیرضا سیمبر، علی شانقی، هادی مرادی
- ۲۳ بررسی تاثیر حفاظت کاتدی پالسی بر خوردگی و شرایط الکتروشیمیایی در زیرپوشش جداشده از فولاد خط لوله
حسین نجفی محترم، عبدالمجید اسلامی، محمدعلی گلغزار، مهدی احمدی، امین کاویان
- ۳۹ تاثیر غلظت و دما بر رفتار ممانعت از خوردگی مس توسط ۲- مرکاپتوبنزوتیازول
وحید سالارحسینی، آرمان زارع بیدکی، محمدرضا محمدزاده عطار
- ۵۱ نانوکامپوزیت پلی ارتوآمینوفنل/ گرافن به عنوان ماده مؤثر در پوشش‌های مقاوم به خوردگی
نرگس عجمی، خدیجه دیده بان، مرضیه منیری ابیانه
- ۶۳ بررسی تخریب خطوط لوله نفت و گاز فولادی بوسیله ترک‌های هیدروژنی
محمد علی مهتدی بناب، هادی قسمتی کوچکی، محمد عزیزیان
- ۸۳ بررسی تأثیر نفوذ هیدروژن بر روی ریزساختار و رفتار خوردگی فولاد زنگ‌زن سوپر دوفازی UNS S32750 و اتصال جوش آن در محیط سدیم کلرید ۳/۵ درصد وزنی در لوله‌های انتقال هیدروژن
هادی تنکابنی بندپی، رضا مظفری نیا، ابراهیم علیزاده، محمد رضایی، سید حسین مسروری
- ۹۵ بررسی ساختار و رفتار خوردگی پوشش‌های $Al_2O_3-Cr_2O_3$ ایجاد شده به روش پاشش پلاسمایی در محیط ۳/۵ NaCl%
پژمان زمانی مقدم، کوروش جعفرزاده، ضیاء والفی، مسعود میرجانی

بهبود رفتار خوردگی آلومینیوم ۲۰۲۴ بوسیله اعمال پوشش خودترمیم شونده توابعی نانوکامپوزیت تیتانیا - آلومین - بنزوتريازول

علیرضا سیمبر^۱، علی شانقی^{۲*}، هادی مرادی^۳

^۱ ملایر، دانشگاه ملایر، دانشکده فنی و مهندسی، گروه مهندسی مواد

^۲ ملایر، دانشگاه ملایر، دانشکده فنی و مهندسی، گروه مهندسی مواد

^۳ ملایر، دانشگاه ملایر، دانشکده فنی و مهندسی، گروه مهندسی مواد

* نویسنده مسئول: alishanaghi@gmail.com, a.shanaghi@gmail.com

تاریخ دریافت: ۱۳۹۶/۰۸/۰۴ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۷/۰۶/۱۴

چکیده

امروزه پوشش‌های نانوکامپوزیت خودترمیم شونده راه حل مناسبی برای حفاظت در برابر خوردگی آلیاژهای آلومینیومی هستند. بنابراین، در این پژوهش پوشش توابعی پایه سرامیکی تیتانیا - آلومینا - بنزوتريازول توسط فرآیند سل - ژل و روش غوطه‌وری و با استفاده از پیش ماده‌های آلکوکسیدی تترا بوتیل ارتوتیتانات و آلومینیوم به همراه ممانعت کننده بنزوتريازول با درصدهای مختلف و به صورت توابعی بر روی سطح آلومینیوم ۲۰۲۴ اعمال گردیده است. سپس خواص فازی، ساختاری و مورفولوژی به ترتیب با استفاده از FESEM، GIXRD و AFM مورد بررسی قرار گرفته، همچنین رفتار خوردگی و خواص خودترمیم شوندگی پوشش توسط آزمون‌های امپدانس الکتروشیمیایی و پلاریزاسیون در محلول ۳/۵ درصد کلرید سدیم بررسی شد. نتایج FESEM بیانگر تشکیل واکنش‌های تیتانیا، تیتانیا - آلومینا، تیتانیا - آلومینا - بنزوتريازول و توابعی به ترتیب با اندازه دانه‌های ۲۸، ۱۸، ۲۳ و ۲۰ نانومتر است. نتایج پلاریزاسیون و امپدانس الکتروشیمیایی نشان دهنده بهترین عملکرد، مقاومت به خوردگی و رفتار خود ترمیم‌شوندگی پوشش توابعی با چگالی جریان خوردگی 19×10^{-6} میلی آمپر بر سانتیمتر مربع و مقاومت انتقال بار (R_{ct}) ۱۷۴۲۸۶ اهم در سانتیمتر مربع در مقایسه با پوشش‌های تیتانیا - آلومینا و تیتانیا - آلومینا - بنزوتريازول که به ترتیب دارای مقاومت انتقال بار (R_{ct}) ۱۰۸۴۶۹، ۹۵۷۶۲ اهم در سانتیمتر مربع است.

کلمات کلیدی: پوشش توابعی، نانوکامپوزیت تیتانیا - آلومینا - بنزوتريازول، سل - ژل، رفتار خوردگی؛

Improvement of Corrosion Behavior of Al 2024 by Applied Titania- Alumina- Benzotriazole Functionally Graded Nanocomposite Self- Healing Coating

A. R. Simbar ¹, A. Shanaghi ^{2*}, Hadi Moradi ³

¹ Materials Engineering Department, Faculty of Engineering, Malayer University, Malayer, Iran

² Materials Engineering Department, Faculty of Engineering, Malayer University, Malayer, Iran

³ Materials Engineering Department, Faculty of Engineering, Malayer University, Malayer, Iran

* Corresponding Author: alishanaghi@gmail.com, a.shanaghi@gmail.com

Submission: 2017, 10, 26 Acceptance: 2018, 09, 05

Abstract

Nowadays, self healing nanocomposite coatings are the perfect solution for corrosion protection of Al alloys. So, in this paper, tetra butyl orthotitanat and aluminum alkoxide precursor with different percentage and functionally graded of Benzotriazole as an inhibitor used to applied titania- alumina- benzotriazole functionally graded hybrid coating on Al 2024 alloys by the sol-gel method and dipcoating process. Then phase, structure properties and morphology have been investigated by using GIXRD, FESEM and AFM, respectively, as well as the corrosion behavior and self healing properties of the coating was investigated by electrochemical impedance spectroscopy and polarization at 3.5% NaCl solution. The results of FESEM images show the grain size of titania, titania-alumina, titania- alumina- benzotriazole and functionally graded coating are 28, 18, 23 and 20 nm, respectively. Due to the size of the grain surface coatings and electrochemical investigations have been conducted, the results of polarization and electrochemical impedance spectroscopy of functionally graded coating show the best performance, corrosion resistance and self healing behavior with corrosion current density of 19×10^{-6} mA/Cm² and charge-transfer resistance (R_{ct}) of 174286 Ω .Cm² compared to titania, titania-alumina and titania-alumina-benzotriazole with charge-transfer resistance, 108469, 95762 Ω .Cm², respectively.

Keywords: Functionally graded coating, Nanocomposite, Titania- alumina- benzotriazole, Sol- gel, Corrosion behavior;

۱- مقدمه

امروزه واکنش‌ها با قابلیت خودترمیم شوندگی به دلیل بهبود مقاومت به خوردگی و افزایش طول عمر قطعات، مورد توجه صنایع و محققان قرار گرفته‌اند [۱-۲]. در برخی موارد، یک محرک خارجی مانند تغییرات دما [۳-۴]، تابش خارجی [۵-۶]، تغییرات pH، تغییرات فشار و یا عمل مکانیکی [۷-۸] برای شروع و حفظ عمل خودترمیم شوندگی مورد نیاز است. چنین موادی، خودترمیم شونده غیر مستقل هستند. از سوی دیگر مواد خودترمیم شونده بایستی توانایی ترمیم آسیب بدون محرک‌های خارجی را داشته باشند. در میان واکنش‌های خودترمیم شونده، واکنش‌های خودترمیم شونده پایه سرامیکی به دو طریق می‌توانند رفتار خودترمیم شوندگی از خودشان نشان دهند، که عبارتند از [۹-۱۰]:
۱- استفاده از ممانعت کننده‌های خوردگی با غلظت زیاد و ثابت در پوشش

۲- استفاده از مکانیزم واکنش‌هایی با ساختار توابعی (FGM) و بکارگیری ممانعت کننده‌های خوردگی با غلظت‌های پایین در این میان ساختارهای توابعی با توجه به شرایط و شدت خوردگی محیط، بوسیله رها کردن ممانعت کننده‌ها و انجام واکنش‌های شیمیایی با محیط خورنده منجر به ایجاد محصولات خوردگی در محل تخریب شده، خواهند شد. البته قابل ذکر است که ممانعت کننده‌های خوردگی به محض تماس با محیط سریعاً از طریق محل نواقص پوشش خارج شده و مانع انجام واکنش‌های خوردگی می‌گردند، اما نکته قابل توجه خروج بیش از حد ممانعت کننده از پوشش است که منجر به کاهش کارایی پوشش در مراحل بعدی می‌گردد، بنابراین خروج کنترل شده و تدریجی ممانعت کننده می‌تواند منجر به بهبود کارایی واکنش‌های خودترمیم کننده گردد. روش‌های مختلفی جهت تهیه و اعمال پوشش خودترمیم کننده حاوی ممانعت کننده وجود دارد، که در این میان روش سل - ژل به دلیل دارا بودن مزایایی همانند ساده بودن فرآیند، عدم نیاز به تجهیزات گران قیمت، کنترل ساده ضخامت، قابلیت پوشش‌دهی زیرلایه با ابعاد مختلف و قابلیت تولید واکنش‌های چند لایه، کاربرد بسیار زیادی است [۱۱-۱۲].

بطور کلی ممانعت کننده‌ها با عملکرد کاتدی یا آنودی و یا هر دو، در هنگام ایجاد نواقص در سطح پوشش منجر به بهبود مقاومت به خوردگی پوشش می‌شوند، که می‌توانند به دو طریق جذب فیزیکی و یا جذب شیمیایی مکانیزم خوردگی را کنترل نمایند [۱۶-۱۳]. جذب فیزیکی می‌تواند از نوع واندروالس یا الکتروستاتیکی باشد، که ناشی از نیروهای جاذبه ضعیف موجود در تمام سطح فلز

است و یا ناشی از تجزیه ممانعت کننده به یون‌های سازنده خود در محلول باشد، و جذب شیمیایی نیز می‌تواند به دلیل پیوند شیمیایی که حاصل اشتراک گذاری الکترون‌ها است به وجود آید. در میان ممانعت کننده معدنی و آلی، ممانعت کننده‌های آلی دارای همگنی و انطباق‌پذیری خوبی با پیش ماده‌های آلکوکسیدی تیتانیا و آلومینا هستند و در این میان بنزوتریازول، ترکیب حلقه‌ای شامل سه اتم نیتروژن متصل به حلقه بنزن، کاربرد قابل توجهی در بهبود مقاومت به خوردگی زیرلایه‌های آلومینیومی دارد [۱۴-۱۶]. نکته قابل توجه در انتخاب ممانعت کننده، میزان انحلال ممانعت کننده رها شده از پوشش در محیط خورنده است. اگر حلالیت بازدارنده خیلی کم باشد، میزان بازدارنده برای ممانعت از خوردگی کم خواهد بود و همچنین حلالیت بسیار زیاد بازدارنده، باعث انحلال سریع آن در محلول و کاهش کارایی و بازدهی پوشش در مدت زمان‌های زیاد می‌گردد.

بنابراین در این پژوهش واکنش‌های نانو ساختار توابعی تیتانیا - آلومینا - بنزوتریازول به روش سل - ژل بر روی سطح آلومینیوم ۲۰۲۴ اعمال شده، سپس خواص فازی، ساختاری، مورفولوژی و خوردگی آن به ترتیب توسط، AFM، FESEM، GIXRD و EDS و روش‌های الکتروشیمیایی همانند آزمون‌های پلاریزاسیون و امپدانس الکتروشیمیایی در محلول ۳/۵ درصد نمک طعام مورد ارزیابی قرار گرفته شده است.

۲- مواد و روش تحقیق

۲-۱- سنتز محلول پوشش‌دهی

جهت تهیه محلول پوشش‌دهی از پیش ماده‌های آلومینیوم تری - سک - بوتیلات (Aluminium tri-sec-butylate) ۹۷٪ و تترا -n- بوتیل ارتوتیتانات (Tetra-n-butyl orthotitanate) ۹۸٪ به ترتیب برای سل آلومینا و سل تیتانیا استفاده شده، همچنین از اتیل استواساتات به عنوان عامل پایدار کننده، اسید نیتریک به عنوان کاتالیزور، آب دیونیزه به عنوان عامل هیدرولیز کننده و تری متوکسی سیلان (Trimethoxysilane) ۹۵٪ به عنوان عامل کپسول کننده استفاده شده است. البته لازم به ذکر است تمامی مواد به کار رفته در این پژوهش ساخت شرکت مرک آلمان می‌باشد. جهت اعمال پوشش مناسب با قابلیت خودترمیم شوندگی، چهار نوع محلول سنتز شد:

محلول شماره ۱ (سل آلومینا): برای تهیه محلول سل آلومینا، اتانول، اتیل استواساتات، پیش ماده آلومینا، آب دی یونیزه و اسید نیتریک با نسبت‌های حجمی به ترتیب ۰/۷۶۱، ۰/۴۳، ۱۸۲/۰، ۰/۰۹ و ۰/۰۰۹ و

محلول شماره ۴ (سل کامپوزیتی): محلول کامپوزیتی متشکل از آلومینا - تیتانیا - بنزوتريازول مطابق با شکل شماره ۱ تهیه شده و به مدت ۲۴ ساعت پیر شده، سپس جهت اعمال پوشش خودترمیم شونده توابعی مورد استفاده قرار گرفته است.

۲-۲ - اعمال پوشش بر روی زیرلایه آلومینیوم ۲۰۲۴

در این تحقیق آلومینیوم ۲۰۲۴ به عنوان زیرلایه در نظر گرفته شده، که عناصر موجود در این آلیاژ در جدول ۱ ارائه شده است. بعد از آماده سازی سطحی نمونه های آلومینیومی ۲۰۲۴ (سمباده زنی، پولیش کاری و شست و شوی در الکل و استون) پوشش در ۱۰ مرحله به کمک روش غوطه وری و با سرعت ۲۵ mm/min، بسته به نوع پوشش مورد نیاز در محلول های حاضر به مدت ۳۰ ثانیه غوطه ور شدند. در این پژوهش ۴ نوع پوشش مطابق شکل ۲ در نظر گرفته شد، که عبارتند از:

پوشش شماره ۱ (پوشش تیتانیا) - ده لایه پوشش تیتانیا خالص روی سطح آلومینیوم ۲۰۲۴، (شکل ۲ - الف).

پوشش شماره ۲ (پوشش تیتانیا - آلومینا) - ده لایه پوشش کامپوزیتی تیتانیا - آلومینا بر روی سطح آلومینیوم ۲۰۲۴، (شکل ۲ - ب).

پوشش شماره ۳ (پوشش تیتانیا - آلومینا - بنزوتريازول) - دو لایه روی سطح فلز، توسط تیتانیا خالص و هشت لایه بعدی توسط پوشش تیتانیا - آلومینا حاوی درصد های یکسان بنزوتريازول (حدود ۸ درصد) پوشش داده شد، (شکل ۲ - ج).

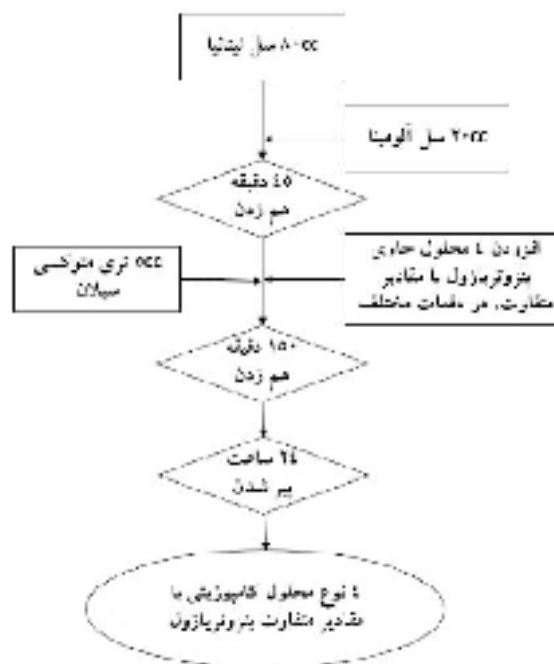
پوشش شماره ۴ (پوشش توابعی) - سطح آلومینیوم ابتدا توسط دو لایه تیتانیای خالص و سپس هشت لایه بعدی به ترتیب توسط پوشش تیتانیا - آلومینا حاوی درصد های متفاوت از بنزوتريازول (۴/۵، ۸، ۱۱/۵ و ۱۵ درصد حجمی) پوشش داده شده است. (شکل ۲ - د)

پس از اعمال هر لایه توسط غوطه وری، برای ایجاد پوششی کاملاً پایدار و بی نقص، نمونه ها تحت سیکل عملیات حرارتی قرار گرفتند. واکنش ها با نرخ دمایی $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ تا دمای 90°C درجه گرم شده و به میزان ۱۵ دقیقه در این دما نگهداری شده، سپس دما با همان نرخ تا 120°C درجه افزایش داده شده و به مدت ۱۵ دقیقه در این دما نگهداری شده است. در نهایت پس از افزایش دما تا 150°C ، نمونه ها به میزان ۱۲۰ دقیقه در این

درصد، همچنین به دقت به یکدیگر اضافه شده و در آخر برای پایدار شدن محلول، آن را به مدت ۲ ساعت در دمای 75°C درجه سانتی گراد تحت عملیات فلاکس قرار داده، که در نهایت یک محلول شفاف و پایدار حاصل شده است.

محلول شماره ۲ (سل تیتانیا): تهیه محلول تیتانیا، کاملاً مشابه با روش تهیه محلول آلومینا است، فقط در تهیه محلول تیتانیا به جای پیش ماده آلومینا، از پیش ماده تیتانیا (تترا n- بوتیل ارتوتیتانات) استفاده شده است. البته قابل ذکر است که نسبت حجمی اتانول، اتیل استو استات، پیش ماده تیتانیا، آب دی یونیزه و اسید نیتریک به ترتیب 0.731 ، 0.37 ، 2.19 ، 0.09 و 0.04 درصد است.

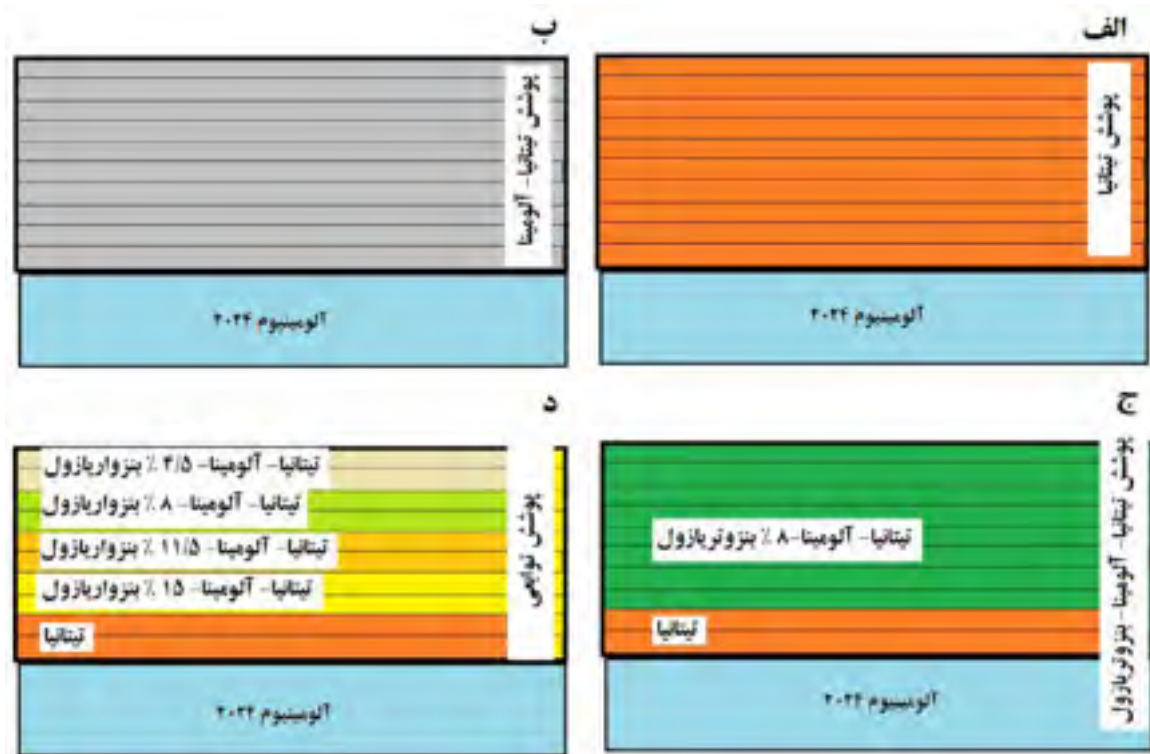
محلول شماره ۳ (محلول حاوی بنزوتريازول): با توجه به طراحی پوشش توابعی، ۴ غلظت مختلف از محلول حاوی بنزوتريازول جهت قرار گیری در لایه های مختلف پوشش مورد مطالعه، در نظر گرفته شده است، به همین جهت، ایزوپروپانول و اسید نیتریک به ترتیب با $4/5$ ، 8 ، $11/5$ و 15 درصد حجمی بنزوتريازول طی مدت زمان ۴۵ دقیقه و تحت دمای 40°C مخلوط و آماده سازی شده است.



شکل ۱ - فلوچارت تهیه محلول کامپوزیتی جهت اعمال پوشش توابعی

جدول ۱ - آنالیز عنصری آلومینیوم ۲۰۲

Al	Cu	Mg	Mn	Fe	Si	Zn	Ti	Cr	عنصر
۹۹.۷-۹۹.۷	۰.۹-۳.۸	۲.۸-۱.۲	۰.۹-۰.۳	۰.۵	۰.۵	۰.۲۵	۰.۶۵	۰.۱	Wt%



شکل ۲ - شماتیک واکنش‌های اعمال شده بر روی سطح آلومینیوم ۲۰۲۴، الف) پوشش تیتانیا، ب) پوشش تیتانیا - آلومینا، ج) پوشش تیتانیا - آلومینا - بنزوتريازول، د) پوشش توابعی

رفتار خوردگی واکنش‌ها بوسیله آزمون‌های پلاریزاسیون (به کمک دستگاه پتانسیواستات Iviumstate ساخت کشور هلند، با سرعت روبش 1 mV/s و محدوده روبش پتانسیل 250 mV تا -250 mV - نسبت به پتانسیل مدار باز انجام پذیرفت) و طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی (با اعمال ولتاژ متناوب 10 mV ولت AC در پتانسیل مدار باز در محدوده فرکانس 10 mHz تا 100 kHz) مورد بررسی قرار گرفت. همچنین برای تجزیه تحلیل نمودارهای پلاریزاسیون از نرم افزار IviumSoft و برای تحلیل داده‌های امپدانس الکتروشیمیایی و ارائه مدار معادل از نرم افزار Zview استفاده شده است.

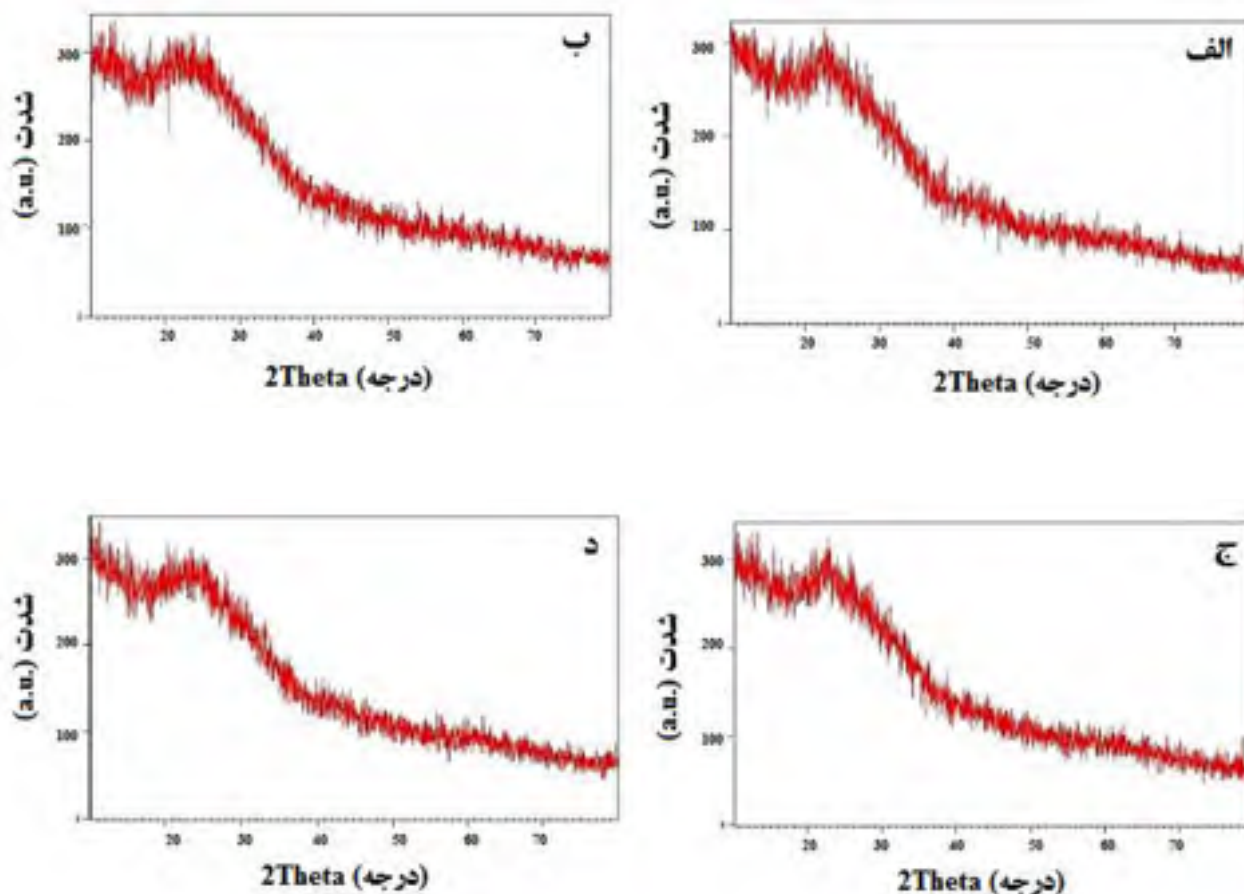
۳ - نتایج و بحث

در شکل ۳ منحنی GIXRD، ۴ نوع پوشش به کار رفته در این پژوهش نشان داده شده، که هیچگونه پیک یا مشخصه خاصی که نمایانگر فاز کریستالی به وجود آمده در واکنش‌ها باشد، ظاهر نشده است. بنابراین با استناد به این نمودارها و همچنین با توجه به پایین بودن دمای عملیات حرارتی واکنش‌ها، شرایط لازم برای شکل‌گیری فازهای کریستالی در هیچ یک از نمونه‌ها ایجاد نشده، از این جهت تمام واکنش‌ها ساختاری کاملاً آمورف دارند.

دما حفظ می‌شوند تا عملیات حرارتی تکمیل گردد. در ادامه نمونه‌ها داخل کوره سرد شده و به دمای اتاق می‌رسند. لازم به ذکر است مدت زمان سرد شدن نمونه‌ها تا دمای اتاق ۲ ساعت بوده، در نتیجه نرخ سرمایش تقریباً 1°C/min تخمین زده شده است. هدف از چنین عملیات حرارتی که به صورت پلکانی انجام گرفته، خروج مواد و حلال‌های اضافی درون پوشش با حداقل شوک حرارتی است.

۲ - ۳ - روش‌های ارزیابی واکنش‌ها

به منظور بررسی فازهای تشکیل شده از آنالیز $\text{Cu}_\alpha \text{ GIXRD}$ ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$) (Philips X>Pert MPD) در محدوده زاویه تفرق 10° تا 60° درجه و تحت زاویه ورودی 5° درجه، با سرعت $0.1^\circ/\text{sec}$ استفاده شده، همچنین جهت تشخیص نوع پیوندهای ایجاد شده در پوشش از طیف‌سنجی رامان (LabRAM HR80) استفاده شده است. مورفولوژی و ساختار سطحی لایه‌ها نیز بوسیله میکروسکوپ الکترونی روبشی (FESEM و MIRA3TESTSCAN) با ولتاژ 20 kV و میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM, Multi-Mode)، مدل Full Plus ساخت شرکت آرا پژوهش، مورد بررسی قرار گرفته است.

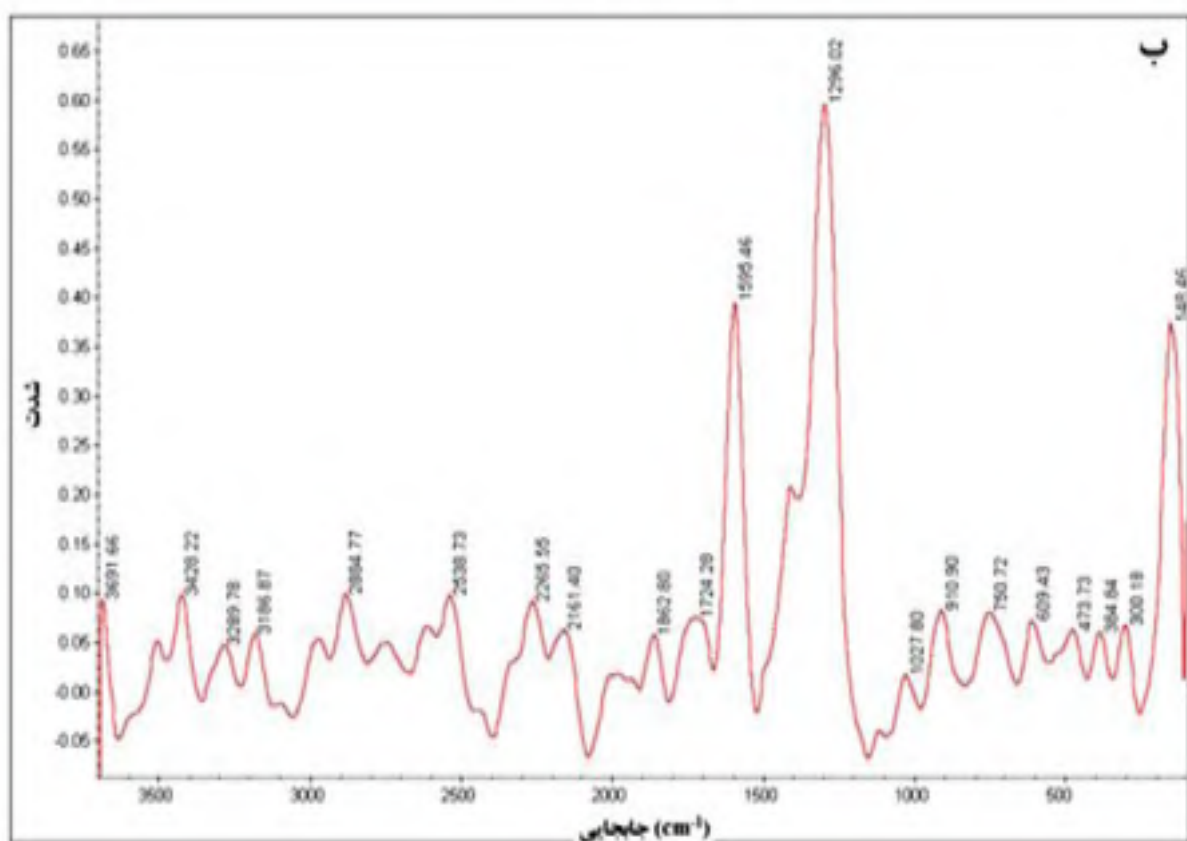
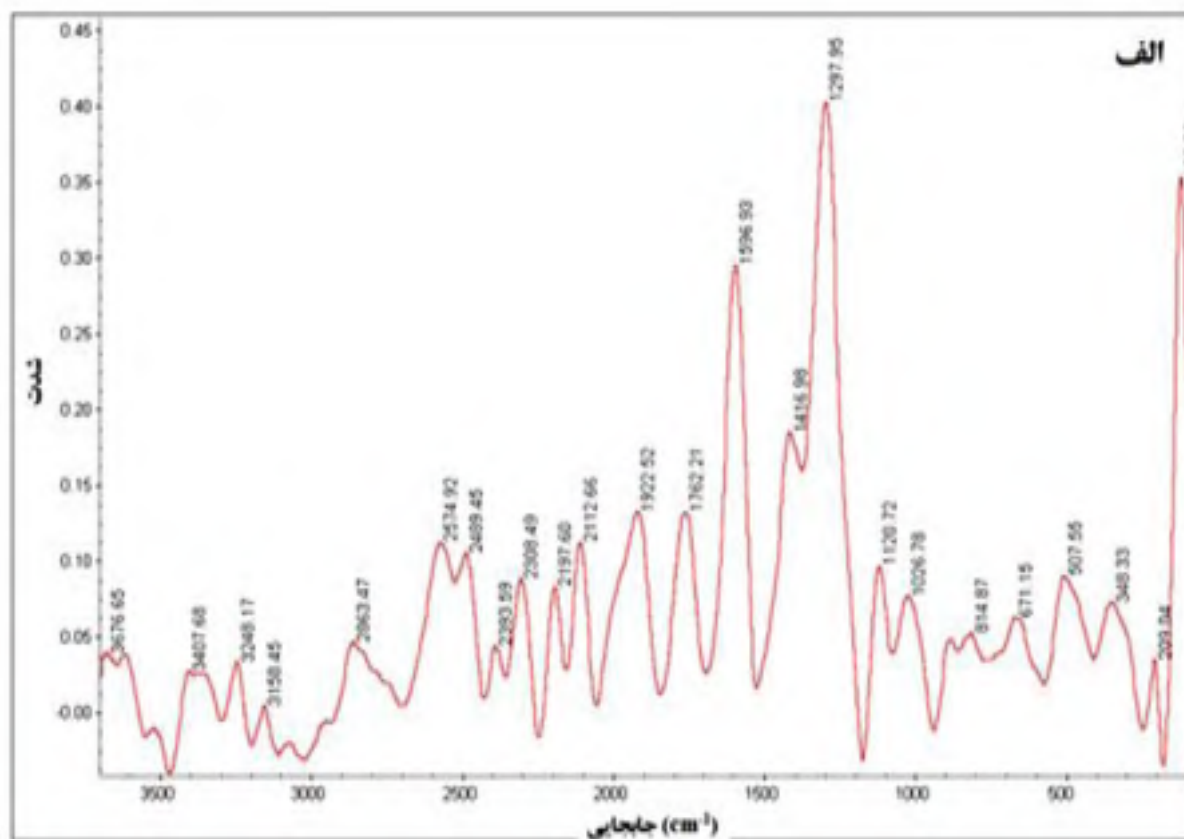


شکل ۳ - الگوی GIXRD با زاویه ورودی ۵ درجه برای واکنش‌های الف) تیتانیا، ب) تیتانیا - آلومینا، ج) تیتانیا - آلومینا - بنزوتريازول، و د) توابعی

در شکل ۴ - ب طیف رامان پوشش حاوی بنزوتريازول نشان داده، که پیک‌های مشاهده شده در محدوده 433 cm^{-1} تا 473 cm^{-1} مربوط به پیوندهای Ti-O-Ti و محدوده 550 cm^{-1} تا 650 cm^{-1} مربوط به پیوندهای Ti-O می‌باشد، همچنین محدوده 1008 cm^{-1} تا 1027 cm^{-1} مربوط به پیوندهای C-O-C است. محدوده 1000 cm^{-1} تا 1724 cm^{-1} به پیوندهای حلقه‌ای و زنجیره‌های C-H و C-C وابسته می‌باشد که ناشی از واکنش‌های گروه‌های پایه تیتانیایی - آلومینایی و عامل هیبریدی یا همان تری متوکسی سیلان است، که در واقع بیانگر حضور ترکیبات بنزوتريازول در کنار ترکیب متوکسی سیلان می‌باشند. همچنین محدوده 3020 cm^{-1} تا 3691 cm^{-1} که جذب کمی نیز در آن اتفاق افتاده، به گروه‌های هیدروکسیدی حلال و آب دی یونیزه می‌تواند مربوط باشد [۱۸-۱۹].

در شکل ۵ تصاویر آنالیز FESEM واکنش‌های مختلف در

در شکل ۴ ساختار شیمیایی و پیوندهای ایجاد شده در پوشش با استفاده از طیف‌سنجی رامان بررسی شده است. در شکل ۴ - الف طیف رامان پوشش آلومینا - تیتانیا نشان داده شده که جذب گسترده‌ای در حوالی 3500 cm^{-1} می‌تواند مربوط به ارتعاش کششی گروه‌های هیدروکسیلی (O-H) ناشی از واکنش ترکیبات آلکوکسید آلومینیوم و تیتانیوم با حلال در حین واکنش‌های هیدرولیز و کندانسین باشد [۱۷-۱۸] و یا ناشی از ترکیبات آب یا رطوبت جذب شده در پوشش باشد [۱۹]. پیک‌های محدوده 1680 cm^{-1} و 1716 cm^{-1} به پیوندهای دوگانه بین C=O و C=C اختصاص دارد و پیک‌های محدوده 1363 cm^{-1} و 1384 cm^{-1} به پیوند C-H و یا حالت ارتعاشی پیوند C-O مربوط می‌گردد، همچنین طیف‌های موجود در محدوده بالاتر از $(400-750) \text{ cm}^{-1}$ مربوط به ترکیبات تیتانیا - آلومینا و پیوند Ti-O-Al است.



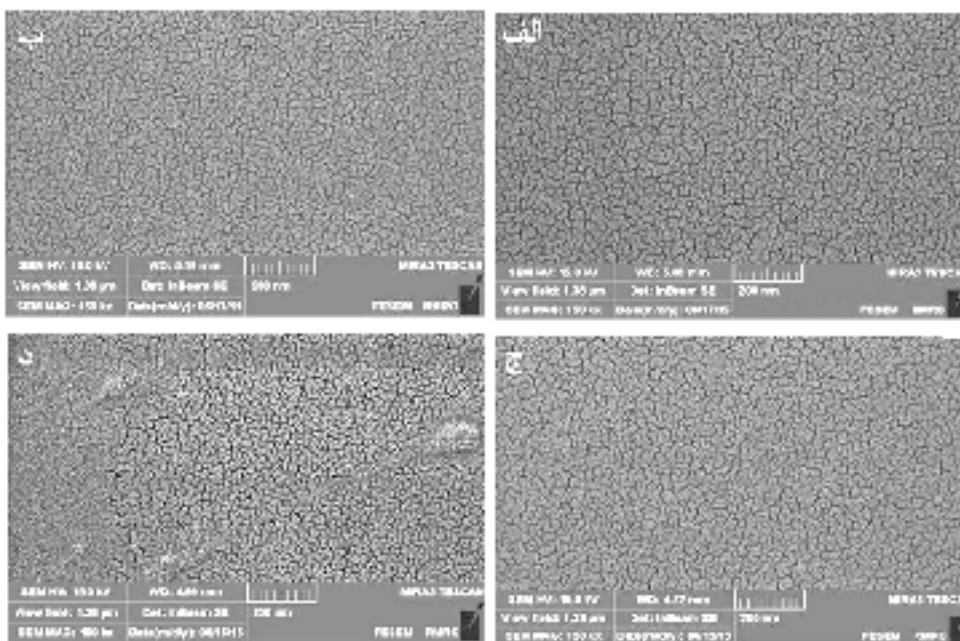
شکل ۴ - طیف سنجی رامان واکنش‌های الف) تیتانیا - آلومینا، ب) تیتانیا - آلومینا - بنزوتریازول

بیشتری نسبت به پوشش تیتانیا - آلومینا برخوردار می‌باشند. در واقع آلومینا باعث کاهش زبری سطحی نسبت به پوشش تیتانیا گردیده و حضور بنزوتريازول موجب کاهش یکنواختی نسبی سطح و به تبع آن زبرتر شدن سطح واکنش‌های حاوی ممانعت کننده نسبت به پوشش تیتانیا - آلومینا گردیده است. همچنین مقایسه دو پوشش تیتانیا - آلومینا - بنزوتريازول و توابعی با یکدیگر بیانگر این است که مقادیر کمتر بنزوتريازول در سطح پوشش توابعی نسبت به پوشش تیتانیا - آلومینا - بنزوتريازول منجر به کاهش زبری و بهبود یکنواختی و همگنی سطح شده است.

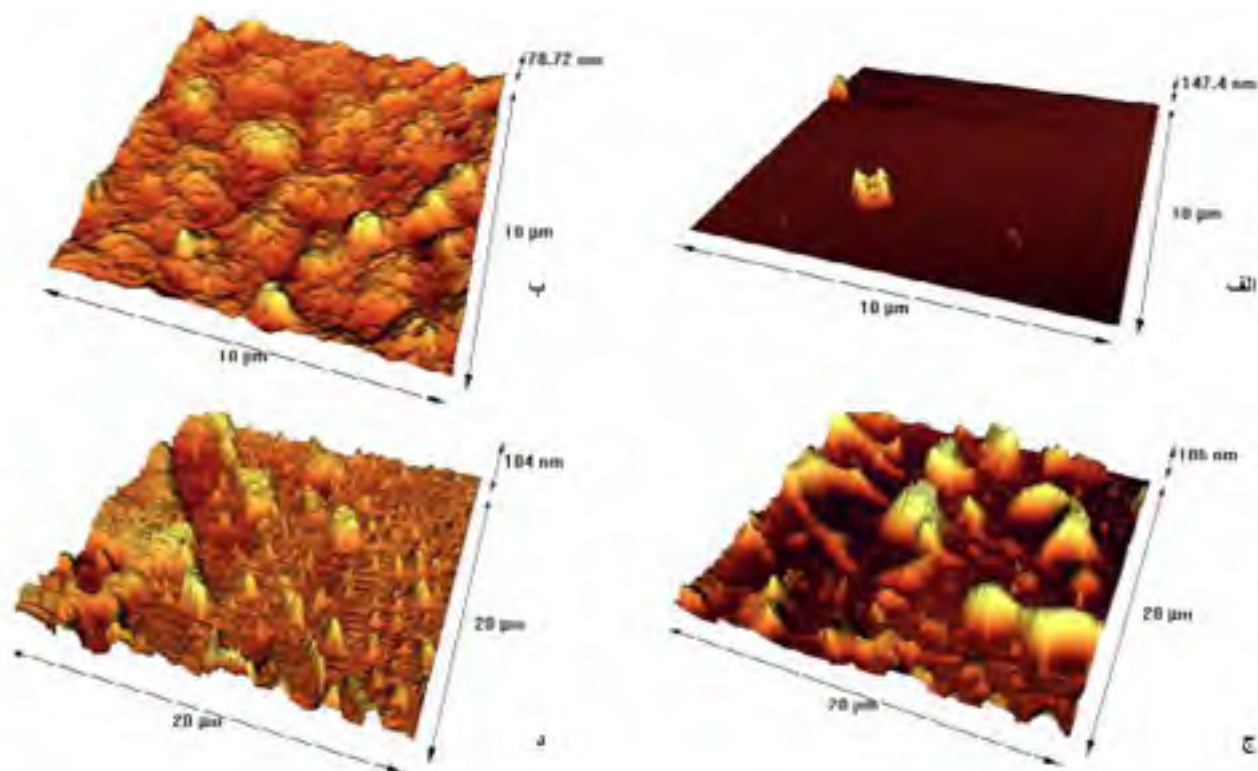
شکل ۷ - الف منحنی‌های پلاریزاسیون واکنش‌ها در محلول ۳/۵ درصد کلرید سدیم را پس از یک ساعت غوطه‌وری نشان می‌دهد، که بیانگر حرکت منحنی پوشش نانوکامپوزیتی تیتانیا - آلومینا به سمت مقادیر کمتر چگالی جریان است. همچنین، شاخه آندی نمودار این پوشش نسبت به نمودار سایر واکنش‌ها بازه بیشتری از پتانسیل را شامل شده و فعل انفصالات خوردگی در طیف وسیع‌تری از پتانسیل اتفاق افتاده است. اطلاعات حاصل از آنالیز این منحنی‌ها توسط روش برون‌یابی تافلی به کمک نرم‌افزار Ivium Soft در جدول ۳ ارائه شده، که E_{corr} ، i_{corr} و β_a و β_c به ترتیب بیانگر چگالی جریان خوردگی، پتانسیل خوردگی، شیب تافلی آندی و شیب تافلی کاتدی هستند. مطابق نتایج ارائه شده پوشش تیتانیا - آلومینا در ۱ ساعت غوطه‌وری در محلول ۳/۵ درصد کلرید سدیم، کمترین میزان i_{corr} را دارا می‌باشد. در نتیجه این پوشش در مقایسه با سایر پوشش‌ها، پس از ۱ ساعت غوطه‌وری، کمترین نرخ خوردگی را دارد.

بزرگنمایی ۱۵۰ هزار برابر نشان داده شده، در شکل ۵ - الف و ۵ - ب به ترتیب بیانگر ریزساختار واکنش‌های تیتانیا و تیتانیا - آلومینا با اندازه دانه‌های تقریباً ۲۸ و ۱۸ نانومتر است. بنابراین پوشش تیتانیا نسبت به پوشش تیتانیا - آلومینا درشت دانه‌تر می‌باشد، در واقع حضور آلومینا به عنوان ماده مکمل جهت ایجاد پوشش کامپوزیتی اندازه دانه‌های تیتانیا را کنترل کرده و موجب کاهش اندازه دانه‌های پوشش تیتانیا - آلومینا نسبت به پوشش تیتانیا گردیده است. همچنین شکل‌های ۵ - ج و ۵ - د به ترتیب اندازه دانه‌های واکنش‌های تیتانیا - آلومینا - بنزوتريازول و توابعی را ۲۳ و ۲۰ نانومتر نشان داده است. در واقع اندازه دانه‌های پوشش توابعی کمتر از پوشش تیتانیا - آلومینا - بنزوتريازول می‌باشد، دلیل این امر به طور مشخص حضور مقادیر کمتر بنزوتريازول در لایه سطحی این نمونه (۴/۵٪ حجمی)، نسبت به پوشش تیتانیا - آلومینا - بنزوتريازول (۸٪ حجمی) است.

در شکل ۶ تصاویر AFM توپوگرافی سطح نمونه‌ها نشان داده شده و پارامتر زبری سطح بطور خلاصه در جدول ۲ ارائه شده است. میزان زبری و پستی بلندی‌های سطح بیشتر به حضور و عدم حضور ممانعت کننده در ماتریس واکنش‌ها بستگی دارد. همانطور که جدول ۲ نشان می‌دهد، پوشش تیتانیا، زبرترین و پوشش تیتانیا - آلومینا صاف‌ترین پوشش است. در واقع آلومینا با افزایش پایداری تیتانیا منجر به تشکیل پوششی صاف و همگن گردیده است. همچنین واکنش‌های تیتانیا - آلومینا - بنزوتريازول و توابعی از زبری سطحی کمتری نسبت به پوشش تیتانیا و زبری سطحی



شکل ۵ - تصاویر FESEM پوشش‌های الف) تیتانیا، ب) تیتانیا - آلومینا، ج) تیتانیا - آلومینا - بنزوتريازول، د) توابعی

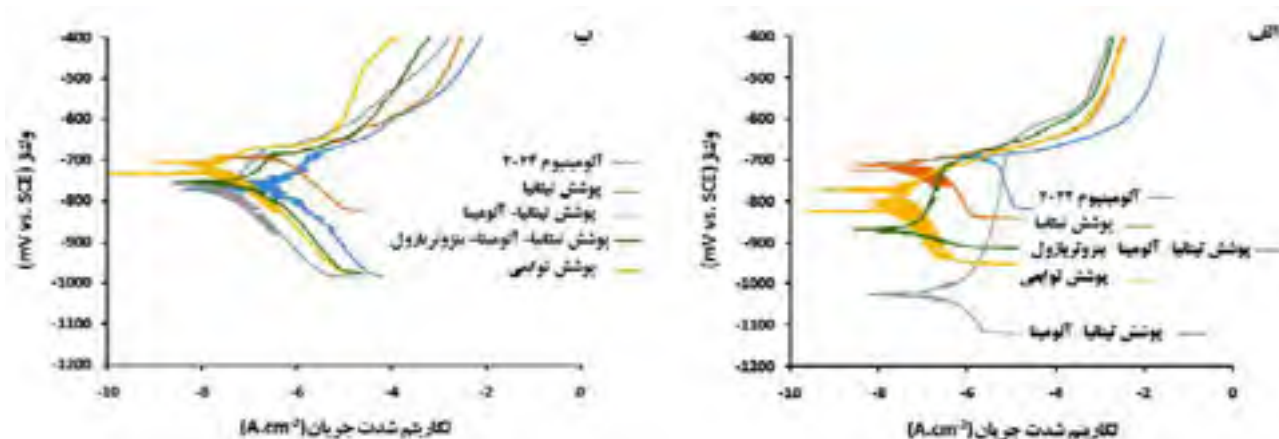


شکل ۶ - تصاویر AFM واکنش‌های مختلف (الف) تیتانیا، (ب) تیتانیا - آلومینا، (ج) تیتانیا - آلومینا - بنزوتریازول، و (د) توابعی

جدول ۲ - زبری سطح نمونه‌های پوشش داده شده

سبب پوشش

زبری سطحی	توابعی	تیتانیا - آلومینا - بنزوتریازول	تیتانیا - آلومینا	تیتانیا
Ra (nm)	۴/۱۴	۴/۴۰	۲۰۳۸	۵۰۳۳



شکل ۷ - منحنی‌های پلاریزاسیون واکنش‌های مختلف اعمال شده بر روی آلومینیوم ۲۰۲۴، در محلول خورنده ۳٪ NaCl (الف) پس از ۱ ساعت، و (ب) ۹۶ ساعت غوطه‌وری

سديم، پس از ۹۶ ساعت غوطه‌وری نشان داده شده و پارامترهای مربوط به آن در جدول ۴ بطور خلاصه ارائه شده است. با توجه به رفتار آندی مشابه در تمام نمونه‌ها، منحنی مربوط به پوشش توابعی به سمت مقادير کمتر چگالي جريان حرکت نموده که بیانگر نرخ خوردگی کمتر این پوشش در مقایسه با ديگر واکنش‌ها است [۲۰]. لازم به ذکر است، ممانعت کننده‌های کاتدی با افزایش غلظتشان ضمن کاهش چگالي جريان خوردگی، پتانسیل خوردگی را به مقادير منفي تر کاهش داده و ممانعت کننده آندی پتانسیل را به مقادير مثبت تر سوق می‌دهند [۲۲]. بنابراین نحوه عملکرد بنزوتریازول در محیط ۳/۵ درصد کلرید سديم را می‌توان به صورت آندی در نظر گرفت، به طوری که بنزوتریازول در واکنش آندی وقفه ایجاد

دلیل عدم خودترمیم شوندگی مناسب و به تبع آن کاهش نرخ خوردگی در واکنش‌هایی که حاوی بنزوتریازول هستند، احتمالاً زمان اندک غوطه‌وری می‌باشد، بطوریکه در زمان ۱ ساعت فرصت کافی جهت خروج ممانعت کننده وجود نداشته، بنابراین عمل خودترمیمی به طور کامل صورت نگرفته و سرعت خوردگی بر سرعت ترمیم شوندگی بوسیله ممانعت کننده غلبه داشته است. از طرفی کمتر بودن نرخ خوردگی پوشش توابعی نسبت به پوشش حاوی درصدهای ثابت بنزوتریازول در لایه‌های مختلف (پوشش تیتانیا - آلومینا - بنزوتریازول) را می‌توان با مقدار بنزوتریازول موجود در لایه اول مرتبط دانست [۲۱-۲۰]. در شکل ۷ - ب منحنی‌های پلاریزاسیون واکنش‌ها در محلول ۳/۵ درصد کلرید

جدول ۳ - پارامترهای منحنی‌های پلاریزاسیون در ۱ ساعت غوطه‌وری

نمونه	E_{corr} (mV)	i_{corr} ($\mu A/cm^2$)	β_a (mv/decade)	β_c (mv/decade)	نرخ خوردگی (mpy)	راندمان %
بدون پوشش	-۶۹۳	۱/۵	۱۶	۲۴	۰/۰۰۱۹	-
تیتانیا	-۷۱۵	۰/۰۳۰	۲۰	۲۴	$3/69 \times 10^{-3}$	۹۸
تیتانیا- آلومینا	-۱۰۲۱	۰/۰۱۸	۵	۱۱	$2/21 \times 10^{-3}$	۹۸/۸
آلومینا-تیتانیا- بنزوتریازول	-۸۶۲	۰/۰۴۵	۷۷	۴۲	$5/57 \times 10^{-3}$	۹۷
توابعی	-۱۰۲۵	۰/۰۲۰	۱۳	۳	$2/45 \times 10^{-3}$	۹۸/۶

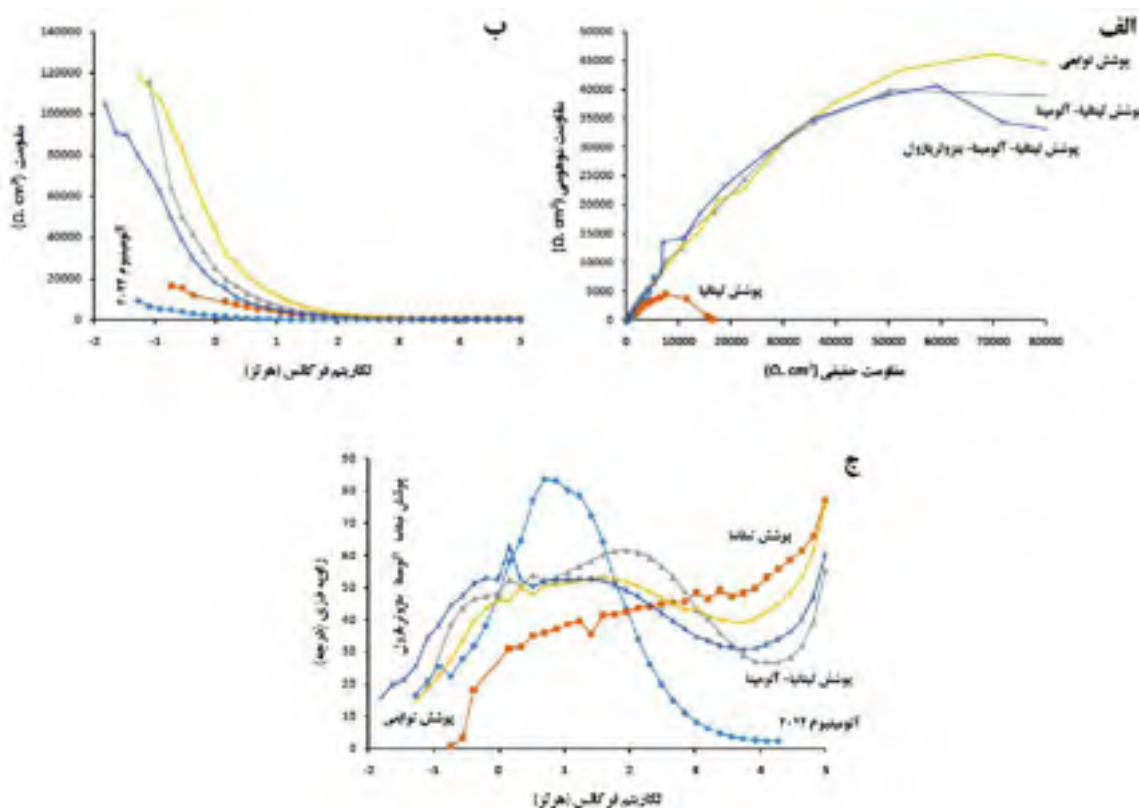
جدول ۴ - پارامترهای پلاریزاسیون در ۹۶ ساعت غوطه‌وری

نمونه	E_{corr} (mV)	i_{corr} ($\mu A/cm^2$)	β_a (mv/decade)	β_c (mv/decade)	نرخ خوردگی (mpy)	راندمان %
بدون پوشش	-۷۶۱	۰/۳۵	۸۹	۵۶	۰/۰۰۰۴۳۲	-
تیتانیا	-۶۹۱	۰/۳۳	۶۵	۲۱	۰/۰۰۰۴۰۰	۵/۷
تیتانیا- آلومینا	-۷۵۵	۰/۳۰	۹۵	۷۳	$3/65 \times 10^{-3}$	۱۴/۲
آلومینا-تیتانیا- بنزوتریازول	-۷۵۳	۰/۰۲۵	۲۲	۲۵	$3/12 \times 10^{-3}$	۹۲/۸
توابعی	-۷۱۳	۰/۰۱۹	۷۳	۴۷	$2/32 \times 10^{-3}$	۹۴/۵

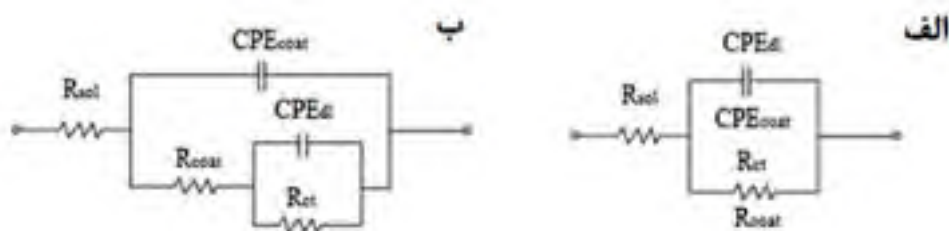
حاوی بنزوتریازول مقاومت به خوردگی خوبی از خود نشان داده‌اند، که این امر نشان دهنده رها شدن ممانعت کننده از پوشش و انجام واکنشهای خودترمیم شونده است.

بنابراین با توجه به نتایج منحنی‌های پلاریزاسیون جهت ارزیابی دقیق‌تر واکنش‌های حاوی ممانعت کننده خوردگی، رفتار خوردگی نمونه‌ها در ۹۶ ساعت غوطه‌وری در محلول ۳/۵ درصد کلرید سدیم بوسیله منحنی‌های امپدانس مورد بررسی قرار گرفت. در شکل ۸ منحنی‌های نایکوئیست، بد و بد - فاز خوردگی نمونه‌های مختلف پس از ۹۶ ساعت غوطه‌وری در محلول ۳/۵ درصد کلرید سدیم نشان داده که نتایج آن بطور خلاصه در جدول ۵ ارائه شده است.

کرده و تداخل نموده است. در واقع بنزوتریازول با جذب بر روی سطوح آندی و کاتدی در تماس با فصل مشترک، نرخ خوردگی را کاهش می‌دهد، اگرچه بیشترین تاثیر آن بر سطوح آندی است [۲۳]. با مقایسه راندمان خودترمیم شونده واکنش‌ها در ۹۶ ساعت غوطه‌وری (جدول ۴)، اختلاف فاحش بین توانایی محافظت در برابر خوردگی واکنش‌های حاوی بنزوتریازول و پوشش بدون ممانعت کننده مشهود است، که بیانگر اثر مطلوب بنزوتریازول بر کنترل واکنش‌های آندی می‌باشد [۲۴]. همانطور که در شکل ۶ - الف نشان داده شد، واکنش‌های حاوی بنزوتریازول در ساعت اول غوطه‌وری عملکرد مناسبی نشان نمی‌دهند اما با گذشت ۹۶ ساعت از غوطه‌ور شدن در محلول ۳/۵ درصد کلرید سدیم، واکنش‌های



شکل ۸ - منحنی‌های، (الف) نایکوئیست، (ب) بد، و (ج) بد - فاز واکنش‌های مختلف در ۹۶ ساعت غوطه‌وری در محلول ۳/۵٪ کلرید سدیم



شکل ۹ - مدار معادل جهت بررسی رفتار امپدانس نمونه‌های (الف) آلومینیوم خام ۲۰۲۴ و پوشش تیتانیا، (ب) پوشش تیتانیا - آلومینا، تیتانیا - آلومینا - بنزوتریازول و توابعی

بازدارنده می تواند بر روی مقاومت پوشش و مقاومت انتقال بار موثر باشد [۳۱-۲۹].

مطابق منحنی های نایکوئیست، بد و بد - فاز و جدول ۵ پوشش توابعی دارای مقاومت پوشش (R_{coat}) بیشتری در مقایسه با دیگر واکنش ها است و روند افزایش مقاومت پوشش بصورت ذیل است:

تیتانیا - آلومینا > تیتانیا > تیتانیا - آلومینا - بنزوتریازول > توابعی

که می تواند ناشی از بهبود واکنش احیای اکسیژن در کنار عامل بنزوتریازول و تشکیل ترکیبات هیدروکسید بر روی سطح در تماس با محلول، بهبود رفتار مقاومت به خوردگی و انجام بهتر واکنش های خودترمیم شوندگی در پوشش توابعی باشد [۳۲]. بطور کلی برخی از واکنشهایی که در محیط ۳/۵ درصد کلرید سدیم منجر به خوردگی و یا ایجاد محیط خورنده در نواقصی همانند ترک و حفره می شوند، عبارتند از [۳۳-۲۳]:



علاوه بر واکنش های ذکر شده، متناسب با نقاط سطحی نمونه و همچنین غلظت یون کلر واکنش های دیگری نیز می توان انجام گیرد. به طور کلی وجود ترکیبات بین فلزی در ساختار آلومینیوم ۲۰۲۴ منجر به تشکیل نقاط آندی و کاتدی گردیده

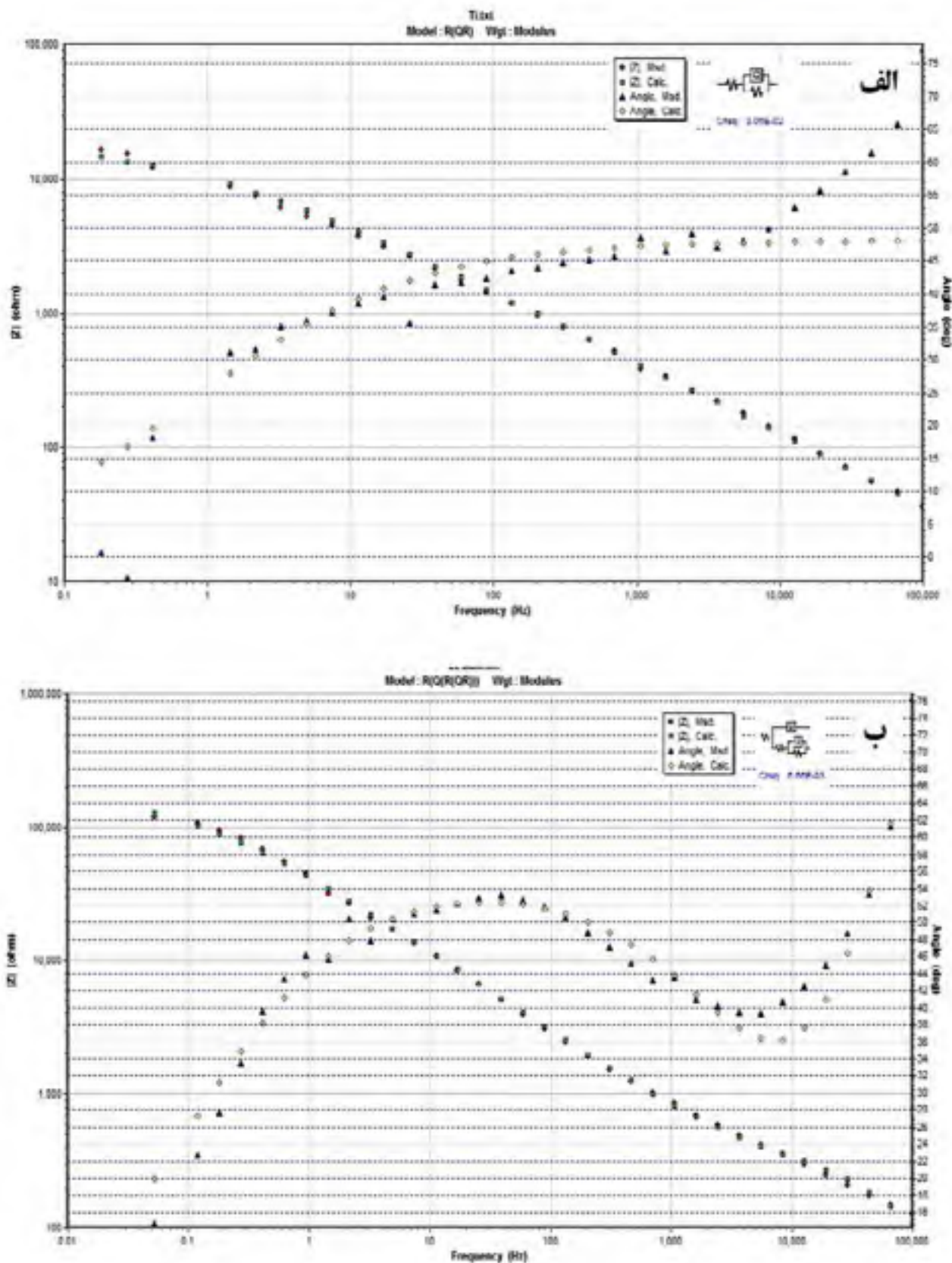
همانطور که در نمودارهای نایکوئیست مشاهده شده، این نمودارها از حالت ایده آل نیم دایره ای شکل خارج شده اند، بگونه ای که نشانگر یک حلقه خازنی ایده آل نیستند که در مدار معادل های شکل ۹، خازن از نظر ریاضی با استفاده از المان فاز ثابت (CPE) شبیه سازی شده اند. مقادیر CPE با استفاده از رابطه شماره ۱ محاسبه شده است.

$$CPE = \frac{Y_0}{\omega} \quad (1)$$

که در آن Y_0 ثابت ω ، CPE فرکانس زاویه ای در شرایط حداکثر امپدانس موهومی و n توان CPE می باشد. که هرچه مقدار n به یک نزدیک باشد، نشان دهنده رفتار خازنی بیشتر عنصر CPE می باشد [۲۷-۲۵]. مدار معادل استفاده شده برای تحلیل نمودارهای نایکوئیست، بد و بد - فاز بدست آمده از آزمون EIS در شکل ۹ نشان داده شده، همچنین نمودارهای هم انطباقی برای پوشش تیتانیا تک ثابت و پوشش توابعی دو ثابت به ترتیب در شکل ۱۰ - الف و ۱۰ - ب نشان داده شده است. لازم به ذکر است نمونه های Al ۲۰۲۴ خام و حاوی پوشش تیتانیا، با انطباق با مدار معادل نشان داده شده در شکل ۹ - الف، و نمونه های حاوی واکنش های تیتانیا - آلومینا، تیتانیا - آلومینا - بنزوتریازول و توابعی با انطباق با مدار معادل نشان داده شده در شکل ۹ - ب مورد ارزیابی قرار گرفتند [۲۸]. با توجه به منحنی های دارای پوشش، CPE_{dl} و CPE_{coat} به ترتیب بیانگر رفتار شبه خازنی یون های جذب شده، در پوشش و لایه دوگانه الکتریکی می باشد؛ که تحت عنوان عنصر فاز ثابت معروف است. همچنین R_{sol} ، R_{coat} و R_{ct} نشان داده شده در شکل ۹ - ب به ترتیب بیانگر مقاومت محلول، مقاومت پوشش و مقاومت انتقال بار می باشند، عملکرد

جدول ۵ - نتایج داده های امپدانس حاصل از انطباق نمودارهای امپدانس در ۹۶ ساعت غوطه وری

نمونه	R_s ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	R_c ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	CPE_c ($\mu\text{F} \cdot \text{cm}^2$)	n_c	R_c ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	CPE_d ($\mu\text{F} \cdot \text{cm}^2$)	n_d
بدون پوشش	۴۱	-	-	-	۹۲۷۴	۰/۰۰۰۱۲	۰/۸۴۸
تیتانیا	۶۳	۱۸۹۳۷	$2/55 \times 10^{-5}$	۰/۵۱۳	-	-	-
تیتانیا-آلومینا	۱۱۰	۱۸۶۵۸	$7/47 \times 10^{-6}$	۰/۹۴۳	۱۰۸۴۶۹	$9/7 \times 10^{-6}$	۰/۶۸۹
تیتانیا-آلومینا-بنزوتریازول	۶۳	۵۷۸۲۳	$6/54 \times 10^{-6}$	۰/۶۲۲	۹۵۷۶۲	$4/45 \times 10^{-6}$	۰/۶۴۳
توابعی	۷۸	۶۱۵۴۷	$5/12 \times 10^{-6}$	۰/۵۷۹	۱۷۴۲۸۶	$5/6 \times 10^{-6}$	۰/۶۴۳



شکل ۱۰ - نمودار هم انطباقی برای، الف) مدار معادل تک ثابت پوشش تیتانیا، و ب) مدار معادل دو ثابت پوشش توابعی

موجب افزایش چشمگیر مقاومت انتقال بار و در نهایت بهبود رفتار خودترمیم شوندگی گردد. همچنین قابل ذکر است که مقایسه دو پوشش حاوی بنزوتریازول بالاترین میزان R_{ct} برای پوشش توابعی است که تقریباً ۳۵ درصد بیشتر از مقاومت انتقال بار برای پوشش تیتانیا - آلومینا - بنزوتریازول است، که می‌تواند ناشی از:

- ۱ - کم‌تر بودن مقدار بنزوتریازول در لایه اول پوشش توابعی نسبت به پوشش تیتانیا - آلومینا - بنزوتریازول، که منجر به کاهش زبری سطحی گردیده.
- ۲ - رها شدن کنترل شده‌تر بنزوتریازول در پوشش توابعی، که وابسته به خوردندگی محیط و نفوذ محلول خورنده به لایه‌های پوشش است.

و شدت خوردگی موضعی را افزایش می‌دهد. همچنین یون کلر با تخریب لایه سطحی و ایجاد نواقص در پوشش باعث افزایش شدت خوردگی می‌شود، بنابراین پوشش حاوی بنزوتریازول با تشکیل لایه محافظ بر روی سطح نمونه و انجام واکنش با هیدروکسید موجود در سطح، مخصوصاً در نقاط آندی از نفوذ یون کلر جلوگیری نموده و مقاومت به خوردگی را بهبود می‌بخشد [۲۳-۲۴]، همین امر منجر به انجام واکنش‌های کاتدی در پتانسیل مثبت‌تر نسبت به واکنش‌های دیگر و افزایش پتانسیل خوردگی در پوشش حاوی بنزوتریازول نسبت به پوشش تیتانیا - آلومینا گردیده است. در واقع غیر قطبی بودن بنزوتریازول باعث می‌شود که سطح فعال کمتری در اختیار محلول خورنده قرار گیرد و همچنین با تشکیل فیلم محافظ در سطح فلز - پوشش

نتیجه‌گیری

در این مقاله پوشش نانوساختار تیتانیا، تیتانیا - آلومینا، تیتانیا - آلومینا - بنزوتریازول و پوشش توابعی بر روی سطح آلومینیوم ۲۰۲۴ اعمال شد. نتایج بیانگر این است که پوشش‌های اعمالی کاملاً همگن و یکنواخت بوده و با افزایش میزان بنزوتریازول از ۴/۵ درصد حجمی به ۸ درصد حجمی در سطح نمونه‌ها، زبری سطحی به دلیل حضور بنزوتریازول نیز حدود ۷ درصد افزایش یافته است. تغییرات شیب‌های تافلی و مقادیر پتانسیل خوردگی در نمونه‌های حاوی بنزوتریازول رفتار این بازدارنده را به صورت آندی نشان داده که پوشش توابعی به دلیل سطح ریز دانه‌تر نسبت به پوشش تیتانیا - آلومینا - بنزوتریازول و رها سازی کنترل شده بنزوتریازول، با مقاومت انتقال بار (R_{ct}) ۱۷۴۲۸۶ اهم در سانتیمتر مربع بهترین پوشش خودترمیم شونده با راندمان ۹۴/۵ درصد پس از ۹۶ ساعت غوطه‌وری در محلول ۳/۵ درصد نمک طعام است.

مراجع

- [1] E.E. Ebenso, U.J. Ekpe, B.I. Ita, O.E. Offiong, U.J. Ibok, Effect of Molecular Structure on the Efficiency of Amides and Thiosemicarbazones Used for Corrosion Inhibition of Mild Steel in Hydrochloric Acid, Materials chemistry and physics, Vol. 60, 1999, Pp.79-90.
- [2] S.A. Abd El-Maksoud, A.S. Foud, Some Pyridine Derivatives as Corrosion Inhibitors for Carbon Steel in Acidic Medium, Materials chemistry and physics, Vol. 36, 2005, Pp. 84-93.
- [3] A.S. Stoyanova, E.I. Sokolova, S.N. Raicheva, The Inhibition of Mild Steel Corrosion in 1 M HCL in the Presence of linear and Cyclic Thiocarbamides—Effect of Concentration and Temperature of the Corrosion Medium, Corrosion Science, Vol. 39, 1997, Pp. 1595-1604.
- [4] M. Ismail Awad, Eco Friendly Corrosion Inhibitors: Inhibitive Action of Quinine for Corrosion of Low Carbon Steel in 1 m HCl, Journal of Applied Electrochemistry, Vol. 36, 2006, Pp.1163-1168.
- [5] K.C. Emregül, M. Hayval, Studies on the Effect of Vanillin and Protocatechualdehyde on the Corrosion of Steel in Hydrochloric Acid, Materials Chemistry and Physics, Vol. 83, 2004, Pp. 209-216.
- [6] F. Bentiss, M. Traisnel, N. Chaibi, B. Mernari, H. Vezin, M. Lagrennee, 2,5-Bis(n-methoxyphenyl)-1,3,4-Oxadiazoles Used as Corrosion Inhibitors in Acidic Media: Correlation Between Inhibition Efficiency and Chemical Structure, Corrosion Science, Vol. 44, 2002, Pp. 2271-2289.

- [7] E. Naderi, A.H. Jafari, M. Ehteshamzadeh, M.G. Hosseini, Effect of Carbon Steel Microstructure and Molecular Structure of Two New Schiff Base Compounds on Inhibition Performance in 1 M HCl Solution by DC, SEM and XRD Studies, *Materials Chemistry and Physics*, Vol.120, 2001, Pp.134-141.
- [8] M.S. Morad, A.A. Hermas, Influence of Some Amino Acids and Vitamin C on the Anodic Dissolution of Tin in Sodium Chloride Solution, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, Vol. 76, 2001, Pp. 401-410.
- [9] S. Gupta, M. Vajpeyi, S. N. Pandey, Determination of Corrosion of Stainless Steel(AISI 304) by Mixed Vapours of HCl and HNO₃, *Corrosion Prevention and Control*, Vol. 33, 1986, Pp.47-58.
- [10] D. D. N. Singh, T. B. Singh, B. Gaur, The Role of Metal Cations in Improving the Inhibitive Performance of Hexamine on the Corrosion of Steel in Hydrochloric Acid Solution, *Corrosion Science*, Vol. 37, 1995, Pp.1005-1009.
- [11] M.M. Osman, S.S. Abd El Rehim, The Effect of Some Ethoxylated Fatty Acids on Corrosion of Aluminium in Hydrochloric Acid Solutions, *Materials Chemistry and Physics*, Vol. 53, 1998, Pp.34-40.
- [12] S.L. Granese, Study of the Inhibitory Action of Nitrogen-Containing Compounds, *Corrosion*, Vol. 44, 1988, Pp. 322-327.
- [13] M. Finšgar, I. Milošev, Inhibition of copper corrosion by 1, 2, 3-benzotriazole: a review, *Corrosion science*, Vol. 52, No. 9, 2010, Pp. 2737-2749.
- [14] R. Youda, H.Nishihara, K. Aramaki, A SERS study on inhibition mechanisms of benzotriazole and its derivatives for copper corrosion in sulphate solutions, *Corrosion science*, Vol. 28, No. 1, 1988, Pp. 87-96.
- [15] S. Marcelin, N. Pébère, Synergistic effect between 8-hydroxyquinoline and benzotriazole for the corrosion protection of 2024 aluminium alloy: A local electrochemical impedance approach, *Corrosion Science*, Vol. 101, 2015, Pp. 66-74.
- [16] M. Zheludkevich, K.Yasakau, S. Poznyak, M. Ferreira, Triazole and thiazole derivatives as corrosion inhibitors for AA2024 aluminium alloy, *Corrosion Science*, Vol. 47, No. 12, 2005, Pp. 3368-3383.
- [17] D. Chen, E. Jordan, M. Gell, Thermal and Crystallization Behavior of Zirconia Precursor Used in the SolutionPrecursor Plasma Spray Process, *Materials Science*, Vol. 42, 2007, Pp. 5576-5580.
- [18] A. Gu, L. Luo, S. Chen, Effect of Calcination Temperature of TiO₂-Al₂O₃ Mixed Oxides on HydridesulphurizationPerformance of Au-Pd Catalysts, *Indian Journal of Chemical Technology*, Vol. 16, 2006, Pp. 175-180.
- [19] D. Chen, E.H. Jordan, Sol-Gel Synthesis and Characterization of Al₂O₃-TiO₂ Nanocrystalline Powder, *Sol-Gel Science and Technology*, Vol.44, 2009, Pp. 50-59.
- [20] T. Hu, H. Shi, T. Wei, F.Liu, S. Fan, E.H. Han, Cerium Tartrate as a Corrosion Inhibitor for AA 2024-T3, *Corrosion Science*, Vol. 95, 2015, Pp. 152-161.
- [21] M. Huang, J. Yang, Salt Spray and EIS Studies on HDI Microcapsule-Based Self-Healing Anticorrosive Coatings, *Progress in Organic Coatings*, Vol. 77, 2014, Pp. 168-175.
- [22] R. H. Housler, *Corrosion Inhibition*, Huston, NACE, 1988.
- [23] S.J. Garcia, T.A. Markley, J.M.C. Mol, A.E. Hughes, Unravelling the Corrosion Inhibition Mechanisms of Bi-Functional Inhibitors by EIS and SEM-EDS, *Corrosion Science*, Vol. 69, 2013, Pp.3346-3508.
- [24] V. Palanivel, Y. Huang, W.J. Van Ooij, Effects of Addition of Corrosion Inhibitors to Silane Films on the

- Performance of AA2024-T3 in a 0.5M NaCl Solution, *Progress in Organic Coatings*, Vol. 53, 2005, Pp. 153-168.
- [25] H. Vaghari, Z. Sadeghian, M. Shahmiri, Investigation on Synthesis, Characterisation and Electrochemical Properties of TiO₂-Al₂O₃ Nanocomposite Thin Film Coated on 316 L Stainless Steel, *Surface & Coatings Technology*, Vol. 205, 2001, Pp. 5414-5421.
- [26] Z. Tao, S. Zhang, W.L.B. Hou, Corrosion Inhibition of Mild Steel in Acidic Solution by Some Oxo-Triazole Derivatives, *Corrosion Science*, Vol. 51, 2009, Pp. 2588-2595.
- [27] H. Ashassi-Sorkhabi, N. Ghalebsaz-Jeddi, F. Hashemzadeh, H. Jahani, Corrosion Inhibition of Carbon Steel in Hydrochloric Acid by Some PolyethyleneGlycols, *Electrochimica Acta*, Vol. 51, 2006, Pp. 3848-3854.
- [28] S. Marcelin, N. Pébère, Synergistic Effect Between 8-hydroxyquinoline and Benzotriazole For the Corrosion Protection of 2024 Aluminium Alloy: A Local electrochemical Impedance Approach, *Corrosion Science*, Vol. 101, 2015, Pp. 66-74.
- [29] A. Amirudin, D. Thiery, Application of Electrochemical Impedance Spectroscopy to Study the Degradation of Polymercoated Metals, *Progress and Organic Coating*, Vol. 26, 1995, Pp. 1-28.
- [30] K.F. Khaled, Application of Electrochemical Frequency Modulation for Monitoring Corrosion and Corrosion Inhibition of Iron by Some Indole Derivatives in Molar Hydrochloric Acid, *Materials Chemistry and Physics*, Vol. 112, 2008, Pp. 290-300.
- [31] E. Bayol, T. Gürten, A. Ali Gürten, M. Erbil, Interactions of Some Schiff base Compounds With Mild Steel Surface in Hydrochloric Acid Solution, *Materials Chemistry and Physics*, Vol. 112, 2008, Pp. 624-630.
- [32] A. Shanaghi, A. Zeynalnezhad, H. Moradi, Effect of Benzotriazole Inhibitor Concentration on Corrosion Performance and nano-Mechanical Properties of nano Structure Hybride Coating Base on the Alumina, *Science and Corrosion Engineering*, Vol. 37, 2014, Pp. 59-70.
- [33] K. Zhang, L. Wang, G. Liu, Copper(II) 8-hydroxyquinolate 3D Network Film With Corrosion Ihibitor Embedded for Self-Healing Corrosion Protection, *Corrosion Science*, Vol. 75, 2013, Pp. 38-46.

بررسی تاثیر حفاظت کاتدی پالسی بر خوردگی و شرایط الکتروشیمیایی در زیرپوشش جداشده از فولاد خط لوله

حسین نجفی محترم^۱، عبدالمجید اسلامی^{۲*}، محمدعلی گلغزار^۳، مهدی احمدی^۴، امین کاویان^۵

^۱ دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی مواد، دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی اصفهان

^۲ استادیار، دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی اصفهان

^۳ استاد، دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی اصفهان

^۴ کارشناس شرکت گاز اصفهان

* نویسنده مسئول: m.eslami@cc.iut.ac.ir

تاریخ دریافت: ۱۳۹۶/۱۲/۲۳ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۷/۰۵/۱۷

چکیده

در این پژوهش به بررسی تاثیر حفاظت کاتدی پالسی در مقایسه با حفاظت کاتدی اعمال شده به روش معمول بر خوردگی و شرایط الکتروشیمیایی ایجاد شده در زیرپوشش جداشده از فولاد خط لوله API X-52 پرداخته شده است. در این راستا تجهیز آزمایشگاهی که بتواند شرایط زیرپوشش را در اثر اعمال حفاظت کاتدی شبیه سازی نماید، طراحی و ساخته شد. کوپن هایی از فولاد خط لوله X-52 در ابعاد $20 \times 10 \times 5$ mm تهیه شده و با فاصله ۳ میلی متر در زیرپوشش جداشده که طول آن ۲۰ سانتی متر تعیین شده بود، قرار داده شدند. تجهیز در داخل محلول شبیه سازی شده خاک قرار گرفت و پتانسیل حفاظتی $-870 \text{ mV}_{\text{SCE}}$ به دو روش حفاظت کاتدی پالسی و معمول در دهانه شیار اعمال گردید. در روش اعمال حفاظت کاتدی پالسی، پتانسیل حفاظتی با فرکانس های ۱۰۰۰، ۵۰۰۰ و ۱۰۰۰۰ هرتز به دهانه شیار اعمال گردید. نتایج نشان داد که در اثر اعمال حفاظت کاتدی به روش معمول، پتانسیل حفاظتی در فاصله ۷ سانتی متری از دهانه شیار به شدت افت می کند و به مقادیر نزدیک پتانسیل مدار باز (OCP) می رسد. در حفاظت کاتدی به روش پالسی در فرکانس ۱۰ کیلوهرتز برخلاف حفاظت کاتدی به روش معمول هیچ گونه افت پتانسیلی در زیرپوشش جداشده مشاهده نشد. در واقع گرادیان پتانسیلی که همواره در حفاظت کاتدی به روش معمول بین دهانه و انتهای پوشش جداشده وجود داشت، حذف گردید. همچنین، بررسی شرایط شیمیایی و الکتروشیمیایی ایجاد شده در زیرپوشش جداشده نشان داد که با افزایش فرکانس پالس اعمال شده، محیط زیرپوشش جداشده از توزیع پتانسیل و pH یکنواخت تری در مقایسه با حفاظت کاتدی به روش معمول برخوردار می باشد.

کلمات کلیدی: خوردگی، پوشش جداشده، جدایش کاتدی، حفاظت کاتدی پالسی، فولاد خط لوله؛

Effect of Pulse Cathodic Protection on Corrosion and Electrochemical Conditions under Coating Disbondment of Pipeline Steel

H. Najafi ¹, A. Eslami ^{2*}, M. A. Golozar ³, A. Kavian ⁴, M. Ahmadi ⁵

¹ Master Student in Materials Science and Engineering, Department of Materials Engineering, Isfahan University of Technology.

² Assistant Professor of Materials Engineering, Isfahan University of Technology.

³ Professor of Materials Engineering, Isfahan University of Technology.

^{4,5} Isfahan Gas Company, Isfahan, Iran.

* Corresponding Author: m.eslami@cc.iut.ac.ir

Submission: 2018, 03, 14 Acceptance: 2018, 08, 08

Abstract

This study investigates the effect of pulse Cathodic protection as compared to conventional Cathodic protection on corrosion and electrochemical conditions under disbonded coating of X-52 pipeline steel. In this regard, a laboratory cell that can simulate the underlying conditions by applying cathodic protection was designed and made. Coupons with dimensions of 20×10×5 mm, made from X-52 pipeline steel were placed under the simulated coating disbondment while the length and gap size of disbondment was 200 mm and 3 mm respectively. By placing the cell in a simulated soil solution C2, conventional & pulse CP of -870mV_{SCE} was applied to the open mouth (OM) of simulated coating disbondment. For pulse Cathodic protection, frequencies of 1000, 5000, and 10000 Hz were utilized. Result showed for conventional CP, potential failed sharply to Open Circuit Potential (OCP) at 7 cm from the OM of the simulated coating disbondment. For pulse Cathodic protection, at the frequency of 10 kHz, in contrast to conventional CP, no drop in potential was observed under the simulated coating disbondment. In fact, the potential gradient which normally is observed under simulated coating disbondment with conventional CP being applied was not observed. Also, investigating the chemical and electrochemical conditions under coating disbondment, showed that there was more uniform distribution of pH and potential with increase in frequency of pulse Cathodic protection, as compared to the conventional Cathodic protection being applied.

Keywords: Corrosion, Disbonded Coating, Cathodic Disbondment, Pulse Cathodic Protection, Pipeline Steel;

۱ - مقدمه

به منظور کاهش میزان خوردگی خطوط لوله های انتقال نفت و گاز مدفون در خاک به طور هم زمان از دو روش حفاظت کاتدی و اعمال پوشش های عایق بر روی سازه تحت حفاظت استفاده می گردد [۱ و ۲]. پوشش های عایق مانع از تماس خط لوله با محیط خورنده می شوند، همچنین در صورتی که پوشش اعمال شده دچار عیب گردد حفاظت کاتدی نقش خود را ایفا کرده و سازه را از لحاظ الکتروشیمیایی مورد حفاظت قرار می دهد [۳]. متأسفانه برخی از پوشش های عایق به دلایلی همانند ماهیت پوشش، اعمال نادرست پوشش، آسیب های مکانیکی در حین نصب خطوط لوله و حفاظت بیش از اندازه و خارج از حد استاندارد دچار نقص می گردند [۴]. پوشش های مورد استفاده در خطوط لوله به شکل های مختلفی دچار نقص و جدایش از سطح خط لوله می گردند. برخی از پوشش ها در هنگام جدایش به صورت کامل از سطح خط لوله جدا می شوند و سطح خارجی فولاد در معرض حفاظت کاتدی قرار می گیرد. پوشش های اپوکسی ذوبی به این صورت دچار جدایش می شوند. اما برخی از پوشش ها در اثر به وجود آمدن نقص ها که به صورت حفره و ترک هایی در روی پوشش ظاهر می شوند، به نوع دیگری دچار جدایش می گردند به گونه ای که در اثر پیدایش عیب بر روی پوشش، یون های مهاجم، رطوبت و گازهای خورنده موجود در خاک از محل نقص وارد زیرپوشش می شوند و به سطح فولاد خط لوله می رسند. در اثر ادامه این فرآیند و در پی گسترش و اشاعه این نوع از نقص ها، چسبندگی پوشش از بین می رود و پوشش از سطح فولاد جدا می گردد که نهایتاً شیاری در فصل مشترک پوشش و سطح خارجی فولاد خط لوله ایجاد می گردد [۷-۴]. پوشش های نواری همانند پوشش های پلی اتیلنی و پلی یفنی در این دسته قرار می گیرند. در این حالت به منظور کاهش نرخ خوردگی فولاد خط لوله در زیرپوشش جداشده، جریان حفاظت کاتدی از دهانه شیاری^۱ وارد زیرپوشش می شود. بررسی ها حاکی از این است که در اثر جدایش پوشش از سطح فولاد علی رغم اعمال حفاظت کاتدی، یک محیط الکتروشیمیایی در زیرپوشش جداشده تشکیل می گردد، که این امر می تواند منجر به بروز انواع خوردگی ها همانند خوردگی شیاری [۸]، خوردگی میکروبی [۹] و خوردگی تنشی [۱۰-۱۲] گردد. تحقیقات نشان می دهد که توزیع جریان حفاظت کاتدی در داخل شیاری ایجاد شده به دلیل مقاومت الکتریکی بالای محیط ایجاد شده در زیرپوشش محدود می شود که همین امر باعث می شود پتانسیل حفاظتی جهت مقابله با خوردگی ناکافی باشد و فولاد با نرخ زیادی دچار خوردگی گردد [۱۵-۱۳]. در این راستا، ژو و همکاران به بررسی کارایی حفاظت کاتدی در محل های آسیب دیده پوشش، با استفاده از دو روش آزمایشگاهی و شبیه سازی با روش المان محدود پرداختند. نتایج نشان داد که توزیع غیر یکنواختی از پتانسیل و جریان

در محل های نقص به وجود می آید [۱۳]. فسلرو همکاران نشان دادند که مقدار پتانسیل در زیرپوشش جداشده همواره مثبت تر از پتانسیل کاتدی اعمالی می باشد، همچنین حفاظت کاتدی در انتهای پوشش جداشده به میزان کافی صورت نمی پذیرد [۱۴]. سانگ و همکاران با تکیه بر مدل سازی ریاضی و بهره گیری از معادلات لاپلاس و نرنست - پلانک نشان دادند که میزان پلاریزاسیون در زیرپوشش جداشده با افزایش فاصله از دهانه به صورت نمایی کاهش می یابد [۱۶]. همچنین محققین نشان دادند که هندسه شیاری ایجاد شده در زیرپوشش نیز می تواند بر دانسیته جریان و مقدار افت پتانسیل بسیار تأثیر گذار باشد به طوری که هر قدر فاصله بین پوشش جداشده و سطح خط لوله کم تر باشد میزان مقاومت اهمی زیرپوشش افزایش می یابد و افت پتانسیل در زیرپوشش شدید تر می گردد [۱۷]. پردومو و همکاران میزان پتانسیل، pH و غلظت اکسیژن در زیرپوشش را اندازه گیری کردند و ادعا کردند که خوردگی در زیرپوشش به دلیل تغییرات شیمیایی و الکتروشیمیایی می باشد که به صورت گرادانی در زیرپوشش رخ می دهد. همچنین این محققین توضیح دادند که به دلیل انجام واکنش های کاتدی، pH محلول در زیرپوشش افزایش و غلظت اکسیژن کاهش می یابد [۱۸]. اسلامی و همکاران گزارش کردند در نقاطی از زیرپوشش که میزان حفاظت کاتدی به مقدار کافی نمی باشد حفرات ناشی از خوردگی حفره ای عمیق تر بوده و در شرایطی که خط لوله تحت تنش باشد، شروع ترک و در نتیجه خوردگی تنشی به دلیل بالا بودن تمرکز تنش در قعر حفرات رخ خواهد داد [۱۲]. میزان پتانسیل اعمالی به خط لوله باید همواره در گستره معینی باشد. کاهش پتانسیل اعمالی در دهانه پوشش جداشده باعث می گردد حفاظت کاتدی در زیرپوشش به صورت کافی صورت نپذیرد. افزایش بیش از حد پتانسیل علی رغم اینکه میزان افت پتانسیل را کم تر می کند اما می تواند در پتانسیل های منفی تر از $-1/1 \text{ mV}_{\text{SCE}}$ تشکیل حباب هیدروژن را منجر شود که این حباب ها باعث کاهش جریان حفاظتی در زیرپوشش می شوند و نهایتاً باعث می شوند که اختلاف شدیدی بین پتانسیل دهانه و انتهای پوشش جداشده به وجود آید [۱۹].

بررسی ها نشان می دهد که حفاظت کاتدی پالسی در حفاظت از بدنه فلزی چاه ها بخصوص در مکان هایی که دسترسی جریان مشکل می باشد، به دلیل عمق نفوذ بیشتر و توزیع یکنواخت تر پتانسیل و جریان حفاظتی نسبت به حفاظت کاتدی به روش معمول مؤثرتر واقع گردیده است [۲۰]. استفاده از جریان های پالسی در زمینه پوشش دهی بر روی فولادهای کربنی نیز نشان می دهد پوششی که از طریق اعمال جریان پالسی ایجاد می گردد در مقایسه با پوشش اعمال شده با جریان DC معمولی از یکنواختی بیشتری برخوردار می باشد [۲۱]. همچنین حفاظت کاتدی پالسی در حفاظت از بتن های مسلح، نتایج بهتری نسبت به

در تماس با خط لوله می‌باشد، ۴۸ ساعت قبل از شروع آزمایش، گاز $5\% \text{CO}_2/\text{N}_2$ داخل محلول C2 دمیده شد. در اثر این عمل میزان pH محلول به مقدار ۶/۳ رسید.

جدول ۲ - ترکیب شیمیایی محلول C2 استفاده شده در این پژوهش

ترکیب	غلظت (g/l)
$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	۱۰۲۷۴
CaCl_2	۱۰۲۵۵
KCl	۱۰۳۵
NaHCO_3	۱۰۱۹۵
CaCO_3	۱۰۶۰۶

برای شبیه‌سازی شرایط پوشش جداشده از سطح فولاد خط لوله یک تجهیز آزمایشگاهی از جنس تفلون طراحی و ساخته شد که طرح‌واره آن در شکل ۱ نشان داده شده است. این محفظه دارای شیری به طول ۲۰ سانتی‌متر و عرض ۱ سانتی‌متر جهت قرارگیری کوپن‌ها می‌باشد.

در ابتدا ده عدد نمونه تهیه شده از جنس فولاد X-52 با ابعاد $5 \times 10 \times 20$ میلی‌متر، نام‌گذاری شده و به ترتیب شماره و به‌نحوی که اتصال الکتریکی کاملی با یکدیگر داشته باشند، در داخل شیار ۲۰ سانتی‌متری قرار داده شدند. سپس برای شبیه‌سازی پوشش پلی‌اتیلنی جداشده از خط لوله، از پلی متیل متاکریلات استفاده گردید که بافاصله ۳ میلی‌متر از سطح کوپن‌های خوردگی داخل شیار تعبیه شده قرار گرفت. تعداد چهار درگاه برای اندازه‌گیری پتانسیل و pH بر

حفاظت کاتدی به روش معمول از خود نشان داده است [۲۲].
تابه‌حال در مورد استفاده از روش حفاظت کاتدی پالسی در حفاظت از خطوط لوله بخصوص در زیرپوشش‌های جداشده تحقیقاتی صورت نگرفته است. با توجه به اینکه پهنای شکل موج پالسی و بزرگی آن می‌تواند بر روی کارایی حفاظت کاتدی مؤثر باشد بنابراین در این تحقیق از موج‌هایی با فرکانس‌های بالا استفاده شده است. هدف از این پژوهش بررسی تأثیر حفاظت کاتدی پالسی به روش اعمال جریان در فرکانس‌های مختلف بر روی توزیع پتانسیل حفاظتی و محیط الکتروشیمی ایجاد شده در زیرپوشش جداشده از خطوط لوله می‌باشد.

۲- روش تحقیق

۲-۱ - نمونه، محلول و محفظه خوردگی

فولاد مورد استفاده در این پژوهش فولاد API 5L X-52 می‌باشد که جزء فولاد هیپویوتکتوئید بوده و دارای ساختار فریتی - پرلیتی می‌باشد. ترکیب شیمیایی فولاد خط لوله X-52 در جدول ۱ نشان داده شده است. تعداد ۱۰ عدد نمونه از فولاد مذکور با ابعاد $5 \times 10 \times 20$ میلی‌متر توسط وایرکات برش داده شدند و سپس طبق استاندارد ASTM E3-11 تا سنباده ۲۴۰۰ سنباده و پولیش زده شدند. جهت شبیه‌سازی محیط خاک در این پژوهش از محلول C2 استفاده گردید. ترکیب شیمیایی این محلول که میزان pH آن نزدیک به خنثی می‌باشد از آنالیز خاکی که در تماس با خط لوله می‌باشد به دست آمده است (جدول ۲). تحقیقات نشان می‌دهد که میزان CO_2 موجود در خاک می‌تواند تا مقادیر (۲۰-۵)٪ متغیر باشد [۲۳]، به همین دلیل به‌منظور ایجاد شرایط مشابه با خاکی که

جدول ۱ - ترکیب شیمیایی فولاد خط لوله API X-52 در مقایسه با ترکیب استاندارد API 5L

عصر	X-52steel (wt%)	API X-52steel (wt%)
C	۰/۲۳۰	۰/۲۸۸
Mn	۱/۱۰۰	۱/۴۰۸
Nb	۰/۰۹۰	-
Cr	۰/۰۵۰	-
Ti	۰/۰۱۹	۰/۰۴۸
V	۰/۰۰۲	-
S	۰/۰۰۲۸	۰/۰۰۳۸
P	۰/۰۰۲۰	۰/۰۰۳۸

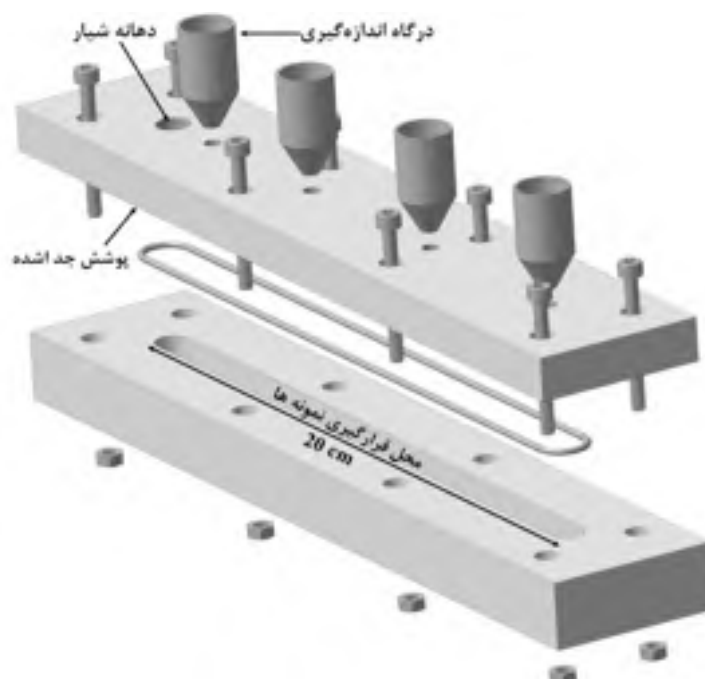
بیشترین درصد، ورنی عصر مربوطه M:

مختلف بر روی نمونه‌های قرار داده شده در زیرپوشش اعمال می‌نماید. عوامل متعددی می‌توانند بر روی بازدهی حفاظت کاتدی پالسی تأثیرگذار باشند. متغیرهایی همانند شکل موج، فرکانس موج و سیکل کاری (نسبت زمان روشنی به مجموع زمان روشنی و خاموشی در یک دوره از موج که برحسب درصد بیان می‌شود) از جمله عوامل تأثیرگذار هستند. طرح‌واره‌ای از شکل موج اعمالی در فرکانس ۱۰ کیلوهرتز در شکل ۲ نشان داده است. همچنین سیکل کاری موج در این پژوهش بر روی ۵۰٪ تنظیم گردید.

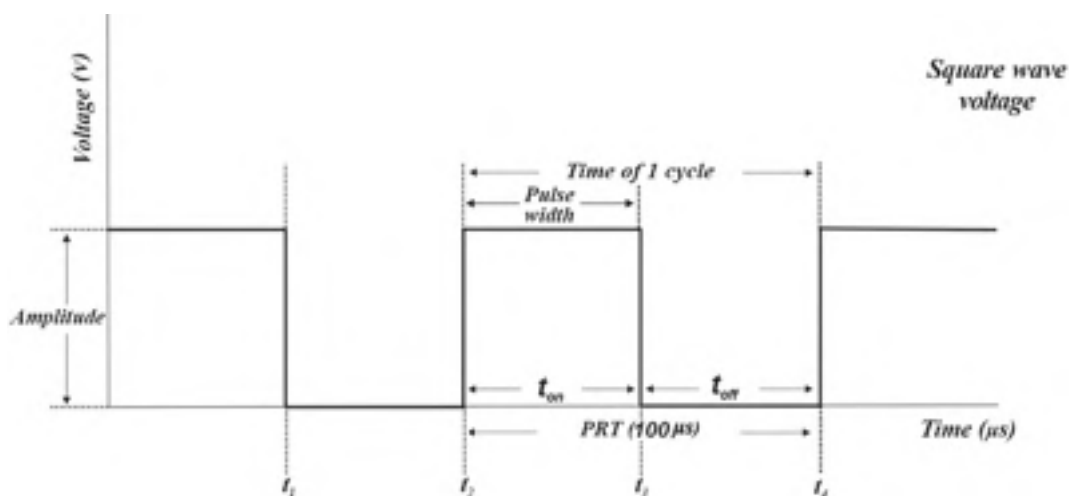
روی پوشش ایجاد گردید. همچنین محلول از طریق دهانه ایجادشده در ابتدای شیار که در این پژوهش به آن دهانه شیار گفته می‌شود، وارد زیرپوشش گردید.

۲-۲-۲ اعمال حفاظت کاتدی پالسی

جهت اعمال حفاظت کاتدی پالسی، رکتی فایر پالسی با قابلیت اعمال فرکانس حداکثری ۱۰ کیلوهرتز ساخته شد. این رکتی - فایر، پتانسیل اعمالی را به صورت شکل موج مربعی با فرکانس‌های



شکل ۱- شماتیکی از تجهیز آزمایشگاهی ساخته شده جهت شبیه‌سازی پوشش جداشده از فولاد خط لوله



شکل ۲- پتانسیل پالسی با شکل موج مربعی در فرکانس ۱۰ کیلوهرتز

۳- نتایج و بحث

۳-۱- محلول C2

با توجه به دمش پیوسته گاز CO_2/N_2 ۵٪ درون محلول C2، همانطور که در واکنش‌های ۱ تا ۶ بیان شده است، گاز CO_2 درون محلول حل شده و منجر به تشکیل کربونیک اسید رقیق می‌گردد. کربونیک اسید حاصل شده باعث کاهش میزان pH محلول می‌شود.

پس از به تعادل رسیدن محصولات ایجادشده از واکنش‌های زیر مقدار pH به میزان ۶/۳ اندازه‌گیری گردید.

۳-۲- تغییرات پتانسیل در زیرپوشش جداشده

حفاظت کاتدی با پتانسیل $-870 \text{ mV}_{\text{SCE}}$ به دو روش معمول و پالسی در دهانه شیار اعمال گردید. نتایج نشان داده شده در شکل ۳ به وضوح بیان می‌کند که در اعمال پتانسیل حفاظت کاتدی به روش معمول، پتانسیل حفاظتی با افزایش فاصله از دهانه شیار دچار افت شدیدی می‌گردد به گونه‌ای که در فاصله ۷ سانتی متری از دهانه، میزان پتانسیل به حالت OCP می‌رسد؛ اما در اعمال حفاظت کاتدی پالسی در فرکانس‌های مختلف، پتانسیل سطح نمونه‌ها در زیرپوشش نسبت به حفاظت کاتدی به روش معمول پلاریزه تر شده و پتانسیل به سمت مقادیر منفی تری تغییر یافته است.

پس از ساخت تجهیزات، پتانسیل حفاظتی -870 میلی ولت نسبت به الکترود مرجع کالومل در دو حالت حفاظت کاتدی یکنواخت DC و حفاظت کاتدی پالسی در محل دهانه شیار تعبیه شده، بر روی نمونه‌ها اعمال گردید. جزییات آزمایش در جدول ۳ نشان داده شده است.

به منظور اعمال پتانسیل از یک سیستم سه الکترودی شامل؛ فولاد X-52 به عنوان الکترود کاری، الکترود پلاتین به عنوان الکترود کمکی و الکترود کالومل به عنوان الکترود مرجع بهره گرفته شد. حفاظت کاتدی به مدت ۲۰ روز در هر دو حالت انجام گردید. در طول مدت زمان آزمایش، گاز CO_2/N_2 ۵٪ به صورت پیوسته در داخل محلول C2 دمیده می‌شد.

۳-۲- اندازه‌گیری‌ها در حین آزمایش

با قرارگیری میکرو الکترودهایی که به ترتیب در فواصل ۱، ۷، ۱۳ و ۱۹ سانتی متری نسبت به دهانه شیار تعبیه شده بودند، اندازه‌گیری میزان پتانسیل، pH، در فصل مشترک نمونه‌ها و پوشش انجام گردید. این کار از طریق الکترود مرجع کالومل و pH متر که پروب آن‌ها در داخل الکترودها قرار داده می‌شد، صورت پذیرفت. همچنین برای تعیین مقاومت الکتریکی محلول، رسانایی الکتریکی اندازه‌گیری گردید.



در اثر تخریب H_2CO_3 واکنش‌های زیر می‌تواند رخ دهد:



جدول ۳ - آزمایش‌های انجام شده در دو سیستم حفاظت کاتدی

پتانسیل حفاظتی	نوع سیستم حفاظت کاتدی	(V/TH) فرکانس	(μs) طول موج
$-870 \text{ mV}_{\text{SCE}}$	پالسی	۱	۱۰۰۰
$-870 \text{ mV}_{\text{SCE}}$	پالسی	۵	۲۰۰
$-870 \text{ mV}_{\text{SCE}}$	پالسی	۱۰	۱۰۰
$-870 \text{ mV}_{\text{SCE}}$	ولت یکنواخت DC		

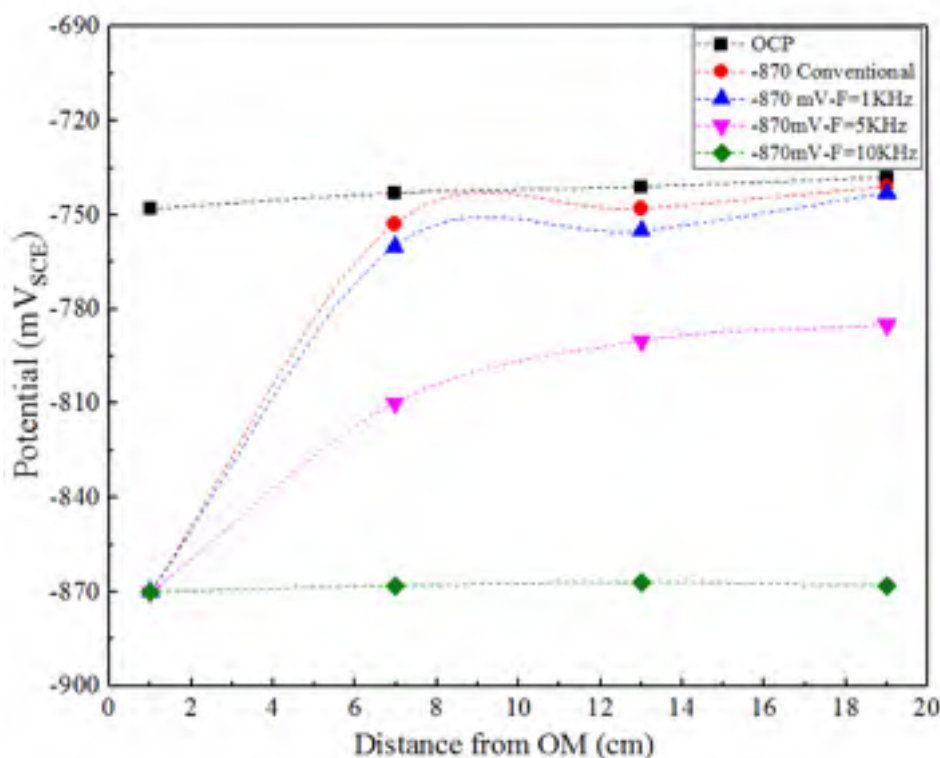
کاتدی در دهانه می‌گردد. با توجه به معادلات ۷ تا ۹ افزایش نرخ انجام واکنش‌های کاتدی موجب تولید و تجمع یون‌های هیدروکسید در دهانه می‌گردد. تجمع بیش‌ازاندازه یون‌های تولیدشده در دهانه شیار و همچنین یون‌هایی که به‌واسطه اعمال حفاظت کاتدی از سمت محلول به درون شیار مهاجرت می‌کنند منجر به ایجاد پلاریزاسیون غلظتی در دهانه شیار می‌گردند. در اثر این مقاومت پدید آمده در سیستم، جریان حفاظتی نمی‌تواند خود را به درون شیار برساند. در این حالت با فاصله اندکی از دهانه شیار، الکترون‌های تولیدشده توسط منبع تغذیه بر روی سطح فولاد مصرف نمی‌گردند و این امر منجر می‌شود تا پتانسیل سطح سازه با پتانسیل رکتی فایر برابر گردد و نهایتاً جریان حفاظتی به سمت صفر میل نماید به‌طوری‌که در انتهای شیار جریان حفاظتی بسیار کم می‌شود و سطح پتانسیل به مقدار OCP نزدیک می‌گردد.



همان‌طور که در شکل ۳ نشان داده‌شده است در اثر افزایش فرکانس درروش پالسی، اختلاف پتانسیل بین ابتدا و انتهای شیار کم‌تر می‌گردد به‌گونه‌ای که در فرکانس ۱۰ kHz، به دلیل افزایش عمق نفوذ جریان حفاظتی گرادیان پتانسیل کاملاً از بین می‌رود و پتانسیل حفاظتی در تمام نقاط یکسان می‌گردد.

به‌طور کلی پلاریزاسیون در سطح یک الکتروود به عوامل مختلفی بستگی دارد. از این عوامل می‌توان به پلاریزاسیون غلظتی که به دلیل تجمع یون‌ها و محصولات در اطراف الکتروود به وجود می‌آید، پلاریزاسیون اکتیواسیون که ناشی از انرژی اکتیواسیون لازم جهت انتقال بار می‌باشد و پلاریزاسیون مقاومتی که در اثر مقاومت اهمی الکتروولیت ایجاد می‌گردد، اشاره کرد [۲۴]. همچنین برای اینکه حفاظت کاتدی بتواند به‌درستی نقش خود را ایفا کند همواره باید نرخ الکترون‌های تولیدشده توسط رکتی فایر که به سطح سازه می‌رسند با نرخ نفوذ اکسیژن و سایر عوامل شرکت‌کننده در واکنش‌های کاتدی که خود را به سطح فولاد می‌رسانند برابر باشد [۲۵].

در اعمال حفاظت کاتدی به روش معمول به دلیل اینکه محلول تنها از طریق دهانه شیار وارد زیرپوشش می‌شود، جریان حفاظت کاتدی در این ناحیه زیاد بوده و منجر به افزایش نرخ واکنش‌های



شکل ۳ - تغییرات پتانسیل نسبت به فاصله از دهانه شیار در دو حالت حفاظت کاتدی به روش معمول و پالسی با فرکانس‌های مختلف در زمان ۴۸۰ ساعت

مقایسه نتایج پتانسیل حفاظتی بین حفاظت کاتدی به روش معمول و پالسی نشان می‌دهد که در روش پالسی میزان پتانسیل نمونه‌ها در زیرپوشش منفی‌تر از حفاظت کاتدی به روش معمول می‌باشد؛ که این امر ناشی از بالا بودن دانسیته جریان حفاظتی در زیرپوشش در تمامی فرکانس‌ها می‌باشد. برخلاف حفاظت کاتدی به روش معمول که در آن پتانسیل به صورت یکنواخت DC به سیستم اعمال می‌شود، در حفاظت کاتدی پالسی، پتانسیل پالسی با شکل موج مربعی همراه با زمان روشنی و خاموشی مشخصی (وابسته به فرکانس) به سیستم اعمال می‌گردد. در زمان خاموشی موج، پلاریزاسیون غلظتی در دهانه شیار که عامل اصلی افت پتانسیل در زیرپوشش می‌باشد به دلیل قطع شدن جریان و در پی آن کم‌تر شدن واکنش‌های کاتدی به اندازه بسیار زیادی کاهش می‌یابد. در این زمان یون‌های مثبت موجود در محلول و خارج از شیار که در حفاظت کاتدی به روش معمول به دلیل تشکیل پلاریزاسیون غلظتی در دهانه نمی‌توانستند به درون شیار منتقل شوند، از ناحیه‌ای با غلظت بیشتر (نزدیک دهانه) به سمت غلظت کم‌تر (درون شیار) نفوذ می‌کنند و خود را به سطح فلز می‌رسانند. هنگامی که موج به زمان روشنی خود می‌رسد و پتانسیل از سوی رکتی فایر دوباره اعمال می‌گردد، یون‌های استقرار یافته در سطح فلز الکترون‌هایی که از سمت رکتی فایر تأمین می‌شوند را مصرف می‌کنند که این پدیده منجر می‌شود که اختلاف پتانسیل بین نمونه‌ها و رکتی فایر در تمامی طول شیار حفظ گردد. وجود این اختلاف پتانسیل همواره منجر به شار الکترون‌ها به سطح کاتد و در نتیجه برقراری جریان حفاظتی کافی درون شیار می‌گردد.

همان‌طور که گفته شد با افزایش فرکانس پالس اعمالی، عمق نفوذ جریان حفاظت کاتدی افزایش می‌یابد و این امر منجر به منفی‌تر شدن پتانسیل حفاظتی در زیرپوشش می‌گردد. به‌طور کلی حفاظت کاتدی تمایل دارد از طریق فرآیند مهاجرت، کاتیون‌های موجود در محلول را به سمت درون شیار سوق می‌دهد [۸]، اما به دلیل دانسیته بالای جریان در محل عیب و به وجود آمدن پلاریزاسیون غلظتی در محل دهانه، شار جریان حفاظتی به درون شیار محدود می‌گردد. این در حالی است که در صورت استفاده از روش حفاظت

کاتدی پالسی محدودیت ایجاد شده در سیستم در اثر این پدیده به میزان چشم‌گیری مرتفع می‌گردد. افزایش بازدهی حفاظت کاتدی در این روش به‌طور مستقیم به فرکانس پالس اعمالی یا همان زمان خاموشی و روشنی موج مربعی وابسته است. در زمان خاموشی موج اعمالی، پلاریزاسیون غلظتی در دهانه به مقدار بسیار زیادی کاهش می‌یابد که در این حالت دو پدیده به صورت هم‌زمان رخ خواهند داد. در رخ داد اول کاتیون‌هایی که در اثر نیروی محرکه حفاظت کاتدی به نزدیکی سطح فلز مهاجرت کرده بودند با خاموش شدن رکتی فایر از سطح فلز دور می‌شوند و سطح دی پلاریزه می‌شود. در رخ داد دیگری کاتیون‌هایی که به واسطه پلاریزاسیون غلظتی در نزدیکی دهانه شیار تجمع کرده بودند و نمی‌توانستند به درون شیار منتقل شوند با خاموش شدن رکتی فایر و کاسته شدن از پلاریزاسیون غلظتی، در اثر پدیده نفوذ سرپایین به درون شیار نفوذ می‌کنند. این دو پدیده همواره در رقابت با یکدیگر می‌باشند و سینتیک انجام هر کدام نقش به سزایی در تعیین پتانسیل سطح نمونه‌های زیرپوشش دارد. در فرکانس ۱ kHz هنگامی که رکتی فایر در زمان خاموشی موج، خاموش می‌گردد کاتیون‌های مستقر در سطح فلز از سطح دور می‌شوند و در عوض کاتیون‌هایی از جمله یون هیدروژن به دلیل موبیلیته بسیار زیاد نسبت به سایر یون‌ها، از بیرون شیار به درون شیار نفوذ می‌کنند. نظر به اینکه در این فرکانس زمان خاموشی به نسبت دو فرکانس دیگر بیشتر می‌باشد در نتیجه میزان دی پلاریزاسیون سطح نیز بیشتر می‌باشد که در این حالت افت پتانسیل ناشی از حذف نیروی محرکه حفاظت کاتدی و دور شدن کاتیون‌ها از سطح نسبت به منفی‌تر شدن پتانسیل در اثر نفوذ کاتیون‌ها به درون شیار، پدیده غالب‌تری بوده و در نتیجه افت پتانسیل به نسبت فرکانس‌های بالاتر نیز بیشتر خواهد شد ولی با این حال باز هم پتانسیل سطح نیز به مقدار اندکی منفی‌تر از حالت حفاظت بدون جریان پالس می‌باشد.

علت یکسان بودن پتانسیل تمامی نقاط زیرپوشش در فرکانس ۱۰ kHz را می‌توان این‌گونه بیان کرد که اولاً به دلیل کم‌تر بودن زمان روشنی و خاموشی در فرکانس یادشده، احتمال تشکیل پلاریزاسیون غلظتی حتی در زمان روشنی نیز کاهش می‌دهد و

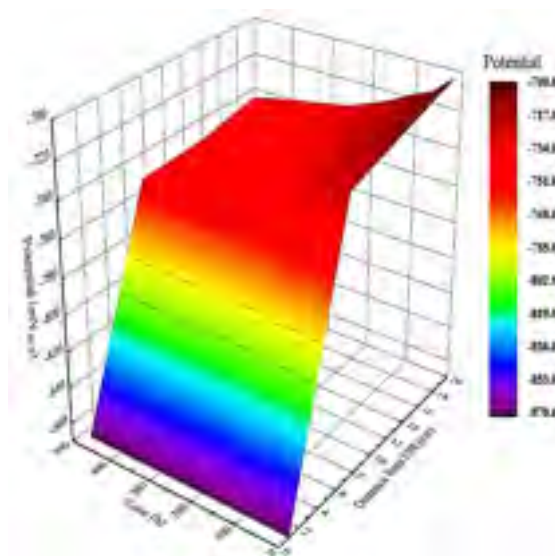
ثانیاً به دلیل کم‌تر بودن زمان خاموشی کاتیون‌ها فاصله بسیار کم‌تری از سطح می‌گیرند و درعین حال نفوذ کاتیون‌ها به سمت درون شیار تا رسیدن به یک غلظت تعادلی ادامه پیدا می‌کند. درنهایت این امر باعث می‌شود که بار مثبت بیشتری نزدیک به سطح فلز تجمع نماید و با رسیدن به زمان روشنی، الکترون‌های ارسالی از سوی رکتی فایر مصرف گردند. این امر باعث حفظ پیوسته اختلاف پتانسیل بین نمونه‌ها و رکتی فایر گردیده و درنتیجه شار جریان در تمام طول شیار ادامه می‌یابد. این پدیده در فرکانس ۵ kHz نسبت به فرکانس ۱ kHz محسوس‌تر بوده و درنهایت به‌صورت بسیار مشهودی اثر خود را در فرکانس ۱۰ kHz نشان می‌دهد به‌طوری‌که پتانسیل حفاظتی تمام نقاط در زیرپوشش یکسان می‌گردد.

۳-۳- تغییرات پتانسیل نسبت به زمان در زیرپوشش جداشده

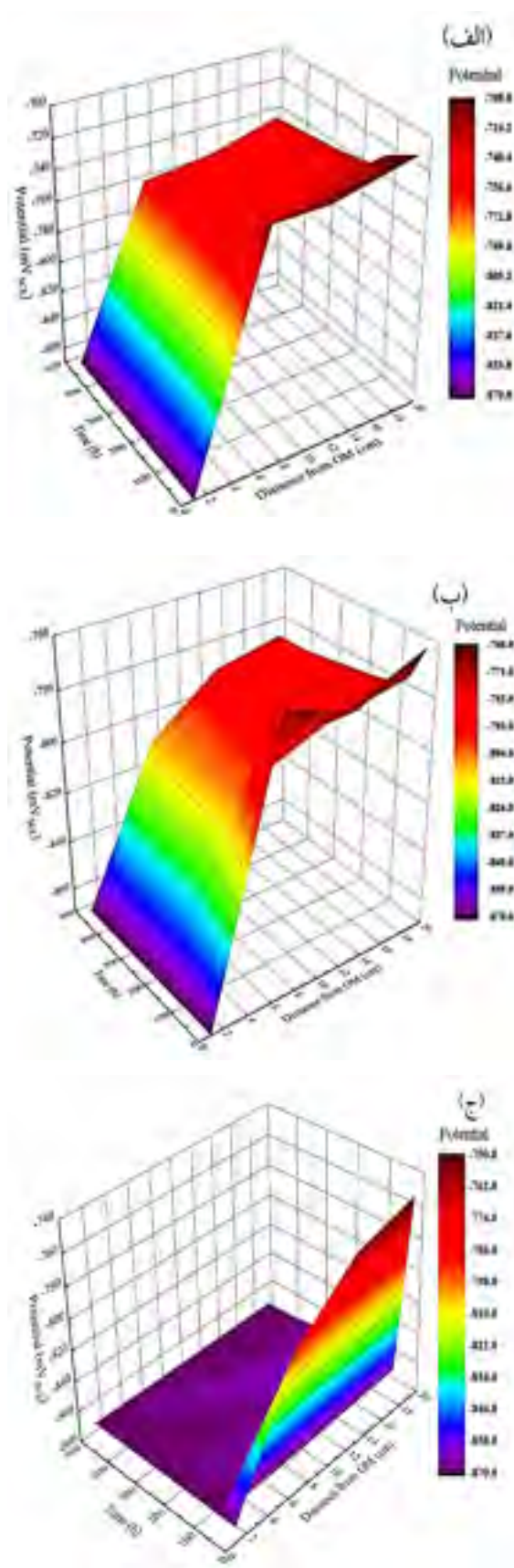
باگذشت زمان محلول زیرپوشش در اثر واکنش‌های شیمیایی و الکتروشیمیایی دست‌خوش تغییر می‌گردد. این تغییرات بر روی توزیع پتانسیل در زیرپوشش تأثیرگذار می‌باشد. در شکل ۴ توزیع پتانسیل حفاظتی در زیرپوشش، برای پتانسیل حفاظت کاتدی به روش معمول $-870\text{ mV}_{\text{SCE}}$ نشان داده شده است.

شکل ۴ بیان‌گر این موضوع می‌باشد که باگذشت زمان پتانسیل حفاظتی در تمام طول شیار منفی‌تر شده است. این امر به دلیل

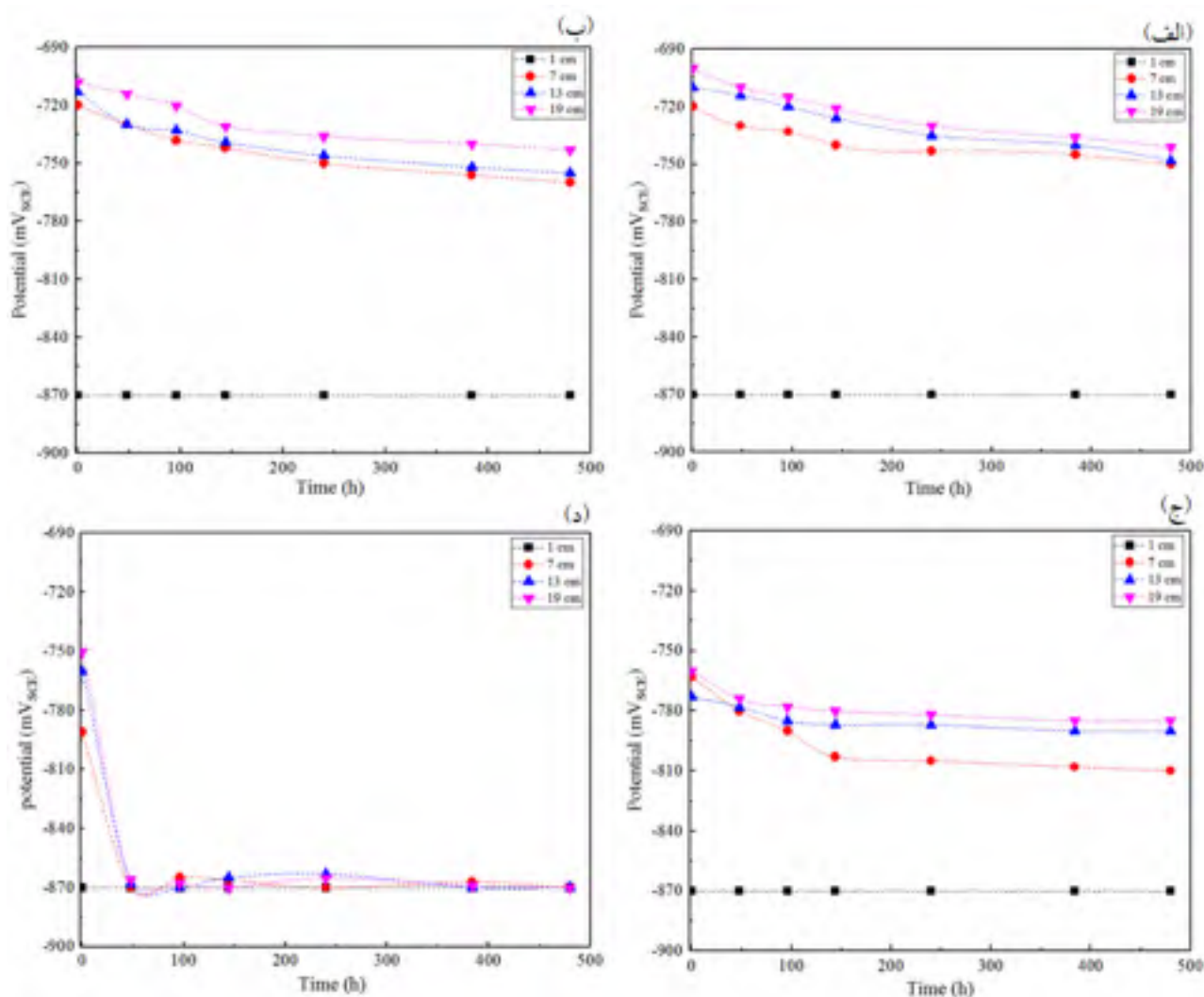
افزایش پیوسته غلظت یون‌های تولیدشده در اثر انجام بی‌وقفه واکنش‌های کاتدی در زیرپوشش می‌باشد که منجر به کاهش مقاومت محلول و درنتیجه افزایش جریان حفاظت کاتدی می‌شوند. همچنین همان‌طور که در شکل‌های ۵ و ۶ نشان داده شده است، در حفاظت کاتدی به روش پالسی نیز تغییرات پتانسیل در زیرپوشش باگذشت زمان روند مشابهی داشته است. در فرکانس‌های ۱ و ۵ kHz باگذشت زمان سطح نمونه‌ها پلاریزه تر شده است که مقدار آن نسبت به حفاظت کاتدی به روش معمول بیشتر می‌باشد؛ اما این روند در فرکانس اعمالی ۱۰ kHz رفتار متفاوتی از خود نشان می‌دهد به‌گونه‌ای که باگذشت ۴۸ ساعت از شروع آزمایش در تمامی درگاه‌های اندازه‌گیری مقدار پتانسیل با یکدیگر برابر شده است. در تفسیر این نتیجه می‌توان گفت در ابتدای آزمایش به دلیل نرخ بالای واکنش‌های کاتدی که در دهانه شیار رخ می‌دهد و منجر به شکل‌گیری پلاریزاسیون غلظتی و نایکنواختی در الکتروشیمی محلول زیرپوشش می‌شود، مقدار پتانسیل در محل‌های مختلف نیز تفاوت خواهد داشت. با توجه باینکه یکی از عوامل منفی‌تر شدن سطح پتانسیل نفوذ کاتیون‌ها به درون شیار می‌باشد و نظر به اینکه نفوذ وابسته به زمان است، باگذشت زمان این پدیده رخ داده و هنگامی که به یک حالت تعادل می‌رسد الکتروشیمی محلول در ابتدا و انتهای شیار یکسان گردیده و سطح پتانسیل در تمام محل‌های اندازه‌گیری یکسان می‌گردد.



شکل ۴ - تغییرات پتانسیل باگذشت زمان برحسب فاصله از دهانه شیار در حفاظت کاتدی به روش معمول $-870\text{ mV}_{\text{SCE}}$



شکل ۵ - تغییرات پتانسیل با گذشت زمان بر حسب فاصله از دهانه شیار در روش حفاظت کاتدی پالسی $-870 \text{ mV}_{\text{SCE}}$ در فرکانسهای (الف) ۱ kHz، (ب) ۵ kHz و (ج) ۱۰ kHz



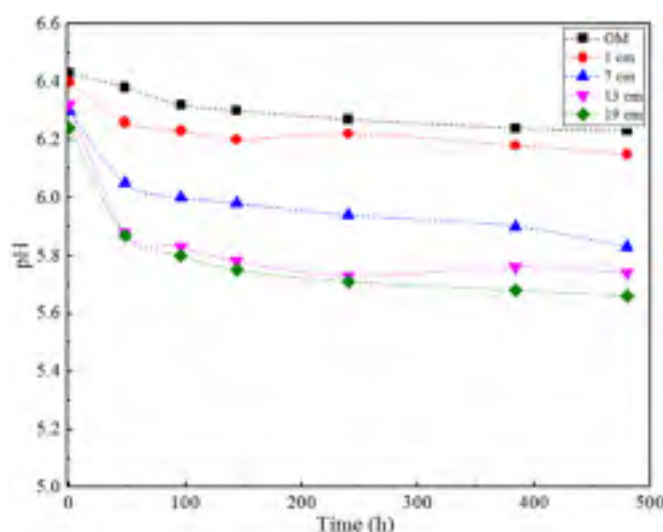
شکل ۶- تغییرات پتانسیل باگذشت زمان در فواصل مختلف از دهانه شیار در حالت‌های حفاظت $-870 \text{ mV}_{\text{SCE}}$ (الف) به روش معمول، (ب) فرکانس ۱ kHz، (ج) فرکانس ۵ kHz، (د) فرکانس ۱۰ kHz

و کاتدی روی سطح تغییر می‌گردد. در این حالت همان‌طور که در واکنش‌های ۱۰ تا ۱۲ نشان داده شده است، واکنش‌های آندی در انتهای شیار به دلیل غلظت پایین اکسیژن تشدید می‌گردند و فلز با نرخ بالاتری نسبت به دهانه خورده می‌شود. با افزایش تولید یون‌های آهن در انتها، طبق واکنش ۱۲ یون OH^- بیشتری مصرف می‌گردد که در این شرایط مقدار pH در انتهای شیار و باگذشت زمان کاهش می‌یابد.



۳-۴- تغییرات pH در زیرپوشش جداشده

هم‌زمان با اندازه‌گیری پتانسیل، تغییرات pH نیز در فواصل زمانی معینی از شروع آزمایش و در فاصله‌های مختلف از دهانه شیار، ثبت گردید. همان‌طور که در شکل ۷ مشاهده می‌گردد در حالت مدارباز (OCP) و بدون اعمال هیچ حفاظتی، مقادیر pH با افزایش فاصله از دهانه شیار و باگذشت زمان در تمامی پورت‌ها روند کاهشی داشته و محلول انتهای شیار اسیدی شده است که دلیل این امر تشکیل پیل اختلاف دمشی اکسیژن^۱ در ابتدا و انتهای دهانه شیار می‌باشد. با استناد به تحقیقات پیشین [۲۶] در اثر افزایش فاصله از دهانه به دلیل محدودیت‌های هندسی شیار، نفوذ اکسیژن حل شده به درون شیار محدود می‌گردد. در این شرایط غلظت اکسیژن در ابتدای دهانه نسبت به انتهای شیار بیشتر بوده که این منجر به تشکیل پیل اختلاف دمشی اکسیژن می‌گردد و نهایتاً محل واکنش‌های آندی



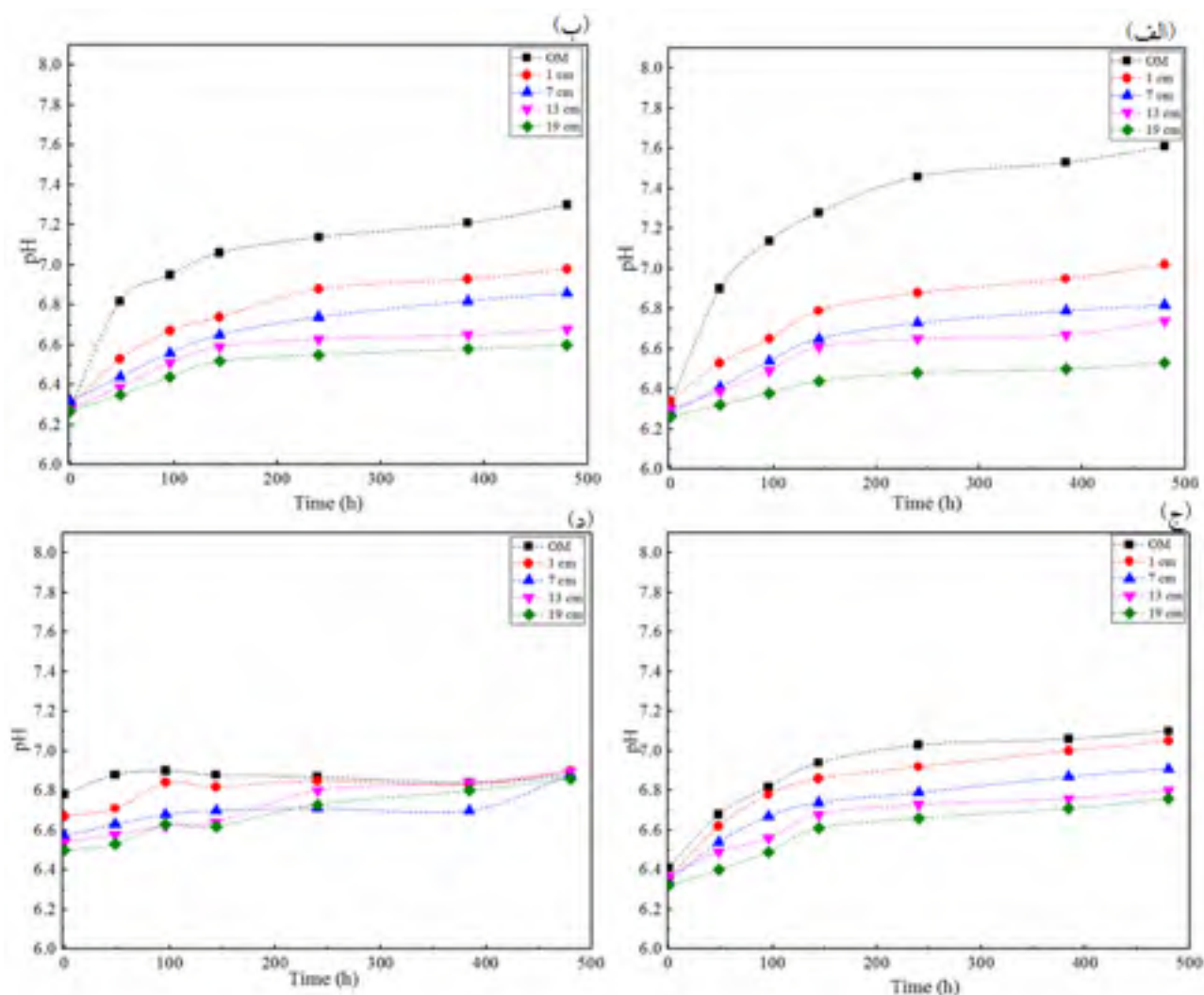
شکل ۷ - تغییرات pH باگذشت زمان برحسب فاصله از دهانه شیاری در حالت مدار باز

۳-۵ - رسانایی الکتریکی محلول در زیرپوشش جداشده

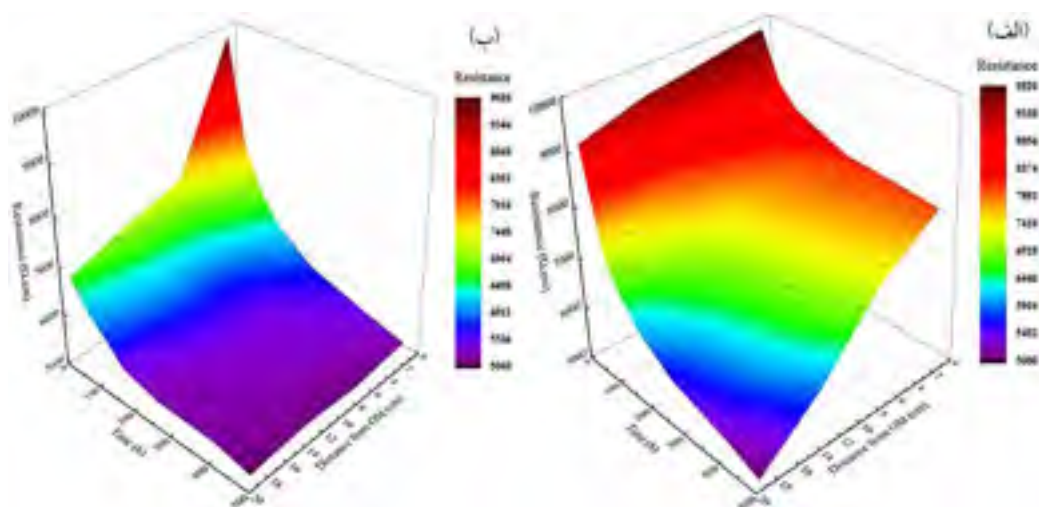
به منظور تعیین مقاومت محلول حبس شده در زیرپوشش، رسانایی الکتریکی محلول در فواصل مختلف از دهانه شیاری اندازه گیری گردید. شکل ۹ نشان می دهد که با افزایش فاصله از دهانه میزان مقاومت محلول به میزان قابل ملاحظه ای کاهش می یابد در حالی که مقاومت محلول در نزدیکی دهانه شیاری، بیشتر می باشد. در حفاظت کاتدی به روش معمول به دلیل افت پتانسیل حفاظتی در طول شیاری، انتهای شیاری همواره مقادیر pH کمتری دارد و این رخ داد به سبب اسیدی شدن و در نتیجه زیاد بودن غلظت یون H^+ در انتهای شیاری می باشد. یون H^+ به دلیل شعاع یونی کوچک و موبیلیته زیادی که دارد می تواند نقش بسیار مهمی در رسانایی الکترولیت ایفا نماید؛ بنابراین به دلیل زیاد بودن غلظت این یون در انتهای شیاری مقاومت محلول کم تر از ابتدای شیاری می باشد؛ اما در حفاظت کاتدی پالسی با فرکانس 10 kHz باگذشت زمان و در انتهای آزمایش در تمامی درگاه های اندازه گیری مقاومت محلول یکسان شده است (شکل ۱۰) که این پدیده به دلیل یکسان بودن پتانسیل حفاظتی در فرکانس 10 kHz و در نتیجه افزایش عمق نفوذ جریان حفاظتی در درون شیاری می باشد. این در حالی است که در حفاظت به روش معمول به دلیل وجود گرادیان پتانسیل و گرادیان غلظتی در طول شیاری این اتفاق حتی باگذشت 480 ساعت از شروع آزمایش نیز رخ نداده است. همچنین مطابق با شکل ۹ مشهود است که باگذشت زمان مقاومت محلول زیرپوشش کاهش می یابد. در تفسیر این اتفاق می توان بیان کرد که در اثر اعمال حفاظت کاتدی مقدار یون ها در سیستم افزایش می یابد از طرفی به دلیل ثابت بودن حجم محلول حبس شده در زیرپوشش، افزایش نرخ یون های تولید شده در یک حجم ثابت منجر به افزایش غلظت یون های مختلف شده و در نهایت باعث کاهش مقاومت الکتریکی محلول می گردند.

در اثر اعمال حفاظت کاتدی شرایط زیرپوشش در مقایسه با حالت مدارباز متفاوت خواهد بود. دلیل این امر این است که در اثر اعمال پتانسیل حفاظتی به دلیل دانسیته بالای جریان، واکنش های کاتدی در دهانه شیاری تشدید می گردند و این امر باعث افزایش مقادیر pH و بازی شدن محلول زیرپوشش در دهانه شیاری می گردد؛ اما همان طور که اشاره شد با افزایش فاصله از دهانه به دلیل مقاومت ایجاد شده در محل نقص، جریان حفاظتی به انتهای شیاری نمی رسد که در این حالت واکنش های کاتدی در انتهای شیاری کم تر شده و یون هیدروکسیل کمتری تولید می گردد. همچنین به دلیل کم بودن غلظت اکسیژن در انتهای شیاری واکنش احیای اکسیژن نیز انجام نخواهد شد و تنها واکنش احیای آب که یون هیدروکسیل کمتری را تولید می کند، انجام می گردد. شکل ۸ تغییرات pH در حالت های مختلف حفاظت کاتدی به روش معمول و حفاظت کاتدی پالسی در فرکانس های مختلف را نشان می دهد. مشاهده می گردد در حفاظت کاتدی به روش معمول به دلیل مقاومت محلول زیرپوشش اختلاف شدیدی بین مقادیر pH در ابتدا و انتهای شیاری وجود دارد اما در حفاظت کاتدی پالسی به دلیل افزایش عمق نفوذ جریان در زیرپوشش و حفاظت کامل تمامی نواحی، گرادیان غلظتی در طول شیاری حذف گردیده است و مقادیر pH ابتدا و انتها بسیار به یکدیگر نزدیک می باشند. این اختلاف در فرکانس 10 kHz کمترین مقدار خود را دارد.

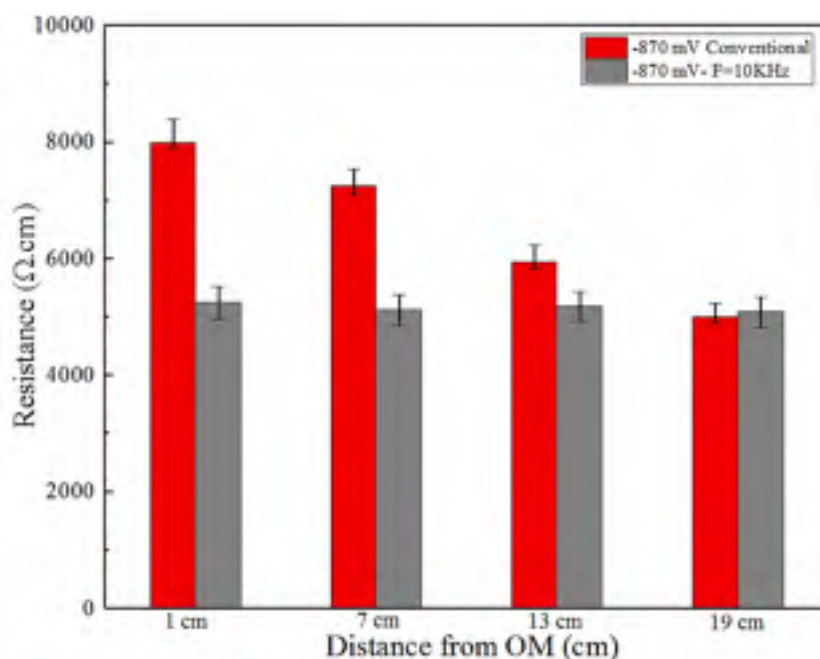
قابل ذکر است که باگذشت زمان به دلیل انجام مستمر واکنش های کاتدی، غلظت یون های هیدروکسیل در درون شیاری افزایش می یابد و این امر منجر به بازی شدن محیط زیرپوشش و افزایش مقادیر pH می شود.



شکل ۸ - تغییرات pH باگذشت زمان در فواصل مختلف از دهانه در حالت‌های حفاظت $-870\text{ mV}_{\text{SCE}}$ (الف) به روش معمول، (ب) فرکانس ۱ kHz، (ج) فرکانس ۵ kHz، (د) فرکانس ۱۰ kHz



شکل ۹ - تغییرات مقاومت محلول زیرپوشش باگذشت زمان در فواصل مختلف از دهانه شیار در حالت‌های حفاظت $-870\text{ mV}_{\text{SCE}}$ (الف) به روش معمول، (ب) پالسی با فرکانس ۱۰ kHz



شکل ۱۰ - مقاومت محلول زیرپوشش در فواصل مختلف از دهانه شیار در حالت حفاظت کاتدی $-870 \text{ mV}_{\text{SCE}}$ به روش معمول و پالسی با فرکانس 10 kHz در زمان 480 ساعت

نتیجه گیری

- ۱- در حفاظت کاتدی به روش معمول، افت شدید پتانسیل حفاظتی $-870 \text{ mV}_{\text{SCE}}$ در زیرپوشش جداشده با دهانه شیار باز در فواصل ابتدایی رخ داد، به گونه‌ای که در فاصله ۷ سانتی متری از دهانه شیار، میزان پتانسیل حفاظتی به مقادیر پتانسیل در حالت مدارباز نزدیک شد.
- ۲- با اعمال حفاظت کاتدی به روش پالسی افت پتانسیل در زیرپوشش جداشده کاهش یافت، به طوری که با افزایش فرکانس اعمالی از 1 kHz به 10 kHz ، افت پتانسیل تقریباً حذف گردید و تمام نقاط زیرپوشش پتانسیل یکسانی داشتند.
- ۳- مکانیزم عملکرد حفاظت کاتدی به روش پالسی به این صورت است که به دلیل کم بودن زمان روشنی و خاموشی در فرکانس‌های اعمالی، اثر پلاریزاسیون غلظتی که به عنوان یکی از عوامل مقاومتی مهم در زیرپوشش می‌باشد، کاهش می‌یابد. همچنین در فرکانس‌های بالاتر به دلیل زمان کم تر خاموشی، کاتیون‌ها فاصله بسیار کم تری از سطح می‌گیرند و درعین حال نفوذ کاتیون‌ها به سمت درون شیار تا رسیدن به یک غلظت تعادلی ادامه پیدا می‌کند. در نهایت این امر باعث می‌شود که بار مثبت بیشتری نزدیک به سطح فلز تجمع نماید. با رسیدن به زمان روشنی، الکترون‌های ارسالی از سوی رکتی فایر مصرف می‌گردند. این امر باعث حفظ پیوسته اختلاف پتانسیل بین نمونه‌ها و رکتی فایر شده و در نتیجه شار جریان در تمام طول شیار ادامه می‌یابد. این منطبق با مشاهدات در فرکانس‌های بالاتر در تطابق است.

مراجع

- [1] M. E. Parker and E. G. Peattie, Eds., "Appendix B - Cathodic Protection of Steel in Soil," in Pipeline Corrosion and Cathodic Protection (Third Edition), Third Edit., Boston: Gulf Professional Publishing, 1999, pp. 150–152.
- [2] W. von Baekmann, W. Schwenk, and W. Prinz, Handbook of cathodic corrosion protection - Theory and practice of electrochemical protection processes - third edition. 1997.
- [3] M. Yan, J. Wang, E. Han, and W. Ke, "Local environment under simulated disbonded coating on steel pipelines in soil solution," Corros. Sci., vol. 50, no. 5, 2008, pp. 1331–1339.

- [4] E. L. Koehler, "The mechanism of cathodic disbondment of protective organic coatings—aqueous displacement at elevated pH," *Corrosion*, vol. 40, no. 1, 1984, pp. 5–8.
- [5] R. Brousseau and S. Qian, "Distribution of steady-state cathodic currents underneath a disbonded coating," *Corrosion*, vol. 50, no. 12, 1994, pp. 907–911.
- [6] B. Vuillemin, R. Oltra, R. Cottis, and D. Crusset, "Consideration of the formation of solids and gases in steady state modelling of crevice corrosion propagation," *Electrochim. Acta*, vol. 52, no. 27, 2007, pp. 7570–7576.
- [7] N. Sridhar, D. S. Dunn, and M. Seth, "Application of a general reactive transport model to predict environment under disbonded coatings," *Corrosion*, vol. 57, no. 7, 2001, pp. 598–613.
- [8] F. M. Song, "Predicting the chemistry, corrosion potential and corrosion rate in a crevice formed between substrate steel and a disbonded permeable coating with a mouth," *Corros. Sci.*, vol. 55, 2012, pp. 107–115.
- [9] S. Y. Li, Y. G. Kim, K. S. Jeon, and Y. T. Kho, "Microbiologically influenced corrosion of underground pipelines under the disbonded coatings," *Met. Mater.*, vol. 6, no. 3, 2000, pp. 281–286.
- [10] R. N. Parkins and R. R. Fessler, "Stress corrosion cracking of high-pressure gas transmission pipelines," *Int. J. Mater. Eng. Appl.*, vol. 1, no. 2, 1978, pp. 80–96.
- [11] B. Saleem, F. Ahmed, M. A. Rafiq, M. Ajmal, and L. Ali, "Stress corrosion failure of an X52 grade gas pipeline," *Eng. Fail. Anal.*, vol. 46, 2014, pp. 157–165.
- [12] A. Eslami et al., "Stress corrosion cracking initiation under the disbonded coating of pipeline steel in near-neutral pH environment," *Corros. Sci.*, vol. 52, no. 11, 2010, pp. 3750–3756.
- [13] L. Y. Xu and Y. F. Cheng, "Experimental and numerical studies of effectiveness of cathodic protection at corrosion defects on pipelines," *Corros. Sci.*, vol. 78, 2014, pp. 162–171.
- [14] R. R. Fessler, A. J. Markworth, and R. N. Parkins, "Cathodic protection levels under disbonded coatings," *Corrosion*, vol. 39, no. 1, 1983, pp. 20–25.
- [15] A. J. Markworth, "Evaluation of the spatiotemporal distribution of electrostatic potential within a solution-filled crevice," *Corrosion*, vol. 47, no. 3, 1991, pp. 200–201.
- [16] F. M. Song, "Field procedures to estimate corrosion potentials and rates and cathodic protection penetration limit in a coating disbonded region on buried pipelines," *Corrosion*, vol. 66, no. 3, 2010, p. 35005.
- [17] W. Wang, K. Shen, J. Yi, and Q. Wang, "A mathematical model of crevice corrosion for buried pipeline with disbonded coatings under cathodic protection," *J. Loss Prev. Process Ind.*, vol. 41, 2016, pp. 270–281.
- [18] J. J. Perdomo and I. Song, "Chemical and electrochemical conditions on steel under disbonded coatings: the effect of applied potential, solution resistivity, crevice thickness and holiday size," *Corros. Sci.*, vol. 42, no. 8, 2000, pp. 1389–1415.
- [19] R. N. Parkins, A. J. Markworth, J. H. Holbrook, and R. R. Fessler, "Hydrogen gas evolution from cathodically protected surfaces," *Corrosion*, vol. 41, no. 7, 1985, pp. 389–397.
- [20] I. A. Metwally and A. H. Al-Badi, "Analysis of different factors affecting cathodic protection for deep well casings," *Materials and corrosion*, vol. 61, no. 3, 2010, pp. 245–251.
- [21] M. Zamanzade, T. Shahrabi, and A. Yazdian, "Improvement of corrosion protection properties of calcareous deposits on carbon steel by pulse cathodic protection in artificial sea water," *Anti-Corrosion*

Methods Mater., vol. 54, no. 2, 2007, pp. 74–81.

- [22] D. A. Koleva, Z. Guo, K. Van Breugel, and J. H. W. De Wit, “Conventional and pulse cathodic protection of reinforced concrete: Electrochemical behavior of the steel reinforcement after corrosion and protection,” *Mater. Corros.*, vol. 60, no. 5, 2009, pp. 344–354.
- [23] R. N. Parkins, W. K. Blanchard Jr, and B. S. Delanty, “Transgranular stress corrosion cracking of high-pressure pipelines in contact with solutions of near neutral pH,” *Corrosion*, vol. 50, no. 5, 1994, pp. 394–408.
- [24] A. J. Bard and L. R. Faulkner, “Fundamentals and applications,” *Electrochem. Methods*, vol. 2, p. 482, 2001.
- [25] R. O. Y. V COMEAUX, “The Role of Oxygen in Corrosion and Cathodic Protection,” *Corrosion*, vol. 8, no. 9, 1952, pp. 305–310.
- [26] X. Chen, X. G. Li, C. W. Du, and Y. F. Cheng, “Effect of cathodic protection on corrosion of pipeline steel under disbonded coating,” *Corros. Sci.*, vol. 51, no. 9, 2009, pp. 2242–2245.

تاثیر غلظت و دما بر رفتار ممانعت از خوردگی مس توسط ۲-مرکاپتوبنزوتیازول

وحید سالارحسینی^۱، آرمان زارع بیدکی^{۲*}، محمدرضا محمدزاده عطار^۳

^۱ کارشناسی ارشد مهندسی خوردگی و حفاظت از مواد، پردیس بندرعباس، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران

^۲ استادیار، گروه مهندسی خوردگی و حفاظت از مواد، پردیس بندرعباس، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران

^۳ استاد، دانشکده مهندسی پلیمر و رنگ، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران

* نویسنده مسئول: a.zarebidaki@aut.ac.ir

تاریخ پذیرش: ۱۳۹۷/۰۶/۱۴

تاریخ دریافت: ۱۳۹۷/۰۲/۲۰

چکیده

در تحقیق حاضر ابتدا تاثیر غلظت ممانعت کننده ۲-مرکاپتوبنزوتیازول بر رفتار خوردگی مس در محلول سدیم کلرید ۳٪ وزنی در دمای ۲۵ درجه سانتی گراد با آزمون‌های طیف‌نگاری امپدانس الکتروشیمیایی و کاهش وزن بررسی گردید. در غلظت ۹۰ppm راندمان بازدارندگی ۹۹/۳۴ و ۹۳٪ به ترتیب برای آزمون‌های طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی و کاهش وزن بدست آمد و این غلظت به عنوان غلظت بهینه مشخص گردید. همچنین آنالیز سطحی به وسیله میکروسکوپ الکترونی روشی نتایج آزمون‌های خوردگی را تایید نمود. پس از آن به منظور بررسی تاثیر دما بر خوردگی مس و عملکرد ممانعت کننده ۲-مرکاپتوبنزوتیازول بر ممانعت از خوردگی مس در محلول سدیم کلرید ۳٪ وزنی، آزمون طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی در غلظت بهینه و عدم حضور ممانعت کننده در دماهای ۴۰، ۵۵ و ۷۰ درجه سانتی گراد صورت گرفت. نتایج افزایش تقریباً ۱۰ برابری سرعت خوردگی مس در دمای ۷۰ نسبت به دمای ۲۵ درجه سانتی گراد را نشان داد. در انتها نیز مشخص گردید که ممانعت کننده ۲-مرکاپتوبنزوتیازول در دماهای بالا نیز عملکرد بسیار خوبی در ممانعت از خوردگی مس نشان می‌دهد.

کلمات کلیدی: ممانعت کننده خوردگی، مس، دما، ۲-مرکاپتوبنزوتیازول؛

The Effect of Concentration and Temperature on the Behavior of Copper Corrosion Inhibition by 2 - Mercaptobenzothiazole

V. Salarhoseini ¹, A. Zare Bidaki ^{2*}, M. Mohamadzadeh Attar ³

¹ M. Sc. Student, Corrosion Engineering and Material Protection Group, Bandar Abbas Campus, Amirkabir University of Technology, Tehran, Iran

² Assistant Professor, Corrosion Engineering and Material Protection Group, Bandar Abbas Campus, Amirkabir University of Technology, Tehran, Iran.

³ Professor, Faculty of Polymer Engineering & Color Technology, Amirkabir University of Technology, Tehran, Iran.

* Corresponding Author: a.zarebidaki@aut.ac.ir

Submission: 2018, 05, 10

Acceptance: 2018, 09, 05

Abstract

In the present study, at first the effect of 2-mercaptobenzothiazole concentration on the corrosion behavior of copper at 25°C in 3wt%. NaCl solution was investigated via electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and weight loss tests. The highest inhibition efficiency of 99.34% and 93% was obtained according to electrochemical impedance spectroscopy and weight loss tests, respectively at the concentration of 90ppm. Scanning electron microscopy micrographs of the corroded surfaces confirmed the results of corrosion results. The effect of temperature on the corrosion performance of 2-mercaptobenzothiazole in 3wt%. NaCl solution was also investigated by EIS test at temperatures of 40, 55 and 70° C. Results showed that the temperature increament can increase the corrosion rate of copper more than 10 trimes compare to room temperature. Finally, it was found that 2-mercaptobenzothiazole can acts as an effective inhibitor for copper corrosion at high temperatures.

Keywords: Corrosion Inhibitor, Copper, Temperature, 2-Mercaptobenzothiazole;

۱ - مقدمه

مس و آلیاژهای آن از مهم‌ترین فلزات غیر آهنی هستند که به دلیل داشتن مشخصاتی از قبیل هدایت الکتریکی و حرارتی بالا، خواص مکانیکی مناسب، سهولت ساخت و اتصال، در محدوده‌ی وسیعی از صنایع از جمله صنایع الکترونیکی و ارتباطات، به عنوان هادی در خطوط انتقال انرژی الکتریکی، خطوط لوله، تاسیسات آب صنعتی مانند آب دریا، سیستم‌های خنک‌کننده و مبدل‌های حرارتی مورد استفاده قرار می‌گیرند [۱-۳]. بدلیل استفاده‌ی مس و آلیاژهای آن در شرایط و محیط‌های مختلف حاوی اکسیژن، کلر، یون‌های سولفات و یون‌های نیتрат، امکان خوردگی این فلز و آلیاژهای آن وجود داشته و لذا خوردگی آن‌ها در محیط‌های مختلف، مورد توجه بسیاری از پژوهشگران قرار گرفته است. یکی از روش‌های مهم حفاظت از مس و آلیاژهای آن، استفاده از ممانعت‌کننده‌های آلی است. بسیاری از ترکیبات آلی که حاوی اکسیژن، سولفور، نیتروژن و پیوندهای چندگانه می‌باشند، ممانعت‌کنندگی خوبی را برای مس و آلیاژهای آن فراهم می‌کنند. آزمون‌ها که خود شامل مشقات فراوانی می‌باشند از این نوع ترکیبات هستند [۳ و ۴]. از جمله مشتقات مهم آزمون‌ها ترکیبات مرکابتو - آزمون هستند که در سال‌های اخیر به عنوان ممانعت‌کننده‌های بسیار کارآمد برای مس و آلیاژهای آن شناخته شده‌اند. ممانعت‌کننده‌های حاوی گروه مرکابتو ($-SH$) قادرند از طریق پیوند تیول، کمپلکس‌های پایداری با یون‌های مس تشکیل دهند. مکانیزم ممانعت‌کنندگی بر اساس ایجاد کمپلکس‌های بین ممانعت‌کننده و یون‌های مس، روی سطح مس می‌باشد [۵]. از مهم‌ترین ترکیبات مرکابتو - آزمون می‌توان به مرکابتوبنزیوتیازول (MBO^1)، مرکابتوبنزیمیدازول (MBI^2) و ۲-مرکابتوبنزیوتیازول (MBT^3) اشاره کرد. یان^۴ و همکاران [۶] عملکرد مناسب MBO را در بازدارندگی از خوردگی مس در محلول ۳٪ وزنی سدیم کلرید با راندمان ممانعت‌کنندگی ۹۹/۵٪ گزارش کرده‌اند. در تحقیق انجام شده توسط ژانگ^۵ و همکاران نقش ممانعت‌کنندگی سه ترکیب MBO ، MBI و BTA^6 بر روی خوردگی مس در محلول ۰/۵ مولار اسید هیدروکلریک مورد بررسی قرار گرفت و عملکرد بهتر دو ترکیب MBO و MBI نسبت به BTA به دلیل وجود گروه مرکابتو در این ترکیبات، مشخص گردید [۷]. رمجی^۷ و همکاران تاثیر MBT را بر روی خوردگی برنج در محلول سدیم کلرید بررسی نموده و راندمان ممانعت‌کنندگی ۷۹٪ را در غلظت بهینه برای MBT بدست آوردند [۸]. سابرامانیان^۸ و همکاران در بررسی تاثیر جذب برخی ترکیبات آزمون بر روی خوردگی مس در محیط قلیایی نشان

دادند که ترکیب MBT بهترین اثربخشی را دارد [۹]. جعفری و همکاران نیز در تحقیق خود، راندمان ممانعت‌کنندگی ۸۶٪ را برای MBT به عنوان ممانعت‌کننده فولاد در محیط اسیدی نشان دادند [۴]. از میان ترکیبات مرکابتو - آزمون تحقیقات محدودی بر روی نقش ممانعت‌کنندگی MBT بر روی خوردگی مس در محیط حاوی کلر و بیان دقیق نحوه‌ی ممانعت از خوردگی مس توسط این ممانعت‌کننده وجود دارد.

با اینکه مس و آلیاژهای آن و به تبع ممانعت‌کننده‌های مورد استفاده برای کاهش خوردگی آن‌ها، در بسیاری از کاربردها نظیر سیستم‌های خنک‌کننده و مبدل‌های حرارتی در صنایع هسته‌ای و پالایش نفت و گاز، تحت دماهای بالاتر از دمای محیط قرار می‌گیرند، مشاهده می‌شود که بیش‌تر مطالعات انجام شده بر روی عملکرد ممانعت‌کننده‌های خوردگی مس و آلیاژهای آن، در دمای محیط صورت گرفته است. همچنین بررسی‌های انجام شده بر روی تاثیر دما بر راندمان ممانعت‌کننده‌های خوردگی مس نتایج متفاوتی را نشان می‌دهد؛ بطوریکه با افزایش دما، راندمان برای بعضی از ممانعت‌کننده‌ها افزایش، برای بعضی کاهش و برای برخی نیز بی‌تاثیر گزارش شده است [۲، ۳ و ۱۳-۱۰]. با توجه به مطالب گفته شده، بررسی عملکرد ممانعت‌کننده‌هایی نظیر ممانعت‌کننده‌های مس، که تحت دمای بالا قرار می‌گیرند، امری ضروری تلقی می‌شود. هدف از این تحقیق بررسی رفتار ممانعت از خوردگی مس در حضور غلظت‌های مختلف MBT در محلول سدیم کلرید ۳٪ وزنی و همچنین بررسی تاثیر دما بر خوردگی مس و عملکرد این ممانعت‌کننده می‌باشد. در تحقیق حاضر از آزمون‌های طیف‌نگاری امپدانس الکتروشیمیایی (EIS^9) و آزمون کاهش وزن برای بررسی رفتار خوردگی و میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM^{10}) مجهز به آنالیزگر EDS^{11} جهت بررسی مشخصات سطوح تحت خوردگی استفاده شده است.

۲- مواد و روش تحقیق

در تحقیق حاضر از ورق مس خالص (۹۹/۹۹٪) با ابعاد $1\text{ cm} \times 1\text{ cm} \times 0.2\text{ cm}$ به عنوان فلز در معرض خوردگی و ترکیب MBT ساخت شرکت مرک به عنوان ممانعت‌کننده خوردگی استفاده شد. شکل ۱ ساختار شیمیایی این بازدارنده را نشان می‌دهد. هرکدام از نمونه‌های آزمون EIS به یک سیم مسی مفتولی لحیم و سپس مانت شدند؛ به نحوی که سطح 1 cm^2 از نمونه‌ها در معرض محلول خورنده قرار بگیرد. همچنین نمونه‌های آزمون کاهش وزن و آنالیز سطحی با ابعاد $2\text{ cm} \times$

1- Mercaptobenzoxazole

3- Mercaptobenzothiazole

5- Zhang

7- Ramji

9- Electrochemical Impedance Spectroscopy

11- Energy Dispersive X-ray Spectroscopy

2- Mercaptobenzimidazole

4- C.W. Yan

6- Benzotriazole

8- Subramanian

10- Scanning Electron Microscope

جهت انجام آزمون کاهش وزن با روش غوطه‌وری ابتدا نمونه‌ها با سنباده‌های شماره ۸۰۰ الی ۱۵۰۰ سنباده‌زنی شده و پس از شستشو با آب مقطر به منظور چربی‌زدایی با استون نیز شسته شدند. پس از آن مجدداً نمونه‌ها با آب مقطر شسته و بلافاصله با دمش هوا خشک شدند. سپس هریک از نمونه‌ها با دقت ۴ رقم اعشار توزین و هر نمونه در محلول سدیم کلرید ۳٪ وزنی به حجم ۴۰۰ میلی‌لیتر حاوی غلظت‌های مختلف از ممانعت‌کننده MBT (۰، ۴۰، ۶۰، ۸۰ و ۹۰ ppm) در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد غوطه‌ور گردید. پس از ۳۰ روز غوطه‌وری، نمونه‌ها از محلول خارج شده و پس از حذف محصولات خوردگی از روی سطح، مجدداً توزین نمونه‌ها انجام گرفت. برای حذف محصولات خوردگی، نمونه‌ها در محلول ۰/۱ مولار اسید هیدروکلریک هوازدايي شده، آلتراسونیک شدند. در نهایت نرخ خوردگی (v) بر حسب $\text{mg cm}^{-2} \text{ day}^{-1}$ و راندمان بازدارندگی (%) (IE) در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد به ترتیب با استفاده از معادلات ۱ و ۲ برای غلظت‌های مختلف ممانعت‌کننده MBT محاسبه شد.

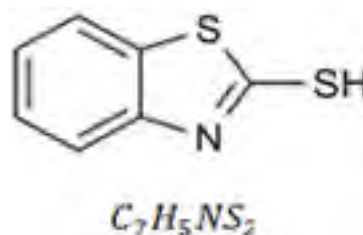
$$v = \frac{w_1 - w_2}{S \cdot t} \quad (1)$$

$$IE \% = \frac{w_0 - w}{w_0} \quad (2)$$

در این روابط، S سطح کل نمونه (cm^2)، t زمان غوطه‌وری (day) و w_0 و w به ترتیب وزن هر نمونه بعد و قبل از غوطه‌وری در محیط خورنده (mg) و v_0 و v نیز به ترتیب نرخ خوردگی هر نمونه در حضور و عدم حضور ممانعت‌کننده است.

جهت بررسی سطوح خورده شده‌ی نمونه‌ها، ابتدا نمونه‌ها با سنباده‌های شماره ۸۰۰ الی ۱۵۰۰ سنباده‌زنی شده و پس از شستشو با آب مقطر به منظور چربی‌زدایی با استون نیز شسته شدند. پس از آن مجدداً نمونه‌ها با آب مقطر شسته و بلافاصله با دمش هوا خشک شدند. یک نمونه در محلول سدیم کلرید ۳٪ وزنی بدون ممانعت‌کننده و دیگری با حضور ۹۰ ppm ممانعت‌کننده در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد قرار گرفتند. پس از ۱۰ روز غوطه‌وری، نمونه‌ها از محلول خارج و سطح نمونه‌ها با آب مقطر شسته شده و سپس تصاویر SEM و آنالیز EDS از سطح نمونه‌ها گرفته شد. همچنین به منظور مقایسه بهتر تصاویر SEM، این آنالیز سطحی بر روی یک نمونه خام که فقط سطح آن آماده‌سازی شده بود نیز انجام گرفت.

۱ cm و ضخامت ۰/۲ cm تهیه شدند. محلول سدیم کلرید ۳٪ وزنی به عنوان محلول خورنده، از آب یون‌زدائی شده و سدیم کلرید جامد با خلوص ۹۹٪ تهیه شد. آزمون EIS با استفاده از دستگاه اتولب مدل PGSTAT302N انجام شد. برای بررسی مشخصات سطوح نمونه‌ها نیز از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مدل VEGA\TESCAN-LMU مجهز به آنالیز گر EDS استفاده گردید.



شکل ۱- ساختار شیمیایی ترکیب ۲- مرکاپتوبنزوتیازول

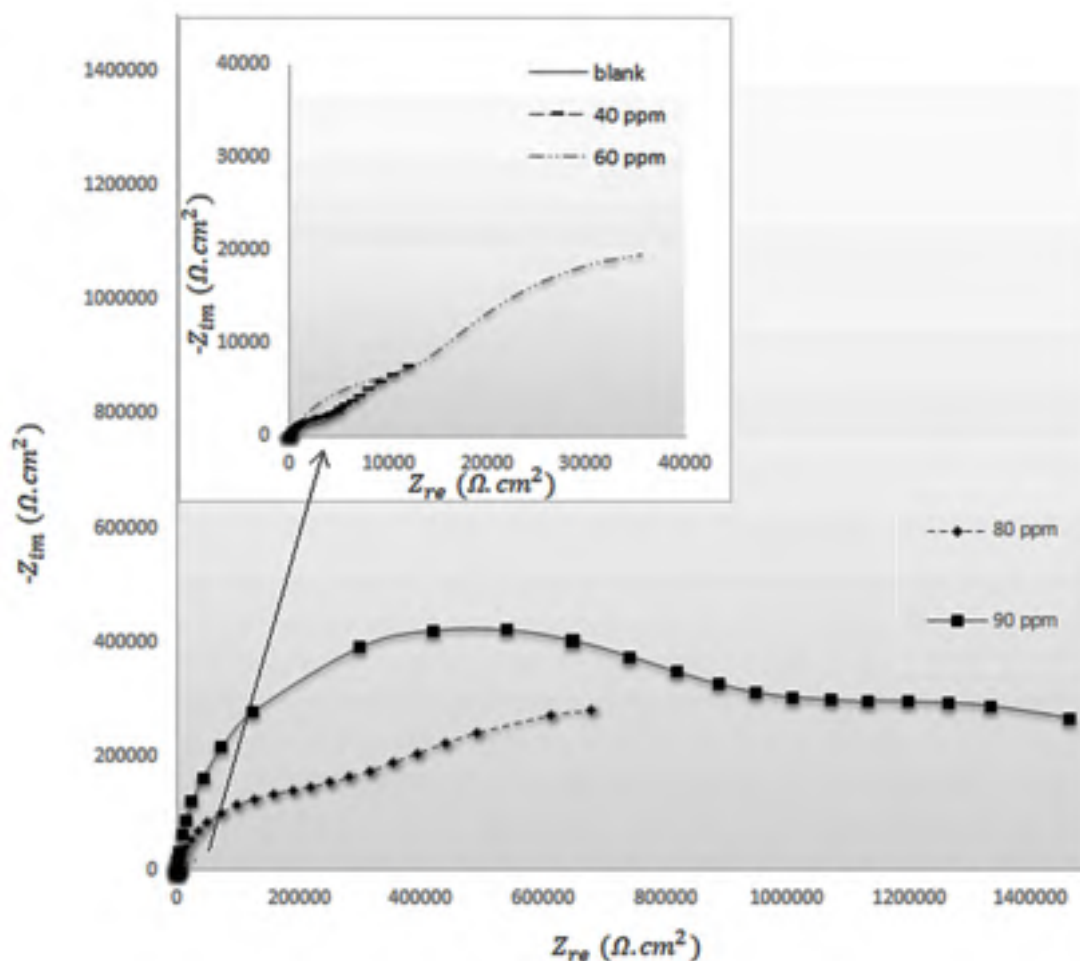
قبل از انجام آزمون EIS، نمونه‌های مانت شده توسط سنباده‌های شماره ۸۰۰ الی ۱۵۰۰ سنباده‌زنی شده و پس از شستشو با آب مقطر و چربی‌زدایی با استون، مجدداً با آب مقطر شسته و در نهایت با دمش هوا خشک شدند. هر نمونه به محض آماده‌سازی در یک بشر حاوی ۲۰۰ میلی‌لیتر محلول سدیم کلرید ۳٪ وزنی با غلظت‌های ۰، ۴۰، ۶۰، ۸۰ و ۹۰ ppm از ممانعت‌کننده MBT قرار گرفته و پس از ۲۴ ساعت غوطه‌وری، آزمون انجام گرفت. غلظت ۹۰ ppm تقریباً برابر با حد حلالیت MBT در محلول سدیم کلرید ۳٪ وزنی می‌باشد و به این دلیل به عنوان آخرین مقدار غلظت انتخاب گردید. آزمون EIS نیز در محدوده‌ی فرکانس ۵ میلی‌هرتز تا ۱۰۰ کیلوهرتز و دامنه‌ی نوسان ۱۰ میلی‌ولت انجام گرفت. در این آزمون از سیستم سه الکترودی شامل الکترود پلاتین به عنوان الکترود کمکی و الکترود نقره/کلرید نقره (Ag/AgCl) به عنوان الکترود مرجع و نمونه مسی به عنوان الکترود کاری استفاده شد. آزمون‌ها در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد برای غلظت‌های ۰، ۴۰، ۶۰، ۸۰ و ۹۰ ppm از بازدارنده MBT صورت گرفت. برای بررسی تاثیر دما بر خوردگی مس، دماهای ۴۰، ۵۵ و ۷۰ درجه سانتی‌گراد انتخاب شدند و آزمون EIS برای نمونه شاهد در این دماها نیز صورت گرفت. همچنین پس از آن، به منظور بررسی تاثیر دما بر روی عملکرد ممانعت‌کنندگی MBT بر روی خوردگی مس، در هریک از دماهای مذکور و با حضور ۹۰ ppm از ممانعت‌کننده MBT (غلظت بهینه) نیز آزمون EIS انجام گرفت. جهت تعیین مدار معادل الکتریکی و تطبیق نتایج آزمون EIS از نرم‌افزار zview 2 استفاده گردید.

۳- نتایج و بحث

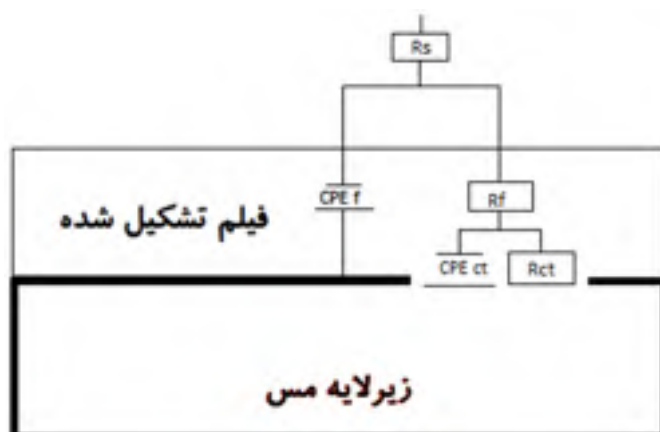
۳-۱- تأثیر غلظت ممانعت کننده

منحنی‌های نایکوئیست حاصل از آزمون EIS برای نمونه‌های مسی در حضور غلظت‌های مختلف MBT در محلول سدیم کلرید ۳٪ وزنی در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد در شکل ۲ نشان داده شده است. با توجه به شکل مشاهده می‌شود که با افزایش غلظت MBT، اندازه‌ی منحنی‌های نایکوئیست افزایش قابل توجهی پیدا کرده‌اند که بیانگر عملکرد ممانعت کنندگی بسیار خوب MBT در ممانعت از خوردگی مس در محلول سدیم کلرید ۳٪ وزنی می‌باشد. شکل منحنی‌های نایکوئیست بدست آمده به صورت نیم‌دایره‌های ایده‌آل نیستند. این نیم‌دایره‌های غیر ایده‌آل را نیم‌دایره‌های فرو رفته می‌نامند که مرکزشان زیر محور حقیقی امپدانس قرار می‌گیرد. این پدیده به اثر پراکندگی^۱ معروف است. نیم‌دایره‌های فرو رفته می‌توانند ناشی از ناهمگنی سطح [۱۴]، و یا نشان‌دهنده‌ی کنترل فرآیندهای

خوردگی توسط انتقال بار باشند [۳]. مدار الکتریکی معادل استفاده شده برای انطباق داده‌های امپدانس به همراه نحوه‌ی قرارگیری المان‌ها در فصل مشترک فلز / الکترولیت در شکل ۳ نشان داده شده است. المان‌های مدار الکتریکی معادل استفاده شده شامل R_s : مقاومت محلول، R_f : مقاومت مربوط به فیلم تشکیل شده بر روی سطح نمونه، R_{ct} : مقاومت انتقال بار مربوط به لایه دوگانه الکتریکی فلز و CPE_f و CPE_{ct} به ترتیب المان‌های فاز ثابت مربوط به فیلم تشکیل شده بر روی سطح نمونه و لایه دوگانه الکتریکی فلز میباشند. فیلم محصولات خوردگی و در حضور ممانعت کننده شامل مولکول‌های جذب شده‌ی ممانعت کننده بر روی سطح فلز است. پارامترهای الکتروشیمیایی بدست آمده از انطباق داده‌های آزمون EIS با مدار الکتریکی معادل نشان داده شده در شکل ۳، در جدول ۱ آورده شده است.



شکل ۲- منحنی‌های نایکوئیست نمونه‌های مس در محلول سدیم کلرید ۳٪ وزنی در غیاب و حضور غلظت‌های مختلف بازدارنده MBT در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد



شکل ۳ - مدار معادل الکتریکی استفاده شده برای انطباق داده‌های امپدانس

جدول ۱ - پارامترهای الکتروشیمیایی بدست آمده از انطباق داده‌های EIS با مدار معادل الکتریکی شکل ۳ برای نمونه‌های مس در محلول سدیم کلرید ۳٪ وزنی در حضور غلظت‌های مختلف MBT

C (ppm)	R_s ($\Omega \text{ cm}^2$)	R_f ($k\Omega \text{ cm}^2$)	R_{ct} ($k\Omega \text{ cm}^2$)	Q_f ($\mu\Omega^{-1} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^n$)	n_f	Q_{ct} ($\mu\Omega^{-1} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^n$)	n_{ct}
۰	۶/۸	۳/۵	۹/۱۵	۱۹۷/۰۷	+۰/۶۶	۱۷۸۸/۳	+۰/۶۵
۴۰	۱۲/۷۶	۵/۱	۳۴/۷	۸۷/۹۹	-۰/۷۰	۵۹۷/۴۶	-۰/۶۲
۶۰	۸/۰۴	۱۷/۶۹	۴۹/۴۱	۴۴/۸۸	-۰/۷۰	۳۲۰/۵۹	-۰/۶۱
۸۰	۲/۸۸	۲۵۵/۷۴	۱۰۹۴/۸	۱/۴۷	-۰/۸۷	۸/۶۷	-۰/۵۷
۹۰	۷/۵۷	۷۹۵/۳۴	۱۱۳۴/۳	۰/۳۹۹	-۰/۹۶	۴/۰۲	-۰/۵۳

دانست [۱۶]، که نشان‌دهنده‌ی جذب مولکول‌های MBT در فصل مشترک مس - محلول و مهار خوردگی مس می‌باشد.

زمانی که $n \neq 1$ ، رفتار سیستم به ناهمگنی سطح و یا کنترل فرآیندهای خوردگی توسط انتقال بار نسبت داده می‌شود و در صورتیکه CPE ، $n = 1$ یک خازن ایده‌آل را توصیف می‌کند [۱۷ و ۱۸]. مشاهده می‌شود که با افزایش غلظت بازدارنده مقدار n_f به سمت ۱ میل می‌کند و CPE_f متناظر با یک خازن ایده‌آل می‌گردد. در واقع با افزایش غلظت بازدارنده، جذب مولکول‌های بازدارنده بر روی سطح الکتروود افزایش یافته که منجر به تشکیل یک لایه محافظ کاملاً پیوسته و همگن بر روی سطح الکتروود شده است. هرچه این لایه متراکم‌تر و پیوسته‌تر باشد، سطح همگن‌تری ایجاد شده که خازن متناظر با آن رفتار ایده‌آل‌تری از خود نشان می‌دهد. با توجه به مقدار $n_f = 0.96$ در غلظت ۹۰ ppm اینگونه می‌توان بیان نمود که در این غلظت، یک لایه کاملاً متراکم و پیوسته از بازدارنده بر روی سطح ایجاد شده که خازن متناظر با آن رفتار ایده‌آلی را نشان می‌دهد.

امپدانس المان فاز ثابت (CPE) توسط معادله ۳ محاسبه می‌گردد [۱۵]:

$$Z(CPE) = (Q(\omega)^{-n})^{-1} \quad (3)$$

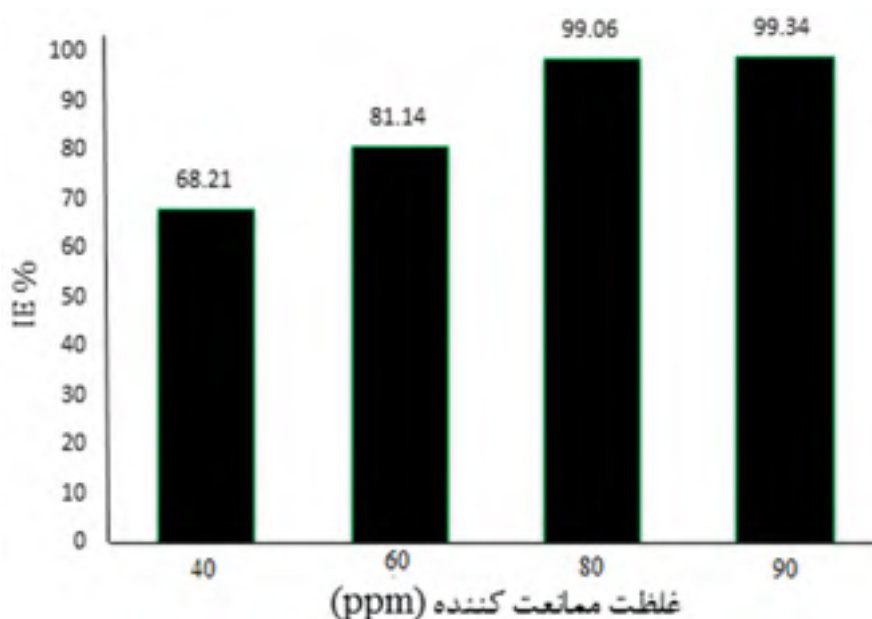
در این معادله، Q و n دو جزء توصیف‌کننده ω ، CPE، فرکانس زاویه‌ای ($\omega = 2\pi f$) و j ، عدد موهومی $\sqrt{-1}$ است. همانگونه که در جدول ۱ مشاهده می‌شود مقادیر Q_f و Q_{ct} با افزایش غلظت MBT کاهش می‌یابند. بر اساس معادله ۳، امپدانس CPE با مقدار Q رابطه عکس داشته و لذا کاهش مقدار Q با افزایش مقدار امپدانس متناسب است. در نتیجه می‌توان گفت که با افزایش غلظت بازدارنده، مقدار Q کاهش و منجر به افزایش امپدانس CPE می‌شود که در نهایت مقاومت به خوردگی بالاتری را منجر می‌شود. این کاهش برای مقدار Q را می‌توان ناشی از کاهش ثابت دی‌الکتریک موضعی و یا افزایش ضخامت لایه دوگانه الکتریکی

ممانعت کننده بر روی سطح مس، یک فیلم محافظ با مقاومت بسیار بالا ایجاد نموده که مقاومت این فیلم محافظ با افزایش غلظت ممانعت کننده، به سبب افزایش جذب مولکول‌های ممانعت کننده بر روی سطح، افزایش می‌یابد. بررسی مقادیر R_{ct} نیز نشان می‌دهد که با افزایش غلظت ممانعت کننده، مقدار این پارامتر به علت جذب ممانعت کننده بر روی سطح مس و در نتیجه تغییر ماهیت لایه دوگانه الکتریکی، افزایش می‌یابد. مقدار مقاومت پلاریزاسیون (R_p) برابر با مجموع مقادیر همه مقاومت‌های بدست آمده از انطباق داده های EIS با مدار الکتریکی معادل می‌باشد ($R_p = R_f + R_{ct}$). راندمان بازدارندگی غلظت‌های مختلف ممانعت کننده MBT با استفاده از مقادیر R_p از طریق معادله ۴ بدست آمد. در این رابطه IE راندمان بازدارندگی، R_p مقاومت پلاریزاسیون در حضور غلظت‌های مختلف بازدارنده و R_{po} مقاومت پلاریزاسیون نمونه شاهد می‌باشد. مقادیر IE بدست آمده برای غلظت‌های مختلف ممانعت کننده MBT در شکل ۴ نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود با افزایش غلظت ممانعت کننده، راندمان بازدارندگی افزایش یافته و به مقدار ۹۹/۳۴٪ در غلظت ۹۰ ppm می‌رسد که ممانعت از خوردگی خیلی خوب ترکیب MBT برای خوردگی مس در محلول سدیم کلرید ۳٪ وزنی را نشان می‌دهد.

$$IE \% = \frac{R_p - R_{po}}{R_p} \times 100 \quad (4)$$

مقادیر ۵/۰n نفوذ گونه‌های یونی را نشان می‌دهد. این گونه‌های یونی اغلب کاتیون‌های مس هستند که به سبب خوردگی مس تشکیل و از سطح فلز به سمت توده‌ی محلول خورنده نفوذ می‌کنند. انحراف از مقدار تئوری ۵/۰n، نفوذ بیش‌تر گونه‌های یونی را نشان می‌دهد [۱۵]. با توجه به مقادیر n_{ct} در جدول ۱ که مقادیری نزدیک به مقدار ۵/۰ می‌باشند، می‌توان گفت که در لایه دوگانه الکتریکی، نفوذ گونه‌های یونی را خواهیم داشت. همان‌طور که گفته شد انحراف از مقدار ۵/۰n، نفوذ بیش‌تر گونه‌های یونی را نشان می‌دهد. با توجه به مقادیر n_{ct} که مقدار آن برای نمونه شاهد (نمونه بدون ممانعت کننده) ۶۵/۰ بوده و به مقدار ۵۳/۰ برای نمونه حاوی ۹۰ ppm از MBT، کاهش یافته است، می‌توان نتیجه گرفت که افزایش غلظت MBT، نفوذ گونه‌های یونی را کاهش می‌دهد. این مطلب همچنین نشان می‌دهد که نتیجه گیری قبلی، مبنی بر متراکم و پیوسته تر شدن لایه ممانعت کننده تشکیل شده بر روی سطح مس با افزایش غلظت ممانعت کننده، کاملاً صحیح است. در نهایت این گونه می‌توان بیان نمود که با افزایش غلظت ممانعت کننده، لایه محافظ تشکیل شده بر روی سطح مس پیوسته و متراکم تر شده که نفوذ گونه‌های یونی را محدود و موجب کاهش سرعت خوردگی می‌گردد.

با توجه به جدول ۱ مشاهده می‌شود که در حضور ممانعت کننده مقادیر R_f نسبت به نمونه شاهد افزایش یافته و این افزایش با غلظت ممانعت کننده متناسب است. می‌توان گفت که جذب



شکل ۷ - منحنی‌های پلاریزاسیون واکنش‌های مختلف اعمال شده بر روی آلومینیوم ۲۰۲۴، در محلول خورنده ۵/۰NaCl ۳٪، پس از الف) ۱ ساعت، و ب) ۹۶ ساعت غوطه‌وری

MBT_Cu بدست آمده است [۱۹]. پس با حضور این عنصر بر روی سطح مس، وجود فیلم تشکیل شده توسط MBT بر روی سطح مس را می توان تایید کرد به طوری که نقش اصلی ایجاد پیوند بین مس و ممانعت کننده MBT نیز به عهده ی اتم های سولفور است.

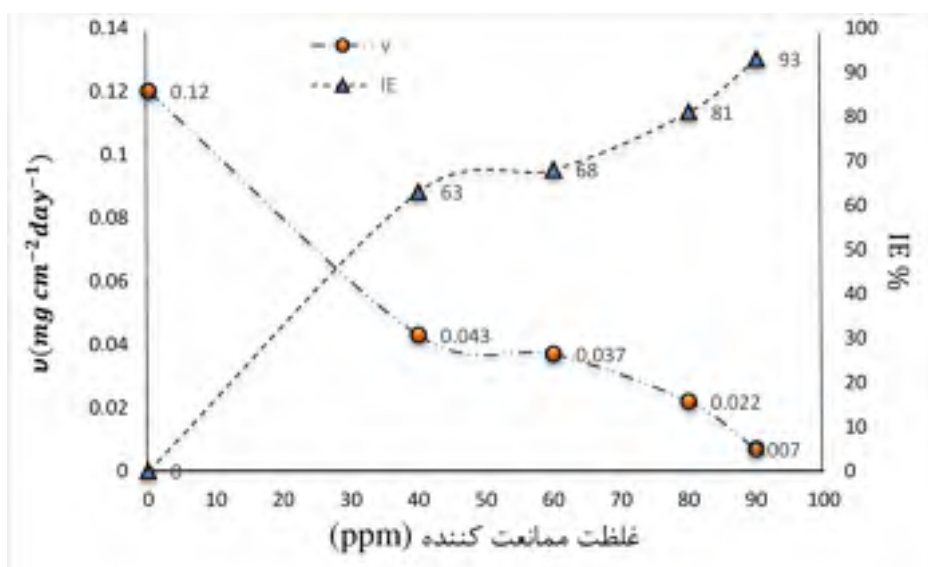
۳-۲- بررسی تأثیر دما

در شکل ۷ منحنی های نایکوئیست حاصل از انطباق داده های آزمون EIS با مدار الکتریکی معادل نشان داده شده در شکل ۳، برای نمونه های مس در محلول سدیم کلرید ۳٪ وزنی در حضور ۹۰ ppm ممانعت کننده MBT و عدم حضور آن، در دماهای مختلف نشان داده شده است. با توجه به شکل ۷، مشاهده می شود که افزایش دما موجب کاهش قابل توجه اندازه منحنی های نایکوئیست برای نمونه های بدون ممانعت کننده شده، که نشان دهنده افزایش قابل توجه سرعت خوردگی مس با افزایش دما در محلول سدیم کلرید ۳٪ می باشد. همچنین در مورد نمونه های حاوی ۹۰ ppm ممانعت کننده با افزایش دما، اندازه منحنی های نایکوئیست کاهش یافته اما همچنان نسبت به نمونه های شاهد بزرگ تر بوده که نشان دهنده نقش ممانعت از خوردگی موثر MBT در دماهای بالا است.

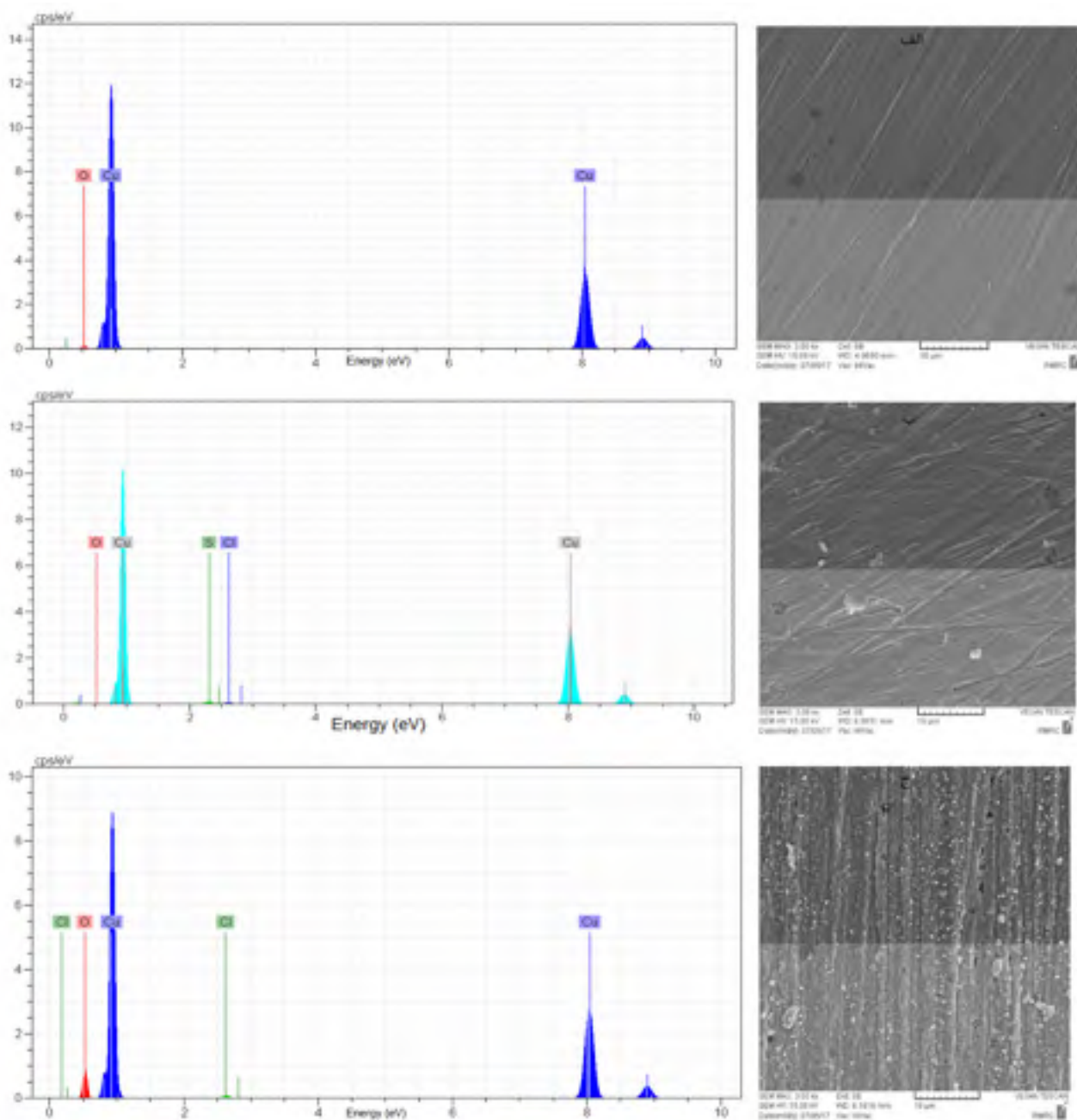
به منظور درک دقیق تأثیر دما بر نرخ خوردگی مس در محلول سدیم کلرید ۳٪ وزنی، مقادیر مقاومت پلاریزاسیون نمونه ها در جدول ۲ آورده شده است. همانگونه که مشاهده می شود، در نمونه ی شاهد، با افزایش دما از ۲۵ به ۷۰ درجه سانتی گراد، مقاومت پلاریزاسیون بیش از ۱۰ برابر کاهش می یابد یا به عبارت دیگر سرعت خوردگی بیش از ۱۰ برابر افزایش یافته است. افزایش سرعت خوردگی با افزایش دما را می توان به افزایش سرعت نفوذ

نمودار تغییرات نرخ خوردگی (v) و راندمان بازدارندگی (IE) در غیاب و حضور غلظت های مختلف ممانعت کننده بر اساس نتایج آزمون کاهش وزن پس از ۳۰ روز غوطه وری نمونه ها در محلول سدیم کلرید ۳٪ وزنی حاوی غلظت های مختلف MBT در شکل ۵ نشان داده شده است. مشاهده می شود که نتایج بدست آمده تطبیق خوبی با نتایج آزمون EIS داشته بطوری که راندمان بازدارندگی با افزایش غلظت ممانعت کننده افزایش یافته و به ۹۳٪ در غلظت ۹۰ ppm رسیده است. کاهش نرخ خوردگی و افزایش راندمان بازدارندگی با افزایش غلظت ممانعت کننده را می توان به افزایش جذب ممانعت کننده بر روی سطح مس و افزایش سطح پوشانیده شده توسط ممانعت کننده مربوط دانست.

در شکل ۶ تصاویر SEM و EDS سطح نمونه های مس در شرایط مختلف نشان داده شده است. با توجه به تصاویر SEM مشاهده می شود که نمونه حاوی ممانعت کننده، سطحی صاف و مشابه نمونه شاهد (نمونه ای که فقط آماده سازی سطحی شده) داشته که بیانگر محافظت سطح مس توسط ممانعت کننده MBT در مقابل خوردگی می باشد. در صورتی که نمونه بدون ممانعت کننده دارای یک سطح خشن بوده که نشان دهنده ی خورده شدن سطح می باشد. با توجه به مقایسه نتایج آنالیز EDS برای نمونه های مسی در شرایط مختلف میبینیم که عنصر سولفور فقط بر روی سطح نمونه حاوی ۹۰ ppm MBT (تصویر ۶- ب) وجود دارد. مس وابستگی بسیار زیادی به سولفور دارد. اتم های سولفور گروه تیوکرپونیل ($C=S$) که یونیزه می شوند، می توانند برای تشکیل یک فیلم پلیمری با مس واکنش دهند. این نتایج توسط اوهساوا با مطالعات طیف نگاری فوتوالکترونی اشعه ایکس و اشعه مادون قرمز بر روی سیستم های



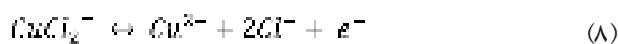
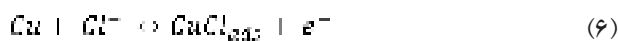
شکل ۵- نرخ خوردگی و راندمان بازدارندگی پس از ۳۰ روز غوطه وری نمونه های مس در محلول سدیم کلرید ۳٪ وزنی حاوی غلظت های مختلف MBT



شکل ۶ - تصاویر SEM و آنالیز EDS گرفته شده، (الف)، نمونه شاهد که فقط آماده سازی سطحی شده، (ب) و (ج) به ترتیب نمونه های حاوی ۹۰ ppm ممانعت کننده MBT و بدون ممانعت کننده پس از ۱۰ روز غوطه وری در محلول سدیم کلرید ۳٪ وزنی



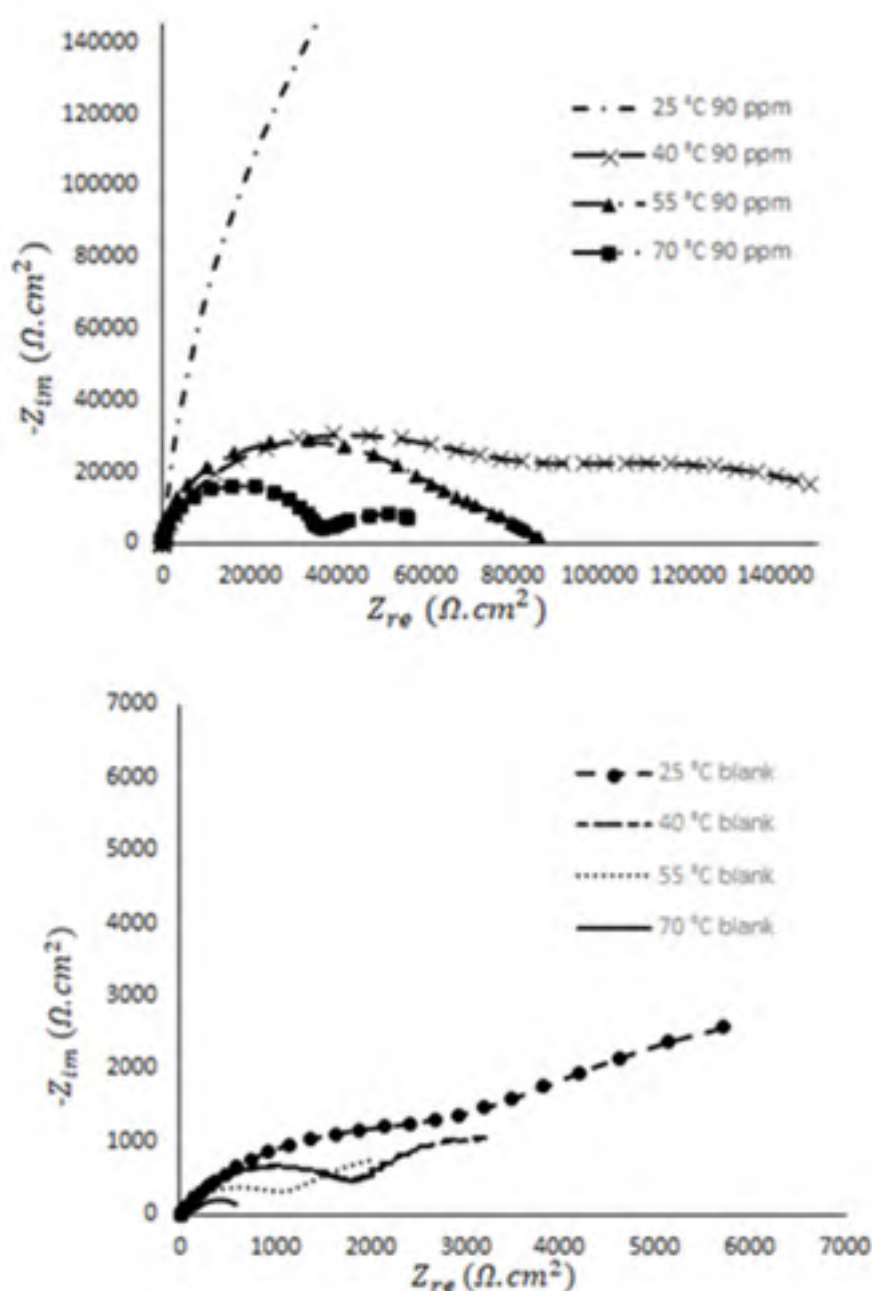
واکنش های آنودی شامل انحلال مس در محلول حاوی کلر را نیز می توان بر اساس واکنش های ۶، ۷ و ۸ در نظر گرفت:



اکسیژن حل شده، افزایش نقاط موضعی فعال بر روی سطح مس و افزایش نرخ نفوذ گونه های یونی مس مرتبط دانست [۲ و ۱۲]. مکانیزم خوردگی مس در یک محلول کلریدی، شامل انحلال مس در مکان های آنودی موضعی و احیای اکسیژن در نواحی کاتدی است. واکنش کاتدی مس در محلول سدیم کلرید ۳٪ وزنی شامل واکنش احیای اکسیژن به صورت رابطه ی ۵ می باشد:

راندمان بازدارندگی در غلظت ۹۰ ppm ممانعت کننده MBT برای نمونه‌های مس در محلول سدیم کلرید ۳٪ وزنی در دماهای مختلف در جدول ۲ نشان داده شده است. نتایج نشان می‌دهد که با افزایش دما، راندمان بازدارندگی MBT آنچنان تحت تأثیر قرار نگرفته و در بدترین حالت یعنی دمای ۵۵ درجه‌ی سانتی‌گراد، راندمان بازدارندگی ۹۵/۵۲٪ بدست آمده است. این کاهش راندمان اندک را می‌توان ناشی از افزایش سرعت نفوذ گونه‌های یونی با افزایش دما مربوط دانست. کاهش نرخ انحلال آندی در حضور ممانعت کننده

بر اساس واکنش ۸، نرخ انحلال آندی متناسب با نرخ نفوذ CuCl_2^- به داخل محلول و یونیزه شدن آن است [۲۰ و ۲۱]. پس اینطور می‌توان گفت که افزایش دما موجب افزایش نفوذ اکسیژن حل شده می‌شود که در نهایت منجر به افزایش سرعت واکنش کاتدی خوردگی مس (واکنش ۵) می‌گردد. تأثیر دیگر افزایش دما بر افزایش نقاط موضعی فعال و افزایش نرخ نفوذ گونه‌های یونی مس است که باعث افزایش سرعت واکنش‌های آندی انحلال مس (واکنش‌های ۶ تا ۸) می‌شوند.



شکل ۷ - منحنی‌های نایکوئیست حاصل از آزمون EIS برای نمونه‌های مس در حضور ۹۰ ppm MBT و عدم حضور آن در سدیم کلرید ۳٪ وزنی

حضور مولکولهای MBT، کمپلکسهای پایدار Cu-MBT بر روی سطح مس به صورت یک لایه پیوسته شکل می گیرد که نقش حفاظتی را ایجاد می کند که با افزایش دما همچنان پایدار بوده و به خوبی توانسته است که نقش سدکنندگی خود را در برابر انحلال مس و نفوذ گونه های یونی ایفا کند.

را می توان به مسدود شدن مکان های فعال برای انجام واکنش آندی، به واسطه جذب مولکولهای ممانعت کننده بر روی سطح فلز مربوط دانست. یک لایه پیوسته از مولکولهای ممانعت کننده بر روی سطح مس جذب و با جلوگیری از تشکیل CuCl_2^- ناشی از انحلال مس، خوردگی مس را کاهش می دهد. لذا می توان گفت در

جدول ۲ - مقادیر مقاومت پلاریزاسیون و راندمان بازدارندگی ۹۰ ppm ممانعت کننده MBT برای نمونه های مس در محلول سدیم کلرید ۳٪ وزنی در دماهای مختلف

$T (^{\circ}\text{C})$	$R_p (k\Omega \text{ cm}^2)$ Blank specimens	$R_p (k\Omega \text{ cm}^2)$ 90 ppm	IE %
۲۵	۱۲.۶	۱۶۲۶.۶	۹۹.۹۴
۴۰	۶.۲	۱۷۷۰.۸	۹۹.۹۴
۵۵	۳.۹	۸۷۱.۱	۹۹.۹۴
۷۰	۰.۶۷	۶۸.۹	۹۹.۰۲

مراجع

- [1] M. Finšgar, 2-Mercaptobenzimidazole as a copper corrosion inhibitor: Part I. Long-term immersion, 3D-profilometry, and electrochemistry, Corrosion Science, Vol. 72, 2013, Pp. 82-9.
- [2] D. Gopi, E.S.M. Sherif, M. Surendiran, D.M. Sakila, L. Kavitha, Corrosion inhibition by benzotriazole derivatives and sodium dodecyl sulphate as corrosion inhibitors for copper in ground water at different temperatures, Surface and Interface Analysis, Vol. 47, 2015, Pp. 618-25.
- [3] K. Ramya, A. Joseph, Dependence of temperature on the corrosion protection properties of vanillin and its derivative, HMATD, towards copper in nitric acid: Theoretical and electroanalytical studies, Chemical Research, Vol. 41, 2015, Pp. 1053-77.
- [4] H. Jafari, K. Akbarzade, I. Danaee, Corrosion inhibition of carbon steel immersed in a 1 M HCl solution using benzothiazole derivatives, Arabian Journal of Chemistry, Vol. 7, 2014, Pp. 1-8.
- [5] G. Tansuğ, T. Tüken, ES. Giray, G. Findikkiran, G. Siğircik, O. Demirkol, A new corrosion inhibitor for copper protection, Corrosion Science, Vol. 84, 2014, Pp. 21-9.
- [6] CW. Yan, HC. Lin, CN. Cao, Investigation of inhibition of 2-mercaptobenzoxazole for copper corrosion, Electrochimica Acta, Vol. 45, 2000, Pp. 2815-21.
- [7] DQ. Zhang, LX. Gao, GD. Zhou, Inhibition of copper corrosion in aerated hydrochloric acid solution by heterocyclic compounds containing a mercapto group, Corrosion Science, Vol. 46, 2004, Pp. 3031-40.
- [8] K. Ramji, DR. Cairns, S. Rajeswari, Synergistic inhibition effect of 2-mercaptobenzothiazole and Tween-80 on the corrosion of brass in NaCl solution, Applied Surface Science, Vol. 254, 2008, Pp. 4483-93.
- [9] R. Subramanian, V. Lakshminarayanan, Effect of adsorption of some azoles on copper passivation in alkaline, Corrosion Science, Vol. 44, 2002, Pp. 535-54.
- [10] N. Boulay, M. Edwards, Role of temperature, chlorine, and organic matter in copper corrosion by-product

- release in soft water, *Water Research*, Vol. 35, 2001, Pp. 683–90.
- [11] JA. Calderón, FA. Vásquez, JA. Carreño, Adsorption and performance of the 2-mercaptobenzimidazole as a carbon steel corrosion inhibitor in EDTA solutions, *Material Chemistry and Physics*, Vol. 185, 2017, Pp. 218–26.
- [12] X. Chen, W. Tian, S. Li, M. Yu, J. Liu, Effect of temperature on corrosion behavior of 3003 aluminum alloy in ethylene glycol–water solution, *Chinese Journal of Aeronautics*, Vol. 29, 2016, Pp. 1142–50.
- [13] DC. KONG, CF. DONG, K. XIAO K, X.G. LI, Effect of temperature on copper corrosion in high-level nuclear waste environment, *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, Vol. 27, 2017, Pp. 1431–8.
- [14] M. Benabdellah, R. Touzani, A. Dafali, B. Hammouti, S. El Kadiri, Ruthenium-ligand complex, an efficient inhibitor of steel corrosion in H₃PO₄ media, *Material Letters*, Vol. 61, 2007, Pp. 1197–204.
- [15] M. Finšgar, D.K. Merl, An electrochemical, long-term immersion, and XPS study of 2-mercaptobenzothiazole as a copper corrosion inhibitor in chloride solution, *Corrosion Science*, Vol. 83, 2014, Pp. 164–75.
- [16] A. Ghanbari, M.M. Attar, M. Mahdavian, Corrosion inhibition performance of three imidazole derivatives on mild steel in 1 M phosphoric acid, *Material Chemistry and Physics*, Vol. 124, 2010, Pp. 1205–9.
- [17] JR. Macdonald, Power-law exponents and hidden bulk relation in the impedance spectroscopy of solids, *Electrochemical Chemistry*, Vol. 378, 1994, Pp. 17–29.
- [18] Z. Lukács, The numerical evaluation of the distortion of EIS data due to the distribution of parameters, *Electrochemical Chemistry*, Vol. 432, 1997, Pp. 79–83.
- [19] M. ohsawa, H. Matsuda, Behavior of mercaptobenzothiazole on silver electrodes by surfac-enhanced raman scattering, *Chemical physics letters*, Vol. 84, Pp. 163–6.
- [20] Z. Khiati, AA. Othman, M. Sanchez-Moreno, MC. Bernard, S. Joiret, EMM. Sutter, Corrosion inhibition of copper in neutral chloride media by a novel derivative of 1,2,4-triazole, *Corrosion Science*, Vol. 53, 2011, Pp. 3092–9.
- [21] Z. Zhang, Q. Wang, X. Wang, L. Gao, The influence of crystal faces on corrosion behavior of copper surface: First-principle and experiment study, *Applied Surface Science*, Vol. 396, 2017, Pp. 746–53.

نانوکامپوزیت پلی ارتوآمینوفنل / گرافن به عنوان ماده مؤثر در پوشش‌های مقاوم به خوردگی

نرگس عجمی^{۱*}، خدیجه دیده بان^۲، مرضیه منیری ابیانه^۳

^{۱،۲،۳} گروه شیمی دانشگاه پیام نور، تهران، ایران، صندوق پستی: ۳۶۹۷۲ - ۱۹۳۹۵

* نویسنده مسئول: n_ajami@pnu.ac.ir

تاریخ پذیرش: ۱۳۹۷/۰۶/۲۰

تاریخ دریافت: ۱۳۹۶/۱۱/۲۴

چکیده

برای تهیه پوشش‌های مقاوم به خوردگی با خواص فیزیکی و چسبندگی مناسب و ایجاد لایه محافظتی قوی بر روی سطح فلز فولاد، ابتدا پلیمر پلی ارتوآمینوفنل و گرافن به روش شیمیایی تهیه شد. سپس نانوکامپوزیت پلی ارتوآمینوفنل / گرافن حاوی ۵ درصد گرافن تهیه شد. برای شناسایی، تعیین مورفولوژی، بررسی پایداری نانوکامپوزیت سنتز شده از تکنیک‌های مختلفی مانند طیف‌سنجی زیر قرمز (FT-IR)، میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)، آنالیز پایدار حرارتی (TGA) استفاده شد. نتایج نشان داد که گرافن ساختار پوسته شده یا ورقه‌ای دارد. با استفاده از روش‌های قطبش تافل رفتار مقاومت در برابر خوردگی پوشش پلیمری و پوشش نانوکامپوزیت بر روی سطح فولاد و در محلول نمک سدیم کلرید ۳/۵ درصد اندازه‌گیری و با یکدیگر مقایسه شدند. نتایج حاصل نشان داد نانوکامپوزیت مقاومت خوردگی بیشتری نسبت به پوشش پلیمر خالص پلی ارتوآمینوفنل و نمونه بدون پوشش دارد، که می‌تواند به علت تشکیل پوشش مقاوم به خوردگی بر روی سطح فولاد در اثر افزایش گرافن به پوشش پلیمری باشد. فولاد پوشش یافته با پوشش پلی ارتوآمینوفنل نسبت به نمونه بدون پوشش جابجایی پتانسیل مثبتی حدود ۲۱۲ mV در مقدار پتانسیل خوردگی و کاهش مقدار جریان خوردگی $10^{-6} \times 1/54 \text{ Acm}^{-2}$ را نشان داد. این پدیده به علت چسبندگی زیاد و اثر محافظتی مؤثر پوشش تهیه شده در ممانعت از رسیدن عوامل خورنده به سطح فلز مربوط است. فولاد پوشش یافته با نانوکامپوزیت جابجایی پتانسیل مثبت تر حدود ۳۱۲ mV بیشتر از نمونه بدون پوشش و کاهش مقدار جریان خوردگی $10^{-6} \times 1/64 \text{ Acm}^{-2}$ را نشان داد که کاهش قابل توجه در مقدار دانسیته جریان نسبت به سایر نمونه‌ها مشخص است.

کلمات کلیدی: پوشش مقاوم خوردگی، نانوکامپوزیت، گرافن، ارتوآمینوفنل، الکتروشیمیایی؛

Poly (Orth-Aminophenol) / Graphene Nanocomposite as Efficient Material in Anticorrosion Coatings

N. Ajami ^{1*}, Kh. Didehban ², M. Moniri Abyaneh ³

^{1,2,3} Department of Chemistry, Payame Noor University, P.O. BOX 19395-3697, Tehran, Iran

* Corresponding Author: n_ajami@pnu.ac.ir

Submission: 2018, 02, 13

Acceptance: 2018, 09, 11

Abstract

For preparing corrosion-resistant, suitable physical properties, and adhesion coatings, and to create a strong protective layer on the metal surface, first poly (ortho-aminophenol) (POAP) and graphene were prepared by chemical synthesis. Then the nanocomposite containing 5% graphene was prepared. To determine the morphology of nanocomposite, Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), thermal stability analysis (TGA), and scanning electron microscopy (SEM) has been used. The results show that graphene is flaked shape. Using potentiodynamic polarization measurements methods, the corrosion resistance behavior of the polymer coating and coating of nanocomposite on the steel surface were compared in sodium chloride solution 3.5%. The results show that the nanocomposite exhibits higher corrosion resistance than pure polymer and bare steel, which can be due to the high interaction between the steel surface and the nanocomposite. The coated steel with poly-ortho-aminophenol coating shows a positive potential of about 212 mV in corrosion potential and a corrosion rate of $1/54 \times 10^{-6} \text{ Acm}^{-2}$ relative to the bare steel. This phenomenon is due to the high adhesion and effective protective effect of the coating provided to prevent corrosive agents from reaching reaching corrosive agents to the metal surface. The coated steel with nanocomposite shows a positive potential displacement of about 312 mv more than the bare steel. In addition, nanocomposite coatings show a significant decrease in the density of the current compared to other samples, which can be due to the strong interaction at the interface of mild steel surface and conjugated nanocomposite.

Keywords: Anticorrosion Coating; Nano composites; Graphene; Ortho aminophenol, Electrochemical;

۱ - مقدمه

بکار بردن پوشش‌های محافظ بر پایه پلیمرهای آلی سرعت واکنش خوردگی را کاهش داده و باعث افزایش مقاومت در برابر حرکت عوامل خوردنده در سطح مشترک فلز و پوشش می‌شوند. به طور کلی پلیمر یک مانع فیزیکی بر روی سطح فلز به وجود می‌آورد که از تماس مستقیم محیط خوردنده با سطح فلز جلوگیری می‌کند. پلیمرهای هادی همچنین می‌توانند به صورت یک کاتالیزور بازدارنده، پذیرنده الکترون از فلز باشند و این سرعت انحلال فلز را کاهش می‌دهد [۱-۳]. در سالهای اخیر استفاده از پوشش‌های آلی حاوی پلیمرهای هادی مانند پلی آنیلین به جای رنگدانه‌های بازدارنده سمی مانند کرومات روی به منظور جلوگیری از خوردگی فلزات مورد توجه محققین بوده است [۴]. مزیت به کار بردن پوشش‌های پلیمر هادی به منظور حفاظت از خوردگی این است که این پوشش‌ها معایبی مانند وجود سوراخ‌های بسیار ریز را از طریق روئین کردن سطح برطرف می‌کنند [۵]. در یک کار مطالعاتی نشان داده شد که مکانیسم حفاظت از خوردگی فولاد توسط پوشش آنیلین بر اساس تشکیل لایه اکسیدی روئین به علت واکنش الکتروشیمیایی ما بین پلیمر و سطح آهن است [۶ و ۷]. ارتو آمینوفنل یکی از مشتقات آنیلین است که به علت داشتن گروه عاملی هیدروکسیل خواص متفاوتی نسبت به آنیلین از خود نشان می‌دهد. در ارتباط با این پلیمر نسبت به پلیمرهای معمول پلی آنیلین و پلی پیرول کارهای اندکی به ویژه در ارتباط با نانو ساختارها و نانوکامپوزیت‌ها و کاربردهای آن به عنوان پوشش مقاوم خوردگی صورت گرفته است [۸]. ارتو آمینوفنل هنگامی که در محیط اسیدی پلیمریزه می‌گردد، فیلمی سطحی با خواص الکتروشیمیایی جالب می‌دهد. اما پوشش‌های بر پایه پلیمر پس از مدتی کارایی خود را از دست داده و نسبت به عوامل خوردنده نفوذپذیر می‌شوند. بنابراین افزایش انواع رنگدانه یا افزودنی‌های مقاوم به خوردگی در بستر پلیمرها مورد توجه محققین بوده است، که استفاده از آنها مانع دسترسی عوامل خوردنده به سطح فلز شده و یا از طریق انجام واکنش شیمیایی با سطح فلز و ایجاد لایه پایدار اکسیدی سرعت خوردگی را کاهش می‌دهند [۹]. یکی از این روش‌ها استفاده از نانوکامپوزیت‌های پلیمری به منظور پوشش مقاوم خوردگی است [۱۰ و ۱۱]. مطالعه انجام گرفته شده پس از سنتز الکتروشیمیایی نانوکامپوزیت پلی آنیلین / گرافن بر روی مس، و بررسی اثر پوشش فوق در محیط خوردنده نشان داد که پوشش نانوکامپوزیت پلی آنیلین / گرافن بر روی سطح فلز مس کاهش سرعت خوردگی در حدود $1/7 \mu\text{Acm}^{-2}$ نسبت به پلیمر خالص در محیط حاوی محلول سدیم کلرید ۵۰۰۰ ppm دارد [۱۲]. همچنین مطالعه رفتار خوردگی پوشش کامپوزیت پلی آنیلین / گرافن اکسید سنتز شده بر روی فولاد با استفاده از تکنیک پالسی، نشان داد که پوشش متراکم فوق با درجه تخلخل پایین مقاومت خوردگی بهتری

نشان می‌دهد، و میزان بازدارندگی پوشش در حدود ۹۹٫۳-۹۸٫۳٪ می‌باشد [۱۳]. همچنین مطالعات انجام گرفته برای بررسی قابلیت گرافن به منظور تقویت رسانایی الکتریکی و خواص ضدخوردگی پوشش‌های پلی اورتان، نشان داد که پوششهایی با مقادیر کمتری از گرافن، خواص ضدخوردگی بهتری دارند [۱۴]. فولاد به دلیل کم هزینه و در دسترس بودن به طور گسترده ای در اکثر صنایع مانند ساخت مخازن واکنش و برج‌های خنک کننده، و خطوط لوله کاربرد داشته و مطالعه بر روی آن افزایش پیدا کرده است [۱۵]. در این تحقیق با توجه به اهمیت خوردگی فولاد در صنایع مختلف، و با توجه به نقش نانوکامپوزیت‌های پلیمری در پوشش‌های مقاوم خوردگی، رفتار خوردگی فولاد مطالعه شد. با توجه به ویژگی‌های منحصر به فرد گرافن مانند اندازه نانومتری، سختی، استحکام مکانیکی بسیار زیاد، قدرت رسانایی الکتریکی و حرارتی بسیار بالا، انعطاف‌پذیری، و خاصیت مغناطیسی که نقش مهمی در فرآیندهای خوردگی بر پایه اکسیداسیون دارد [۱۶]، به همین منظور پس از سنتز شیمیایی پلی ارتو آمینوفنل و نانوکامپوزیت پلی ارتو آمینوفنل / گرافن، و تهیه پوشش‌های مد نظر بر روی صفحات فولاد رفتار خوردگی نمونه‌ها بررسی شده است. در این مطالعه همه محصولات سنتز شده با روش‌های متداول طیفسنجی شناسایی شدند و آزمون‌های لازم برای بررسی خواص فیزیکی و قابلیت مقاومت و رفتار خوردگی پوشش‌های تهیه شده در محلول نمک سدیم کلرید ۳/۵ درصد انجام شد.

۲ - بخش تجربی

۲-۱ - مواد

در این پژوهش همه مواد لازم شیمیایی اعم از گرافیت، هیدرازین منو هیدرات، ارتو آمینوفنل، آمونیوم پر سولفات، و ۱ - متیل ۲ - پیرولیدون (NMP) از شرکت مرک خریداری شدند. از صفحات فولاد نرم (mild steel, MS) به منظور مطالعات خوردگی استفاده شده است.

۲-۲ - دستگاه‌ها

کلیه مطالعات الکتروشیمیایی در یک سل سه الکترودی در یک دستگاه پتانسیواستات مدل AUT 72473 ساخت شرکت متروهم سوئیس انجام شد. در همه آزمایش‌ها از الکترود Ag/AgCl ، و صفحه پلاتینی به ترتیب به عنوان الکترود مرجع و کمکی استفاده شد. از صفحات فولاد نرم به عنوان الکترود کار استفاده شد. دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مدل AIS2100 برای تهیه تصاویر میکروسکوپی استفاده شد. جهت آنالیز حرارتی نمونه‌ها، دستگاه آنالیز حرارتی (TGA) ساخت شرکت Bahr آلمان مدل STA504 به کار برده شد.

۲-۳- روش‌ها

۲-۳-۱- سنتز گرافیت اکسید

به منظور سنتز گرافیت اکسید، به ۳ گرم گرافیت، ۱۱۰ ml اسید سولفوریک ۹۸٪ اضافه کرده و ۱/۵ گرم NaNO_3 در حالی که محلول هم زده می‌شود به آن اضافه می‌شود. سپس مقدار در حمام یخ به مدت نیم ساعت قرار داده شد. سپس مقدار ۸ gr KMnO_4 به آرامی به محلول فوق اضافه می‌شود، به طوری که دمای محلول از 50°C بالاتر نرود. پس از هم زدن محلول برای مدت ۳ روز در دمای اتاق، و افزایش ۴۰ ml اسید سولفوریک، ۴ gr KMnO_4 ، محلول به مدت یک ساعت در دمای 45°C به هم زده می‌شود. سپس مقدار ۲۲۰ ml آب مقطر به صورت قطره قطره به محلول اضافه می‌شود تا رنگ محلول به قهوه‌ای روشن تغییر یابد. سپس محلول در 98°C به مدت ۹ ساعت رفلاکس می‌شود تا رنگ محلول به قهوه‌ای پررنگ تبدیل شود. پس از آن در دمای 60°C ، به محلول فوق ۷۵ ml H_2O_2 ۳۰٪ به آرامی اضافه می‌شود. پس از اتمام واکنش رسوب را جدا کرده و چندین بار با ۵٪ HCl و سپس آب دیونیزه شستشو داده و خشک می‌شود.

۲-۳-۲- سنتز گرافن

بر روی ۰/۵ گرم گرافیت اکسید ۵۰ ml آب مقطر افزوده و به مدت ۳۰ دقیقه در حمام اولتراسونیک سونیکت می‌شود. سپس به محلول ۵ ml هیدرازین و ۳ ml آمونیاک اضافه شده و به مدت ۶ ساعت در دمای 98°C قرار داده می‌شود. در انتهای واکنش رسوب جدا شده را با ۵٪ HCl و آب دیونیزه و اتانول تا رسیدن pH محلول به خنثی، چندین بار شستشو داده و در دمای 50°C خشک می‌شود.

۲-۳-۳- تهیه پلی ارتو آمینوفنل و کامپوزیت پلی ارتو آمینوفنل / گرافن

پس از حل کردن مقدار ۰/۳ gr ارتو آمینوفنل در ۲۰ ml محلول ۰/۱ M HCl در دمای اتاق، بر روی آن ۰/۱۸ gr APS (آمونیم پرسولفات) حل شده در ۲۰ cc محلول ۰/۱ مولار از HCl اضافه می‌شود. بعد از تغییر رنگ محلول به رنگ قهوه‌ای، به مدت ۲۴ ساعت در دمای اتاق به هم زده می‌شود و در نهایت بعد از ۲۴ ساعت حدود ۱۵-۲۰ cc آب دیونیزه به محلول اضافه کرده و پلیمر رسوب داده شده با آب و الکل شستشو داده می‌شود. روش تهیه کامپوزیت ارتو آمینوفنل / گرافن مانند روش پلیمر خالص است، با این تفاوت که ابتدا مقدار مورد نظر از گرافن را در ۲۰ cc محلول ۰/۱ مولار HCl به مدت ۳ الی ۴ دقیقه

در حمام اولتراسونیک قرار داده شده را به محلول حاوی مونومر اضافه کرده و بقیه مراحل مشابه سنتز پلیمر می‌باشد.

۲-۳-۴- بررسی مقاومت خوردگی نمونه‌ها

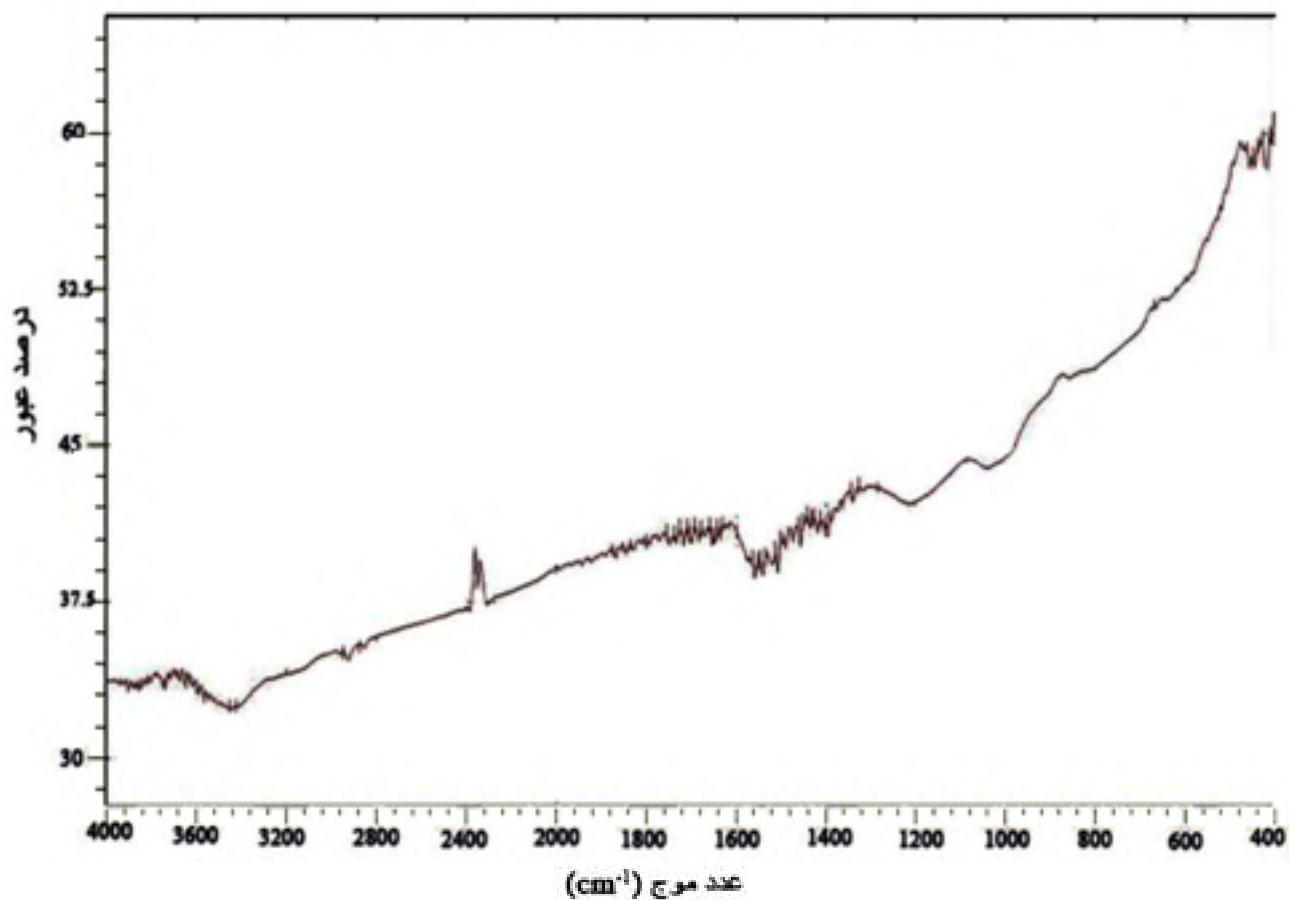
ابتدا مقدار ۰/۱ gr از هر کدام از نمونه‌های سنتز شده را در ۵ ml حلال N متیل پیرولیدون (NMP) حل کرده و پس از هم زدن به مدت ۷۲-۴۸ ساعت در دمای اتاق، یک محلول همگن به دست می‌آید. سپس فیلمی از محلول همگن به دست آمده را بر روی سطح مورد نظر با استفاده از فیلم کش با ضخامت $5 \pm 60 \mu\text{m}$ ایجاد کرده و می‌گذاریم در دمای اتاق خشک شوند. پس از خشک شدن نمونه‌ها، مقاومت خوردگی آنها را در محلول نمک سدیم کلرید ۳/۵ درصد با رسم نمودارهای تافل بررسی می‌کنیم.

۳- نتایج و بحث

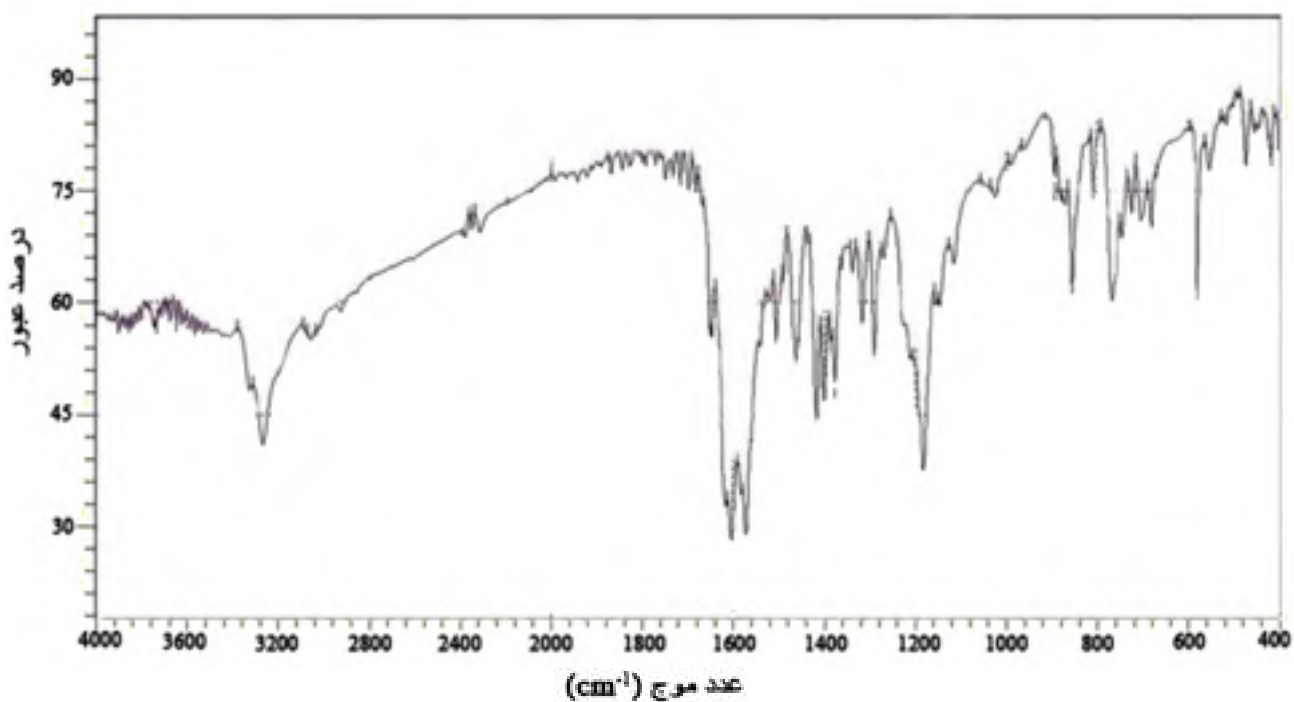
پس از سنتز شیمیایی گرافن و پلی ارتو آمینوفنل، برای تعیین مورفولوژی نمونه‌ها از روش طیف‌سنجی زیر قرمز (FT-IR) استفاده شد، شکل ۱ و ۲ طیف FT-IR گرافن و پلی ارتو آمینوفنل سنتز شده را به ترتیب نشان می‌دهد. همان‌طور که در شکل ۱ مشخص است با انجام فرایند کاهش گرافیت اکسید و تبدیل آن به گرافن گروه‌های اکسیدی تا حد زیادی از سطح گرافیت اکسید جدا می‌شوند. بنابراین پیک‌ها در ناحیه $1655-1517 \text{ cm}^{-1}$ مربوط به حرکات کششی گروه‌های $\text{C}=\text{C}$ است و پیک‌های $1367-1213 \text{ cm}^{-1}$ مربوط به حرکات کششی پیوند $\text{C}-\text{O}$ می‌باشد.

همچنان که شکل ۲ نشان می‌دهد پیک موجود در ناحیه 3235 cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی $\text{O}-\text{H}$ و پیک موجود در ناحیه 3235 cm^{-1} نیز مربوط به ارتعاش کششی $\text{N}-\text{H}$ می‌باشد. ناحیه $1571-1604 \text{ cm}^{-1}$ مربوط به ارتعاش کششی گروه $\text{C}=\text{C}$ می‌باشد. پیک‌های موجود در ناحیه 1377 cm^{-1} مربوط به تغییر ارتعاشات $\text{C}-\text{O}$ می‌باشد زیرا تغییر ارتعاشات $\text{C}-\text{O}-\text{H}$ در فنل در محدوده $1390-1310 \text{ cm}^{-1}$ می‌باشد. پیک 1182 cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی $\text{C}-\text{N}$ در آمین‌های آروماتیک است. پیک‌های موجود در ناحیه $836-767-532 \text{ cm}^{-1}$ مربوط به ارتعاش $\text{C}-\text{H}$ خمشی خارج از صفحه می‌باشند.

از آنجا که تصاویر میکروسکوپ الکترونی پویشی وسیله‌ای مناسب برای بررسی مورفولوژی و شکل ظاهری مواد نانو می‌باشد، از این روش برای بررسی ساختار مواد سنتز شده استفاده شد. همان‌طور که در شکل ۳ ملاحظه می‌شود، پلی ارتو آمینوفنل سنتز شده به شکل پولکی یا ورقه‌ای ظاهر شده است.



شکل ۱ - طیف FT-IR گرافن



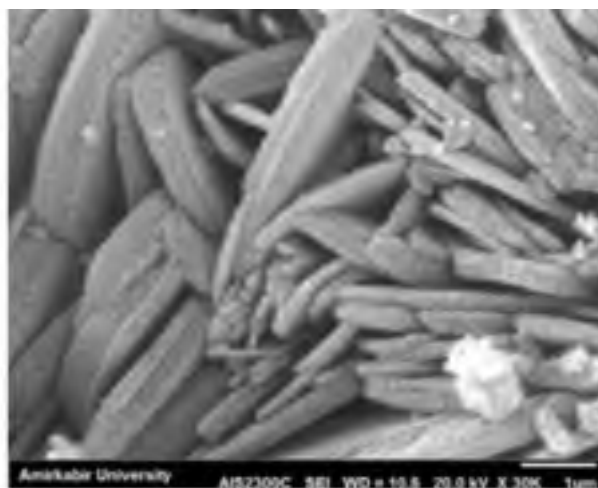
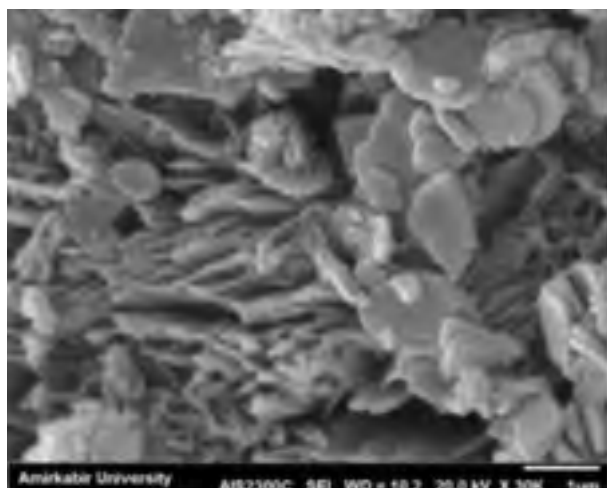
شکل ۲ - طیف FT-IR پلی ارتو آمینوفنل

برای مقایسه، مطالعه خوردگی بر روی هر دو نمونه پلیمری پوشش داده شده با پلیمر خالص و کامپوزیت بر روی صفحه فولاد انجام شد. لذا صفحات فولاد پوشش داده شده و بدون پوشش به مدت ۲ روز داخل محلول الکترولیت سدیم کلرید ۳/۵ درصد قرار داده شدند.

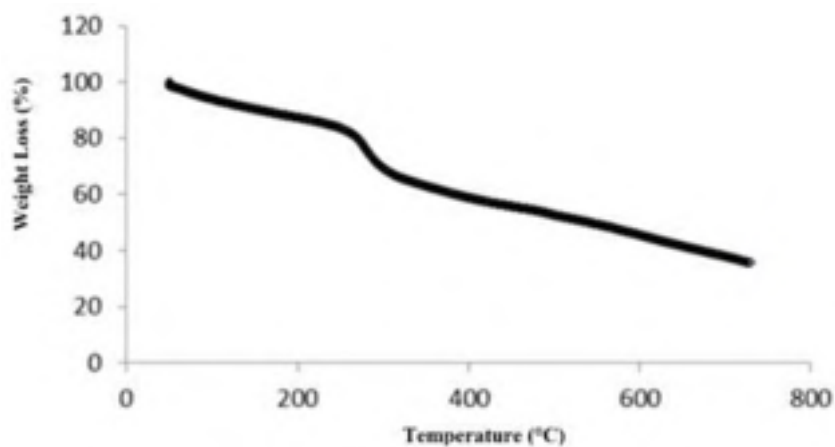
پس از سپری شدن دو روز منحنی‌های الکتروشیمیایی تافل در بازه پتانسیل (۱/۵ - ۱-) و سرعت جارو 5 mV.s^{-1} نسبت به الکترود مرجع Ag/AgCl ثبت شد. همان‌طور که شکل ۶ نشان می‌دهد صفحه فولاد بدون پوشش یا بدون پوشش دارای بیشترین میزان چگالی جریان خوردگی است و میزان دانسیته جریان خوردگی پتانسیل خوردگی فولاد بدون پوشش در محلول حاوی سدیم کلرید ۳/۵ درصد بعد از گذشت دو روز به ترتیب برابر $2/148 \mu\text{Acm}^{-2}$ و 878 mV - است. بر اساس نمودارهای تافل فولاد پوشش یافته با پلیمر خالص، پتانسیل خوردگی حدود 666 mV - را نشان می‌دهد. این موضوع حاکی از افزایش مقاومت خوردگی به وسیله پوشش اعمال شده است. این پدیده را به اثر حفاظتی یا ممانعت از رسیدن عوامل خوردنده به سطح فلز فولاد توسط پوشش پلیمر ایجاد شده بر روی سطح به واسطه چسبندگی زیاد می‌توان نسبت داد. با افزایش گرافن ۵٪ به ساختار پلیمر پلی ارتو آمینوفنل مقدار پتانسیل خوردگی به طور قابل ملاحظه‌ای به مقادیر مثبت ترجابجا شده است. در واقع جابجایی مثبت حدود (312 mV) در مقدار پتانسیل خوردگی نشان دهنده بهبود قابل توجه مقاومت خوردگی این پوشش نسبت به پلیمر خالص به دلیل محدود کردن واکنش‌های آندی و کاتدی به دلیل حضور گرافن در پوشش پلیمری است که این موضوع تایید دیگری بر افزایش مقاومت خوردگی با توجه به دانسیته جریان خوردگی است و در شکل کاهش جریان‌های آندی و کاتدی مشخص است.

برای بررسی پایداری گرمایی پلیمر سنتز شده و رفتار آن در دمای زیاد از آزمون TGA استفاده می‌شود. شکل ۴ نمودار TGA مربوط به پایداری حرارتی پلی ارتو آمینوفنل را در طی حرارت دادن نشان می‌دهد. بررسی‌های TGA سه مرحله تخریب را نشان می‌دهد. با توجه به نمودار به دست آمده، با افزایش دما وزن همه نمونه شروع به کاهش می‌کند. در ابتدا این کاهش وزن با شیب کم اتفاق می‌افتد که مربوط به از دست دادن رطوبت است. که نمونه پلیمر در اولین مرحله، حدود ۱۲٪ وزن خود را تا دمای حدود 130°C از دست می‌دهد که مربوط به حذف رطوبت جذب شده بین زنجیرهای پلیمری توسط پیوندهای هیدروژنی است. در دومین مرحله، حدود ۳۲٪ وزن خود را در دمای 260°C تا 290°C از دست می‌دهد که مربوط به شکسته شدن گروه‌های جانبی پلیمر می‌باشد. در نهایت بدنه اصلی پلیمری از دمای حدود 300°C تا 735°C درجه تجزیه می‌شود و کاهش وزنی حدود ۶۵٪ مشاهده می‌شود. دمای پایداری گرمایی برای این نمونه حدود 740°C می‌باشد که در آن ۶۵٪ از جرم نمونه تخریب شده است.

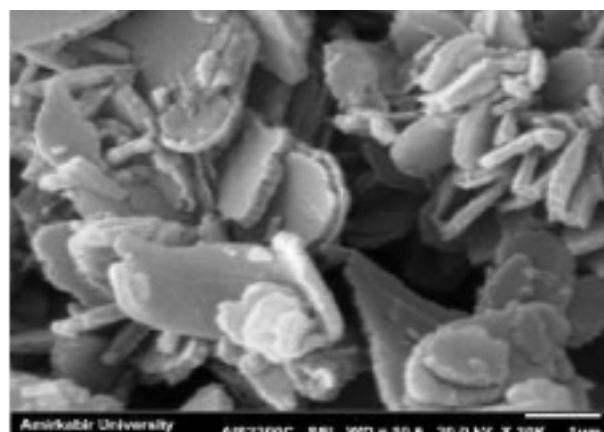
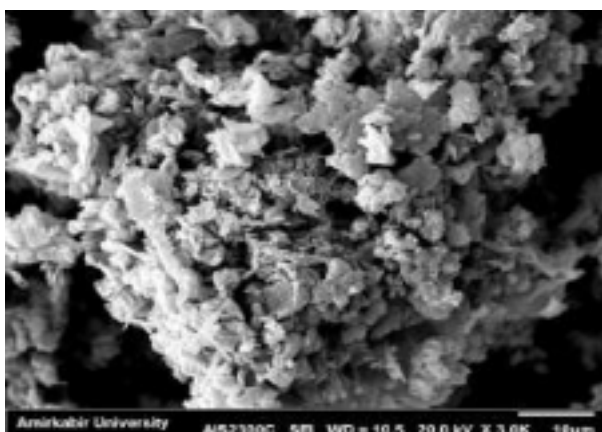
به منظور تهیه کامپوزیت ارتو آمینوفنل / گرافن، مقدار مورد نظر از گرافن و ۰/۳ گرم مونومر ارتو آمینوفنل در 20°C محلول ۰/۱ مولار HCl اضافه کرده و سپس به مدت ۳ الی ۴ دقیقه در حمام اولتراسونیک قرار داده شد. پلیمریزاسیون شیمیایی در حضور $0/18 \text{ gr APS}$ (آمونیم پرسولفات) حل شده در 20 cc محلول ۰/۱ مولار از HCl انجام شد. بعد از سنتز نانو کامپوزیت، نمونه‌ها توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مورد مطالعه و آنالیز قرار گرفتند. همان‌طور که در شکل ۵ مشخص است تصاویر عکس‌برداری SEM نانو کامپوزیت ارتو آمینوفنل / گرافن ۵٪ نشان می‌دهد که پلیمر سنتز شده به خوبی لایه لای نانو صفحات گرافنی قرار گرفته است.



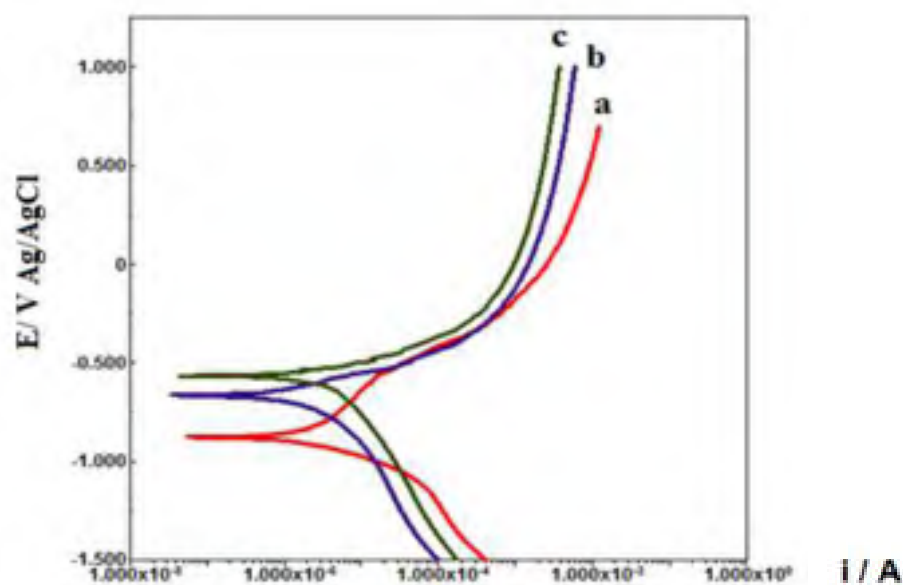
شکل ۳ - تصاویر میکروسکوپ الکترونی پوششی پلی ارتو آمینوفنل



شکل ۴ - نمودار TGA مربوط به پلی ارتوآمینوفنل



شکل ۵ - تصاویر SEM نانو کامپوزیت ارتوآمینوفنل / گرافن ۵٪



شکل ۶ - منحنی‌های تافل حاوی: (a) فولاد بدون پوشش، (b) پلی ارتوآمینوفنل، (c) نانوکامپوزیت پلی ارتوآمینوفنل / گرافن ۳٪ در محلول سدیم کلرید ۵٪

برای اندازه‌گیری میزان تخلخل پوشش نانوکامپوزیت و پلیمر بر روی سطح نمونه از معادله زیر استفاده شد [۱۷].

$$P = \left(\frac{R_{puc}}{R_{pc}} \right) \times 10^{-\left(\frac{\Delta E}{b_c} \right)}$$

که در این رابطه P تخلخل کل، R_{puc} و R_{pc} به ترتیب مقاومت پلاریزاسیون فولاد بدون پوشش و پوشش‌دار است. ΔE و b_c به ترتیب اختلاف پتانسیل خوردگی و شیب تافل آندی برای نمونه بدون پوشش است. درصدتخلخل برای نمونه پوشش داده شده با نانوکامپوزیت و پلیمر خالص به ترتیب ۰/۳۸ و ۲/۳۲ به دست آمد. همان‌طور که نتایج نشان می‌دهد مقدار تخلخل پوشش پلیمری با افزایش گرافن کاهش می‌یابد و با ممانعت از نفوذ عوامل خوردنده به سطح فلز مقاومت در برابر خوردگی را افزایش می‌دهد. همچنین نتایج نشان می‌دهد که حضور مقدار گرافن ۵٪ در پوشش پلیمر باعث ایجاد خواص چسبندگی، مکانیکی بهتر پوشش شده است. همچنین با توجه به مقادیر پتانسیل مشخص است که حضور پوشش نانوکامپوزیت باعث تغییر پتانسیل به مقادیر مثبت تر شده است که این رفتار تشکیل فیلم محافظ بر روی سطح الکترود را تایید می‌کند. همچنین با توجه به شکل ۶ مشخص می‌شود که با ایجاد پوشش بر روی فولاد، جریان روئین شدگی به مقادیر جریانهایی کمتر، و محدوده پتانسیل روئین شدگی نسبت به فولاد بدون پوشش افزایش پیدا کرده است. مشاهده رفتار فوق و افزایش مقاومت پلاریزاسیون، نشان دهنده ایجاد یک لایه پوششی محافظ در برابر خوردگی فولاد است. تغییر در شیب‌های آندی و کاتدی مشاهده شده در هنگام استفاده از پوشش پلیمری و نانوکامپوزیت نشان می‌دهد که هر دو واکنش آندی و کاتدی تحت تأثیر قرار می‌گیرند.

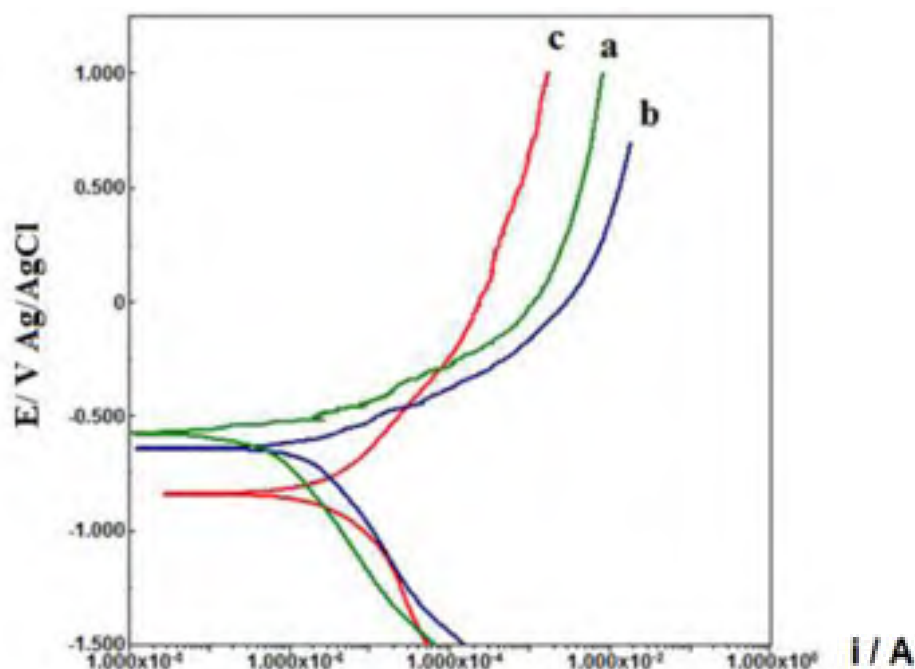
همان‌طور که در جدول ۱ به نمایش درآمده است دانسیته جریان خوردگی پوشش پلی ارتوآمینوفنل $2 \times 10^{-7} \text{ Acm}^{-2}$ است و کاهش قابل توجهی در دانسیته جریان خوردگی پوشش حاوی نانوکامپوزیت پلی ارتوآمینوفنل/گرافن وجود دارد. بر اساس این نتایج، مشاهده می‌شود که نانوکامپوزیت ارتوآمینوفنل - گرافن ۵٪ نسبت به سایر نمونه‌ها مقاومت بیشتری نسبت به خوردگی دارد. کاهش سرعت خوردگی در نمونه فوق نشان از رفتار پوشش فوق به عنوان یک لایه محافظ در برابر خوردگی است. بر اساس اطلاعات جدول ۱، دانسیته جریان خوردگی $2 \times 10^{-7} \text{ Acm}^{-2}$ برای پوشش نانوکامپوزیت ارتوآمینوفنل - گرافن ۵٪ به دست آمده است. به نظر می‌رسد که حضور گرافن ۵٪ از نفوذ الکترولیت به پوشش به علت کاهش تخلخل و خواص سدی گرافن جلوگیری می‌کند چرا که ضخامت و مورفولوژی پوشش از عوامل مهم و تأثیرگذار بر رفتار خوردگی به شمار می‌رود [۱۲]. هر چه ضخامت پوشش بیشتر باشد میزان تخلخل کاهش می‌یابد و پیوستگی پوشش روی سطح بیشتر شده باعث افزایش پایداری آن می‌شود، در نتیجه مقاومت به خوردگی افزایش می‌یابد. در واقع ساختار متراکم پوشش روی سطح مانع انتقال یون‌های خوردنده به سطح فلز شده و در نتیجه محافظت در برابر خوردگی را افزایش می‌دهد [۱۲]. البته با بررسی اثر ضخامت پوشش و جریان خوردگی مشاهده شد که افزایش ضخامت تا مقدار $5 \pm 60 \mu\text{m}$ باعث کاهش میزان خوردگی می‌شود و افزایش هر چه بیشتر در ضخامت پوشش باعث کاهش کارایی پوشش شده و مقدار خوردگی افزایش می‌یابد. البته همیشه پوشش‌های ضخیم تر به معنی ایجاد لایه پوششی محافظ در برابر خوردگی نمی‌باشد و افزایش بیشتر ضخامت پلیمر منجر به ایجاد نقص و شکاف‌هایی در پوشش پلیمری در نتیجه افزایش جریان خوردگی می‌شود.

جدول ۱ - بررسی مقاومت خوردگی نمونه‌ها در ۲ روز

نمونه‌ها	د/نسبت جریانی خوردگی (Acm^{-2})	پتانسیل خوردگی (mV, vs. Ag/AgCl)	شیب آندی (β_a) mV/dec	شیب کاتدی (β_c) mV/dec	مقاومت پلاریزاسیون (R_p) Ωcm^2
نمونه بدون پوشش	2.148×10^{-2}	۸۷۸	۱۵۲	۳۴۴	1.05×10^{-7}
پلی ارتوآمینوفنل	2.132×10^{-7}	-۶۶۶	۸۶	۱۰۶	1.06×10^{-6}
نانوکامپوزیت پلی ارتوآمینوفنل - گرافن	2.076×10^{-7}	-۵۶۶	۶۹	۴۹	2.41×10^{-7}

خوردگی، پتانسیل خوردگی، شیب‌های تافل آندی و کاتدی، و مقاومت پلاریزاسیون از برون یابی منحنی‌های پلاریزاسیون بدست آمده و در جدول ۲ ارائه شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود با افزایش زمان غوطه‌وری از ۲ تا ۷ روز مقدار دانسیته خوردگی افزایش می‌یابد. افزایش سرعت خوردگی و جابجایی مقدار پتانسیل به مقادیر منفی‌تر نشان دهنده این است که با گذشت زمان خاصیت بازدارندگی لایه پوششی کاهش می‌یابد. نتایج حاصل از مقاومت پلاریزاسیون نیز تاییدی بر این مطلب است که با افزایش زمان غوطه‌وری، محافظت از خوردگی لایه پوششی بر روی فولاد بدون پوشش کاهش یافته و عوامل خورنده به داخل پوشش نفوذ می‌کند.

مقاومت خوردگی در زمان‌های مختلف برای پوشش حاوی نانوکامپوزیت پلی ارتوآمینوفنل - گرافن بررسی شد که منحنی پلاریزاسیون بعد از گذشت ۲، ۵ و ۷ روز غوطه‌وری در شکل ۷ به نمایش درآمده است. اطلاعات حاصل از منحنی‌های پلاریزاسیون شامل جریان خوردگی (i_{corr})، پتانسیل خوردگی (E_{corr}) در جدول ۲ ارائه شده است. همان‌طور که نمودارهای تافل نشان می‌دهد با افزایش زمان غوطه‌وری پتانسیل خوردگی به سمت مقادیر منفی‌تر جابجا می‌شود که نشان می‌دهد با افزایش زمان غوطه‌وری عوامل خورنده به داخل پوشش نفوذ کرده و باعث کاهش مقاومت خوردگی پوشش می‌شود. پارامترهای سنتیکی خوردگی نمونه‌های مورد بررسی در زمان‌های غوطه‌وری مختلف شامل دانسیته جریان



شکل ۷ - منحنی پلاریزاسیون نمونه‌های حاوی نانوکامپوزیت پلی ارتوآمینوفنل - گرافن بعد از گذشت ۲ (a)، ۵ (b)، ۷ (c) روز غوطه‌وری در محلول سدیم کلرید ۳/۵ درصد

جدول ۲ - مقادیر دانسیته جریان خوردگی، پتانسیل خوردگی، و مقاومت پلاریزاسیون نمونه‌ها

نمونه‌ها	دانسیته جریان خوردگی $ i_{\text{corr}} $	پتانسیل خوردگی (mV, vs. Ag/AgCl)	شیب آندی (β_a) mV/dec	شیب کاتدی (β_c) mV/dec	مقاومت پلاریزاسیون $ R_p $ Ωcm^2
۲ روز	9.202×10^{-6}	-۵۷۵	۲۷	۱۳۹	1.054×10^4
۵ روز	4.614×10^{-6}	-۶۶۳	۹۵	۶۴	5.963×10^4
۷ روز	11.411×10^{-6}	-۸۴۰	۱۶۹	۳۶۷	3.188×10^4

نتیجه‌گیری

هدف از این پژوهش تهیه نانو کامپوزیت پلی ارتو آمینوفنل همراه با نانو ذره گرافن و بررسی مقاومت خوردگی آن‌ها بود. برای این منظور ابتدا گرافیت اکسید و سپس گرافن به روش اصلاح شده هامرز سنتز شدند. در دومین مرحله برای تهیه پوشش‌های ضد خوردگی با خواص فیزیکی و چسبندگی مناسب و از طرفی بهره‌گیری از تلفیق سازوکار محافظت آندی به کمک پلیمر هادی با چسبندگی مناسب پوشش به سطح و ایجاد لایه محافظتی قوی به سطح فلز، پلی ارتو آمینوفنل خالص و نانو کامپوزیت پلی ارتو آمینوفنل / گرافن را سنتز کردیم. پوشش‌های تهیه شده با تکنیک‌های سطح مانند تصاویر میکروسکوپ الکترونی پویشی، پایداری حرارتی و طیف زیر قرمز مورد تایید قرار گرفت. رفتار خوردگی پوشش‌های مورد نظر با روش‌های الکتروشیمیایی آزمون تافل در محلول ۳/۵ درصد سدیم کلرید و در زمان‌های غوطه‌وری مختلف بررسی شد. مطالعات انجام شده نشان داد که صفحه‌های فولاد کربن پوشانیده شده با نانو کامپوزیت پلی ارتو آمینوفنل / گرافن دارای ۵ درصد گرافن در طی زمان‌های غوطه‌وری مختلف در محلول ۳/۵ درصد سدیم کلرید نسبت به دیگر پوشش‌های سنتز شده دارای پراکنده شدن خوب نانو صفحات گرافن در پوشش، کمترین دانسیته جریان خوردگی و بیشترین مقاومت پوشش است. تصاویر میکروسکوپ الکترونی، پراکندگی و یکنواختی توزیع برای پوشش نانو کامپوزیت پلی ارتو آمینوفنل / گرافن حاوی ۵٪ را تایید می‌کند و مقاومت خوردگی پوشش دارای گرافن ۵٪ نسبت به مقادیر دیگری از گرافن بیشتر است. مقدار استحکام چسبندگی و مقاومت بیشتر پوشش نانو کامپوزیت پلی ارتو آمینوفنل / گرافن با خاصیت سدگری باعث ممانعت از نفوذ عوامل خورنده به سطح فلز شده و و به علت وجود گونه‌های الکتروفعال مانند پلی ارتو آمینوفنل و با شرکت در فرایند الکتروشیمیایی، باعث بهبود مقاومت خوردگی می‌شود. نتایج نشان داد که این نانو کامپوزیت قادر به ایجاد حفاظت خوبی در برابر خوردگی در محلول سدیم کلرید است.

قدردانی

نویسندگان از دانشگاه پیام نور مرکز تهران شرق به دلیل همکاری با گروه پژوهشی حاضر قدردانی می‌کنند.

مراجع

- 1 H. Hammache, L. Makhloufi, and B. Saidani, Corrosion protection of iron by polypyrrole modified by copper using the cementation process, Corrosion Science, Vol. 45, 2003, Pp. 2031-2042.
- 2 T. Tüken, A.T. Özyılmaz, B. Yazıcı, M. Erbil, Electrochemical synthesis of polyaniline on mild steel in acetonitrile-LiClO₄ and corrosion performance, Applied Surface Science, Vol. 236, 2004, Pp. 292-305.
- 3 M.-L. Abel, M.M. Chehimi, F. Fricker, M. Delamar, A.M. Brown, J.F. Watts, Adsorption of poly (methyl methacrylate) and poly (vinyl chloride) blends onto polypyrrole. Study by X-ray photoelectron spectroscopy, time-of-flight static secondary ion mass spectroscopy, and inverse gas chromatography, Journal of Chromatography A, Vol. 969, 2002, Pp. 273.
- 4 S. SyedAzim, S. Sathiyarayanan, and G. Venkatachari, Anticorrosive properties of PANI-ATMP polymer containing organic coating, Progress in Organic Coatings, Vol. 56, 2006, Pp. 154-158.
- 5 S. U. Rahman, M. A. Abul-Hamayel, B. J. Abdul Aleem, Electrochemically synthesized polypyrrole films as primer for protective coatings on carbon steel, Surface and Coatings Technology, Vol. 200, 2006, Pp. 2948-2954.
- 6 B. Wessling, Passivation of metals by coating with polyaniline: Corrosion potential shift and morphological changes, Advanced Materials, Vol. 6, 1994, Pp. 226-228.
- 7 Kinlen, PJ, Menon, V, Ding, Y. A mechanistic investigation of polyaniline corrosion protection, J. Electrochem. Soc. Vol. 146, 1999, Pp. 3690-3695.
- 8 N. Bahrami Panah, N. Ajami, Synthesis and study of corrosion performance of epoxy coating containing

- multi-walled carbon nanotube/ poly ortho aminophenol nanocomposite, Iranian Journal of Materials Science and Engineering, Vol. 13, 2016, Pp. 1-10.
- 9 E.W. Brooman, Modifying Organic Coatings to Provide Corrosion Resistance. Part II. Inorganic Additives and Inhibitors, Metal Finishing, Vol. 100, 2002, Pp. 104-110.
- 10 B. Ramezanzadeh, M.H. Mohamadzadeh Moghadam, N. Shohani, M. Mahdavian, Effects of highly crystalline and conductive polyaniline/graphene oxide composites on the corrosion protection performance of a zinc-rich epoxy coating, Chemical Engineering Journal, Vol. 320, 2017, Pp. 363-375.
- 11 X. Sheng, W. Cai, L. Zhong, D. Xie, and X. Zhang, Synthesis of Functionalized Graphene/Polyaniline Nanocomposites with Effective Synergistic Reinforcement on Anticorrosion, Industrial & Engineering Chemistry Research, Vol. 55, 2016, Pp. 8576-8585.
- 12 Y. Jafari, S.M. Ghoreishi, M. Shabani-Nooshabadi, Polyaniline/Graphene nanocomposite coatings on copper: Electropolymerization, characterization, and evaluation of corrosion protection performance, Synthetic Metals Vol. 217, 2016, Pp. 220-230.
- 13 C. Qiu, D. Liu, K. Jin, L. Fang, G. Xie, J. Robertson, Electrochemical functionalization of 316 stainless steel with polyaniline-graphene oxide: Corrosion resistance study, Materials Chemistry and Physics, Vol. 198, 2017, Pp. 90-98.
- 14 Y. Tong, S. Bohm, M. Song, The capability of graphene on improving the electrical conductivity and anti-corrosion properties of Polyurethane coatings, Applied Surface Science Vol. 424, 2017, Pp. 72-81.
- 15 D. B. Hmamou, R. Salghi, A. Zarrouk, B. Hammouti, S.S. Al-Deyab, H. Zarrok, A. Chakir, L. Bammou, Corrosion Inhibition of Steel in 1 M Hydrochloric Acid Medium by Chamomile Essential Oils, International Journal of Electrochemical Science, Vol. 7, 2012, Pp. 2361 – 2373.
- 16 J. Lee, D. Berman, Inhibitor or promoter: Insights on the corrosion evolution in a graphene protected surface, Carbon, Vol. 126, 2018, Pp. 225-231.
- 17 S. Chaudhari, S. Sainkar, P. Patil, Anticorrosive properties of electrosynthesized poly (o-anisidine) coatings on copper from aqueous salicylate medium, Journal of Physics D: Applied Physics, Vol. 40, 2007, Pp. 520-533.

بررسی تخریب خطوط لوله نفت و گاز فولادی بوسیله ترک‌های هیدروژنی

محمد علی مهتدی بناب^{۱*}، هادی قسمتی کوچکی^۲، محمد عزیزیان^۳

^۱ استادیار دانشکده مهندسی مکانیک، دانشگاه بناب

^۲ دانشجوی دانشکده مهندسی مکانیک، دانشگاه بناب

* نویسنده مسئول: m.mohtadi@bonabu.ac.ir

تاریخ پذیرش: ۱۳۹۷/۰۴/۳۱

تاریخ دریافت: ۱۳۹۶/۱۲/۱۴

چکیده

ترک‌های هیدروژنی به عنوان یک عامل کلیدی در زمینه تخریب خطوط لوله شناخته شده‌اند. بر اثر این نوع تخریب، اتم‌های هیدروژن آزاد شده از فرآیند خوردگی بین سطح لوله و سولفید هیدروژن، روی سطح لوله انباشته شده و طی گذشت زمان به درون ریزساختار فولاد نفوذ می‌کنند. این اتم‌ها با انباشته شدن در نواقص ساختاری مانند آخال‌ها، مرزدانه‌ها، تله‌های هیدروژنی و نابه‌جایی‌ها و تشکیل مولکول‌های گازی، فشار زیادی را ایجاد می‌کنند، این فشار بسته به میزان هیدروژن انباشته حتی می‌تواند بیش از مقاومت تسلیم فولاد باشد و عامل بوجود آمدن ترک‌های ریزی در ریز ساختار فولاد شود که آنها را ترک هیدروژنی می‌نامند. عوامل زیادی در زمینه شروع، انتشار و کنترل این نوع ترک موثرند از این رو طی سال‌های اخیر محققین توانسته‌اند با روش کنترل بافت و مهندسی مرزدانه تا حد زیادی مقاومت فولاد به ترک هیدروژنی را افزایش دهند. در این مقاله سعی شده است با استفاده از نتایج حاصل از مقالات روز دنیا به تشریح مکانیزم ترک‌های هیدروژنی و عوامل تأثیر گذار در این زمینه، پرداخته و روش‌های کارآمد برای افزایش مقاومت فولاد به این نوع ترک بیان گردد.

کلمات کلیدی: خطوط لوله فولادی، ترک هیدروژنی، ساختار فولاد، تله‌های هیدروژنی، آخال‌ها، دانه و مرزدانه؛

Investigation of Oil and Natural Gas Pipelines Failure By Hydrogen Induced Cracking

M. A. Mohtadi-Bonab ^{1*}, H. Ghesmati-kucheki ², M. Aziziyan ³

¹ Assistant Professor, Department of Mechanical Engineering, University of Bonab

² Student of Mechanical Engineering, Department of Mechanical Engineering, University of Bonab

* Corresponding Author: m.mohtadi@bonabu.ac.ir

Submission: 2018, 03, 05

Acceptance: 2018, 07, 22

Abstract

According to the latest survey literature on destructive factors of steel pipelines, hydrogen induced cracking has been recognized as a key factor. During this type of destruction, the hydrogen atoms, produced from the corrosion process between the pipe surface and hydrogen sulfide, accumulate on the surface of the pipe and penetrate into the steel microstructure over time. These atoms are stacked in structural defects, such as inclusions, grain boundaries, hydrogen traps, dislocations, and are combined together to form hydrogen molecules. This process creates a high pressure and provides the basis for starting hydrogen induced cracks. Many factors contribute in initiation and propagation of these cracks, such as nonmetallic inclusions, hydrogen traps, orientation of grains and type of grain boundaries. In this paper, it is attempted to accurately discuss the mechanism of failure by hydrogen induced cracking and their affected parameters using the obtained results.

Keywords: pipeline steels, hydrogen induced cracking, steel structure, hydrogen traps, inclusions, grain and grain boundary;

مقدمه

امروزه با همه پیشرفت‌های صورت گرفته در زمینه انرژی‌های نو، نقش منابع فسیلی در تأمین انرژی مورد نیاز جهان، کم‌رنگتر نشده است.^۱ این منابع باید پس از استخراج جهت شیرین‌سازی، از میادین به پالایشگاه‌ها منتقل شوند. با توجه به اینکه حمل و انتقال این منابع از میادین به محل‌های مورد نظر بوسیله خطوط لوله فولادی نسبت به روش‌های دیگر مقرون به صرفه‌تر است، لذا سال‌هاست که شرکت‌های نفتی روی تولید و راه‌اندازی این لوله‌ها در ابعاد عظیم سرمایه‌گذاری می‌کنند. از آنجایی که این لوله‌ها انواع سیال با pHهای مختلف را در مسافت‌های طولانی، از محیط‌هایی با جغرافیای متفاوت، انتقال می‌دهند، پس لازم است به استحکام و چقرمگی شکست آنها توجه کافی شود تا ضمن حفظ این سرمایه‌ها، به محیط زیست نیز آسیب رسانده نشود.

فولادهای مورد استفاده در صنایع نفت و گاز دارای ترکیبات شیمیایی متفاوتی هستند. که درصد اعظمی از این ترکیبات را آهن و بقیه را کربن، منگنز، گوگرد، فسفر، سیلیسیم، مس و کروم تشکیل می‌دهند. در جدول ۱ مقادیر مجاز این ترکیبات آورده شده است. بهترین نوع لوله‌های نفتی، لوله‌های کم آلیاژ استحکام بالا^۲ هستند که مشخصات مربوط به ترکیبات شیمیایی، خواص مکانیکی، جوشکاری، برشکاری و ساخت این نوع لوله‌ها توسط سازمان‌های مهم نفتی جهان مانند موسسه نفت آمریکا^۳، سازمان بین‌المللی استاندارد^۴ و سایر موسسات مطرح، مشخص می‌شود. که در این

میان، استانداردهای مربوط به موسسه API یکی از قابل قبول‌ترین، استاندارد برای خطوط لوله فولادی در جهان است [۳-۵].

برای شناخت بهتر این نوع لوله‌ها، برخی از مشخصات، خواص مکانیکی در جداول ۲ و ۳ آورده شده است.

یکی از معایب استفاده از لوله‌های نفتی در صنعت نفت و گاز، هزینه بالای نگهداری، تعمیر و تعویض آنها می‌باشد. به طوری که در سراسر جهان سالانه بخش زیادی از درآمد شرکت‌های نفتی، صرف نگهداری این لوله‌ها می‌شود. پس اگر بتوان با شناخت دقیق عوامل تخریب کننده این لوله‌ها و ارائه راهکارهای صنعتی برای غلبه بر این موضوع، طول عمر مفید آنها را حتی به مدت چندین ماه افزایش داد، شاهد صرفه‌جویی کلان اقتصادی از سوی شرکت‌های نفتی خواهیم بود.

در رابطه با عوامل تخریب کننده خطوط لوله فولادی، اثبات شده است که یکی از اصلی‌ترین تهدیدها تخریب هیدروژنی^۶ می‌باشد. این پدیده روندی است که طی آن فلزات خواص مکانیکی خود را از دست داده و ترد می‌شوند [۶]. که به دو صورت زیر مشهود می‌باشد: الف - ترک تنشی سولفیدی^۷: طی این نوع تردی، اتم‌های هیدروژن در طول یک واکنش خوردگی بین سولفید هیدروژن و سطح لوله تولید شده و به علت ریز بودن در درون ساختار فولاد نفوذ می‌کنند. این اتم‌ها بعد از نفوذ در نواقص ساختاری درون فولاد انباشته شده و در نهایت با حضور تنش‌های پسماند و بار خستگی، ترک را شروع و منتشر می‌کنند [۷ و ۸].

جدول ۱ - ترکیبات شیمیایی مجاز برای خطوط لوله فولادی نفت و گاز^۸

ترکیب شیمیایی	PSL1 (wt%)	PSL2 (wt%)
بیشینه کربن برای لوله یکپارچه	0.28% for grades $\geq$ B	0.21%
بیشینه کربن برای لوله جوشکاری شده	0.26% for grades $\geq$ B	0.22%
بیشینه منگنز برای لوله یکپارچه	1.40% for grades $\geq$ X46	1.40% for grades $\geq$ X46
بیشینه منگنز برای لوله جوشکاری شده	1.40% for grades $\geq$ X46 & $\leq$ X60; 1.45% for X65; & 1.65% for X70; & 1.85% for X80	1.40% for grades $\geq$ X46 & $\leq$ X60; 1.45% for X65; & 1.65% for X70
بیشینه فسفر	0.030% for grades $\geq$ A	0.025%
بیشینه گوگرد	0.03%	0.02%

۱ - بر اساس آمار منتشر شده توسط اوپک حدود ۷۰ درصد از ذخایر نفت و بیش از ۴۰ درصد از ذخایر گاز در منطقه محصور بین دریای خزر و خلیج فارس واقع شده است. پس می‌توان گفت کشور ایران یکی از بزرگترین دارندگان ذخایر نفت و گاز طبیعی در جهان است [۱ و ۲].

2 - HSIA: High-strength low-alloy

3 - API: American Petroleum Institute

4 - ISO: International Organization for Standardization

۵ - قابل ذکر است که طبق استاندارد های این موسسه، لوله های مذکور دارای مشخصه API-5L-X می‌باشد.

6 - HE: Hydrogen Embrittlement

7 - SSC: sulfide stress cracking

۸ - لازم به ذکر است که لوله‌های ساخته شده توسط API به دو سطح PSL1 و PSL2 تقسیم می‌شوند که در چندین مورد تفاوت دارند. برای مثال یکی از تفاوت آنها را می‌توان تفاوت در مقدار حد بیشینه و کمینه استحکام تسلیم و استحکام کششی دانست، به طوری که لوله‌های PSL2 مقررات دقیقی برای کنترل و ارزیابی مقدار کربن، چقرمگی شکست، حد بیشینه و کمینه استحکام تسلیم و کششی دارند در حالی که در لوله‌های PSL1 فقط مقدار کمینه حد استحکام تسلیم و کشش کنترل می‌شود [۳].

ب - بر اساس گزارش NEB^۲ کانادا، ۳۷ درصد از شکست خطوط لوله بین سال‌های ۲۰۰۴-۱۹۹۱ مربوط به ترک است و این در حالیه که بر اساس گزارش Dot/Ops^۳ آمریکا، ۵۰ درصد از کل ترک‌ها مربوط به ترک خوردگی توام با تنش و ترک هیدروژنی هستند.

ب - بر اساس گزارش EUB^۴ آلبرتا، در سال ۲۰۰۷ بیش از ۵۰ درصد شکست در خطوط لوله فولادی مربوط به خوردگی داخلی (مانند ترک هیدروژنی) بوده است (شکل ۱) [۱۵-۱۳].

ب - ترک هیدروژنی^۱: با قرار گرفتن فولاد در معرض هیدروژن، ترک هیدروژنی بدون هیچ گونه تنش داخلی یا خارجی، شروع و منتشر می‌شود. در مورد این نوع ترک تحقیقات زیادی صورت گرفته، ولی مکانیزم شروع و انتشار آن تا به امروز به طور کامل درک نشده است [۹ و ۱۲].

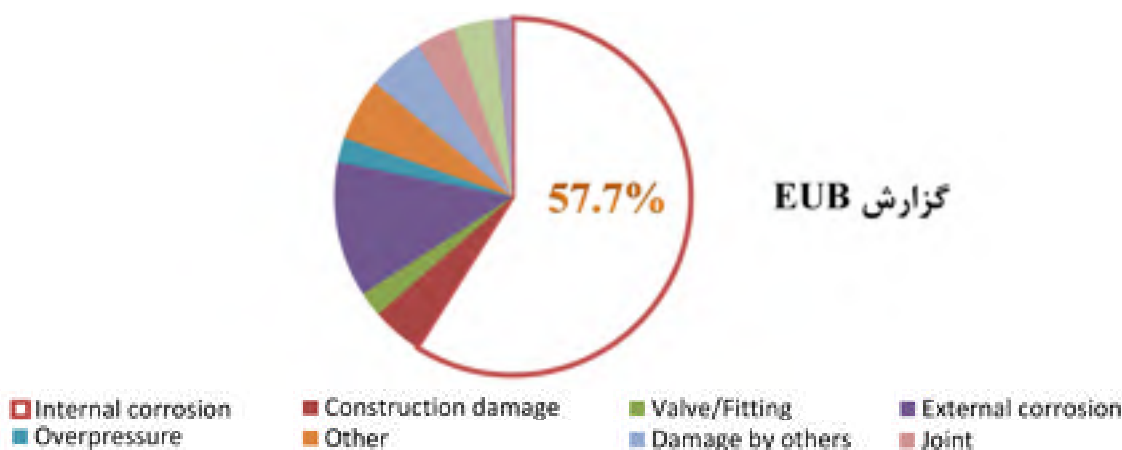
تاریخچه مطالعه ترک‌های هیدروژنی به چند دهه قبل باز می‌گردد و تا به امروز خسارات شدیدی به خطوط لوله فولادی وارد کرده‌اند. آمار زیر در این زمینه جالب توجه می‌باشد:

جدول ۲ - لوله های فولادی استحکام بالا همراه با سال اختراعشان [۳]

شماره فولاد	X42	X46	X52	X56	X60	X65	X70	X80	X90	X100	X120
سال اختراع	۱۹۴۸	۱۹۵۳	۱۹۵۳		۱۹۶۶	۱۹۶۷	۱۹۷۳	۱۹۸۵	۱۹۸۵	۱۹۸۵	۱۹۹۸

جدول ۳ - خواص مکانیکی لوله‌های API [۳]

شماره لوله	کمیته استحکام تسلیم (MPa)	کمیته استحکام تسلیم (MPa)	کمیته استحکام نهایی (MPa)	کمیته استحکام نهایی (MPa)
X42	۳۹۰	۴۹۶	۶۱۴	۷۵۸
X46	۳۱۷	۵۱۴	۶۲۴	۷۵۸
X52	۳۵۹	۵۳۱	۶۵۵	۷۵۸
X56	۳۸۶	۵۴۴	۶۹۰	۷۵۸
X60	۴۱۴	۵۶۵	۵۱۷	۷۵۸
X65	۴۴۸	۶۰۰	۵۳۱	۷۵۸
X70	۴۸۳	۶۳۱	۵۶۵	۷۵۸
X80 (for PSL2)	۵۵۳	۶۹۰	۶۲۱	۸۲۷
X90 (for PSL2)	۶۲۵	۷۷۵	۶۹۵	۹۱۵
X100 (for PSL2)	۶۹۰	۸۲۰	۷۶۰	۹۹۰
X120 (for PSL2)	۸۳۰	۱۰۵۰	۹۱۵	۱۱۴۵



شکل ۱ - برآورد شکست در خطوط لوله فولادی بر اساس گزارش EUB [۱۵]

1 - HIC: Hydrogen Induced Cracking

3 - U.S Department of Transportation, Office of Pipeline Safety

2 - Canada National Energy Board

4 - Alberta Energy and Utilities Board

سطح لوله است.



نفوذ اتم‌های هیدروژن به درون ساختار فولاد طی مراحل زیر رخ می‌دهد.

مرحله اول: بر جذب فیزیکی^۲: طی این مرحله نیروهای واندروالس بین سطح و بر جذبنده^۳ تولید می‌شود.

مرحله دوم: بر جذب شیمیایی^۴: طی این مرحله یک واکنش شیمیایی بین اتم‌های سطح و بر جذبنده رخ می‌دهد.

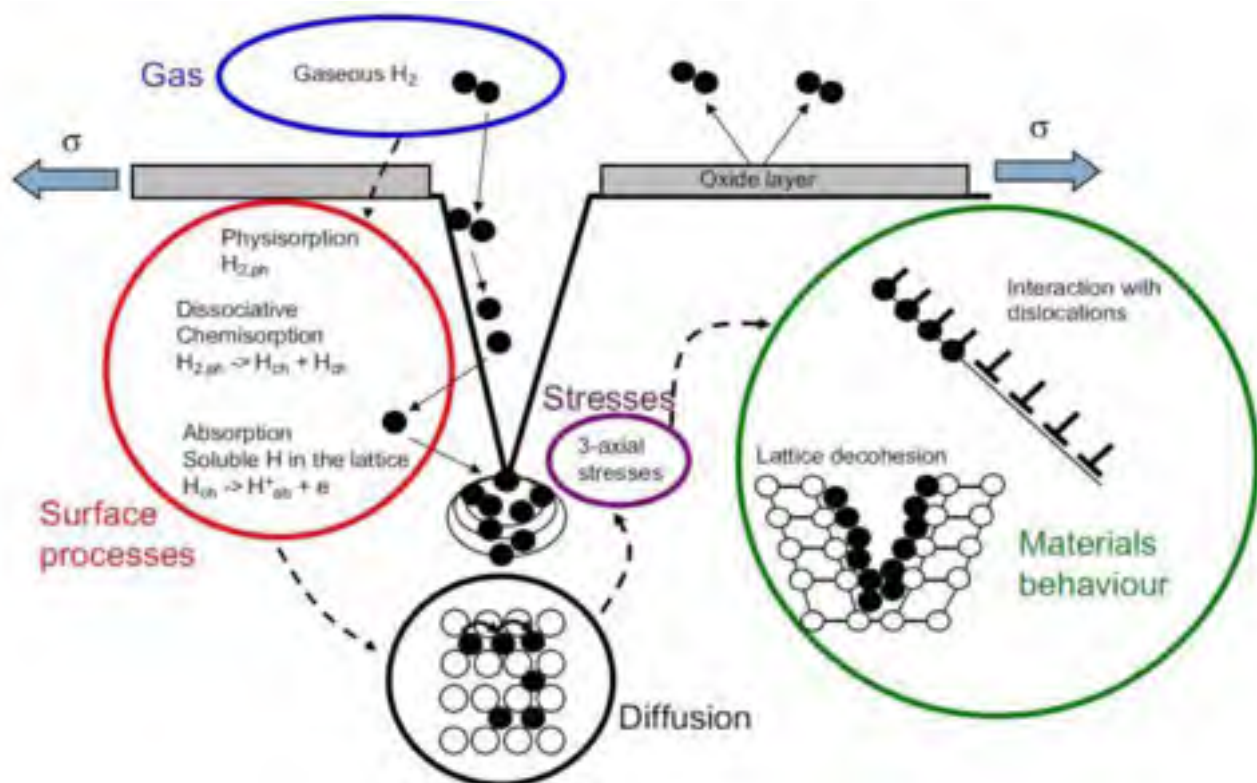
مرحله سوم: جذب^۵: طی این مرحله محصولات مرحله دوم داخل ساختار فولاد می‌شوند [۱۸ و ۱۹]، شکل ۲.

پس با توجه به اهمیت موضوع و علم بر آنکه کشور ما ایران، دارنده طویل‌ترین خطوط لوله فولادی در خاورمیانه است، بر آن شدیم تا در قالب مقاله حاضر نتایج حاصل از تحقیقات روز دنیا و تحقیقات خود، در زمینه مکانیزم عملکرد ترک‌های هیدروژنی و عوامل مؤثر در شروع و انتشار این نوع ترک، را منتشر کنیم.

نفوذ هیدروژن به ساختار فولاد و ایجاد ترک

لوله‌های فولادی که حامل نفت خام و گاز طبیعی هستند، اغلب از محیط‌های اسیدی می‌گذرند. این محیط‌ها حاوی سولفید هیدروژن بوده و در صورت وجود رطوبت باعث خوردگی سطح لوله می‌شوند. طی این واکنش خوردگی، اتم‌های هیدروژن آزاد و با توجه به حضور یون‌های سولفید^۱، به صورت رادیکال روی سطح لوله انباشته می‌شوند و طی گذشت زمان به ساختار فولاد نفوذ می‌کنند [۱۶ و ۱۷].

معادلات زیر بیانگر واکنش خوردگی بین سولفید هیدروژن و



شکل ۲ - مراحل کلی فعل و انفعال هیدروژن [۱۸ و ۱۹]

۱ - اتم‌های هیدروژن تولید شده طی واکنش خوردگی، به علت ناپایداری ترمودینامیکی، تمایل دارند به سرعت با هم واکنش داده و فرم گازی را ایجاد کنند، ولی در این میان یون‌های سولفید به‌عنوان یک ترکیب سمی عمل کرده و مانع تشکیل مولکول‌های هیدروژن می‌شوند. پس می‌توان گفت یون‌های سولفید زمینه ساز نفوذ هیدروژن به فولاد و ایجاد ترک هیدروژنی هستند.

2 - Physisorption
3 - Adsorbent
4 - Chemisorption
5 - Absorption

که به تئوری فشار داخلی (Internal Pressure Theory) معروف است، یکی از قابل قبول‌ترین تئوری‌ها در مورد پدیده ترک هیدروژنی می‌باشد.

طبق این نظریه اتم‌های هیدروژن در عیوب ریز ساختاری مانند آخال ترکیبات اکسیدی، آخال منگنز سولفیدی، کاربیدها و نیتريت‌ها و عیوبی در زمینه فلزی فولاد انباشته شده و زمانی که فشار هیدروژن (ناشی از تبدیل اتم‌های هیدروژن به مولکول‌های آن) افزایش می‌یابد، ترک آغاز می‌شود، [۲۴ و ۲۵].

شکل ۴ به خوبی مراحل نظریه را نمایش می‌دهد. بخش (الف) مکانیزم جذب هیدروژن درون فولاد در محیط سولفید هیدروژنی را نشان می‌دهد، بخش (ب) انواع سایت تله‌های به دام اندازی هیدروژن را نشان می‌دهد و بخش (پ) نشانگر افزایش فشار هیدروژن درون یک نقص ساختاری فولاد است، [۱۹ و ۲۲].

بررسی عوامل مهم و تاثیر گذار روی حساسیت فولاد به ترک هیدروژنی:

تاثیر آخال‌های غیر فلزی:

- بررسی شکل آخال‌های غیر فلزی و توزیع آنها در ساختار فولاد: آخال‌های غیر فلزی به عنوان عیوب ریز ساختاری درون فولاد، نقش مهمی در حساسیت فولادهای کم آلیاژ پراستحکام به ترک‌های هیدروژنی دارند [۲۷]. این نوع آخال‌ها معمولاً در طی فرایند ساخت، دی اکسیداسیون و دی سولفوراسیون^۲ فولاد شکل گرفته و به عنوان تله‌های هیدروژنی عمل می‌کنند [۲۸].

اتم‌های هیدروژن نفوذ کرده به بدنه فولاد، در عیوب ساختاری مانند آخال‌ها، نابه‌جایی‌ها، جاهای خالی، میکرو حفره‌ها، مناطق جدایش عناصر^۱ انباشته می‌شوند و سپس در این مکان‌ها با هم ترکیب شده و مولکول‌های گازی هیدروژن را بوجود می‌آورند. این فرایند فشار زیادی تولید می‌کند، و هنگامی که این فشار بیشتر از تنش تسلیم فولاد شود، ترک‌های هیدروژنی شکل می‌گیرند [۲۰ و ۲۱].

مراحل زیر به طور خلاصه بیانگر نحوه ایجاد ترک هیدروژنی در فولاد هستند.

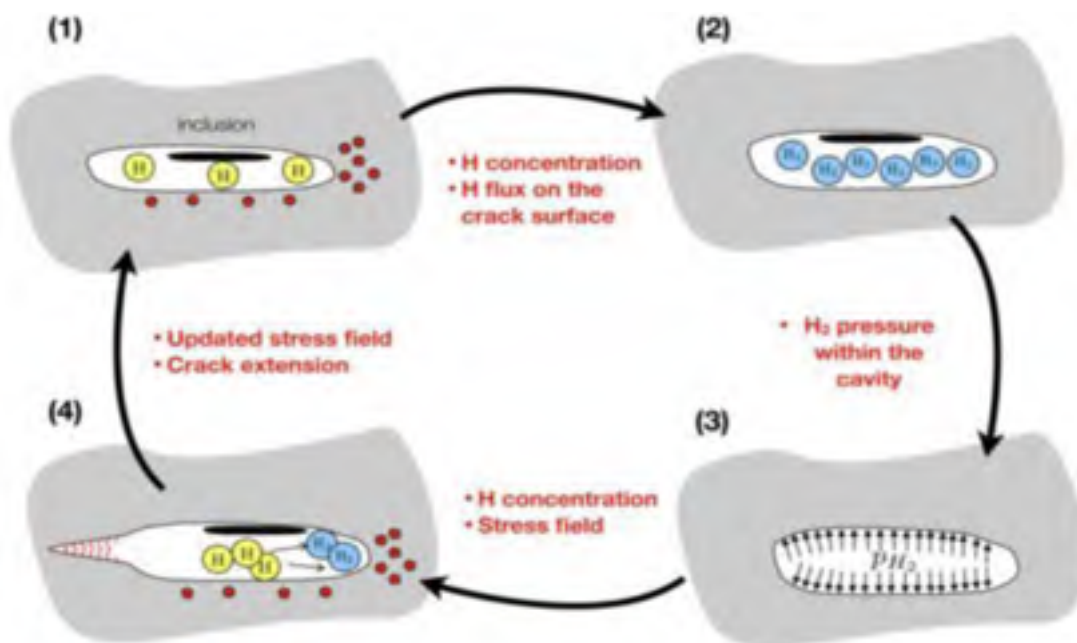
مرحله اول: نفوذ هیدروژن (طبق مراحل ذکر شده در بالا) بین آخال‌ها و زمینه فولاد.
مرحله دوم: ترکیب اتم‌های هیدروژن و ایجاد مولکول‌های آن.
مرحله سوم: ایجاد فشار زیاد حاصل از فرایند مرحله دوم.
مرحله چهارم: شروع ترک بوسیله فشار ایجاد شده در مرحله سوم [۱۹ و ۲۲]، شکل ۳.

نظریات موجود درباره مکانیزم عملکرد ترک‌های هیدروژنی

در مورد ترک‌های هیدروژنی نظریه‌های مختلفی وجود دارد از جمله:

Hydride Induced Embrittlement, Hydrogen- Enhanced Decohesion (HEDE), Hydrogen- Enhanced Localized Plasticity, Internal Pressure Theory [17, 23 - 26].

که در این میان، نظریه زاپفی [C. Zapffe] و تتلمن [A.S. Tetelman]



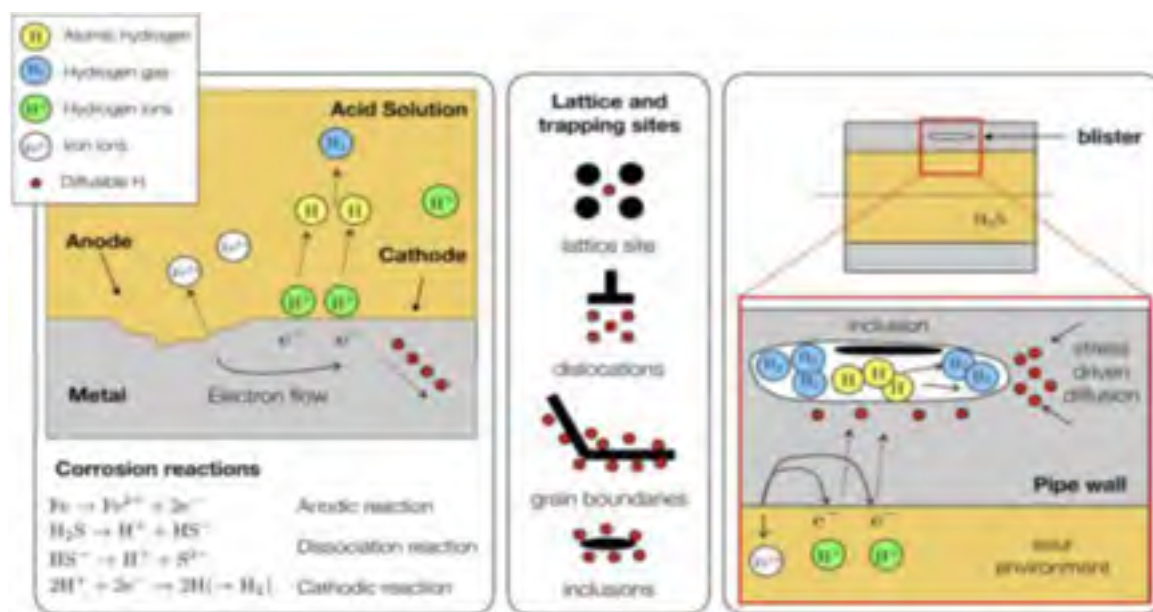
شکل ۳ - چهار مرحله ضروری برای شکل گیری ترک هیدروژنی [۱۹ و ۲۲]

1 - Segregated Zones

2 - Manufacturing, Deoxidation and Desulfurization process

محققان در این آزمایش ثابت کردند که مورفولوژی آخال‌ها به دو نوع کشیده شده و کروی تقسیم می‌شود. در مورد آخال‌های کشیده شده بنابه نتایج بدست آمده از EDS (شکل ۵) مشخص شد که این نوع آخال‌ها شامل مقادیر زیادی از Mn و S بوده و عناصر MnS را در ترکیب با هم می‌سازند!

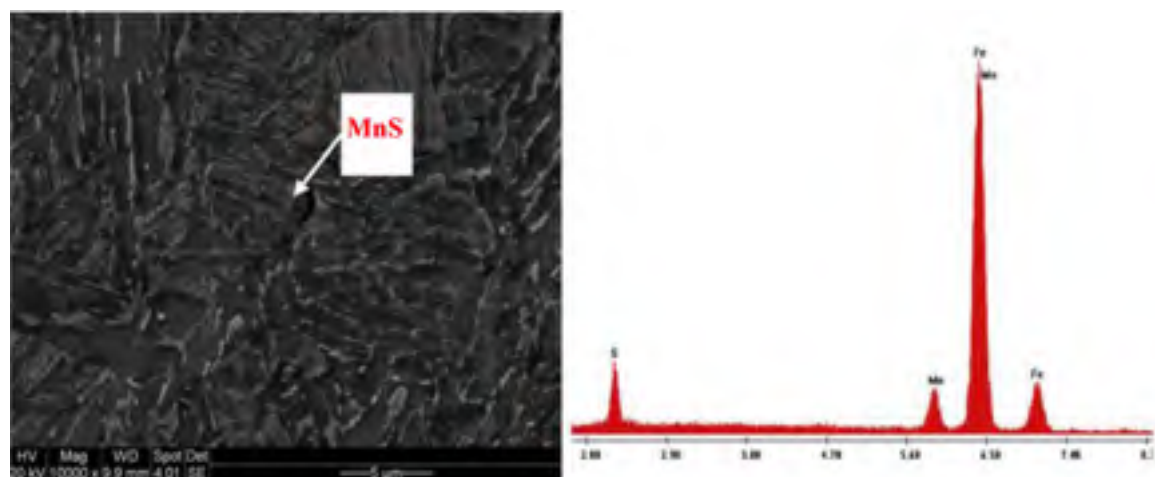
در یک تحلیل آماری از نمونه فولاد API5L X100 که توسط جین و همکاران [۲۹] انجام شد، نتایج زیر بدست آمدند. در این آزمایش به طور تصادفی پنجاه نقص از ساختار فولاد انتخاب شدند که ۵۸ درصد آنها میکروخفزه و ۴۲ درصد آنها آخال بودند. از میان آخال‌ها، نوع آلومینیومی بیشترین تعداد را داشت، (طبق جدول شماره ۴).



شکل ۴ - تشریح طرز رخداد ترک هیدروژنی بر اساس نظریه Internal Pressure Theory [۱۹ و ۲۲]

جدول ۴ - آمار توزیع آخال‌های موجود در فولاد API X100 [۲۹]

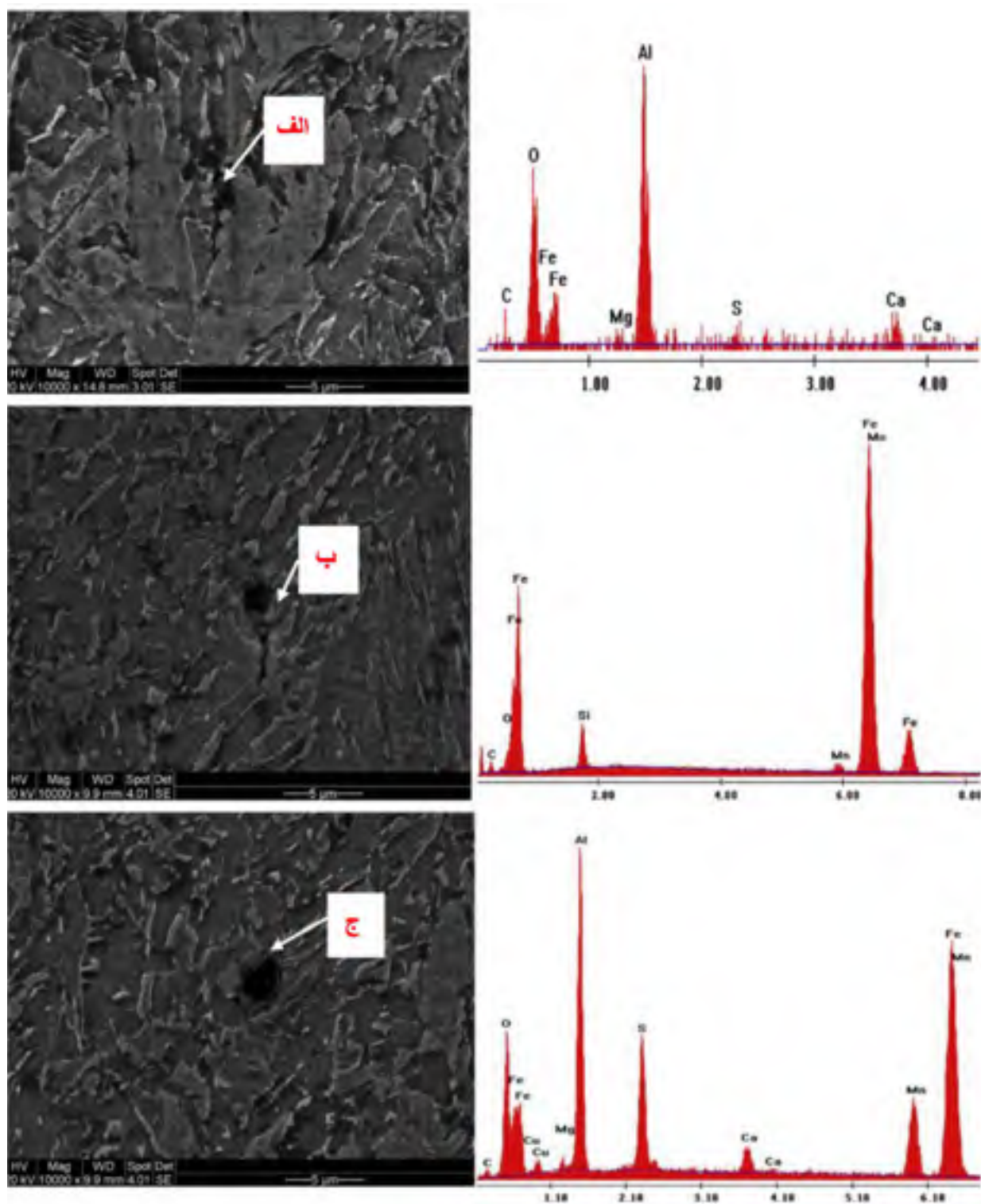
Micro-voids	Ca-Al-O-S- enriched	Al-enriched	Si-enriched	MnS	نوعی آخال
۲۹	۲	۱۷	۱	۴	تعداد
۵۸	۸	۳۲	۳	۸	درصد (%)



شکل ۵ - تصاویر SEM و EDS از آخال MnS موجود در فولاد API5L X100 [۲۹]

غنی شده با آلومینیوم اکسید و سیلیسیوم اکسید با زمینه فلزی فولاد کوهیریت نشده‌اند. همچنین در خط اتصال آخال/ زمینه حفره‌هایی وجود دارد که می‌توانند به عنوان تله‌های هیدروژنی عمل کنند.

در مورد آخال‌های کروی شکل نیز، مشاهده شد که از نوع سیلیکون، آلومینیوم و کلسیم غنی شده می‌باشند^۱. (شکل ۶) در قسمت الف و ب شکل ۶ از تصاویر SEM به خوبی قابل مشاهده است که آخال‌های

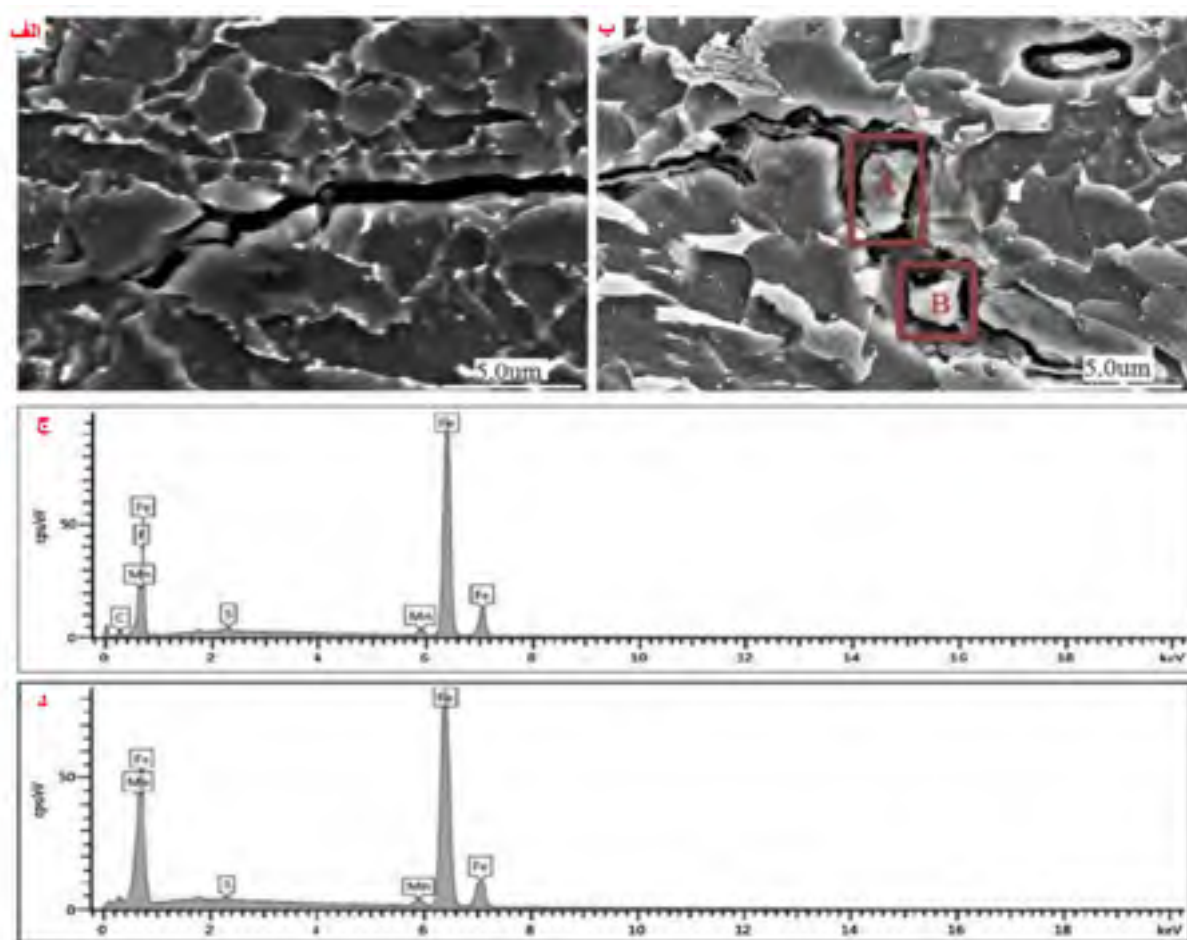


شکل ۶- تصاویر SEM و EDS از آخال الف) آلومینیوم اکسیدی ب) سیلیسیوم اکسیدی ج) کلسیم - آلومینیوم - اکسیژن ت سولفور [۲۹]

سولفیدی، ارتباطی قوی وجود دارد. مهدی بناب و همکاران [۳۵] با آزمایش روی دو نمونه فولاد خط لوله X60، X70 نتیجه گرفتند که مهمترین عامل بر حساسیت فولاد به ترک هیدروژنی، آخال‌های منگنز سولفیدی و مرکز منطقه جدایش عناصر می‌باشد^۱. در نتیجه بررسی‌های همین محقق ذکر شده است که هیچ ترکی در نمونه‌های مورد بررسی X60، X70 از آخال‌های اکسیدی شروع نشده است بنابراین میتوان نتیجه گرفت که آخال‌های اکسیدی به علت شکل کروی دارای تمرکز تنش ناچیز بوده و اغلب نمی‌توانند عامل شروع ترک هیدروژنی باشند. در ادامه برای درک بهتر موضوع، به تحلیل تصاویر SEM و آنالیز EDAX بدست آمده از کار همین محقق، پرداخته شده است. تصویر ۷ الف و ب به ترتیب نشانگر سایت‌های شروع ترک هیدروژنی در نمونه فولاد X60، X70 بوده و قسمت پ و ت این تصویر به ترتیب آنالیز EDAX آخال‌های A و B را نشان می‌دهد. قسمت الف و ب نشانگر وجود ترک در وسط ضخامت سطح مقطع است. میتوان دریافت که در هیچ یک از نمونه‌ها ترک از آخال‌های اکسیدی شروع نشده است. ونیز قابل مشاهده است که در نمونه API X70 ترک در امتداد آخال منگنز سولفیدی شروع شده است. قسمت پ و ت تایید کننده منگنز سولفیدی بودن این آخال‌ها هستند.

با توجه به داده‌های بدست آمده، محققین دریافتند که اکثر آخال‌های موجود در ساختار فولاد از نوع آلومینیومی با مورفولوژی کروی بوده و آخال‌های MnS به ندرت در این بین دیده می‌شوند زیرا مقدار سولفور در فرایند ساخت فولاد پایین نگه داشته می‌شود.

- بررسی رابطه بین آخال‌های غیرفلزی و ترک هیدروژنی:
به طور کلی در ارتباط با شروع ترک‌های هیدروژنی نظر بر این است که اتم‌های هیدروژنی موجود در ساختار فولاد در میکرو حفره‌ها و آخال‌های غیرفلزی به دام انداخته شده و در ترکیب با یکدیگر مولکول‌های هیدروژن را تشکیل می‌دهند. اگر فشار حاصل از این فرایند بیش از تنش تسلیم فولاد باشد، ترک از آخال و حفره شروع می‌شود. اثبات شده است که بهترین مکان برای شروع ترک، آخال‌های منگنز سولفید کشیده شده هستند. این آخال‌ها به علت فرم تیزی که دارند باعث تمرکز تنش و در نهایت ایجاد ترک می‌شوند [۳۰-۳۲]. موور و وارگا [۳۳] دریافتند که مضرترین فاکتور در افزایش حساسیت فولاد به ترک هیدروژنی، شکل آخال‌های منگنز سولفیدی می‌باشد. دامیزی و همکاران [۳۴] گزارش دادند که بین حساسیت فولاد به ترک هیدروژنی، مقدار گوگرد و آخال‌های منگنز



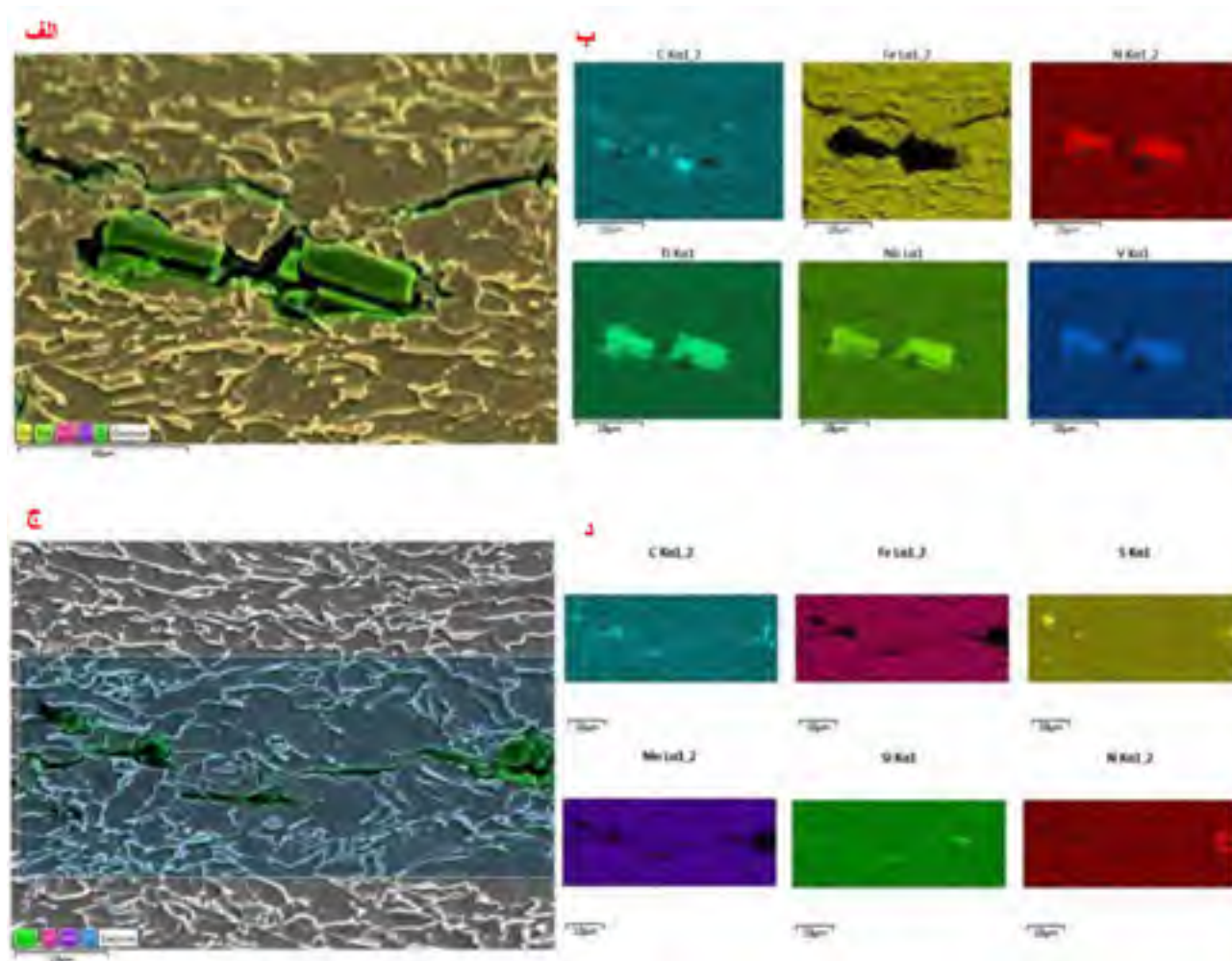
شکل ۷ - سایت‌های شروع ترک در الف) نمونه فولاد API X60 ب) نمونه فولاد API X70 ج و د) آنالیز EDAX آخال A، B [۳۵]

۱ - لازم به ذکر است که حساسیت فولاد به ترک در مرکز منطقه تفکیک مربوط به غلظت بالای عناصر S، Mn، Si می‌باشد، به طوری که این عناصر عاملی برای جذب هیدروژن و شروع ترک محسوب می‌شوند

ترک شروع می‌شود. نکته قابل توجه دیگر، انتشار ترک می‌باشد. طبق قسمت‌های پ و ت در ارتباط با چگونگی انتشار ترک می‌توان دو نکته عمده را بیان کرد. اول اینکه ممکن است ترک‌های شروع شده از نواقص ساختاری به هم پیوسته و موجب بوجود آمدن یک ترک بزرگتر (انتشار ترک) شوند. دوم اینکه جدایش برخی عناصر مانند کربن، سیلیکون، نیتروژن و سولفور منطقه‌ای سخت، ترد و شکننده و مستعد به انتشار ترک فراهم می‌کند.

روش‌هایی برای بهبود مقاومت خطوط لوله فولادی در مقابل عوامل ذکر شده ارائه شده است. در این باره اکثر محققین براین باورند که افزودن عناصر میکرو آلیاژی بر کنترل شکل آخال‌ها می‌تواند مقاومت فولاد در برابر ترک‌های هیدروژنی را بهبود بخشد. به عنوان مثال، موون و همکاران [۳۷] با بررسی تاثیر افزودن کلسیم به فولاد روی حساسیت فولاد به ترک هیدروژنی به این نتیجه رسیدند که این امر بنابه دو دلیل مقاومت فولاد در برابر ترک را بهبود می‌بخشد. دلیل اول این است که کلسیم با جذب گوگرد

همچنین حجازی و همکاران [۳۶] نشان دادند که مضرترین آخال‌ها در خطوط لوله فولادی آلومنیوم - سیلیکون - کلسیم اکسید و منگنز سولفید کشیده شده هستند و از آنجا که منگنز سولفید چقرمگی بدنه لوله را کاهش می‌دهد، مضرتر از همه در نظر گرفته می‌شود. مهتدی بناب و همکاران [۱۱] طی آزمایش روی نمونه فولاد API X70 نشان دادند که رسوبات کربونیتريدی نیز همانند آخال‌های منگنز سولفیدی می‌توانند عامل اصلی شروع ترک هیدروژنی در فولاد باشند. برای درک بهتر موضوع در تصویر ۸، عکسی از این نوع رسوب آورده شده است. قسمت الف این تصویر نشان می‌دهد که ترک هیدروژنی از دو مکان از نواقص ساختاری شروع شده است. قسمت ب نوع این نواقص، که از نوع رسوبات کربونیتريدی پیچیده مانند (Ti, Nb, V) و (C, N) هستند، را معین می‌کند. ویژگی این نوع رسوبات سخت، شکننده و کوهیرنت^۱ نشده با زمینه فلزی بوده و تمرکز تنش بالا ایجاد می‌کنند. واضح است زمانی که تجمع هیدروژن در این مناطق به میزان بحرانی برسد،



تصویر ۸ - شروع ترک هیدروژنی بعد از ۳ ساعت شارژ، ترک از رسوبات کربونیتريدی پیچیده مانند (Ti, Nb, V) و (C, N) شروع شده است. (ب) نقشه EDS از مناطق شروع ترک (پ) تصاویر SEM از سایت انتشار ترک هیدروژنی (ت) نقشه EDS از سایت رشد ترک [۱۱]

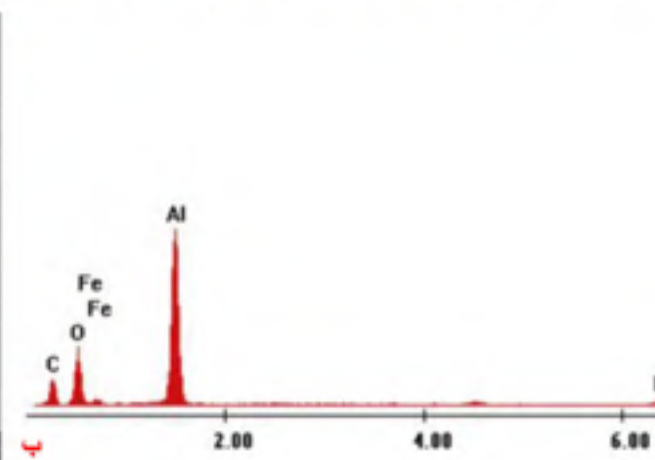
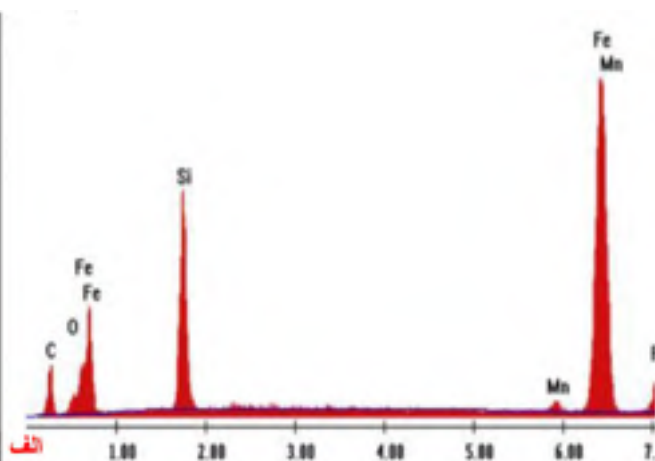
انتقال به ترک هیدروژنی دارد. طی دو دهه گذشته مطالعات صورت گرفته بیشتر در باره تاثیر ترکیبات تشکیل دهنده فولاد، میکروساختار و آخال در زمینه خوردگی وابسته به هیدروژن سولفید تمرکز داشته‌اند [۳۸-۴۴]. و به ندرت مطالعاتی در مورد نقش میکروساختار بر مقاومت خطوط لوله به ترک هیدروژنی صورت گرفته است.

به طور کلی درباره نقش میکروساختار روی ترک هیدروژنی، نظر بر این است که فولاد با ساختار فریتی (ساختار نرم) مقاوم در برابر ترک است ولی از آنجایی که این فاز به تنهایی از استحکام کافی برخوردار نیست، جهت تولید فولاد پراستحکام و بالا بردن چقرمگی شکست، به آن کمی پرلیت نیز اضافه می‌کنند. پرلیت ساختاری است که از دو فاز فریت و سمنتیت تشکیل شده و مقاومت بالاتری نسبت به فریت داشته ولی به علت سختی و شکنندگی، مستعدتر به رشد ترک هیدروژنی است [۴۵]. همچنین در مورد نقش میکروساختار بر شروع و انتشار ترک هیدروژنی در فولاد نظر بر این است که آخال‌های غیرفلزی، به عنوان سایت‌های به تله اندازی هیدروژن، زمینه را

از ساختار فولاد، از تشکیل منگنز سولفید جلوگیری می‌کند بنابراین تعداد آخال‌های مضر منگنز سولفیدی کاهش می‌یابد و دلیل دوم اینکه افزودن کلسیم باعث ایجاد آخال‌ها کلسیم سولفیدی می‌شود. با اینکه بسیاری از تحقیقات نشان می‌دهد آخال‌های منگنز سولفیدی عامل شروع ترک هیدروژنی هستند، ولی در آزمایش جین و همکاران [۲۹] بر روی نمونه فولاد API 5L X100 هیچ نشانه‌ای از شروع ترک از آخال‌های منگنز سولفیدی یافت نشد بلکه آنها مشاهده کردند که ترک هیدروژنی در نمونه فولاد مورد آزمایش از آخال‌های آلومینیوم و سیلیسیوم غنی شده، که شکل کروی دارند، آغاز می‌شود (شکل ۹). همانطوری که در شکل ۹ نیز مشاهده می‌شود، در قسمت الف ترک از آخال سیلیسیومی آغاز و در قسمت ب نیز ترک از آخال آلومینیومی آغاز شده است.^۱

تاثیر میکروساختار فولاد:

میکروساختار فولادها نقش اساسی در حساسیت فولادهای خطوط



شکل ۹ - تصویر SEM از مقطع عرضی نمونه فولاد API 5L X100 و ترکیبات شیمیایی بدست آمده از آخال مشخص الف) آخال سیلیسیومی غنی شده ب) آخال آلومینیومی غنی شده [۲۹]

۱ - قابل ذکر است که جنس آخال‌ها از طیف EDS تعیین می‌گردد

برای شروع ترک، و فازهای سخت بینیتی، مارتزیتی و همچنین مارتزیت/آستنیتی با ایجاد تمرکز بالای تنش، در خط اتصال بین فاز و زمینه فولاد، زمینه را برای انتشار ترک فراهم می‌کنند. در مقابل فریت سوزنی با توجه به ماهیت نرمی که دارد، تا حدودی از شروع و رشد ترک جلوگیری کرده و انتشار ترک‌های هیدروژنی را به تاخیر می‌اندازد.

در ادامه به منظور واکاوی بیشتر موضوع، به بررسی چندین نظریه در ارتباط با تاثیر انواع میکروساختار غالب فولاد، بر ترک هیدروژنی می‌پردازیم.

در ادامه به منظور واکاوی بیشتر موضوع، به بررسی چندین نظریه در ارتباط با تاثیر انواع میکروساختار غالب فولاد، بر ترک هیدروژنی می‌پردازیم. بوشی و همکاران [۴۶] طی شارژ هیدروژنی سه نمونه فولاد خط لوله با میکروساختار غالب $F+B$ (بینیت به مقدار ۳۰ درصد)، $F+M/A$ (بینیت به مقدار کم در زمینه فریتی) و $F+M$ مشاهده کردند که در نمونه با میکروساختار $F+B$ ترک اساساً در طول مرز با ساختار بینیتی^۴ منتشر شده^۵ و در نمونه با میکروساختار غالب $F+M/A$ ترک در طول خط اتصال بین زمینه فریتی و مارتزیت/آستنیتی منتشر می‌شود. همچنین در نمونه با میکروساختار غالب $F+M$ ترک هیدروژنی هم در طول خط اتصال دو فاز مارتزیت و فریت و هم درون فاز سخت مارتزیتی منتشر می‌شود.^۶ اشکال ۱۰-۱۲ به ترتیب بیانگر این موضوع هستند. بنابه گزارش این محقق، از میان سه نمونه مورد آزمایش نمونه‌های $F+B$ و $F+M/A$ دارای مقاومت بهتری نسبت به نمونه $F+M$ می‌باشند. لی و همکاران [۴۸] با انجام آزمایش روی سه نمونه فولاد خط لوله API X80 با میکروساختار غالب QF و $GB+AF$ و $LB+GB$ مشاهده کردند که با شارژ هیدروژنی نمونه‌ها، هیچ ترکی در نمونه‌های QF و

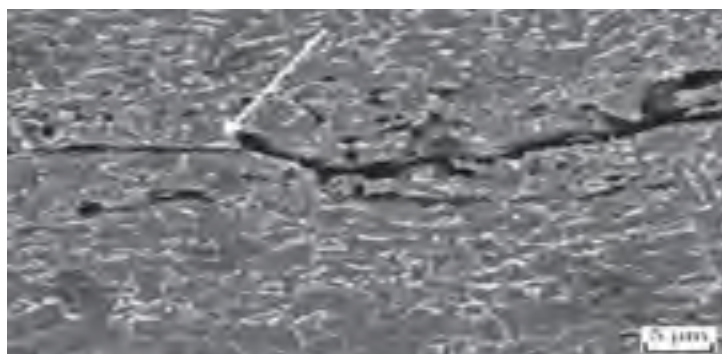
شکل ۱۴ الف نیز تصویر SEM از مسیر انتشار ترک این بار در مقطع عرضی فولاد $LB+GB$ است. از این شکل می‌توان دریافت که سایت آخال کروی شکل Al_2O_3 نقش بسزایی در شروع ترک داشته است. قسمت ب این شکل تحلیل EDS از ذرات موجود در مسیر ترک را نشان می‌دهد.

به عقیده این محقق، علت مقاومت کم فولاد با میکروساختار غالب $LB+GB$ این است که مرزهای LB می‌توانند اتم‌های هیدروژن را به تله انداخته و عاملی بر شروع ترک از نوع هیدروژنی باشند. قابل ذکر است که در این نوع فولاد، ترک هیدروژنی در طول حد واسط بین نواحی M/A و زمینه فریتی منتشر شده است (مطابق شکل ۱۳ ب). نتایج حاصل از موارد الف و ب نیز این موضوع رو تایید می‌کنند که آخال‌های غیر فلزی موجود در ساختار فولاد نقش مهمی در شروع ترک هیدروژنی داشته و فازهای سخت بینیتی، مارتزیتی و مناطق مارتزیت/آستنیتی، نقش مهمی در انتشار ترک دارند.

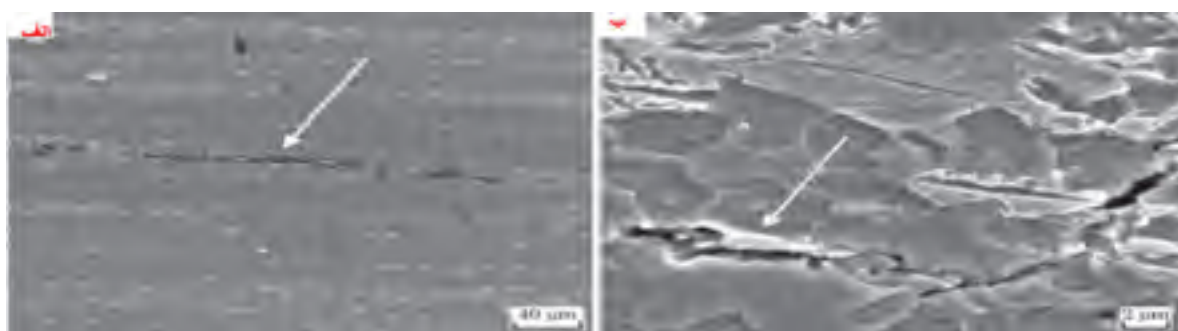


شکل ۱۰ - تصویر SEM از مسیر انتشار ترک با میکروساختار غالب فریت + بینیت [۴۶]

- 1 - Ferrite and Bainite
- 2 - Ferrite and Martensite/Austenite islands
- 3 - Ferrite and Martensite
- 4 - straightly propagated mainly along band-like bainite boundary (جهت تطابق ترجمه آورده شده است)
- ۵ - همانطور که از شکل ۱۰ نیز پیداست، فاز بینیت معمولاً به عنوان تله هیدروژنی عمل کرده و نقش اساسی در شروع و انتشار ترک دارد.
- ۶ - به طور کلی مارتزیت در فولاد به عنوان یک فاز سخت، میتواند سایت ممتاز برای شروع ترک هیدروژنی باشد. [۴۷]
- 7 - Quasi-polygonal Ferrite
- 8 - Granular Bainite and Acicular Ferrite
- 9 - Lath Bainite and Granular Bainite
- ۱۰ - قابل ذکر است که ترک‌های پله‌ای (Stepwise Crack) خصوصیتی از ترک‌های هیدروژنی هستند. [۴۷]
- ۱۲ - خود این مسئله بیانگر این است که شکل غالب ترک از نوع مرزدانه‌ای (Transgranular) همراه با مقدار کمی ترک از نوع درون‌دانه‌ای (Intergranular) می‌باشد.
- ۱۳ - همانطور که قبلاً ذکر شد به طور کلی ترک از آخال‌های غیر فلزی که به عنوان تله‌های هیدروژنی برگشت ناپذیر عمل می‌کنند، شروع می‌شود. [۴۸]
- 14 - Lath Bainite



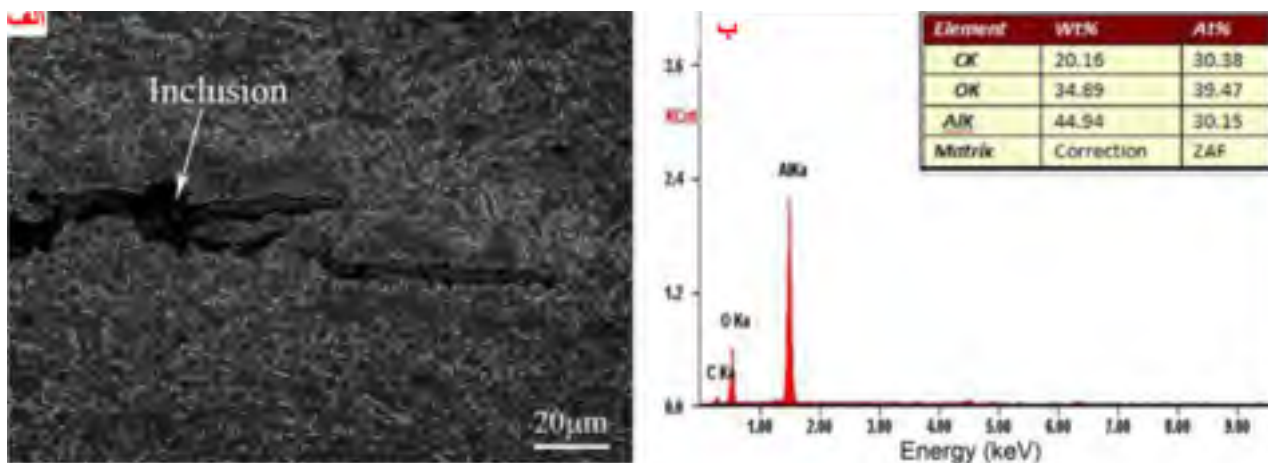
شکل ۱۱ - تصویر SEM از مسیر انتشار ترک با میکروساختار غالب فریت چند ضلعی + مناطق مارتزینت/آستنیت [۴۶]



شکل ۱۲ - تصویر SEM از مسیر انتشار ترک با میکروساختار غالب مارتزینت + فریت (الف) در طول خط اتصال مارتزینت و فریت، (ب) درون فاز سخت مارتزینت [۴۶]



شکل ۱۳ - تصاویر الف) OM و ب) SEM از ترک در فولاد API X80 با میکروساختار LB+GB [۴۸]



شکل ۱۴ - الف) تصویر SEM از ترک در فولاد با میکروساختار LB+GB (ب) تحلیل EDS از ذرات موجود در مسیر ترک هیدروژنی [۴۸]

تأثیر عناصر آلیاژی و ترکیب شیمیایی فولاد:

عناصر آلیاژی با اهداف متفاوتی به ساختار فولادها اضافه می‌شوند؛ با این حال عناصر آلیاژی، به تنهایی یا در ترکیب با یکدیگر، با تغییر میکروساختار فولاد و خواص آخال‌ها، نفوذ هیدروژن به فولاد را تسهیل کرده و فولاد را به ترک هیدروژنی حساس کنند [۴۹]. بنابراین هنگام افزودن عناصر آلیاژی به فولاد، باید هر دو شرط استحکام بالای فولاد و مقاومت فولاد در برابر ترک هیدروژنی، در نظر گرفته شود. عناصر میکرو آلیاژی رایج برای فولاد خطوط لوله عبارت‌اند از: Mn , Mo , Cr , Ni , Nb , V , Ti , Cu [۵۰]. نقش این عناصر در ارتباط با مقاوم یا حساس کردن فولاد بسیار کلیدی است. برای مثال اثبات شده است که مقدار فسفر کمتر از ۰٫۰۰۸ درصد وزنی باعث حفظ مقاومت فولاد در برابر ترک می‌شود [۵۱]. اثبات شده است که طی فرایند ریخته‌گری، منگنز تمایل شدیدی به جدایش از مرکز منطقه تفکیک و ترکیب با گوگرد در مرحله انجماد، برای ایجاد آخال منگنز سولفید دارد [۵۲، ۵۳]. از طرف دیگر بنابه تحقیقات انجام شده توصیه می‌شود برای فولاد با مقدار گوگرد بیشتر از ۰٫۰۰۱ درصد، نسبت کلسیم به گوگرد بیش از ۱/۵ نگه داشته شود [۵۴]. در میان عناصر آلیاژی، مس جایگاه ویژه دارد زیرا این عنصر آلیاژی رسوبات غنی نانو مقیاسی مس را تولید می‌کند که این رسوبات نقش مهمی در بهبود مقاومت فولاد به ترک هیدروژنی بازی می‌کنند [۵۵].

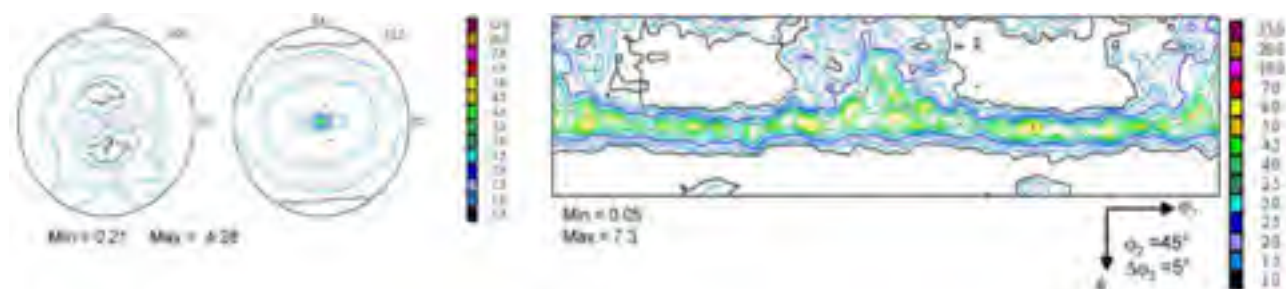
تأثیر بافت فولاد:

بافت کریستالوگرافی یک فولاد نقش اساسی در حساس بودن یا مقاوم بودن آن در برابر ترک هیدروژنی دارد. به طوری که امروزه برای بالا بردن مقاومت فولادهای خطوط لوله در برابر ترک‌های هیدروژنی یا ترک‌های خوردگی توام با تنش از روش‌های نوین کنترل بافت و مهندسی مرز دانه در سطح آزمایشگاهی استفاده می‌شود [۵۶ و ۵۷]. تحقیقات زیادی در این زمینه صورت گرفته و

اکثر محققین بر این باورند که میتوان از طریق فرایند کنترل نورد گرم، بافت غالبی در فولاد ایجاد کرد که تا حد زیادی مقاوم در برابر ترک هیدروژنی باشد. در ادامه به بررسی چندین نظریه در این زمینه می‌پردازیم.

ونینگاس و همکاران [۵۸] گزارش کردند که کنترل نورد گرم فولاد، با دمای نهایی نورد ۸۰۰ - ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد، می‌تواند برای تولید فولاد با بافت کریستالوگرافی غالب ND {۱۱۱} و ND {۱۱۲} و ND {۰۱۱} مورد استفاده قرار گیرد. بنابه ادعای این محقق با این کار حساسیت فولاد به ترک هیدروژنی کاهش می‌یابد. دلیل این کار بدین صورت توسط ونینگاس ذکر شده که با این کار اولاً تعداد مسیرهای مرز دانه‌ای و درون دانه‌ای کم مقاومت ایجاد شده بوسیله دانه با جهت گیری ND {۰۰۱} کاهش می‌یابد. ثانیاً احتمال بهم آمیختگی و انتشار ترک هیدروژنی از طریق کرنش پلاستیک بزرگ بوجود آمده بوسیله فعل و انفعال ترک کاهش می‌یابد. ثالثاً تعداد مسیرهای مرز دانه‌ای مقاومت بالا فراهم شده بوسیله مرز دانه‌های CSL و مرز دانه‌های کم زاویه LAB_s پدید آمده بین دانه با جهت بافت فیبری ND {۱۱۱}، افزایش می‌یابد. طبق آزمایش این محقق بعد از شارژ هیدروژنی نمونه فولاد نورد گرم شده هیچ ترکیبی یافت نمی‌شود. محقق دلیل این امر را بدین صورت ذکر می‌کند که چون بافت غالب فولاد در نمونه نورد گرم شده ND {۱۱۱} بوده و بدور از پلی کریستال تصادفی است (شکل ۱۵) و نیز میزان مرزهای کم زاویه حدود ۴۰ درصد بیشتر از نمونه‌هایی که نورد گرم نشده است و همچنین میزان مرزهای زاویه بالا HAB_s حدود ۴۵ درصد کمتر از دیگر نمونه هاست، چنین مقاومتی دور از انتظار نیست.^۱

مهندی بناب و همکاران [۶۰] با انجام آزمایش روی نمونه فولاد API X60، ادعای ونینگاس و همکاران در ارتباط با میزان موثر بودن روش نورد گرم بر افزایش مقاومت خطوط لوله به ترک هیدروژنی را تایید کردند.



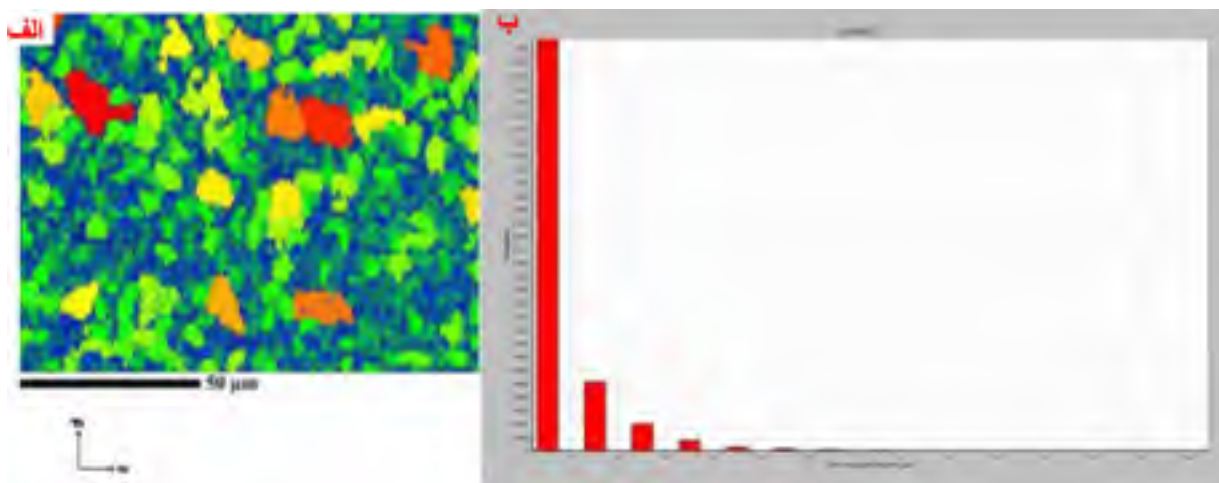
شکل ۱۵ - تصاویر قطبی {۲۰۰} و {۲۲۲} اخذ شده از EBSD ($\phi_2=45^\circ$) برای نمونه‌ی نورد گرم (عاری از ترک هیدروژنی) [۵۸]

- ۱ - همانطور که در بخش‌های قبل ذکر شد، این نوع آخال اصلی‌ترین سایت شروع ترک هیدروژنی می‌باشد.
- ۲ - زیرا از یک طرف کلسیم، با جذب گوگرد از تشکیل آخال‌های منگنز سولفیدی جلوگیری می‌کند و از طرف دیگر منجر به تشکیل آخال‌های کرومی شکل کلسیم سولفیدی می‌شود که تمرکز تنش پایین داشته و نمی‌تواند باعث ایجاد ترک شوند.
- ۳ - Low-angle grain boundaries
- ۴ - High-angle grain boundaries
- ۵ - قابل ذکر است که مقاومت مرزهای کم زاویه در برابر ترک هیدروژنی در مراجع به خوبی شناخته شده است، [۵۹].

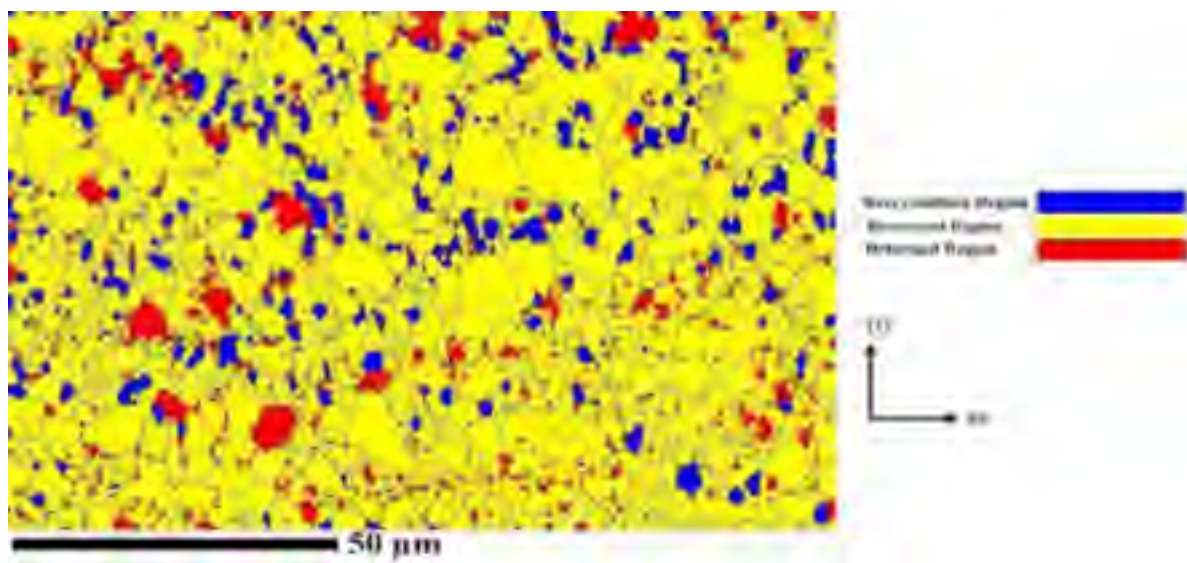
رشد ترک فراهم می کنند^۳.

در ارتباط با نقش جهت گیری دانه ها بر ترک هیدروژنی، مهدی بناب و همکاران [۶۴] با انجام آزمایش روی نمونه فولاد API 5L X70 مشاهده کردند که در مسیر انتشار ترک میزان مرزهای LABS و $\Sigma 1$ کمتر از نواحی دیگر است به عبارت دیگر نواحی از فولاد که تمرکز این نوع مرزها در آن کمتر است، حساس به ترک هیدروژنی می باشند. علاوه بر این طبق گزارش این محقق جهت مرزدانه هایی که ترک از آن شروع کرده از نوع دانه با جهت $\{100\}$ است. برای درک بهتر موضوع تصویر EBSD و IPF^2 از میسر انتشار ترک به همراه کسر مرزهای CSL در این مسیر در شکل ۱۸ و ۱۹ آورده شده است.

طی این آزمایش زمانی که نمونه برای مدت ۵ دقیقه، در دمای ۹۵۰ درجه سانتی گراد آنیل شود، بعد از شارژ هیدروژنی هیچ ترک هیدروژنی در نمونه مشاهده نمی گردد. این محقق علت مسئله را این گونه ذکر کرده است که با افزایش دمای آنیل، اولاً تعداد دانه های ریز در فولاد افزایش می یابد (تصویر ۱۶)^۱. ثانیاً بافت نمونه منظم و بدور از پلی کریستال تصادفی می شود^۲. ثالثاً میزان قابل توجهی از دانه ها بازیافت شده و میزان اندکی از دانه ها به صورت تغییر شکل یافته باقی می مانند (شکل ۱۷). خود این مسئله می تواند عاملی بر مقاومت فولاد در برابر ترک هیدروژنی محسوب شود. زیرا انرژی ذخیره شده در دانه های تغییر شکل یافته زیاد بوده و مسیر راحتی برای



شکل ۱۶ - الف) نقشه اندازه دانه ب) فراوانی نسبی قطر دانه در نمونه فولاد API X60 [۶۰]

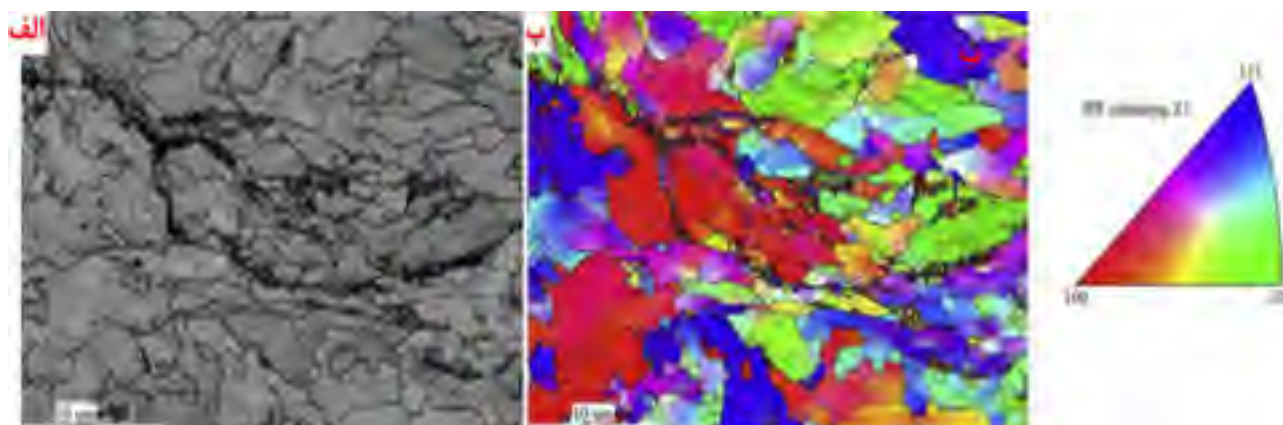


شکل ۱۷ - نقشه تصویر مجدد نمونه فولاد API X60 [۶۰]

۱ - طبق این تصویر میتوان دریافت که اندازه اکثر دانه ها بین ۱-۱۰ میکرومتر است. (قابل ذکر است که اثبات شده است اندازه دانه از جمله عواملی است که میتواند نقش بسزایی در حساسیت فولاد به ترک هیدروژنی داشته باشد [۶۱]. حجازی و همکاران [۳۶] ذکر کرده اند که دانه ها با ابعاد خوب چقرمگی شکست بالا و در نتیجه مسیر مقاوم به ترک هیدروژنی فراهم می کنند.)

۲ - در کارهای قبلی ذکر شده که ترک هیدروژنی اغلب در مسیری که بافت ضعیف و تصادفی داشته باشند، رشد می کند [۱۶، ۳۵، ۶۲ و ۶۳].

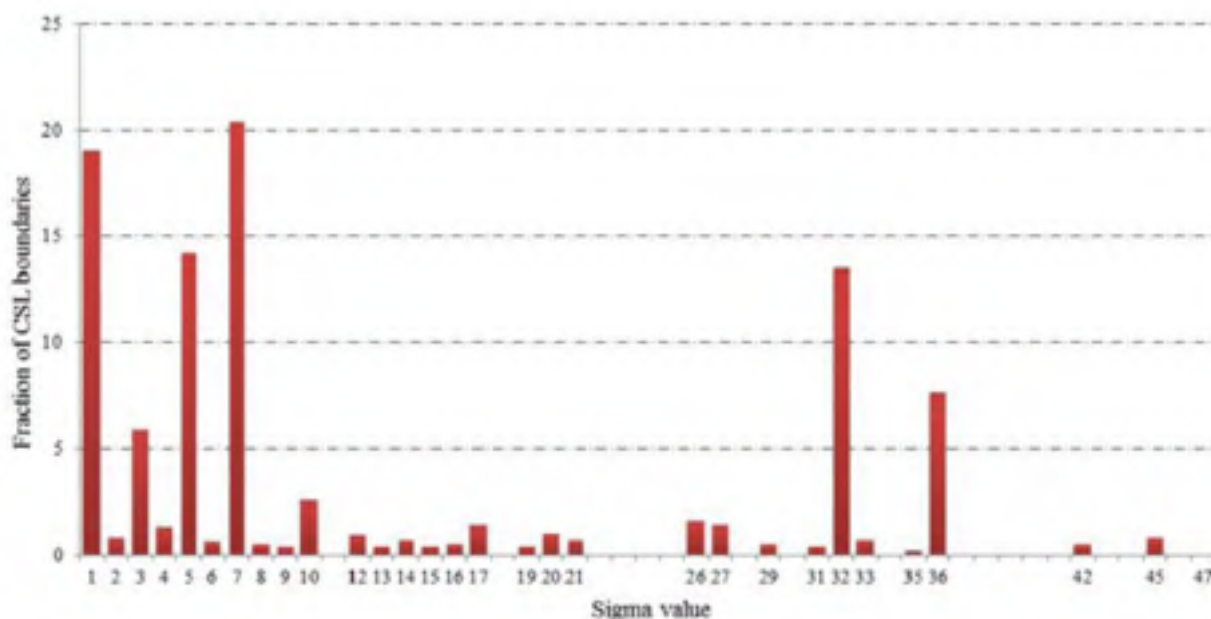
۳ - برای توضیحات بیشتر در ارتباط با تبلور مجدد به مرجع [۴۵] مراجعه شود.



شکل ۱۸ - الف) تصویر EBSD (ب) نقشه IPF از ترک هیدروژنی در وسط ضخامت صفحه RD-TD [۶۴]

جدول ۵ - کسر مرزهای کم زاویه و زاویه بالا در طول مسیر انتشار ترک در فولاد API 5L X70 [۶۴]

۲۶٫۴	درصد مرزهای کم زاویه
۵۲٫۶	درصد مرزهای زاویه بالا



شکل ۱۹ ت کسر مرزهای CSL در طول مسیر انتشار ترک [۶۴]

زاویه بالا یکی از دلایل اصلی شروع و انتشار ترک در خطوط لوله فولادی هستند [۶۵]. جدول ۵ که از مسیر انتشار ترک تهیه شده است در توافق با نظر آرافین می‌باشد. شکل ۱۹ کسر مرزهای CSL در طول مسیر انتشار ترک را نشان می‌دهد. لازم به ذکر است میزان اندک مرزهای $\Sigma 1$ می‌تواند یکی از دلایل حساسیت فولاد به ترک هیدروژنی باشد.

همانطور که از شکل ۱۸ الف وب پیداست ترک از ناحیه‌ای که دارای دانه با جهت $\{100\}$ است، شروع می‌شود. علاوه بر این طبق قسمت ب همین شکل میتوان دریافت که ترک در دانه با جهت گیری $\{111\}$ و $\{110\}$ نیز منتشر شده است در حالی که این جهت‌ها در اکثر مقالات مقاوم در برابر ترک شناخته می‌شوند. لازم به ذکر است اخیرا آرافین و همکاران اثبات کرده‌اند که مرزهای

۱ - باید توجه داشت که مرزهای $\Sigma 1$ دارای انرژی پایین بوده و نواحی از فولاد که دارای کسر زیادی از این نوع مرزها هستند مقاوم در برابر ترک می‌باشند زیرا اثبات شده است که ترک معمولاً از مرزهای انرژی بالا شروع و منتشر می‌شود.

عمل کرده و حساسیت فولاد به ترک را افزایش می‌دهند [۶۴]. هریس و لاتانیزن [۶۷] نفوذ هیدروژن به مرز دانه در نیکل را بررسی کرده و به این نتیجه رسیدند که با کاهش اندازه دانه، نفوذ هیدروژن افزایش می‌یابد. حجازی و همکاران [۳۶] ذکر کرده‌اند که دانه‌ها با ابعاد خوب چقرمگی شکست بالا و در نتیجه مسیر مقاوم به ترک هیدروژنی فراهم می‌کنند.

در ارتباط با اثر دانه بر حساسیت فولاد، برخی محققین عنوان می‌کنند، درست است که در فولاد با دانه‌های ریز تر نفوذ هیدروژن به مرز دانه‌ها افزایش می‌یابد ولی با این کار از تراکم انباشتگی اتم‌های هیدروژن در یک منطقه خاص کاسته شده و این امر می‌تواند باعث افزایش مقاومت فولاد به ترک هیدروژنی شود.

علاوه بر مطالب گفته شده، در زمینه بافت محققین به این نتیجه نیز رسیده‌اند که بافت ND//{۳۳۲} مسیر مقاومی در برابر ترک ایجاد کرده در حالی که بافت ND//{۳۲۱} مسیری مستعد به ترک ایجاد می‌کند [۶۵ و ۶۶].

در آخر این بخش خالی از لطف نیست که به نقش اندازه دانه بر حساسیت فولاد خطوط لوله به ترک هیدروژنی پردازیم. اثبات شده است که اندازه دانه از جمله عواملی است که می‌تواند نقش بسزایی در حساسیت فولاد به ترک هیدروژنی داشته باشد [۶۱]. به طوری که کسر بالای دانه‌های ریز، مرز دانه‌های طویل فراهم می‌کنند و از آنجایی که مرز دانه‌ها به عنوان تله‌های هیدروژنی برگشت پذیر عمل می‌کنند، به عنوان مسیری برای تحریک و پویایی اتم‌های هیدروژن

نتیجه گیری

۱) ترک هیدروژنی حاصل از ترکیب اتم‌های هیدروژن دورن نواقصی است که از واکنش خوردگی بین سطح فولاد و سولفید هیدروژن خاک حاصل می‌شوند.

۲) از بین نظریه‌های موجود در زمینه تشریح مکانیزم عملکرد ترک هیدروژنی، نظریه Internal Pressure Theory قابل قبولترین نظریه است. که طبق این نظریه اتم‌های هیدروژن در نقص‌های ساختاری مانند آخال‌های ترکیبات اکسیدی، آخال‌های منگنز سولفیدی، کاربیدها و نیتريت‌ها و عیوبی در زمینه فلزی فولاد انباشته شده و زمانی که فشار هیدروژن (ناشی از تبدیل اتم‌های هیدروژن به مولکول‌های آن) افزایش می‌یابد، ترک آغاز می‌شود.

۳) آخال‌های غیر فلزی نقش کلیدی در شروع ترک هیدروژنی دارند. بخصوص نوع منگنز سولفیدی آنها به علت ریخت تیزی که دارند، باعث تمرکز تنش می‌شوند. در اکثر مقالات این نوع آخال‌ها به عنوان اصلی ترین مکان برای شروع ترک هیدروژن در نظر گرفته شده‌اند.

۴) افزودن کلسیم به فولاد به بهبود مقاومت فولاد در مقابل ترک کمک می‌کند زیرا از یک طرف با جذب گوگرد از تشکیل آخال‌های منگنز سولفیدی جلوگیری می‌کند و از طرف دیگر منجر به تشکیل آخال‌های کروی شکل کلسیم سولفیدی می‌شود که تمرکز تنش پایین داشته و نمی‌توانند باعث ایجاد ترک شوند.

۵) میکروساختار فولاد نقش اساسی در شدت ابتلای فولادهای خط لوله به ترک هیدروژنی دارد به طوری که میکروساختار فritی با توجه به ماهیت نرمی که دارد تا حدودی انتشار ترک را به تاخیر می‌اندازد. و در مقابل فازهای سخت بینیتی، مارتزیتی و مناطق مارتزیت/آستینیتی با ایجاد تمرکز بالای تنش، در خط اتصال بین فاز و زمینه فولاد، زمینه را برای انتشار ترک فراهم می‌کنند.

۶) بافت کریستالوگرافی نقش اساسی در حساس بودن یا مقاوم بودن فولاد به ترک دارد به طوری که فولاد با بافت تصادفی حساس به ترک هیدروژنی و فولاد با بافت مهندسی شده مقاوم در برابر ترک هیدروژنی است. از راهکارهای مهندسی بافت میتوان به نورد گرم، نورد داغ و نورد سرد اشاره کرد. در نورد گرم به علت اینکه بافت فیبری غالب در فولاد ND//{۱۱۱} است و کمترین بافت تصادفی را دارد، بهترین روش در زمینه مقاوم کردن فولاد به ترک هیدروژنی بوسیله مهندسی بافت است. لازم به ذکر است که دانه‌ها با جهت گیری {۱۰۰} مستعد به شروع و انتشار ترک بوده در حالی که دانه‌ها با جهت گیری {۱۱۱} مقاوم در برابر انتشار ترک است.

۷) مرزهای کم زاویه (LABS) به علت انرژی پایین مقاوم در برابر ترک بوده در حالی که مرزهای زاویه بالا (HABS) مسیر مستعدی برای ترک فراهم می‌کنند.

۸) اندازه دانه از جمله عوامل تاثیرگذار بر حساسیت فولاد به ترک هیدروژنی است. به طوری که برخی محققین بر این باورند که کسر بالای دانه‌های ریز، مرز دانه‌های طویل فراهم می‌کنند و از آنجایی که مرز دانه‌ها به عنوان تله‌های هیدروژنی برگشت پذیر عمل می‌کنند، به عنوان مسیری برای تحریک و پویایی اتم‌های هیدروژن عمل کرده و حساسیت فولاد به ترک را افزایش می‌دهند. در مقابل برخی محققین عنوان می‌کنند، درست است که در فولاد با دانه‌های ریز تر نفوذ هیدروژن به مرز دانه‌ها افزایش می‌یابد ولی با این کار از تراکم انباشتگی اتم‌های هیدروژن در یک منطقه خاص کاسته شده و این امر میتواند باعث افزایش مقاومت فولاد به ترک هیدروژنی شود.

مراجع

- [1] API Specification 5L, American Petroleum Institute, API Publishing Services, Washington DC, 45th Edition, 2012.
- [2] C.J. Trench, J.F. Kiefner, Oil pipeline characteristics and risk factors: illustrations from the decade of construction, A Report, 2001.
- [3] S.K. Sharma, S. Maheshwari, A review on welding of high strength oil and gas pipeline steels, Natural Gas Science and Engineering, Vol. 38, 2017, Pp. 203-217.
- [4] OGM newsletter, Oil and Gas Journal, Vol. 92, No. 52, 1994.
- [5] جفری کمپ، رابرت هارکاوی، جغرافیای استراتژیک خاورمیانه، ترجمه سید مهدی حسینی متین، ۱۳۸۳، تهران پژوهشکده مطالعات راهبردی.
- [6] M.M. Madrid, S.L.I. Chan, J.A. Charles, Hydrogen occlusivity and embrittlement in iron-effect of grain structure and cold work, Materials Science and Technology, Vol. 1, 1985, Pp. 454-460.
- [7] Standard Material Requirements, Sulfide stress cracking resistant metallic materials for oilfield equipment, NACE International, ISBN 1-57590-021-1, 1999.
- [8] J. Gutzeit, Cracking of carbon steel components in amine service, Materials Performance, Vol. 29, 1990, Pp. 54-57.
- [9] R.D. Kane, S.M. Wilhelm, J.W. Oldfield, Review of hydrogen induced cracking of steels in wet H₂S refinery service, Welding Research Council, 1993.
- [10] B. Beidokhti, A. Dolati, A.H. Koukabi, Effects of alloying elements and microstructure on the susceptibility of the welded HSLA steel to hydrogen-induced cracking and sulfide stress cracking, Materials Science and Engineering A, Vol. 507, 2009, Pp 167-173.
- [11] M.A. Mohtadi-Bonab, J.A. Szpunar, R. Basu, M. Eskandari, The mechanism of failure by hydrogen induced cracking in an acidic environment for API 5L X70 pipeline steel, International Journal of Hydrogen Energy, Vol. 40, 2015, Pp. 1096-1107.
- [12] M.A. Mohtadi-Bonab, M. Eskandari, A focus on different factors affecting hydrogen induced cracking in oil and natural gas pipeline steel, Engineering Failure Analysis, Vol. 79, 2017, Pp. 351-360.
- [13] National Energy Board (NEB) Report, The CEPA report on circumferential stress corrosion cracking, 1997.
- [14] R.E. Ricker, Analysis of pipeline steel corrosion data from NBS (NIST) studies conducted between 1922-1940 and relevance to pipeline management, Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology, Vol. 115, 2010, Pp 373-392.
- [15] EUB Report 2007-A: Pipeline Performance in Alberta, 1990-2005, April 2007.
- [16] M.A. Mohtadi-Bonab, M. Eskandari, J.A. Szpunar, Texture, local misorientation, grain boundary and recrystallization fraction in pipeline steels related to hydrogen induced cracking, Materials Science and Engineering: A, Vol. 620, 2015, Pp. 97-106.
- [17] A. Barnoush, Hydrogen embrittlement, Saarland University, 2011.
- [18] T. Michler, J. Naumann, Influence of high pressure hydrogen on the tensile and fatigue properties of a high strength Cu-Al-Ni-Fe alloy, International Journal of Hydrogen Energy, Vol. 35, 2010, Pp. 11373-11377.
- [19] M.A. Mohtadi-Bonab, Mechanism of failure by hydrogen-induced cracking in pipeline steels, Ph.D. Thesis, University of Saskatchewan, 2015.
- [20] R.A. Carneiro, R.C. Ratnapuli, V.F.C. Lins, The influence of chemical composition and microstructure of API linepipe steels on hydrogen induced cracking and sulfide stress corrosion cracking, Materials Science Engineering: A, Vol. 357, 2003, Pp. 104-110.
- [21] H.B. Xue, Y.F. Cheng, Characterization of inclusions of X80 pipeline steel and its correlation with hydrogen-induced cracking, Corrosion Science, Vol. 53, 2011, Pp. 1201-1208.
- [22] A. Traidia, M. Alfano, G. Lubineau, S. Duval, A. Sherik, An effective finite element model for the prediction of hydrogen-induced cracking in steel pipelines, International Journal of Hydrogen Energy, Vol. 37, 2012, Pp. 16214-16230.
- [23] R.A. Oriani, P.H. Josephic, Hydrogen-enhanced load relaxation in a deformed medium carbon steel, Acta Metallurgica., Vol. 27, 1979, Pp. 997-1005.
- [24] C. Zapffe, C.E. Sims, Hydrogen embrittlement, internal stress and defects in steel, American Institute of Mining and Metallurgical Engineers, Vol. 145, 1941, Pp. 225-232.

- [25] A.S. Tetelman, W.D. Robertson, The mechanism of hydrogen embrittlement observed in iron silicon single crystals, American Institute of Mining and Metallurgical Engineers, Vo. 224, 1962, Pp. 775-783.
- [26] C.D. Beachem, A new model for hydrogen assisted cracking (hydrogen embrittlement), Metallurgical and Materials Transactions B, Vol. 3, 1972, Pp. 441-455.
- [27] W.K. Kim, S.U. Koh, B.Y. Yang, K.Y. Kim, Effect of environmental and metallurgical factors on hydrogen induced cracking of HSLA steels, Corrosion Science, Vol. 50, 2008, Pp. 3336-3342.
- [28] V. Kudrin, Steel Making, Moscow: Mir Publishers, 1985.
- [29] T.Y. Jin, Z.Y. Liu, Y.F. Cheng, Effect of non-metallic inclusions on hydrogen-induced cracking of API5L X100 steel, International Journal of Hydrogen Energy, Vol. 35, 2010, Pp. 8014-8021.
- [30] F.A. Nichols, Hydrogen degradation of ferrous alloys, Edited by Richard A. Oriani, John P. Hirth, and Michael Smialowski, Cambridge University, 1986.
- [31] Y. Payandeh, M. Soltanieh, Oxide inclusions at different steps of steel production, Journal of Iron and Steel Research International, Vol. 14, 2007, Pp. 39-46.
- [32] C.F. Dong, X.G. Li, Z.Y. Liu, Y.R. Zhang, Hydrogen-induced cracking and healing behaviour of X70 steel, Journal of Alloys and Compounds, Vol. 484, 2009, Pp. 966-972.
- [33] E.M. Moore, J.J. Wurga, Factors influencing the hydrogen cracking sensitivity of pipeline steel, Materials Performance, Vol. 15, 1976, Pp. 17-23.
- [34] G. Domizzi, G. Anteri, G. Ovejero-Garcia, Influence of sulphur content and inclusion distribution on the hydrogen induced blister cracking in pressure vessel and pipeline steels, Corrosion Science, Vol. 43, 2001, Pp. 325-339.
- [35] M.A. Mohtadi-Bonab, J.A. Szpunar, S.S. Razavi-tousi, A comparative study of hydrogen induced cracking behavior in API 5L X60 and X70 pipeline steels, Engineering Failure Analysis, Vol. 33, 2013, Pp. 163—75.
- [36] D. Hejazi, A.J. Haq, N. Yazdipour, D.P. Dunne, A. Calka, F. Barbaro, E.V. Pereloma, Effect of manganese content and microstructure on the susceptibility of X70 pipeline steel to hydrogen cracking, Materials Science and Engineering: A, Vol. 551, 2012, Pp.40-49.
- [37] J. Moon, S.J. Kim, C. Lee, Role of Ca treatment in hydrogen induced cracking of hot rolled API pipeline steel in acid sour media, Metals and Materials International, Vol. 19, 2013, Pp. 45-48.
- [38] C. Mendibide, T. Sourmail, Composition optimization of high-strength steels for sulfide stress cracking resistance improvement, Corrosion science, Vol. 51, 2009, Pp. 2878-2884.
- [39] M.C. Zhao, Y.Y. Shan, Y.H. Li, K. Yang, Effect of microstructure on sulfide stress corrosion cracking of pipeline steels, Acta Metallurgica Sinica, Vol. 37, 2001, Pp.1087-1092.
- [40] M.C. Zhao, Y.Y. Shan, F.R. Xiao, K. Yang, Y.H. Li, Investigation on the H₂S-resistant behaviors of acicular ferrite and ultrafine ferrite, Materials Letters, Vol. 57, 2002, Pp.141-145.
- [41] S.U. Koh, H.G. Jung, K.B. Kang, G.T. Park, K.Y. Kim, Effect of microstructure on hydrogen-induced cracking of linepipe steels, Corrosion, Vol. 64, 2008, Pp.574-585.
- [42] G.T. Park, S.U. Koh, H.G. Jung, K.Y. Kim, Effect of microstructure on the hydrogen trapping efficiency and hydrogen induced cracking of linepipe steel, Corrosion Science, Vol. 50, 2008, Pp.1865-1871.
- [43] S.S. Nayaka, R.D.K. Misra, J. Hartmann, F. Siciliano, J.M. Gray, Microstructure and properties of low manganese and niobium containing HIC pipeline steel, Materials Science and Engineering A, Vol. 494, 2008, Pp. 456-463.
- [44] Z. Shen, Y.H. Li, Y.Y. Shan, K. Liu, K. Yang, Influence of sulfur content and microstructure of pipeline steels on mechanical property and H₂S-resistant behavior, Acta Metallurgica Sinica, Vol. 44, 2008, Pp. 215-221.
- [۴۵] مهتدی بناب، محمدعلی، نقش بافت، آخال و رسوب ها در شروع و انتشار ترک‌های هیدروژنی در خطوط لوله فولادی API X70، فصلنامه علوم مهندسی خوردگی، ۱۳۹۵، شماره ۱۰، صفحه ۳۱-۴۲.
- [46] X. Shi, W. Yan, W. Wang, L. Zhao, Y. Shan, K. Yang, Effect of microstructure on hydrogen induced cracking behavior of a high deformability pipeline steel, Journal of Iron and Steel Research, Vol. 22, 2015, Pp. 937-942.
- [47] K.D. Chang, J.L. Gu, H.S. Fang, Z.G. Yang, B.Z. Bai, W.Z. Zhang, Effects of heat-treatment process of a novel Bainite/Martensite dual-phase high strength steel on its susceptibility to hydrogen embrittlement, ISIJ International, Vol. 41, 2001, Pp. 1397-1401.

- [48] J. Li, X. Gao, L. Du, Z. Liu, Relationship between microstructure and hydrogen induced cracking behavior in a low alloy pipeline steel, *Journal of Materials Science & Technology*. Vol. 33, 2017, Pp. 1504-1512.
- [49] P. Toussaint, R. De Chatelet, Corrosion Conference, NACE, 2009, Pp. 1-18.
- [50] F. Huang, X.G. Li, J. Liu, Y.M. Qu, J. Jia, C.W. Du, Hydrogen-induced cracking susceptibility and hydrogen trapping efficiency of different microstructure X80 pipeline steel, *Journal of Materials Science*, Vol. 46, 2011, Pp. 715-722.
- [51] R.K. Dayal, H.J. Grabke, Hydrogen induced stress corrosion cracking in low and high strength ferritic steels of different phosphorus content in acid media, *Materials and Corrosion*, Vol. 38, 1987, Pp. 409-416.
- [52] American and N. Standard, International Standard ANSI / NACE MR0175 / ISO gas industries - Materials for use in H₂S-containing environments in oil and gas production -Part 1: General principles for selection of cracking-resistant materials, No. 21307, 2015.
- [53] A.J. Haq, K. Muzaka, D.P. Dunne, A. Calka, E.V. Pereloma, Effect of microstructure and composition on hydrogen permeation in X70 pipeline steels, *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 38, 2013, Pp. 2544-2556.
- [54] G. Ghosh, P. Rostron, R. Garg, A. Panday, Hydrogen induced cracking of pipeline and pressure vessel steels: A review, *Engineering Fracture Mechanics*, V. 199, 2018, Pp. 609-618.
- [55] X. Shi, W. Yan, W. Wang, Y. Shan, K. Yang, Novel Cu-bearing high-strength pipeline steels with excellent resistance to hydrogen-induced cracking, *Materials & Design*, Vol. 92, 2016, Pp. 300-305.
- [56] V. Venegas, F. Caleyó, J.L. González, T. Baudin, J.M. Hallen, R. Penelle, EBSD study of hydrogen induced cracking in API-5L-X46 pipeline steel, *Scripta Materialia*, Vol. 52, 2005, Pp. 147-152.
- [57] F. Caleyó, V. Venegas, J. M. Hallen, J. E. Araujo, T. Baudin, International Pipeline Conference, ASME, Calgary, 2006, Pp. 621-626.
- [58] V. Venegas, F. Caleyó, T. Baudin, J.H. Espina-Hernández, J.M. Hallen, On the role of crystallographic texture in mitigating hydrogen-induced cracking in pipeline steels, *Corrosion Science*, Vol. 53, 2011, Pp. 4204-4212.
- [59] S. Bechtle, M. Kumar, B.P. Somerday, M.E. Launey, R.O. Ritchie, Grain-boundary engineering markedly reduces susceptibility to intergranular hydrogen embrittlement in metallic materials, *Acta Materialia*, Vol. 57, 2009, Pp. 4148-4157.
- [60] M.A. Mohtadi-Bonab, M. Eskandari, J.A. Szpunar, Role of cold rolled followed by annealing on improvement of hydrogen induced cracking resistance in pipeline steel, *Engineering Failure Analysis*, Vol. 91, 2018, Pp. 172-181.
- [61] T. Michler, J. Naumann, Microstructural aspects upon hydrogen environment embrittlement of various bcc steels, *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 35, 2010, Pp. 821-832.
- [62] M.A. Mohtadi-Bonab, J.A. Szpunar, R. Stankiewicz, Evaluation of hydrogen induced cracking behavior of API X70 pipeline steel at different heat treatments, *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 39, 2014, Pp. 6076-6088.
- [63] M.A. Mohtadi-Bonab, R. Karimdadashi, M. Eskandari, J.A. Szpunar, Hydrogen-induced cracking assessment in pipeline steels through permeation and crystallographic texture measurements, *Journal of Materials Engineering and Performance*, Vol. 25, 2016, Pp. 1781-1793.
- [64] M.A. Mohtadi-Bonab, J.A. Szpunar, S.S. Razavi-Tousi, Hydrogen induced cracking susceptibility in different layers of a hot rolled X70 pipeline steel, *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 38, 2013, Pp. 13831-13841.
- [65] M.A. Arafin, J.A. Szpunar, A new understanding of intergranular stress corrosion cracking resistance of pipeline steel through grain boundary character and crystallographic texture studies, *Corrosion Science*, 2009, Vol. 51, Pp. 119-128.
- [66] V. Venegas, F. Caleyó, J.M. Hallen, T. Baudin, R. Penelle, Role of crystallographic texture in hydrogen-induced cracking of low carbon steels for sour service piping, *Metallurgical and Materials Transactions A*, Vol. 38, 2007, Pp. 1022-1031.
- [67] T.M. Harris, R.M. Latanision, Grain boundary diffusion of hydrogen in nickel, *Metallurgical Transaction A*, Vol. 22, 1991, Pp. 351-355.

بررسی تأثیر نفوذ هیدروژن بر روی ریزساختار و رفتار خوردگی فولاد زنگ‌نزن سوپر دوفازی UNS S32750 و اتصال جوش آن در محیط سدیم کلرید ۳/۵ درصد وزنی در لوله‌های انتقال هیدروژن

هادی تنکابنی بندپی^۱، رضا مظفری نیا^۲، ابراهیم علیزاده^{۳*}، محمد رضایی^۴، سید حسین مسروری^۵

^۱ کارشناس ارشد مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی مالک‌اشتر تهران، ایران

^۲ استاد، مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی مالک‌اشتر تهران، ایران

^۳ استادیار، مهندسی مکانیک، دانشگاه صنعتی مالک‌اشتر، فریدونکنار، ایران

^۴ پژوهشگر، مهندسی مکانیک، دانشگاه صنعتی مالک‌اشتر، فریدونکنار، ایران

^۵ پژوهشگر، مهندسی مکانیک، دانشگاه صنعتی مالک‌اشتر، فریدونکنار، ایران

* نویسنده مسئول: fccenter@mut.ac.ir

تاریخ پذیرش: ۱۳۹۷/۰۵/۱۷

تاریخ دریافت: ۱۳۹۷/۰۱/۲۴

چکیده

در این پژوهش تأثیر نفوذ هیدروژن بر روی ریزساختار، رفتار خوردگی و میزان تشکیل و گسترش حفرات در فولاد زنگ‌نزن سوپر دوفازی UNS S32750 و مقاطع جوشکاری شده آن در محلول سدیم کلرید ۳/۵٪ وزنی بررسی شد. به این منظور نمونه‌های ساده و جوشکاری شده تهیه شد و به مدت ۱۶۰ ساعت در دمای اتاق در محلول سدیم کلرید ۳/۵٪ در پتانسیل (SCE) -1300 mV تحت شارژ کاتدی قرار گرفتند. برای بررسی میزان تشکیل و گسترش حفرات و تأثیر نفوذ هیدروژن بر آن، نمونه‌ها به مدت ۱۶۰ ساعت یک بار قبل و یک بار بعد از شارژ کاتدی به صورت پتانسیواستاتیک در پتانسیل (SCE) 800 mV قرار گرفتند. تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی نیز از مقاطع شکست تهیه گردید. نتایج حاصل از آزمون کشش نشان داد، نفوذ هیدروژن در فولاد زنگ‌نزن سوپر دوفازی UNS S32750، باعث کاهش میزان کرنش از ۶۴،۱٪ به ۵۸،۲٪ برای نمونه ساده و از ۴۶،۹٪ به ۳۸،۴٪ برای نمونه جوش شد. این نشان‌دهنده استعداد این فولاد به تردی هیدروژنی است. همچنین نتایج آزمون‌های پتانسیودینامیک و پتانسیواستاتیک نشان داد نفوذ هیدروژن باعث افزایش نرخ انحلال آندی و افزایش تعداد و میزان گسترش حفرات گردید.

کلمات کلیدی: فولاد زنگ‌نزن سوپر دوفازی، نفوذ هیدروژن، خواص مکانیکی، ریزساختار، رفتار خوردگی؛

Investigation of the Effect of Hydrogen Penetration on Microstructure and Corrosion Behavior of UNS S32750 Super Duplex Stainless Steel and its Welded Joint in 3.5% NaCl in Hydrogen Transfer Tubes

H. Tonekaboni ¹, R. Mozaffarinia ², E. Alizadeh ^{3*}, M. Rezaei Firozjaei ⁴, H. Masrori Saadat ⁵

¹ MSc, Department of Material Engineering, Malek Ashtar University, Tehran, Iran

² Professor, Department of Material Engineering, Malek Ashtar University, Tehran, Iran

³ Assistant Professor, Department of Mechanical Engineering, Malek Ashtar University, Freydounkenar, Iran

⁴ Researcher, Department of Mechanical Engineering, Malek Ashtar University, Freydounkenar, Iran

⁵ Researcher, Department of Mechanical Engineering, Malek Ashtar University, Freydounkenar, Iran

* Corresponding Author: fccenter@mut.ac.ir

Submission: 2018, 04, 14

Acceptance: 2018, 08, 08

Abstract

In this study the effect of hydrogen penetration on the UNS S32750 super duplex stainless steel WAS investigated. As the main purpose, the effect of welded section in 3.5% sodium chloride solution on the microstructure, corrosion behavior, as well as initiation and propagation of pits WAS investigated in this paper. In order to investigate hydrogen penetration, the samples were cathodically charged at a potential of -1300 mV (SCE) for 160h at room temperature. Furthermore, to analyze the effect of hydrogen penetration on the initiation and expansion of the pits, the samples were stored for a period of 160h before and after cathodic charging at a constant potential of 800 mV (SCE). Scanning electron microscopy images are also available from Fracture surfaces. The results of the tensile test show that hydrogen penetration on the UNS S32750 super duplex stainless steel reduces the strain from 64.1 to 58.2% for simple sample, and 46.9 to 38.4% for welded samples. In addition, the results of Potentiodynamic and Potentiostatic tests indicated that hydrogen penetration increased the corrosion rate and increased the number and propagation of the pits.

Keywords: Super duplex stainless steel, Hydrogen penetration, Mechanical properties, Microstructure, Corrosion behavior;

۱ - مقدمه

فولادهای زنگ‌نزن دو فاز یکی از انواع متداول فولادهای زنگ‌نزن است. ساختار این فولادها از دو قسمت اصلی آستنیت و فریت تشکیل شده است، وجود فاز فریت در ساختار این فولادها باعث افزایش مقاومت در برابر ترک خوردن تنش می‌شود؛ اگر چه اثرات نامطلوبی مانند کاهش چقرمگی در دمای پایین را نیز به همراه دارد. ساختار این فولادها عمدتاً دارای ۱۹ تا ۲۶ درصد وزنی کروم، ۴ تا ۸ درصد نیکل و ۱/۵ تا ۴ درصد مولیبدن است [۱ و ۲]. همچنین وجود نیتروژن به عنوان یک عامل آستنیت‌زا نقش مهمی را در ریز ساختار این فولادها ایفا می‌کند. فولاد زنگ‌نزن سوپر دوفازی UNS S32750 یک فولاد زنگ‌نزن دوفازی پرآلیاژ جدید بوده که وجود مقادیر قابل توجه از عناصری چون کروم، نیکل، مولیبدن و نیتروژن در ترکیب این فولاد خواص ممتاز و بی‌نظیری را به آن بخشیده است. مقاومت به ترک خوردن خوردگی تنش، حفره‌ای و شیاری در محیط‌های خوردنده به همراه استحکام کششی و خواص سایشی عالی، باعث کاربرد وسیع این فولاد برای لوله‌های نفت و گاز در ساحل دریا یا درون دریا، مبدل‌های حرارتی، مخازن تحت فشار و صنایع نفت و پتروشیمی شده است [۳].

یکی از مشکلات این فولادها حساسیت در برابر نفوذ هیدروژن و خسارات ناشی از آن است. نفوذپذیری هیدروژن در فاز فریت بسیار بالاست در حالیکه فاز آستنیت دارای نفوذپذیری پایین و حلالیت بالا برای هیدروژن است [۴].

نفوذ هیدروژن در فولادهای زنگ‌نزن سوپر دوفازی UNS S32750 و اتصالات جوش آن باعث کاهش انعطاف‌پذیری و تضعیف خواص مکانیکی آن می‌شود. نتایج تحقیق داسیلوا و همکارانش نشان داد که نفوذ هیدروژن در این فولادها، باعث کاهش چقرمگی آن‌ها شده است و همچنین نمونه‌های جوشکاری شده نیز از منطقه متأثر از حرارت ۱ دچار شکست شده‌اند و شکست تمامی نمونه‌ها به صورت تلفیقی از شکست ترد و نرم بوده است [۵]. تحقیقات خردمند و همکارانش بر روی تأثیر هیدروژن بر سختی فازهای مختلف فولاد زنگ‌نزن دوفازی نشان داد که هیدروژن بر روی هر فاز اثرات متفاوتی دارد و میزان این تأثیر با افزایش

تنش‌های باقی‌مانده ناشی از فرایند ساخت یا شارژ الکتروشیمیایی هیدروژن، افزایش می‌یابد [۶]. در پژوهش دابا و همکارانش نشان داده شد که میزان نفوذ هیدروژن علاوه بر کسر حجمی هر یک از فازها به شکل و اندازه آن‌ها نیز بستگی دارد و هر چه دانه‌های فریت پهن‌تر و طولی‌تر باشند میزان نفوذ بیشتر است [۷]. تاواریس و همکارانش به بررسی ترک ناشی از خوردگی تنش این نوع فولادها در محیط حاوی گاز سولفید هیدروژن پرداختند. مشخص شد که نفوذ هیدروژن باعث کاهش زمان شکست نمونه‌ها در اثر خوردگی تنش می‌شود و نرخ خوردگی افزایش می‌یابد [۸]. همچنین ساو و همکارانش به مقایسه میزان خوردگی حفره‌ای فولاد زنگ‌نزن سوپر دوفازی UNS S32750 با دوفولاد زنگ‌نزن دوفازی دیگر پرداختند و نشان داده شد که این فولاد از مقاومت به خوردگی حفره‌ای بالاتری برخوردار است [۹].

یکی از موارد کاربرد فولاد UNS S32750 استفاده در تأسیسات انتقال هیدروژن در سامانه پیل سوختی می‌باشد. در این شرایط عملیاتی، این فولاد و اتصالات جوش آن، در تماس با گاز هیدروژن با فشار بالا و آب دریا می‌باشد. مولکول‌های گاز هیدروژن جذب سطح فلز می‌شوند و به اشکال اتمی تفکیک شده و به داخل فلز نفوذ می‌کنند که در نهایت می‌توانند منجر به تردی هیدروژنی و کاهش استحکام و انعطاف‌پذیری فولاد شود [۱۰]. در این پژوهش میزان تأثیر نفوذ هیدروژن بر روی ریزساختار و رفتار خوردگی این نوع فولادها و اتصالات جوش آن در محلول سدیم کلرید ۳/۵٪ وزنی بررسی شد.

۲ - مواد و روش تحقیق

در این پژوهش نمونه‌های خام و جوشکاری شده از جنس فولاد زنگ‌نزن دوفازی UNS S32750 به ضخامت ۳ میلیمتر و به ابعاد ۶ × ۲۰ میلیمتر تهیه گردید. ترکیب شیمیایی این فولاد در جدول ۱ آمده است. جوشکاری نمونه‌ها با روش GTAW و با استفاده از فلز پرکننده دوفازی AWS ER 2594 با قطر ۴٫۲ میلی‌متر با ترکیب شیمیایی که در جدول ۱ آمده است، انجام گردید. پارامترهای مربوط به جوشکاری در جدول ۲ آورده شده است.

جدول ۱ - ترکیب شیمیایی فولاد زنگ‌نزن سوپر دوفازی UNS S32750 و فلز پرکننده

نام عنصر	کربن	سولفید	سیکال	کروم	مگنیز	سیلیسیم	نیتروژن	فسفر	سولفور	آهن
فلز پایه (N)	۰٫۰۲۵	۳٫۷۸	۶٫۵۴	۲۵٫۶۹	۰٫۲	۱	۰٫۰۲۵	۰٫۰۳۵	۰٫۰۱۵	بقیه
فلز پرکننده (N)	۰٫۰۳۰	۴	۹٫۴	۲۵	۰٫۳	۰٫۳	۰٫۰۲	۰٫۰۱۵	۰٫۰۱۵	بقیه

جدول ۲ - پارامترهای جوشکاری GTAW

جریان (A)	ولتاژ (V)	سرعت جوشکاری (mm/s)	حرارت ورودی (kJ/mm)
۱۱۰	۱۶	۰٫۹	۱٫۰

آزمون پتانسیودینامیک یک بار قبل و یک بار بعد از شارژ کاتدی در محلول سدیم کلرید ۳/۵٪ وزنی با استفاده از دستگاه Bio Logic VSP-300 بررسی شد. در این آزمون از الکترود کالومل اشباع به عنوان الکترود مرجع و از الکترود پلاتین به عنوان الکترود کمکی استفاده شد. این آزمون با اعمال پتانسیل $mV -300$ تا $mV +1300$ نسبت به پتانسیل مدار باز با نرخ روبش 10 mV/min انجام شد. هر آزمون ۲ بار تکرار شده است. همچنین به منظور بررسی ارزیابی تأثیر نفوذ هیدروژن بر روی تشکیل و گسترش حفرات، هر یک از نمونه‌ها به مدت ۱۶۰ ساعت در پتانسیل $mV (SCE) 800$ بصورت پتانسیواستاتیک نگه داشته شدند. سپس تشکیل و گسترش حفرات توسط میکروسکوپ نوری بررسی شد.

۳- نتایج و بحث

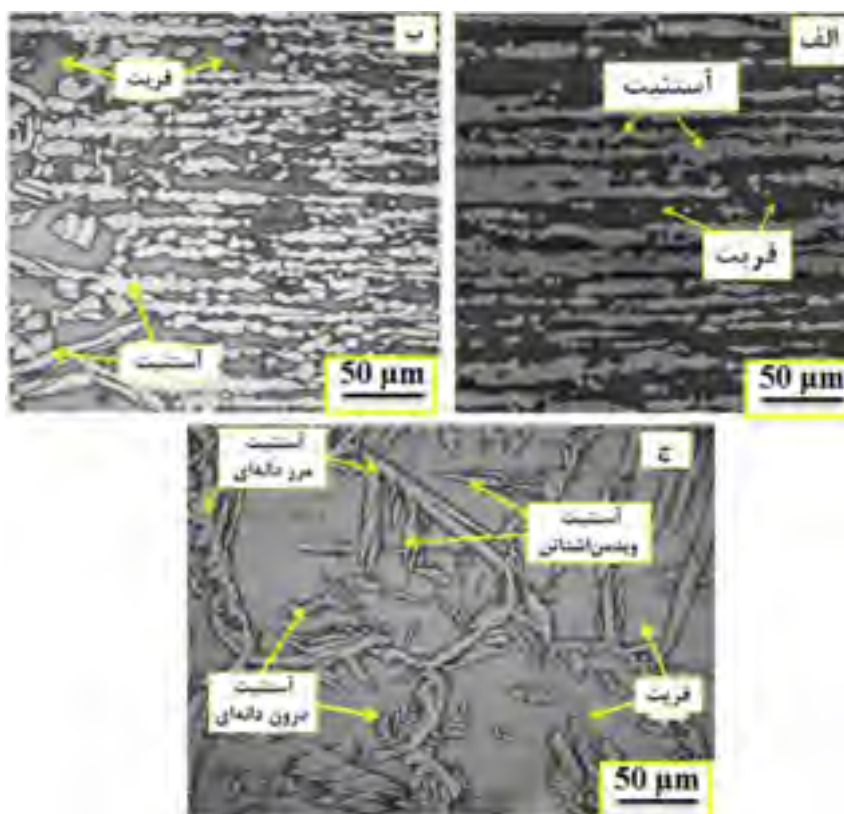
۳-۱- بررسی‌های ریزساختاری

در شکل ۱ تصویر میکروسکوپی نوری از ریزساختار فولاد زنگ‌نزن سوپر دوفازی UNS S32750 و همچنین حوضچه مذاب^۳ و منطقه HAZ نمایش داده شده است. شکل ۱ (الف) ریز ساختار فولاد زنگ‌نزن سوپر دوفازی UNS S32750 را نشان می‌دهد. این ریزساختار نشان‌دهنده ساختار معمول فولاد زنگ‌نزن سوپر دوفازی است که در آن فاز آستنیت (مناطق روشن) در زمینه فریت (مناطق تیره) پخش شده است. شکل ۱ (ب) و (ج) به ترتیب ریزساختار مناطق HAZ و FZ نشان داده شده است.

قبل از انجام شارژ کاتدی و آزمون‌های خوردگی، سطح نمونه‌ها با سمباده‌هایی از شماره ۱۰۰ تا ۱۲۰۰ صیقل داده شدند و پس از آن با آب مقطر شست‌وشو و با جریان هوای گرم خشک شدند. به منظور مشاهده و بررسی ریز ساختار هر یک از نمونه‌های خام و جوشکاری شده از میکروسکوپ نوری یونیمت مدل Union 8799 استفاده شد. در این بخش نمونه‌ها بعد از آماده‌سازی، با محلول سدیم هیدروکسید ۱۰ مولار به مدت ۱۰ ثانیه اچ شدند سپس نسبت فازهای آستنیت و فریت با استفاده از نرم افزار تحلیل گر تصاویر climax مشخص شد. به منظور نفوذ هیدروژن در نمونه‌ها، از سل سه الکترودی استفاده شد. در این سل، نمونه مورد آزمایش، به عنوان کاتد به قطب منفی و الکترود پلاتینی به عنوان آند به قطب مثبت یک ترانس رکتیفایر مدل negative mp3003d وصل شد و از الکترود کالومل اشباع^۱ به عنوان الکترود مرجع استفاده شد. هر نمونه به مدت ۱۶۰ ساعت، در پتانسیل $mV (SCE) -1300$ در محلول سدیم کلرید ۳/۵٪ وزنی در دمای محیط به صورت کاتدی شارژ شد.

جهت ارزیابی تأثیر نفوذ هیدروژن بر روی میزان انعطاف‌پذیری، آزمون کشش ساده با سرعت ۲ میلی‌متر بر دقیقه، قبل و بعد از شارژ کاتدی بر روی هر یک از نمونه‌ها انجام شد. پس از آزمون کشش، سطح شکست تمامی نمونه توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی^۲ مورد بررسی قرار گرفت.

تأثیر نفوذ هیدروژن بر روی رفتار خوردگی توسط



شکل ۱- تصویر میکروسکوپ نوری فولاد زنگ‌نزن سوپر دوفازی UNS S32750 (الف) فلز پایه (ب) منطقه HAZ (ج) منطقه FZ

این مناطق، بیشتر از فلز پایه است. کسر حجمی هر یک از فازهای آستنیت و فریت در جدول ۳ آورده شده است. حجم بالاتر فضاهای بین‌نشین در ساختار FCC آستنیت نسبت ساختار BCC فریت سبب شد که هیدروژن نفوذپذیری بالاتر و انحلال‌پذیری پایین‌تری را در فریت نسبت به آستنیت داشته باشد. لذا با توجه به محتوای بالاتر فریت در نمونه‌های جوشکاری شده پیش‌بینی شد که نفوذ هیدروژن و اثرات مخرب آن در این نمونه‌ها، بیشتر باشد.

۳-۲- آزمون کشش

نتایج حاصل از آزمون کشش، برای نمونه‌های خام و جوشکاری شده قبل و بعد از شارژ کاتدی در جدول ۴ آمده است و در شکل ۲ نشان داده شده است. شاخص تردی مطابق رابطه‌ی (۱) برای هر کدام از نمونه‌های خام و جوشکاری شده محاسبه شده است [۵].

$$\text{EI} = (1 - e_i/e_0) \times 100 \quad \text{رابطه (۱)}$$

که در آن EI، شاخص تردی، e_0 ، میزان کرنش اولیه و e_i میزان کرنش بعد از شارژ کاتدی می‌باشد.

در طول جوشکاری هم حوضچه مذاب و هم مناطق مجاور آن به میزان بسیار زیادی تحت تأثیر نرخ بالای گرمایش و سرمایش قرار می‌گیرند که این مسئله موجب تحولات ریزساختاری در این مناطق می‌شود. در فرآیند جوشکاری منطقه‌ی HAZ تحت تأثیر حرارت بیش از حد ناشی از افزایش دما، تا دمایی بالاتر از دمای انحلال فریت قرار گرفته است. در این دما استحاله فریت + آستنیت به فریت، اتفاق می‌افتد. در نتیجه دانه‌های فریت رشد می‌کنند و انحلال دانه‌های آستنیت بیشتر می‌شود. همچنین منطقه‌ی FZ دمایی بیشتر از دمای سالیدوس را تجربه می‌کند و لذا ریز ساختار اولیه فلز پایه ذوب می‌شود. در فرآیند سرمایش فلز مذاب به شکل کاملاً فریتی منجمد می‌شود و با کاهش بیشتر دما بخشی از فریت به آستنیت تبدیل می‌شود. سرمایش سریع مانع اتفاق افتادن استحاله‌ی فریت به آستنیت + فریت می‌شود، در نتیجه ریزساختار این منطقه به شکل ترکیبی از فریت خشن با آستنیت آلترومرفیک مرزدانه‌ای است که در امتداد دانه‌های فریت قبلی تشکیل شده است. همچنین آستنیت ویدمن‌اشاتن در مرزدانه‌ها جوانه‌زنی کرده است. در داخل دانه هم مناطق غنی از عناصر تشکیل‌دهنده آستنیت، آستنیت درون‌دانه‌ای را تشکیل داده‌اند [۱۱ و ۱۲].

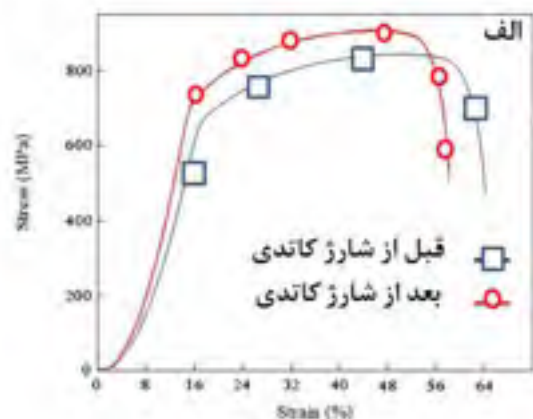
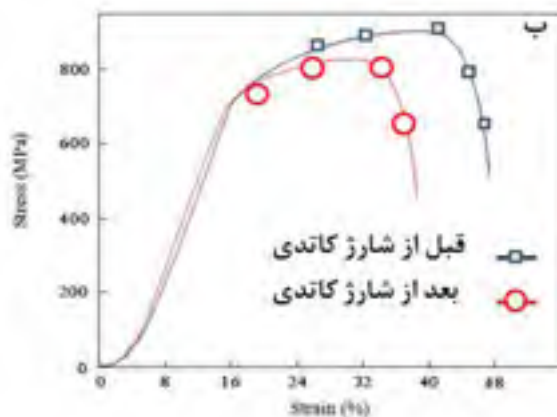
نرخ سرمایش بالای مناطق HAZ و FZ باعث کند شدن سینتیک استحاله فریت به آستنیت + فریت می‌شود. بنابراین محتوای فریت در

جدول ۳ - کسر حجمی فریت و آستنیت در مناطق مختلف اتصال جوش GTAW

مناطق	فلز پایه	منطقه HAZ	منطقه FZ
آستنیت (%)	۵۱	۶۱	۶۷
فریت (%)	۴۹	۳۹	۳۳

جدول ۴ - نتایج حاصل از آزمون کشش

نمونه	استحکام نهایی (MPa)	میزان کرنش (%)	شاخص تردی (EI)
نمونه فولادی قبل از شارژ کاتدی	۸۶۵.۵	۶۴.۱	-
نمونه فولادی بعد از شارژ کاتدی	۹۰۹.۱	۵۸.۲	۹.۲
نمونه جوش قبل از شارژ کاتدی	۹۰۸.۴	۴۶.۹	-
نمونه جوش بعد از شارژ کاتدی	۸۷۸.۳	۴۸.۴	۱۸.۱۲



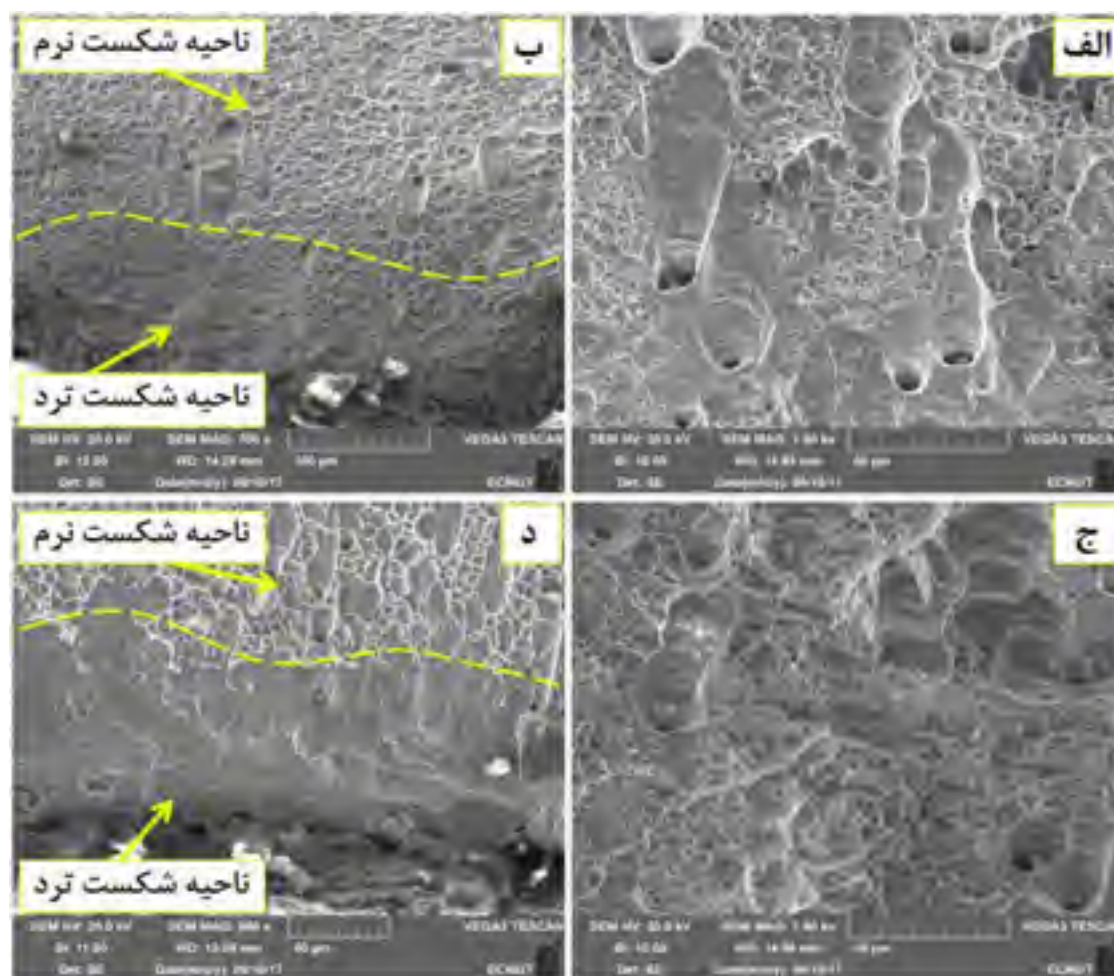
شکل ۲ - نتایج آزمون کشش (الف) نمونه خام، (ب) نمونه جوشکاری شده

کشش نشان داد که میزان تردی در نمونه جوشکاری شده بیشتر از نمونه خام است. علت این امر محتوای بالاتر فاز فریت در نمونه جوشکاری شده نسبت به نمونه خام است که باعث نفوذ بیشتر هیدروژن شده است. اتم‌های هیدروژن به داخل فلز نفوذ می‌کنند و به دلیل حجم پایین‌شان در فضاهای بین نشین داخل فلز جای می‌گیرند. هیدروژن ورودی به داخل فلز در مدل تردی هیدروژنی به دو شکل تشکیل هیدریدهای فلزی و اثر گذاشتن بر روی نابجایی‌های فعال و کاهش فعالیت و متوقف کردن آن‌ها می‌تواند باعث تضعیف خواص مکانیکی و کاهش انرژی لازم برای شکست شود [۱۵]. تصاویر SEM مربوط به سطح شکست نمونه‌ها در شکل ۳ نشان می‌دهد که بعد از شارژ کاتدی، شکست در لبه‌های سطح نمونه به صورت ترد و در نواحی دور از سطح به شکل نرم است. لذا با توجه زمان شارژ کاتدی، عمق تأثیر هیدروژن تنها تا ناحیه‌ی تردی که در تصویر دیده می‌شود، بوده است.

همانطور که در شکل ۲ نشان داده شده است، نفوذ هیدروژن باعث کاهش انعطاف‌پذیری هر دو نمونه خام و جوشکاری شده، گردید. با کاهش پتانسیل تا (SCE) mV -۱۳۰۰ در حین شارژ کاتدی و با توجه به pH نزدیک خنثی در محلول سدیم کلرید ۳/۵٪ وزنی شرایط برای وقوع واکنش‌های ۱ و ۲ فراهم شد [۱۳].



در این شرایط بخشی از هیدروژن به صورت مولکول هیدروژن (H_2) به اتمسفر می‌رود و مابقی به شکل هیدروژن اتمی به داخل قطعه نفوذ می‌کند و می‌تواند باعث تردی هیدروژنی و تغییر در مکانیزم شکست نمونه‌ها شود [۱۴]. نتایج حاصل از آزمون



شکل ۳ - تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از سطح مقطع شکست
 (الف) نمونه خام قبل از شارژ کاتدی (ب) نمونه خام بعد از شارژ کاتدی (ج) نمونه جوشکاری شده قبل از شارژ کاتدی
 (د) نمونه جوشکاری شده بعد از شارژ کاتدی

دارد. دانه‌های ریزتر به هیدروژن این اجازه را می‌دهد که در مرز دانه‌ها به دام بیفتد و بنابراین هیدروژن کمتری به داخل مواد نفوذ می‌کند. بنابراین هرچه ابعاد دانه‌های فریت پهن‌تر و طولی‌تر باشد نفوذ هیدروژن افزایش خواهد یافت [۱۸]. در شکل ۱ نشان داده شده که دانه‌های فریت در ناحیه HAZ و FZ به نسبت فلز پایه پهن‌تر شده است و بنابراین باعث افزایش نفوذ هیدروژن در ناحیه جوشکاری شده، گردیده است. مقایسه بخش ب و د شکل ۴ نیز نشان داد که عمق ناحیه ترد در نمونه جوشکاری شده بیشتر از نمونه خام است. عمق ناحیه ترد در نمونه خام حدوداً ۱۰۰ و در نمونه جوشکاری شده حدوداً ۱۲۰ میکرون توسط نرم افزار تحلیل گر تصویر اندازه‌گیری شده است. این مقادیر میانگینی از ۱۵ اندازه‌گیری در هر نمونه بوده است.

۳-۳- آزمون پلاریزاسیون پتانسیو دینامیک

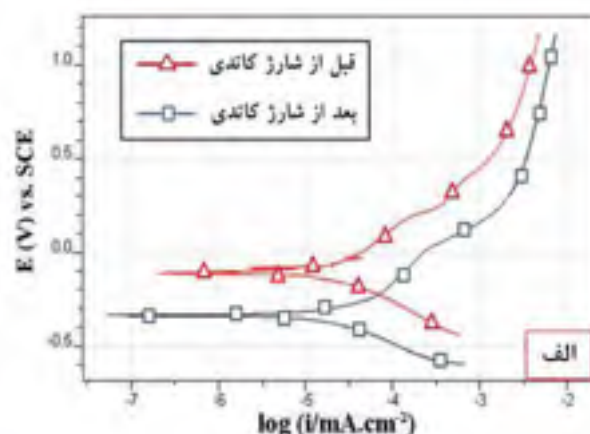
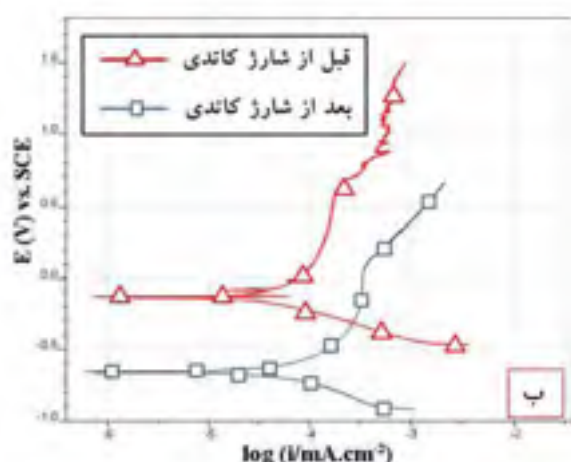
منحنی‌های پلاریزاسیون پتانسیو دینامیک برای نمونه‌های شارژ کاتدی شده و بدون شارژ کاتدی در محلول سدیم کلرید ۳/۵٪ وزنی در شکل ۴ نشان داده شده است و داده‌های استخراج شده از آن در جدول ۵ آمده است.

نفوذ هیدروژن در فولاد سوپر دوفازی باعث تغییر در مکانیزم شکست آن از مکانیزم بهم پیوستن میکرو حفرات (شکل ۴ الف و ج) به مکانیزم شکست ترد در لبه نمونه (شکل ۴ ب و د) شده است. در این نمونه‌ها به هم پیوستن سطوح کوچک اشباع شده از هیدروژن باعث شکست شده است. در این سطوح هیدروژنی که بعد از نفوذ در فضاها بین نشین فولاد قرار گرفته است، باعث کاهش استحکام پیوندهای فلزی با اتساع شبکه می‌شود از این رو سد انرژی لازم برای از هم گسیختگی ترد کاهش می‌یابد [۱۶].

همانطور که گفته شد، حساسیت فولادهای زنگ‌نزن دوفازی با افزایش محتوای فریت افزایش می‌یابد؛ بنابراین ضروریست که تعادل فریت / آستنیت کنترل شود. آستنیت می‌تواند مانند یک تله برای هیدروژن عمل کند و اتم‌های هیدروژن را به دام بیندازد و انباشته کند [۱۷]. علاوه بر این شکل و ابعاد دانه‌های فریت و آستنیت نیز در میزان نفوذپذیری هیدروژن در فولادهای زنگ‌نزن سوپر دوفازی بسیار تأثیرگذار است. هیدروژن در نمونه می‌تواند در هر جهتی نفوذ کند تا اینکه در یک نقطه به مرز فریت و آستنیت برسد. مکان‌های تله در مرز دانه‌ها یکی از مهمترین تأثیرات را روی تردی هیدروژنی

جدول ۵ - نتایج حاصل از آزمون پتانسیو دینامیک برای نمونه‌های ساده و جوش

نمونه	پتانسیل خوردگی mV(SCE)	جگالی جریان خوردگی (mA.cm^{-2})
نمونه ساده قبل از شارژ کاتدی	-۱۰۵	$1/99 \times 10^{-6}$
نمونه ساده بعد از شارژ کاتدی	-۳۱۵	$5/24 \times 10^{-6}$
نمونه جوشکاری شده قبل از شارژ کاتدی	-۱۲۲	$3/16 \times 10^{-6}$
نمونه جوشکاری شده بعد از شارژ کاتدی	-۶۴۸	$8/31 \times 10^{-6}$



شکل ۴ - نتایج آزمون پلاریزاسیون پتانسیو دینامیک (الف) نمونه‌های خام (ب) نمونه‌های جوشکاری شده

باتوجه به داده‌های جدول ۵ با شارژ کاتدی پتانسیل خوردگی منفی‌تر شده و چگالی جریان خوردگی افزایش یافته است. در حالی که پتانسیل خوردگی نشان‌دهنده تمایل ترمودینامیکی برای خوردگی است، چگالی جریان خوردگی نرخ خوردگی تمام نمونه‌ها را نشان می‌دهد [۱۹]. بنابراین نفوذ هیدروژن باعث افزایش تمایل به خورده شدن و نرخ خوردگی شده است. از آنجا که تنها عامل تغییر یافته در نمونه‌ها در این پژوهش انجام شارژ کاتدی و نفوذ هیدروژن بوده است، این مسئله مهمترین عامل در تغییر رفتار خوردگی است. قبل از شارژ کاتدی زمانیکه نمونه در آزمون پتانسیودینامیک آند واقع می‌شود تنها واکنشی که در سطح نمونه اتفاق می‌افتد واکنش اکسیداسیون آهن است [۱۳].



بعد از شارژ کاتدی، به دلیل اینکه هیدروژن اتمی به داخل نمونه نفوذ کرده است، هنگامیکه نمونه آند است، هیدروژن موجود در نمونه که غلظت آن در نزدیکی سطح نمونه بیشتر است، در سطح نمونه با از دست دادن الکترون اکسایش می‌یابد، لذا در این حالت علاوه بر واکنش (۳) واکنش (۴) به صورت زیر نیز اتفاق می‌افتد.



بنابراین میزان الکترونی که در سطح نمونه تولید شده افزایش یافته که این به معنی افزایش نرخ خوردگی است.

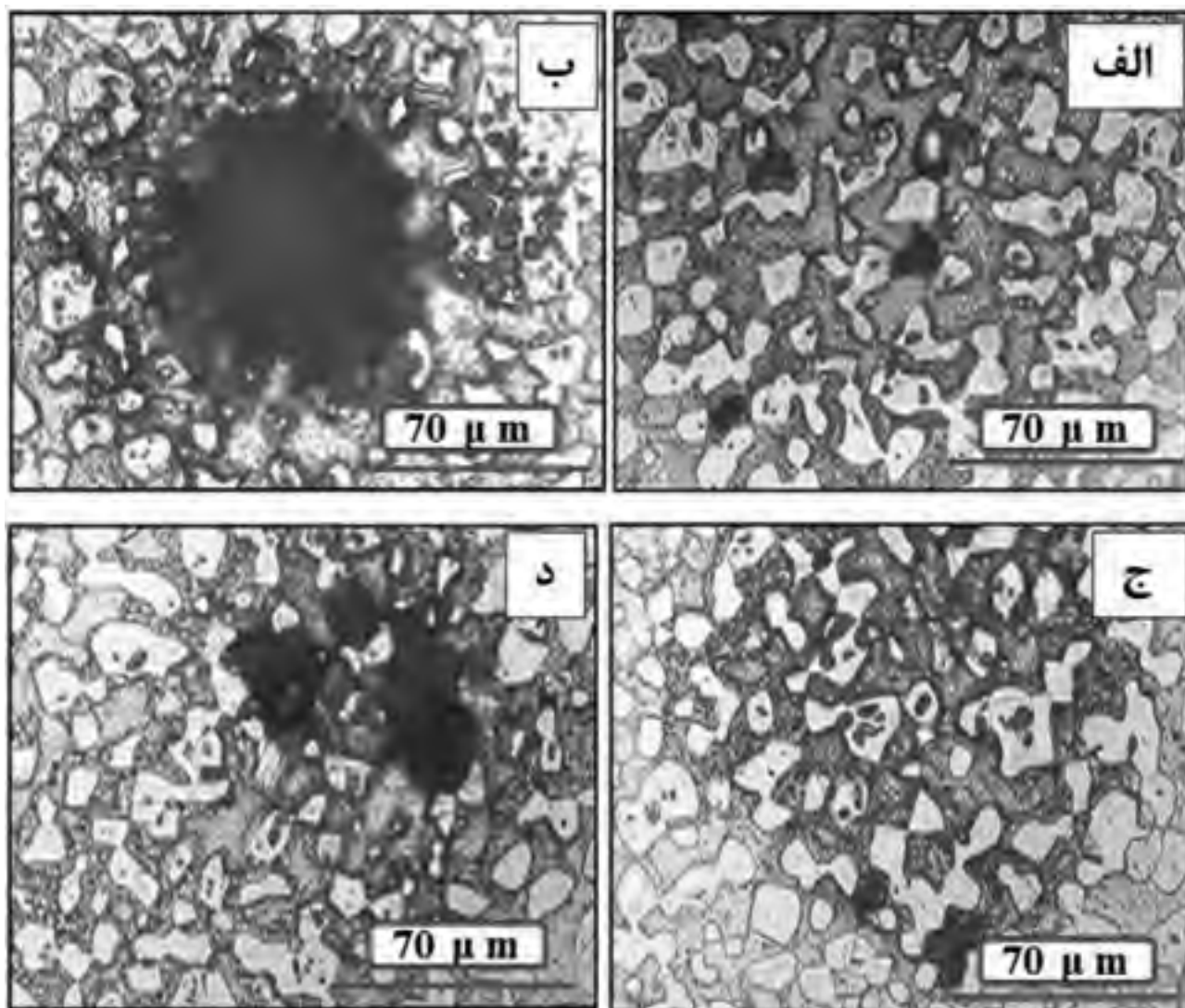
همانطور که در شکل ۴ نیز نشان داده شده افزایش نرخ خوردگی در نمونه جوشکاری شده بالاتر است که این مسئله به دلیل محتوای بالاتر فریت در این نمونه‌ها و نفوذ هیدروژن بیشتر در آن‌هاست.

آزمون پتانسیواستاتیک

این آزمون در محدوده پتانسیل حفره‌دار شدن، قبل و بعد از شارژ کاتدی انجام گردید. در نمونه‌های مستعد اعمال این پتانسیل باعث شروع حفره‌دار شدن می‌شود و به دنبال آن حفرات تشکیل شده گسترش پیدا می‌کنند. مورفولوژی و توزیع حفرات در شکل ۵ نشان داد که نفوذ هیدروژن باعث افزایش تعداد و همچنین رشد حفرات در نمونه‌ها، بعد از شارژ کاتدی شده است و همچنین میزان رشد حفرات در نمونه خام بیشتر از نمونه جوشکاری شده، است. مطالعات متعددی در مورد تأثیر هیدروژن بر روی رفتار خوردگی وجود دارد [۲۰-۲۲]. مدل‌های مختلفی نیز برای توضیح

تأثیر هیدروژن نفوذی روی خوردگی حفره‌ای وجود دارد [۲۳ و ۲۴]. در تمام این مدل‌ها نقش کلیدی فیلم محافظ سطحی در شروع حفره‌دار شدن و اشاعه حفرات مورد توجه بوده است. زیرا حفره‌دار شدن می‌تواند در اثر شکست موضعی فیلم محافظ سطحی محقق شود. شروع خوردگی حفره‌ای معمولاً در مکان‌های خاصی که پایداری کمی دارند، در فیلم اکسیدی می‌باشد. مانند مکان‌های فعال الکتروشیمیایی، نابجایی‌ها و ناخالصی‌ها. لذا برای توضیح عملی تأثیر هیدروژن بر روی خوردگی حفره‌ای باید اندرکنش میان هیدروژن و فیلم محافظ سطحی بررسی شود. هیدروژن اتمی موجود در فولاد در طی آند واقع شدن نمونه از داخل فولاد به سمت سطح فولاد نفوذ می‌کند و به شکل یون H^+ در فیلم محافظ اکسید می‌شود. یون‌های H^+ حاصل از اکسیدشدن هیدروژن، در اطراف نقایص موجود در فیلم سطحی انباشته می‌شوند و نقاطی با بار مثبت تشکیل می‌دهند که این نقاط باعث جذب یون‌های کلرید روی سطح فیلم می‌شوند. این نقاط در برابر یون‌های کلرید مهاجم آسیب‌پذیرند و مستعد خوردگی حفره‌ای می‌باشند. هنگامیکه غلظت موضعی یون‌های کلرید به بیش از یک مقدار بحرانی برسد فیلم دچار شکست می‌شود. هر چه غلظت هیدروژن نفوذی بالاتر باشد غلظت یون‌های H^+ در اطراف نقایص بیشتر می‌شود. مرز فازها معمولاً مکان‌های ضعیف در میان نقص‌ها به شمار می‌روند که برای انباشت اکثریت قریب به اتفاق هیدروژن مناسب است. لذا فیلم اکسیدی در این مناطق موضعی بیشتر آسیب‌پذیر است. در مقایسه با فریت، آستنیت نسبت به خوردگی حفره‌ای در محلول اسیدی حساس‌تر است زیرا هیدروژن دارای رفتاری متفاوت در برابر فریت و آستنیت است. در مقایسه با فریت هیدروژن دارای انحلال‌پذیری بالاتر و نفوذ پایین‌تری در آستنیت است [۲۵]. بنابراین غلظت بیشتر هیدروژن محلول در آستنیت باعث می‌شود که پتانسیل آستنیت کمتر از فریت زمینه باشد. لذا فاز آستنیت به عنوان فاز ضعیف‌تر با مقاومت کمتر در برابر خوردگی حفره‌ای می‌باشد. بنابراین به دلیل محتوای بالاتر آستنیت در نمونه خام، رشد حفرات در این نمونه بعد از نفوذ هیدروژن نسبت به نمونه جوشکاری شده بیشتر است.

با توجه به نتایج فوق، برخلاف مقاومت پایین فریت در مقابل نفوذ هیدروژن و تردی هیدروژنی، این فاز نسبت به آستنیت مقاومت بالاتری در مقابل حفره‌دار شدن از خود نشان داده است. بنابراین محتوای فریت برای مقاومت در برابر خوردگی حفره‌ای و محتوای آستنیت برای مقاومت در برابر تردی هیدروژنی مناسب است.



شکل ۵ - تصویر میکروسکوپ نوری بعد از آزمون پتانسیواستاتیک
 الف) نمونه خام قبل از شارژ کاتدی (ب) نمونه خام بعد از شارژ کاتدی
 ج) نمونه جوشکاری شده قبل از شارژ کاتدی (د) نمونه جوشکاری شده بعد از شارژ کاتدی

نتیجه‌گیری

الف) نفوذ هیدروژن در فولاد زنگ‌نزن سوپر دوفازی UNS S32750، باعث کاهش میزان کرنش از ۶۴٫۱٪ به ۵۸٫۲٪ برای نمونه ساده و از ۴۶٫۹٪ به ۳۸٫۴٪ برای نمونه جوش شده است. این نشان‌دهنده استعداد این فولاد به تردی هیدروژنی است.

ج) فرآیند جوشکاری باعث کاهش محتوای آستنیت شده است که این مسئله منجر به افزایش نفوذ هیدروژن در نمونه‌های جوشکاری شده می‌شود. عمق تأثیر هیدروژن در نمونه‌های ساده ۱۰۰ میکرون و در نمونه‌های جوشکاری شده ۱۲۰ میکرون اندازه‌گیری گردید.

د) نفوذ هیدروژن در تمامی نمونه‌ها باعث افزایش نرخ انحلال آندی و کاهش پتانسیل خوردگی شده است. این تأثیر در نمونه‌های جوشکاری شده بیشتر بوده است.

ه) نفوذ هیدروژن در تمام نمونه‌ها باعث افزایش تعداد حفرات و گسترش آن‌ها شده است. این تأثیر در نمونه‌های خام بیشتر از نمونه‌های جوشکاری شده بوده است.

مراجع

- [1] J.O. Nilsson, Super duplex stainless steels. *Materials science and technology*, 1992. 8(8): Pp. 685-700.
- [2] R.M. Davison, J.D. Redmond, Practical guide to using duplex stainless steels. *Materials performance*, 1990. 29 (1): Pp. 57-62.
- [3] Esmailzadeh, M. Shamanian, A. Kermanpour, Microstructure and mechanical properties of friction stir welded lean duplex stainless steel. *Materials Science and Engineering: A*, 2013. 561: Pp. 486-491.
- [4] A.Elhoud, N. Renton, and W. Deans, Hydrogen embrittlement of super duplex stainless steel in acid solution. *International journal of hydrogen energy*, 2010. 35 (12): Pp. 6455-6464.
- [5] B. Da Silva, F. Salvio, and D. Dos Santos, Hydrogen induced stress cracking in UNS S32750 super duplex stainless steel tube weld joint. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2015. 40(47): p. 17091-17101.
- [6] Kheradmand, R. Johnsen, J.S. Olsen, Effect of hydrogen on the hardness of different phases in super duplex stainless steel. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2016. 41 (1): Pp. 704-712.
- [7] E. Dabah, V. Lisitsyn, and D. Eliezer, Performance of hydrogen trapping and phase transformation in hydrogenated duplex stainless steels. *Materials Science and Engineering: A*, 2010. 527(18): Pp. 4851-4857.
- [8] S. M. Tavares, V.G. Silva, J.M. Pardal, J.S. Corte, Investigation of stress corrosion cracks in a UNS S32750 superduplex stainless steel. *Engineering Failure Analysis*, 2013. 35: Pp. 88-94.
- [9] K.S. Siow, T. Song, and J. Qiu, Pitting corrosion of duplex stainless steels. *Anti-Corrosion Methods and Materials*, 2001. 48(1): Pp. 31-37.
- [10] S. Papula, T. Sarikka, S. Anttila, J. Tallonen, Hydrogen-Induced Delayed Cracking in TRIP-Aided Lean-Alloyed Ferritic-Austenitic Stainless Steels. *Materials*, 2017. 10 (6): p. 613.
- [11] A. Eghlimi, M. Shamanian, and K. Raissi, Effect of current type on microstructure and corrosion resistance of super duplex stainless steel claddings produced by the gas tungsten arc welding process. *Surface and Coatings Technology*, 2014. 244: Pp. 45-51.
- [12] A. Ramirez, J. Lippold, and S. Brandi, The relationship between chromium nitride and secondary austenite precipitation in duplex stainless steels. *Metallurgical and materials transactions A*, 2003. 34(8): Pp. 1575-1597.
- [13] P.R. Roberge, *Handbook of corrosion engineering*. Vol. 1140. New York: McGraw-hill, 2000..
- [14] V. Olden, A. Saai, L. Jemblie. R. Johsen, FE simulation of hydrogen diffusion in duplex stainless steel. *international journal of hydrogen energy*, 2014. 39(2): Pp. 1156-1163.
- [15] T. Cassagne, F. Embrittlement, A review on hydrogen embrittlement of duplex stainless steels. in *CORROSION 2005*. 2005. NACE International.
- [16] D.N. Veritas, Design of duplex stainless steel subsea equipment exposed to cathodic protection. *Recommended Practice DNV-RP-F112*, 2008.
- [17] S. Roychowdhury, S. and V. Kain, Embrittlement of a duplex stainless steel in acidic environment under applied cathodic potentials. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 2008. 17(5): Pp. 702-707.
- [18] S.L. Chou, W.T. Tsai, Effect of grain size on the hydrogen-assisted cracking in duplex stainless steels.

- Materials science and engineering: A, 1999. 270(2): Pp. 219-224.
- [19] L. Shreir, R. Jarman, and G. Burstein, Corrosion Metal/Environment Reactions, vol. I. IButterworth-Heinemann, Great Britain, 2000.
- [20] L. Qiao, J. Luo, Hydrogen-facilitated anodic dissolution of austenitic stainless steels. Corrosion, 1998. 54(4): Pp. 281-288.
- [21] S.L. Pyun, C. Lim, and R. Oriani, The role of hydrogen in the pitting of passivating films on pure iron. Corrosion science, 1992. 33(3):P p. 437-444.
- [22] J.Yu, J. Luo, and P. Norton, Electrochemical investigation of the effects of hydrogen on the stability of the passive film on iron. Electrochimica Acta, 2002. 47(10):P p. 1527-1536.
- [23] S. Caines, F. Khan, and J. Shirokoff, Analysis of pitting corrosion on steel under insulation in marine environments. Journal of loss prevention in the process industries, 2013. 26(6): Pp. 1466-1483.
- [24] J. Galvele, Transport processes in passivity breakdown—II. Full hydrolysis of the metal ions. Corrosion Science, 1981. 21(8): Pp. 551-579.
- [25] E. Owczarek, T. Zakroczymski, Hydrogen transport in a duplex stainless steel. Acta materialia, 2000. 48 (12): Pp. 3059-3070.

بررسی ساختار و رفتار خوردگی پوشش‌های $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ ایجاد شده به روش پاشش پلاسمایی در محیط 3.5%NaCl

پژمان زمانی مقدم^۱، کوروش جعفرزاده^{۲*}، ضیاء والفی^۳، مسعود میرجانی^۴

^۱ دانشجوی دکتری، مجتمع دانشگاهی مواد و فناوری‌های ساخت؛ دانشگاه صنعتی مالک اشتر

^۲ دانشیار، مجتمع دانشگاهی مواد و فناوری‌های ساخت؛ دانشگاه صنعتی مالک اشتر

^۳ استادیار مجتمع دانشگاهی مواد و فناوری‌های ساخت؛ دانشگاه صنعتی مالک اشتر

^۴ محقق، مجتمع دانشگاهی مواد و فناوری‌های ساخت؛ دانشگاه صنعتی مالک اشتر

* نویسنده مسئول: Kjafarzadeh@gmail.com

تاریخ پذیرش: ۱۳۹۷/۰۶/۲۰

تاریخ دریافت: ۱۳۹۷/۰۳/۱۲

چکیده

در این پژوهش، ترکیبات Al_2O_3 و Cr_2O_3 و ترکیبات کامپوزیتی $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-}25, 50, 75\text{wt}\%\text{Al}_2\text{O}_3$ ، به روش پاشش پلاسمای اتمسفری روی فولاد کربنی St37 پوشش‌دهی شدند. تخلخل‌سنجی پوشش‌ها به روش غوطه‌وری ارشمیدسی انجام شد. آزمایش‌های خوردگی روی پوشش‌ها شامل غوطه‌وری و طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی در محلول ۳/۵wt% NaCl بودند. ریزساختار پوشش‌ها توسط میکروسکوپی نوری و الکترونی روبشی، قبل و بعد از آزمایش خوردگی بررسی شدند. نتایج نشان دادند که پوشش Cr_2O_3 بهترین مقاومت به خوردگی را دارد که به حضور تخلخل‌های کمتر (حدود ۴ درصد) در آن مربوط می‌شود. پوشش $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-}25\text{wt}\%\text{Al}_2\text{O}_3$ دارای بیشترین تخلخل‌های متصل و باز سطحی (حدود ۸/۲ درصد) و در نتیجه کمترین مقاومت به خوردگی نسبت به سایر پوشش‌ها بود. به طور کلی پوشش‌های پس از پاشش تا ۳/۵ برابر ($332/8 \text{ ohm.cm}^2$) برای زیرلایه لخت و 1149 ohm.cm^2 برای متراکم‌ترین پوشش (افزایش در مقاومت انتقال بار (R_p)) در آزمایش امپدانس از خود نشان دادند که قابل ملاحظه نبود. این به دلیل ساختار متخلخل پوشش‌های سرامیکی پاشش پلاسمایی و دسترسی محلول خورنده از طریق تخلخل‌های باز سطحی و متصل به هم به زیرلایه است. پس از ۲۸ روز غوطه‌وری نمونه‌ها در محلول، محصولات خوردگی روی سطح پوشش‌ها مشاهده شد. آنالیز توزیع عناصر حضور آهن را در سراسر سطح پوشش تایید کرد. این نشان می‌دهد که محصولات خوردگی با شناور شدن در محلول خورنده از طریق تخلخل‌های متصل و باز سطح به سمت سطح پوشش حرکت کرده‌اند.

کلمات کلیدی: پوشش کامپوزیتی، پاشش پلاسمایی، Al_2O_3 ، Cr_2O_3 ، ریزساختار، خوردگی، طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی؛

Investigation on Structure and Corrosion Behavior of Plasma Sprayed $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ Coatings in 3.5%NaCl Solution

P. Zamani moghaddam ¹, K. Jafarzadeh ^{2*}, Z. Valefi ³, M. Mirjani ⁴

¹ PhD student, Faculty of Materials & Manufacturing Process, Malek Ashtar University.

² Associate Professor, Faculty of Materials & Manufacturing Process, Malek Ashtar University.

³ Assistant Professor, Faculty of Materials & Manufacturing Process, Malek Ashtar University.

⁴ Researcher, Faculty of Materials & Manufacturing Process, Malek Ashtar University.

* Corresponding Author: Kjafarzadeh@gmail.com

Submission: 2018, 06, 02

Acceptance: 2018, 09, 11

Abstract

In the present research, Al_2O_3 and Cr_2O_3 compounds and $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ composite compounds were deposited by atmospheric plasma spraying on St37 carbon steel substrates. The porosity of the as-sprayed coatings was measured by the Archimedes water immersion technique. Corrosion tests on the samples were included immersion and electrochemical impedance spectroscopy in 3.5wt% NaCl solution. Microstructure of the coatings were characterized using optical and scanning electron microscopy before and after the corrosion test. The results showed the best corrosion resistance for pure Cr_2O_3 that it is attributed to lowest porosities (about 4%). The $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-25wt}\%\text{Al}_2\text{O}_3$ coating showed the highest open and interconnected porosities (about 8.2%) consequently the weakest corrosion resistance. Generally, as-sprayed coatings reached up to 3.5 times increase in charge transfer resistance (332.8 ohm.cm^2 for uncoated substrate and 1149 ohm.cm^2 for Cr_2O_3 coating) that it was not significant. The reason comes from porous structure of the ceramic plasma sprayed coatings causing easy access ability of the corrosive solution toward the metallic substrate surface. After 28 days immersion test in the same solution, corrosion products were observed on the coatings surface. Elemental distribution analysis confirmed the presence of iron on the coatings surface. This shows that the corrosion products floating in the solution and come out through the interconnected and open porosities.

Keywords: composite coating, plasma spraying, Al_2O_3 , Cr_2O_3 , microstructure, corrosion, electrochemical impedance spectroscopy;

۱ - مقدمه

پوشش‌ها عمدتاً برای تامین مقاومت در برابر خوردگی و سایش توسعه یافته‌اند که مواد را در مقابل فعل و انفعالات شیمیایی و فیزیکی با محیط‌شان محافظت می‌کنند. معضل خوردگی در بازه وسیعی از کاربردهای صنعتی وجود دارد که منجر به تخریب اجزا و کاهش بازدهی سیستم‌ها می‌گردد. تکنولوژی‌های مختلفی برای رسوب‌دهی انواع پوشش‌های فلزی و غیر فلزی جهت محافظت از سطح اجزا قابل استفاده هستند. پوشش‌های سرامیکی به علت ماهیت‌شان، مقاومت خوبی در برابر اکثر محیط‌های خوردنده نشان می‌دهند. اخیراً فرآیند پاشش پلاسمایی با قابلیت اعمال پوشش‌های سرامیکی روی سطح فلزات مختلف برای محافظت از آنها در محیط‌های خوردنده مختلف مورد توجه قرار گرفته‌اند. مقاومت خوردگی یک پوشش، توانایی به محافظت زیرلایه از خوردگی تعریف می‌شود [۱-۳].

پوشش‌های Al_2O_3 ، Cr_2O_3 ، ZrO_2 و TiO_2 ، رایج‌ترین پوشش‌های سرامیکی پاشش حرارتی هستند که برای توسعه کاربردهای صنعتی به کار گرفته می‌شوند. اکسید زیرکونیوم به دلیل هدایت حرارتی کمتر و ضریب انبساط حرارتی بالاتر بیشتر برای کاربردهای سد حرارتی در اجزای داغ توربین‌های گازی استفاده می‌شود. در دهه گذشته، تلاش‌های زیادی برای بررسی خواص مکانیکی، رفتار خوردگی و تریبولوژیکی پوشش‌های سرامیکی پاشش پلاسمایی Al_2O_3 و Cr_2O_3 انجام شده است [۴-۸].

زیرکونیا به دلیل تافنس مناسب، به صورت افزودنی به پوشش‌های نسبتاً ترد Al_2O_3 و Cr_2O_3 اضافه می‌شود. اکسید تیتانیوم به دلیل دمای ذوب کم ($1860^\circ C$) برای بهبود قابلیت پاشش حرارتی به Al_2O_3 و Cr_2O_3 اضافه می‌گردد. اخیراً پوشش‌های کامپوزیتی اکسید کروم - اکسید آلومینیوم برای تأمین مقاومت به سایش رینگ پیستون - موتورهای دریایی، مورد آزمایش قرار گرفته‌اند. این پوشش‌ها

به دلیل اثر Al_2O_3 روی افزایش چقرمگی Cr_2O_3 و همچنین اثر Cr_2O_3 روی پایداری فاز مطلوب آلفای آلومینا، خواص بهتری در سختی و یکپارگی، چقرمگی شکست، میزان تخلخل، هدایت حرارتی و ریزساختار، نسبت به پوشش‌های تک‌جزئی Al_2O_3 و Cr_2O_3 نشان داده‌اند؛ علاوه بر این، عملکرد سایشی فوق‌العاده‌ای برای پوشش‌های کامپوزیتی $Al_2O_3-Cr_2O_3$ گزارش شده است [۹-۱۱]. با وجود این توسعه، رفتار خوردگی این پوشش‌ها به خصوص در مقابله با محیط خوردنده آب دریا، هنوز مبهم است. شائو و همکاران [۱۲] تأثیر عملیات حرارتی و سیلان‌های معدنی روی رفتار خوردگی پوشش‌های کامپوزیتی $Al_2O_3-Cr_2O_3$ بررسی کرده‌اند؛ با این وجود اطلاعات بیشتری در مورد طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی این پوشش‌ها مورد نیاز است.

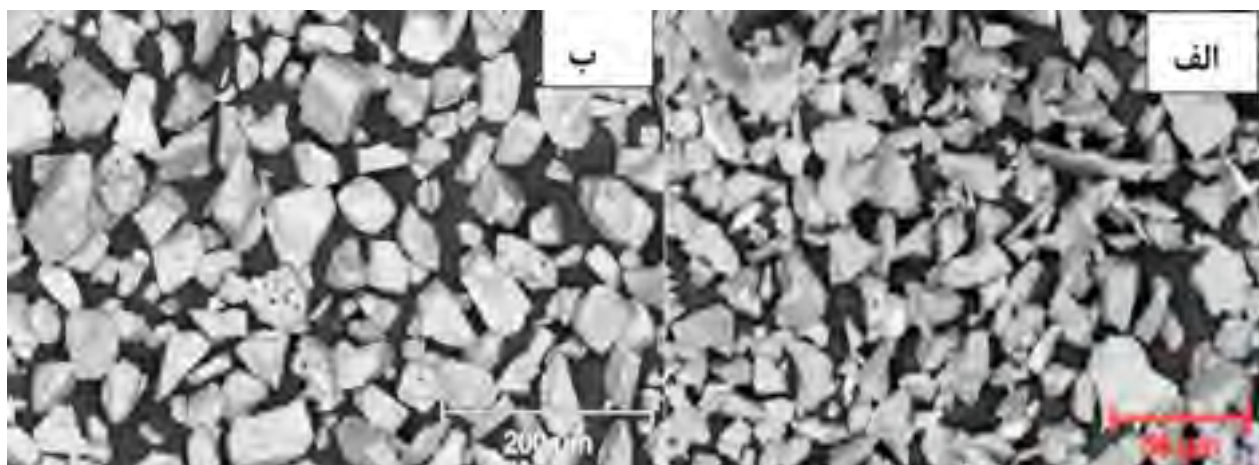
در این پژوهش، عملکرد خوردگی پوشش‌های تک‌جزئی Al_2O_3 و Cr_2O_3 و پوشش‌های کامپوزیتی $Cr_2O_3-25wt\%Al_2O_3$ ، $Al_2O_3-50wt\%Cr_2O_3$ و $Al_2O_3-75wt\%Cr_2O_3$ تولید شده به روش پاشش پلاسمایی ارزیابی شدند.

۲ - روش تحقیق

۲-۱ - مواد اولیه

به منظور ایجاد پوشش‌های پاشش پلاسمایی، از زیرلایه جنس فولاد ساده کربنی (St37) استفاده گردید. ابتدا میله‌ای از این ماده به قطر ۲۵ mm تهیه شد و قرص‌هایی با ارتفاع ۱۰ mm توسط دستگاه برش سیم از آن جدا شدند.

پودرهای مورد استفاده جهت تولید پوشش‌های مورد نظر، اکسید آلومینیوم (Metco 106 NS) و اکسید کروم (Metco 101 NS) (Sulzer Metco, USA) بودند تصاویر SEM پودرها در شکل ۱ آورده شده‌اند. توزیع اندازه پودرها به ترتیب $45+11$ و $90+11$ بودند.



شکل ۱ - تصاویر SEM پودرهای اولیه پوشش (الف) اکسید آلومینیوم، (ب) اکسید کروم

۲-۳- مشخصه‌یابی ریزساختار پوشش‌ها

برای مطالعه مورفولوژی پوشش‌ها پس از پاشش و نیز بررسی سطوح خورده شده نمونه‌های پوششی از میکروسکوپ الکترونی روبشی تی‌اسکن مدل VEGA3 XMU مجهز به طیف‌سنج تفکیک انرژی اشعه ایکس استفاده گردید. تصاویر تهیه شده از سطح پوشش‌ها بدون آماده‌سازی اولیه و مستقیماً پس از فرآیند پوشش‌دهی تهیه شدند. از روش غوطه‌وری ارشمیدسی جهت محاسبه درصد تخلخل‌های پوشش مطابق با استاندارد ASTM C 373 استفاده شد. در این روش از تفاضل وزن اشباع (اشباع در آب مقطر) و وزن خشک پوشش، حجم تخلخل‌های موجود در پوشش محاسبه گردید. سپس با تعیین حجم پوشش، درصد تخلخل‌ها برای هر پوشش محاسبه گردید [۱۳].

۲-۴- آزمایش خوردگی

به منظور ارزیابی عملکرد خوردگی پوشش‌ها پس از پاشش پلاسمایی، آزمایش الکتروشیمیایی طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی (Electrochemical Impedance Spectroscopy, EIS) توسط دستگاه پتانسیواستات / گالوانواستات مدل Biologic-VSP در محلول ۳/۵ درصد وزنی نمک NaCl در دمای اتاق انجام شد. جهت انجام این آزمایش از الکترومد مرجع کالومل اشباع و الکترودم کمکی جنس پلاتین استفاده شد. آزمون EIS در موج AC با دامنه ۱۰ mV و محدوده فرکانس ۱۰۰ kHz تا ۱۰ mHz انجام شد. طیف‌های حاصل توسط نرم‌افزار Zview2 آنالیز شدند. با توجه به اینکه در آزمون‌های الکتروشیمیایی به دلیل زمان کم، محصولات خوردگی به میزان چشمگیر تشکیل نمی‌شوند، آنالیز میکروسکوپی محصولات خوردگی پس از ۲۸ روز غوطه‌وری نمونه‌ها در محلول مشابه انجام شدند.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- بررسی ریزساختار پوشش‌ها

شکل ۲ تصویر طیف‌سنجی الکترون‌های ثانویه در بزرگنمایی ۲۰۰۰ برابر، مورفولوژی‌های سطح مقطع پولیش شده پوشش‌های C، 3C1A، 1C3A و A را نشان می‌دهد. دو لایه اصلی سیستم پوشش

پودرهای اولیه مورد استفاده برای پوشش‌دهی سطح زیرلایه‌ها، Cr_2O_3 و Al_2O_3 و مخلوط کامپوزیتی $Cr_2O_3-25wt\%Al_2O_3$ به ذکر است که پودرهای کامپوزیتی به صورت مکانیکی با هم مخلوط شدند. کدگذاری نمونه‌ها به ترتیب نشان داده شده در جدول ۱ است.

جدول ۱- ترکیب پودر اولیه و کدگذاری نمونه‌ها

کد نمونه	ترکیب پودر اولیه
C	100wt% Cr_2O_3
3C1A	75wt% $Cr_2O_3-25wt\%Al_2O_3$
CA	50wt% $Cr_2O_3-50wt\%Al_2O_3$
C3A	25wt% $Cr_2O_3-75wt\%Al_2O_3$
A	100wt% Al_2O_3

۲-۲- عملیات پوشش‌دهی

جهت پوشش دادن نمونه‌ها، از دستگاه پاشش پلاسمای اتمسفری (Atmospheric Plasma Spraying, APS) پلاسمای تکنیک مدل A-3000S استفاده شد. این دستگاه مجهز به تفنگ پلاسمای F4 و سیستم تزریق پودر 10^{-2} Twin ساخت شرکت سولزرمتکو بود. در این فرایند گازهای اولیه و ثانویه به ترتیب آرگون و هیدروژن به عنوان گاز کار برای تشکیل پلاسمای بودند. همچنین برای انتقال ذرات پودر از منبع تغذیه به جت پلاسمای، از گاز آرگون به عنوان گاز حامل استفاده شد.

در این پژوهش، قبل از پاشش عملیات ذره‌پاشی روی سطح زیرلایه فولادی با استفاده از ذرات ساینده آلومینا انجام شد. فشار هوای فشرده به میزان تقریباً ۴ bar، با فاصله‌ی پاشش تقریبی ۲۰ cm و زاویه حدوداً ۹۰° برای ذره‌پاشی کلیه نمونه‌ها استفاده گردید. پودرهای خالص و کامپوزیتی 1C3A، CA، 3C1A و C و A بر اساس پارامترهای نشان داده شده در جدول ۳ اعمال شدند. هدف از اعمال این پوشش‌ها، دستیابی به مقاوم‌ترین پوشش در برابر خوردگی در محیط شبیه‌سازی آب دریا بود.

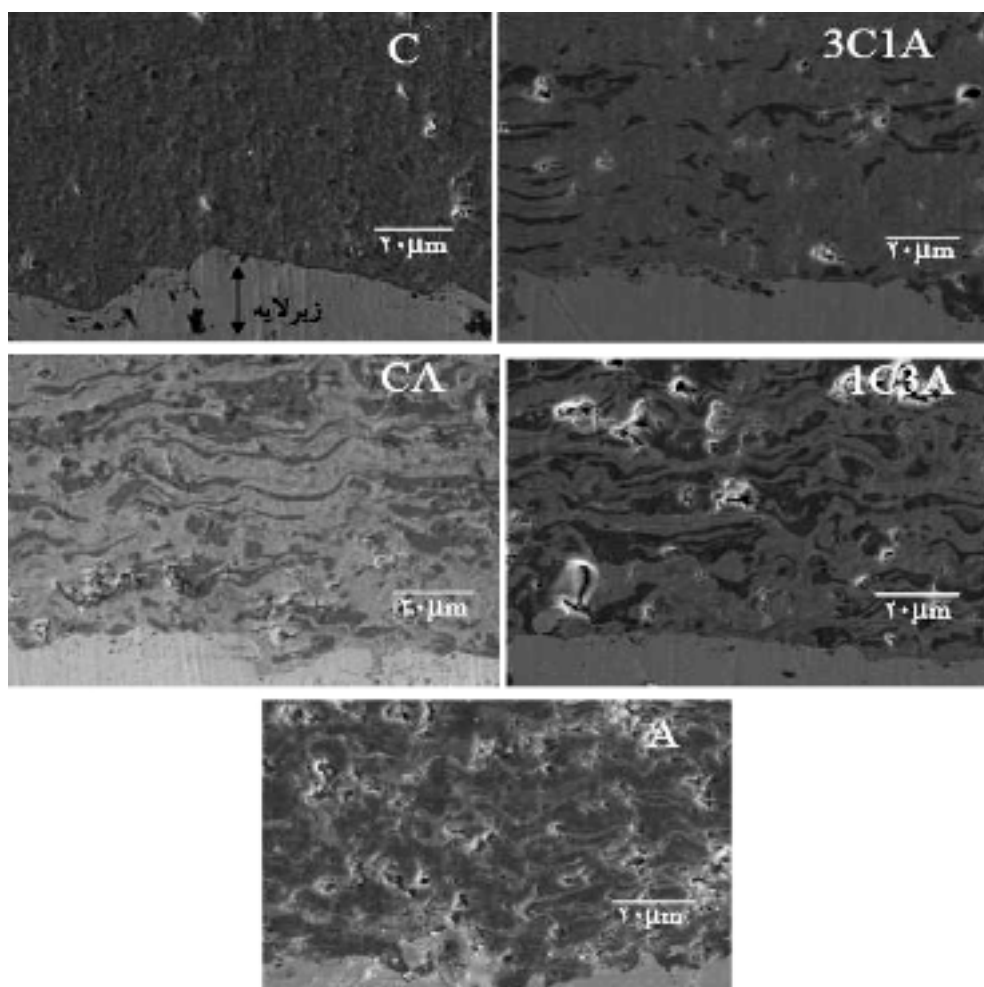
جدول ۲- پارامترهای پاشش پلاسمای

کد نمونه	جریان گاز اولیه (l/min)	جریان ثانویه (l/min)	جریان قوس (A)	فاصله پاشش (cm)	تراخ تغذیه پودر (g/min)	تراخ جریان گاز حامل پودر (l/min)
C	۴۰	۱۳	۶۵	۶۱	۳۰	۲/۵
سایر	۴۱	۱۲	۵۳	۶۱	۲۱	۲/۴

پوشش‌های با ریزساختار همگن از ترکیب‌های دوتایی، باید پودر خام آلیاژ شده استفاده شود. فهم چگونگی تشکیل ریزساختار این پوشش‌ها، نیازمند دنبال کردن اتفاقات متوالی طی رسوب یک قطره مذاب روی زیرلایه و انجماد آن است. بر اساس اصول فرآیند پاشش پلاسمایی، در این فرآیند از انرژی حرارتی یک جت پلازما برای ذوب و پرتاب ذرات با سرعت بالا روی زیرلایه استفاده می‌شود. ذرات پودری تزریق شده به داخل جت پلازما، طی گذر از میان آن ذوب شده و با سرعت زیاد به سمت زیرلایه پرتاب می‌شوند. ذرات ذوب شده به سطح زیرلایه، که برای بهبود چسبندگی زبر شده است، برخورد می‌کنند. این ذرات به وسیله نیروی ضربه‌ای، پهن شده و به شکل اسپلت، با سرعت سرد شدن بسیار زیاد (حدود 10^6 K/s)، منجمد می‌شوند. این نرخ سرمایش بالا به دلیل اختلاف بسیار زیاد دمای ذرات و زیرلایه است. در ادامه ذرات مذاب به طور پیوسته روی اسپلت‌هایی که قبلاً منجمد شده‌اند، رسوب کرده و پوشش را به صورت لایه‌لایه با مورفولوژی اسپلتي، شکل می‌دهند [۱۴ و ۱۵].

یعنی زیرلایه فولادی و پوشش رویی کاملاً در تصویر مشخص هستند. ساختار لایه‌ای پوشش‌های رسوب داده شده به وضوح دیده می‌شود. همانطور که در شکل مشاهده می‌شود، فرآیند پاشش پلاسمایی به صورت مطلوب انجام شده است؛ به نحوی که لایه‌های پوشش از یکنواختی مطلوب با توزیع تخلخل مناسب برخوردارند و هیچگونه ترک و ناپیوستگی در پوشش مشاهده نمی‌شود. فرآیند پاشش پلاسمایی، پوشش‌هایی با ذرات پهن شده به نام اسپلت تشکیل می‌دهد. اسپلت‌ها، لایه‌هایی در پوشش می‌سازند و این لایه‌ها، ساختار رسوب را لایه‌لایه می‌کنند [۱۴].

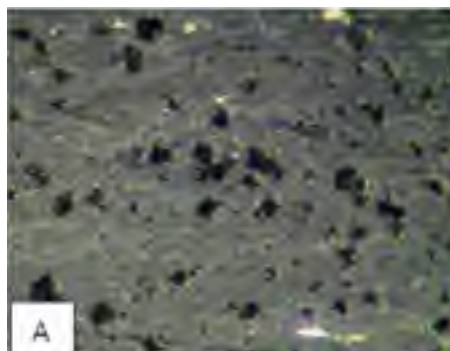
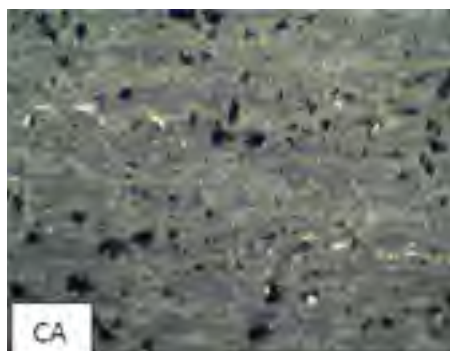
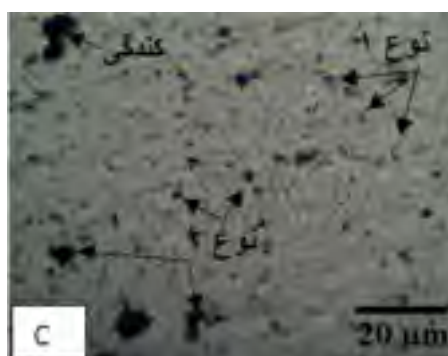
چینش اسپلت‌ها و فازهای مختلف به وضوح رویت می‌شوند. غیر همگن به نظر رسیدن ترکیب فازی به دلیل عیب مخلوط کردن پودرهای اولیه به صورت مکانیکی است که فقط یکی از اجزا می‌تواند با پارامترهای بهینه پاشش شود و پوشش‌های حاصل از این پودرها همیشه غیر همگن هستند. تشکیل محلول‌های جامد به طور کامل از پودرهای مخلوط طی فرآیند پاشش، تقریباً غیر ممکن است. زیرا این فرآیندها بر اساس نفوذ هستند. برای تولید



شکل ۲ - تصاویر میکروسکوپی الکترون ثانویه از سطح مقطع پولیش شده پوشش‌ها

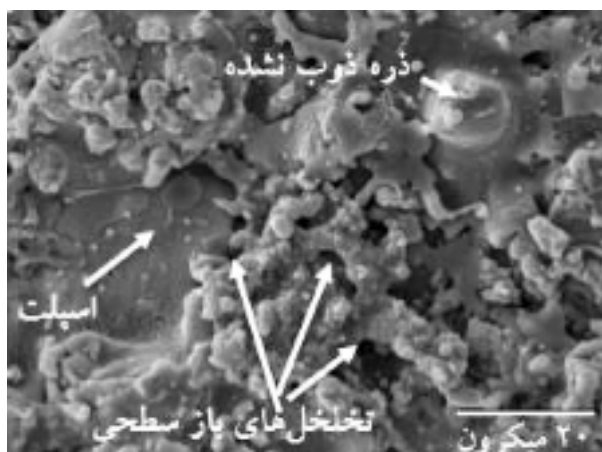
تخلخل‌های ریز جزء خواص ذاتی پوشش بوده و ناشی از حبس گازهای محیط در حین سرد شدن ساختار و در بین لایه‌هاست [۱۶-۱۴]. در تصاویر کندگی‌های نسبتاً بزرگی ناشی از عملیات سنباده‌زنی وجود دارند که میزان آن‌ها با افزایش اکسید آلومینیوم، بیشتر شده است.

بررسی‌های مورفولوژی سطح رو و سطح مقطع پوشش‌ها نشان داد که ساختار تمام پوشش‌ها حاوی تخلخل‌های باز و بسته و ترک است. نقایص ساختاری، نقش حفاظت از خوردگی زیرلایه توسط پوشش را تحت تأثیر قرار می‌دهد. با توجه به آنکه مقاومت خوردگی یک پوشش، به توانایی محافظت زیرلایه فلزی در برابر خوردگی تعریف می‌شود، کاهش نقایص ساختار و در نتیجه مسدود کردن مسیر محیط خورنده به زیرلایه، می‌تواند تأثیر چشمگیری بر عملکرد خوردگی پوشش‌های $3Cr_2O_3$ ، Cr_2O_3 ، Cr_2O_3 و Cr_2O_3 داشته باشد.



شکل ۴ - تصاویر میکروسکوپی نوری سطح مقطع پولیش شده پوشش‌ها
نمایش تخلخل‌های نوع اول و دوم در پوشش‌ها

شکل ۳، تصویر مورفولوژی سطح پوشش $CA (Cr_2O_3-50wt\%Al_2O_3)$ انتخاب شده جهت نمایش تخلخل‌ها و ترک‌های درون اسپلتی و همچنین تخلخل‌های باز بین اسپلتی را نشان می‌دهد. حضور ذرات کاملاً ذوب شده، نیمه مذاب (خمیری) و ذوب نشده در تمامی ساختارها قابل رویت هستند. با توجه به ایجاد تنش‌های فشاری در پوشش‌های سرامیکی ترک‌های بسیار کمی در اسپلت‌ها یافت می‌شوند. تخلخل‌های بسیار کوچک و کروی در سطح اسپلت‌ها ناشی از حبس گازها هستند و بین اسپلت‌ها به خصوص آنهایی که ترشوندگی مناسبی نداشته اند ناپیوستگی‌های نامنظم و نسبتاً بزرگتری مشاهده می‌شود. میزان این ناپیوستگی‌ها به پارامترهای پاشش پلاسما و همچنین تاریخچه حرارتی عبور ذرات از نواحی مختلف جت پلاسما مربوط می‌شود. به طور کلی پذیرفته شده است که میزان تخلخل موجود در پوشش با درجه پهن شونده‌گی اسپلت‌ها رابطه عکس دارد [۱۴]. در جت پلاسما، از مرکز به سمت نواحی بیرونی آن، دما به شدت افت می‌کند، بنابراین در امتداد جهت‌های محوری و شعاعی دارای دماهای متفاوتی است. پس احتمال قرار گرفتن برخی از این ذرات در نواحی با دمای پایین‌تر، زبانه پلاسما افزایش می‌یابد. در نتیجه هر ذره نرخ گرمایش متفاوتی تجربه می‌کند [۱۵].



شکل ۳ - تصویر SEM سطح پوشش CA جهت نمایش اسپلت، ذره ذوب نشده و تخلخل‌های باز سطحی

تصویر میکروسکوپی نوری انتخاب شده از نمونه CA ، C و A در بزرگمایی ۴۰۰ برابر مطابق شکل ۴، به وضوح نشان دهنده حضور تخلخل‌های ریز و درشت در ساختار پوشش‌هاست. تخلخل‌های موجود در پوشش‌ها از نظر اندازه به دو گروه تقسیم‌بندی می‌شوند: نوع ۱، میکرو تخلخل‌ها با اندازه کمتر از $1\mu m$ و نوع ۲، ماکرو تخلخل‌ها با اندازه بزرگتر از $1\mu m$. تخلخل‌های درشت مربوط به نقایص ساختاری ناشی از قرار گرفتن نادرست ورقه‌ها و حضور ذرات نیمه ذوب شده یا حتی ذوب نشده در ساختار پوشش است.

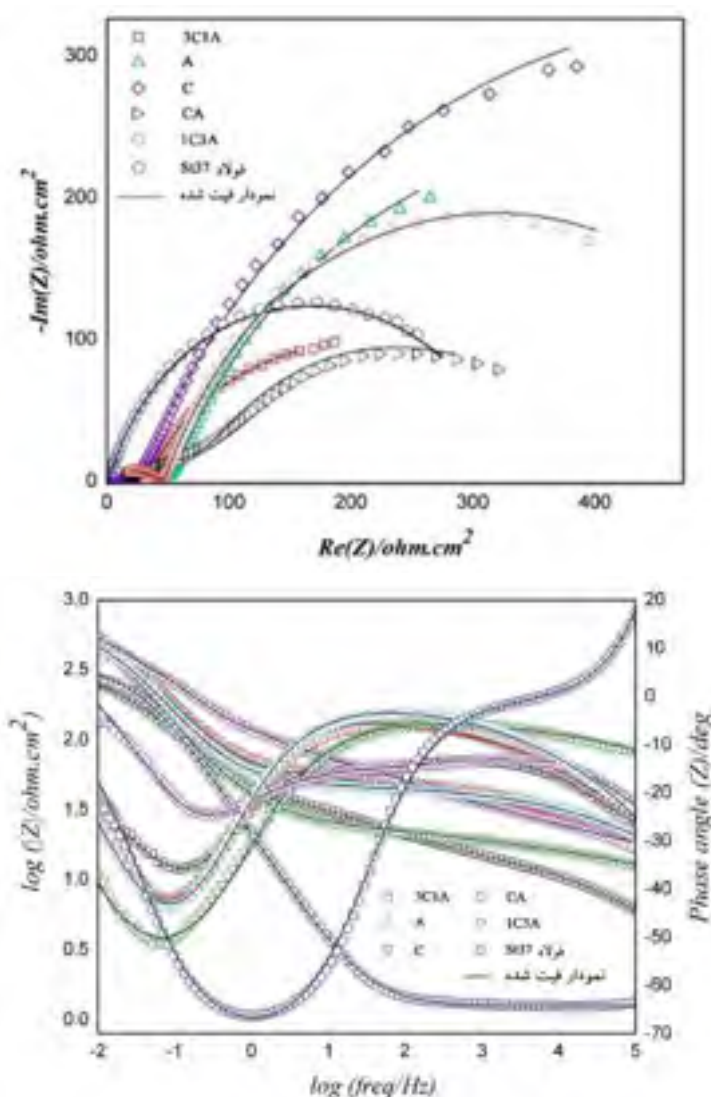
حرارتی بیشتر، درجه پهن شوندگی اسپلت‌ها بیشتر می‌گردد و در نهایت ریزساختار با تراکم بیشتری حاصل شود.

۳-۲- طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی (EIS)

همانطور که گفته شد، در فولاد کربنی St37 با پوشش‌های سرامیکی متخلخل، نفوذ محلول خورنده از طریق تخلخل‌های موجود در پوشش، می‌تواند سبب خوردگی زیرلایه شود. برای تایید صحت این مکانیزم و همچنین درک بیشتر از رفتار و مکانیزم خوردگی در سیستم مورد مطالعه، آزمون طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی (EIS) انجام شد.

در شکل ۵، منحنی‌های نایکوئیست و بد حاصل از آزمون EIS برای زیرلایه فولاد کربنی St37 و پوشش‌های 3C1A، CA، 1C3A و C در محیط ۳.۵wt% NaCl ارائه شده است.

لازم به ذکر است که بسیاری از حفره‌های موجود در سطح مقطع ممکن است کندگی‌های ناشی از عملیات سنباده‌زنی باشند. این کندگی‌ها با افزایش آلومینا بیشتر می‌شوند زیرا سختی آلومینا نسبت به اکسید کروم کمتر است و توسط صفحه سنباده SiC سایب بیشتری در آن ایجاد می‌شود. حضور کندگی‌ها و همچنین میزان کندگی‌های مختلف در پوشش‌های متفاوت منجر به خطاهای زیاد در محاسبه درصد تخلخل از روش آنالیز تصاویر سطح مقطع پولیش شده پوشش‌ها می‌گردد. در نتیجه برای محاسبه درصد تخلخل‌ها از روش غیر مخرب غوطه‌وری ارشمیدسی استفاده شد. درصد تخلخل پوشش‌های 3C1A، CA، 1C3A و C به ترتیب ۴، ۸/۲، ۷/۳، ۵/۷ و ۴/۵ درصد به دست آمد. این روند با آنالیز ریزساختار مطابقت دارد. بنابراین با افزودن آلومینا در پودر خام اولیه، به دلیل دمای ذوب و توزیع سائز اولیه پایین‌تر و هدایت

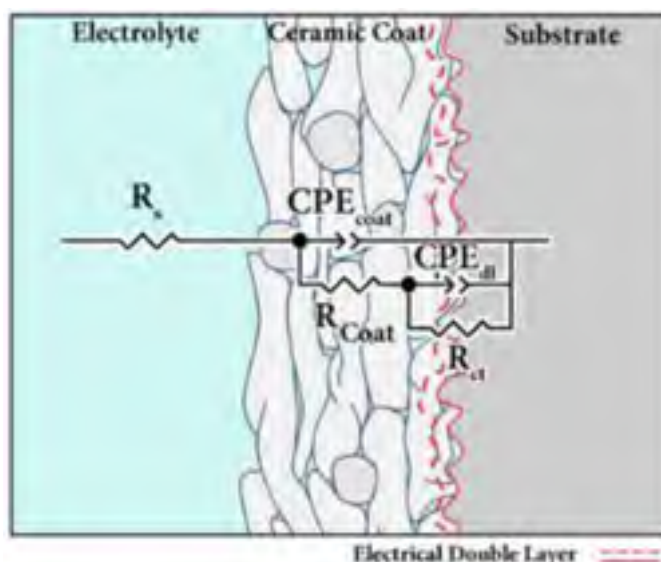


شکل ۵ - بالا) منحنی‌های نایکوئیست (پایین) منحنی‌های بد مربوط به زیرلایه فولاد کربنی St37 و پوشش‌های 3C1A، CA، 1C3A و C در محلول ۳.۵wt% NaCl

فوق را برآورده می‌کند مطابق شکل ۶ است. همچنین برای درک بیشتر مدار معادل انتخاب شده برای سیستم زیرلایه فولادی پوشش سرامیکی در محیط خورنده، در شکل ۶ شماتیک قرارگیری اجزای آن روی نمونه با پوشش سرامیکی در آزمون EIS آورده شده است. نتایج حاصل از برازش در جدول ۳ آورده شده‌اند.

همانطور که در جدول ۳ ملاحظه می‌شود در ستون اول داده‌های R_s آورده شده‌اند. پارامتر R_s نشان‌دهنده مقاومت جبران‌نشده بین الکتروود کار و مرجع هستند و مقدار آن به فاصله میان این دو الکتروود، نوع الکتروولیت و دمای آن بستگی دارد [۱۷]. بنابراین با توجه به اینکه برای همه نمونه‌ها از سل سه الکتروودی با الکتروولیت یکسان در انجام آزمون امپدانس استفاده شده و فاصله بین الکتروود کار و الکتروود مرجع همواره ثابت بوده است، در نتیجه مقدار R_s

با توجه به تعداد ثوابت زمانی موجود و همچنین ریزساختار پوشش در شکل ۵ مدار معادل شکل ۶ جهت تحلیل نمودارهای امپدانس ارائه می‌گردد که در آن: R_s : مقاومت جبران‌نشده بین الکتروود کار و الکتروود مرجع، R_{ct} : مقاومت انتقال بار یا مقاومت خوردگی در فصل مشترک فلز و لایه دوگانه الکتریکی، R_{coat} : مقاومت پوشش، C_{EDL} یا C_{dl} : خازن لایه دوگانه الکتریکی، C_{coat} : خازن لایه پوشش. نمودار نایکوئیست نمونه بدون پوشش شامل یک ثابت زمانی و نمونه‌های پوشش‌دار از دو ثابت زمانی تشکیل شده‌اند. همچنین با آزمون و خطا در هنگام انتخاب مدار معادل برای منحنی‌های نمونه‌های پوشش‌دار، مشخص شد که مدار معادل با دو ثابت زمانی و به صورت موازی، حداکثر انطباق را بین منحنی‌های حاصل از آزمایش و منحنی‌های فیت شده برقرار می‌کند. مدار معادل الکتریکی مناسب برای نمونه‌های با پوشش سرامیکی که توضیحات



شکل ۶ - نمای کلی قرارگیری اجزای مدار معادل الکتریکی روی سیستم پوشش زیرلایه در محیط آب دریا. مدار معادل مورد استفاده برای آنالیز داده‌های EIS مربوط به فولاد کربنی St37 پوشش‌دار

جدول ۳ - پارامترهای الکتروشیمیایی بدست‌آمده از آزمون EIS برای نمونه‌ها در محیط 3.5wt% NaCl

sample	R_s ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	R_{ct} ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	C_{dl} ($\mu F \cdot \text{cm}^{-2}$)	R_{coat} ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	CPE_{coat} ($\mu F \cdot \text{cm}^{-2} \cdot s^{n_1}$)
steel	۱۰۲۴*	۳۳۲۰۸	۱۰۹۸۰	-	-
C	۳۰۹۶	۱۱۶۹	۳۰۰۰	۲۱	۲۰
A	۱۰۰۳	۸۲۳۰۳	۲۵۰۰	۵۶	۱۲۰
1C3A	۱۰۳۸	۶۲۲۰۵	۷۰۰۰	۴۶	۴۴۰
CA	۱۰۷۷	۶۰۹۰۵	۹۱۰۰	۸۷/۱۶	۵۲۰۰
3C1A	۱۳/۱۶	۳۸۷/۴	۱۰۶۰۰	۶۹	۱۵۸۰

لایه (C_{coat}) بالاتر باشد، پوشش سرامیکی از تراکم بیشتری برخوردار است و نفوذ الکترولیت به سطح زیر لایه محدودتر می‌شود؛ در نتیجه مساحت سطح لایه دوگانه‌ی تشکیل شده روی زیر لایه کمتر شده و بنابراین انتقال بار با مقاومت بیشتری همراه است. با توجه به نتایج جدول فوق و توضیحات بیان شده، ملاحظه می‌شود که مقاومت به خوردگی (R_{ct}) نمونه با پوشش سرامیکی اکسید کروم (C) و اکسید آلومینیوم (A) نسبت به سه نمونه کامپوزیتی دیگر (1C3A، 3C1A و 3C1A) از میزان بالاتری برخوردار است. همچنین مشاهده می‌شود پوشش کامپوزیتی CA کمترین اثر خازنی را نشان می‌دهد که این موضوع نتیجه گیری کلی از رفتار پوشش‌ها را دشوار می‌سازد. بطور کلی می‌توان گفت با توجه به عدم خوردگی پوشش سرامیکی هر سه نمونه، نتایج بدست آمده بطور قطع به این موضوع اشاره می‌کنند که تفاوت در میزان مقاومت به خوردگی این نمونه‌ها مربوط به تخلخل موجود درون پوشش سرامیکی است. این نتایج نشان می‌دهند که نمونه با پوشش سرامیکی اکسید کروم و اکسید آلومینیوم بیشترین تراکم را نسبت به دو نمونه دیگر داشته و افزودن اکسید کروم به پوشش سرامیکی آلومینا منجر به افزایش تخلخل آن شده و در نتیجه نفوذ الکترولیت به پوشش میانی تسهیل گشته است. با توجه به این نتایج، داده‌های حاصل از تخلخل سنجی و مقاومت انتقال بار (R_{ct}) برای پوشش‌های 1C3A، CA، 3C1A، C و A به ترتیب ۴، ۴/۵، ۵/۷، ۷/۳ و ۸/۲ درصد حجمی و ۱۱۴۹، ۸۲۳/۳، ۶۲۲/۵، ۴۰۹/۵ و ۳۸۷/۴ اهم سانتی متر مربع بودند که روند آن‌ها با هم مطابقت دارند.

همان‌طور که در منحنی امپدانس نمونه‌ها مشخص است، نمودارهای نایکوئیست به شکل کمانی از دایره ولی بصورت لهیده می‌باشند و یا شاید بتوان گفت که مرکز نیم‌دایره، پایین‌تر از محور افقی قرار گرفته است. دلیل این لهیده بودن نیم‌دایره وجود رفتار شبه خازنی به دلیل ناهموازی‌های سطحی موجود روی سطح پوشش‌ها مطابق با شکل ۳ است. این موضوع منجر به این می‌شود که رفتار پوشش از حالت خازن ایده‌آل (C) فاصله گرفته و المان مداری دیگری به نام عنصر فاز ثابت (CPE) جایگزین آن شود.

مقدار امپدانس المان فاز ثابت با استفاده از رابطه (۱) محاسبه می‌شود [۱۹]:

$$Z_{\text{CPE}} = 1/(T(j\omega)^n) \quad \text{رابطه (۱):}$$

در این رابطه ω فرکانس زاویه، T عنصر فاز ثابت (ظرفیت خازن) و n توان T می‌باشد. پارامتر T با سطح فعال پوشش نسبت مستقیم دارد. پارامتر n نیز به مورفولوژی سطح پوشش مربوط است. هر دو این پارامترها مستقل از فرکانس بوده و به دما وابسته‌اند [۱۹]. مشاهده می‌شود که میزان ظرفیت شبه خازنی لایه دوگانه (C_{dl})

برای تمام نمونه‌ها تقریباً نزدیک به هم مشاهده می‌شود. از آنجا که در مدار معادل انتخاب شده برای نمونه‌های پوشش دار، دو ثابت زمانی وجود دارد، بنابراین طیف کلی امپدانس به بزرگی نسبی هر یک از این ثوابت زمانی بستگی دارد. هرچه ثابت زمانی یک مدار سری RC کوچکتر باشد، شارژ و دشارژ شدن خازن سریعتر است و امپدانس آن عمدتاً در فرکانس‌های بالا ظاهر می‌شود و اصولاً مدار برای فرکانس پایین به صورت اتصال باز عمل می‌کند. در این مدار معادل نیز رفتار کلی امپدانس را بزرگی نسبی مقدار المان‌های R_{ct} ، C_{coat} ، CPE_{coat} و CPE_{dl} تعیین می‌کنند [۱۸].

همان‌طور که در شکل ۵ الف مشاهده می‌شود زیر لایه فولادی St37 در آزمون امپدانس تنها از یک ثابت زمانی (نیم‌دایره) تشکیل شده است که آن هم مربوط به لایه دوگانه الکتریکی روی سطح آن می‌باشد. میزان مقاومت انتقال بار R_{ct} (مقاومت به خوردگی) این نمونه در مقایسه با نمونه‌های پوشش دار (سیل نشده) به تشکیل لایه رویین (محافظ) روی سطح فولاد بستگی دارد. از آنجا که لایه رویین روی سطح فولاد St37 تشکیل نمی‌شود، محصولات خوردگی تشکیل شده روی سطح آن Fe(OH)_2 یا Fe(OH)_3 از مقاومت به خوردگی نسبتاً کمی برخوردار بوده و به راحتی به الکترولیت اجازه نفوذ به زیر لایه فولادی می‌دهد. پوشش سرامیکی نظیر اکسید کروم نسبت به زیر لایه فولادی لخت، مقاومت به خوردگی (R_{ct}) بیشتری از خود نشان می‌دهند بطوریکه مقاومت به خوردگی فولاد با اعمال پوشش روی سطح آن از حدود ۳۳۲ اهم سانتی متر مربع به ۱۱۴۹ اهم سانتی متر مربع (بیش از سه برابر) افزایش یافته است.

لازم به ذکر است میزان مقاومت نشان داده شده در جدول فوق (R_{ct}) برای نمونه‌های پوشش دار، مربوط به خوردگی و یا انتقال بار زیر لایه فولادی St37 است و به خوردگی پوشش سرامیکی ارتباطی ندارد؛ چرا که پوشش سرامیکی فوقانی از مقاومت به خوردگی بسیار بالایی برخوردار است و دچار فعل و انفعالات الکتروشیمیایی با الکترولیت نمی‌شود؛ لازم به ذکر است که قبل از انجام آزمایش الکتروشیمیایی حدود ۱ ساعت برای پایدار شدن پتانسیل مدار باز (Open Circuit Potential, OCP) نمونه‌ها زمان صرف شد و بعد از تشکیل و پایداری لایه دوگانه الکتریکی، آزمایش EIS روی نمونه‌ها اجرا شد. در واقع وجود تخلخل‌های درون پوشش سرامیکی، منجر به نفوذ الکترولیت به زیر لایه در حین آزمون امپدانس گشته و با این لایه در تماس قرار می‌گیرد. بنابراین همان‌طور که ملاحظه می‌شود میزان مقاومت به خوردگی زیر لایه فلزی در حضور پوشش سرامیکی روی آن، از مقاومت به خوردگی زیر لایه لخت بیشتر است و کمتر مورد خوردگی واقع می‌شود اما این میزان افزایش در R_{ct} توسط پوشش چشمگیر نیست. همچنین می‌توان گفت هر چه میزان مقاومت نشان داده شده برای

محصولات خوردگی، نمونه‌های پس از پاشش CA، 3C1A، C و 1C3A به مدت ۲۸ روز غوطه‌ور شدند. شکل ۷، تصویر سطح پوشش‌های C را پس از آزمایش غوطه‌وری نشان می‌دهد. همانطور که در شکل ۷ الف مشاهده می‌شود، محصولات خوردگی به مقدار زیادی روی سرتاسر پوشش تشکیل شده‌اند. به نظر می‌رسد محصولات خوردگی پس از تشکیل، در محلول شناور شده‌اند و از طریق تخلخل‌های متصل و باز پوشش به سمت سطح پوشش حرکت کرده‌اند [۲۰]. آنالیز توزیع عناصر نشان داده در شکل ۷ ب نیز حضور آهن را در محصولات خوردگی تشکیل شده در سطح پوشش تایید می‌کند. بنابراین محصولات خوردگی مشاهده شده در شکل ۷ الف به احتمال زیاد زنگ آهن هستند که از طریق شناور شدن در محلول به سطح پوشش حرکت کرده‌اند. به طور خلاصه می‌توان گفت در این پژوهش، مکانیزم خوردگی پوشش‌ها عبارت است از نفوذ محلول خورنده از طریق نقایص پوشش و رسیدن به فصل مشترک سیستم پوشش زیرلایه و انجام فعل و انفعالات الکتروشیمیایی با فلز و در نهایت تشکیل محصولات خوردگی.



الف)



ب)

شکل ۷ - الف) تصویر نمونه با پوشش تک جزئی اکسید کروم پس از ۲۸ روز غوطه‌وری در محلول ۳/۵wt% NaCl
ب) آنالیز توزیع عنصر آهن در سطح پوشش الف

برای نمونه‌ی فولادی St37 در مقایسه با نمونه‌های پوشش‌دار بیشتر بوده ($1.098 \times 10^{-2} \mu F \cdot cm^{-2} \cdot s^n$) که نشان می‌دهد سطح فولاد لخت، به مقدار بیشتری در واکنش‌های لایه دوگانه الکتریکی شرکت می‌کند. همچنین C_{dl} برای نمونه‌های پوشش‌دار CA، 3C1A، C و 1C3A به ترتیب ۳۰۰۰، ۴۵۰۰، ۷۰۰۰، ۹۱۰۰ و ۱۰۶۰۰ هستند که باز هم دلیل دیگری بر این ادعاست که نمونه با پوشش‌های تک‌جزئی اکسید کروم و اکسید آلومینیوم متراکم‌تر از سه نمونه دیگر هستند چرا که به دلیل تخلخل کمتر، مقدار الکترولیت کمتری به درون پوشش سرامیکی نفوذ کرده و به زیرلایه فولادی می‌رسد. در نتیجه مساحت سطح کمتری از زیرلایه در تماس با الکترولیت قرار می‌گیرد و بالتبع لایه دوگانه با مساحت کمتری روی این لایه تشکیل می‌شود و نتیجتاً میزان ظرفیت خازنی لایه دوگانه برای این نمونه کمتر از دو نمونه دیگر خواهد شد.

خازن پوشش (CPE_{coat}) نیز همانطور که قبلاً گفته شد، به دلیل اختلاف غلظت یون‌های مثبت و منفی در دو طرف پوشش سرامیکی و خواص دی‌الکتریک خود پوشش تشکیل می‌شود. همانطور که در جدول ۳ مشاهده می‌شود میزان ظرفیت شبه خازنی (CPE_{coat}) در نمونه‌های با پوشش A و C نسبت به نمونه‌های کامپوزیتی کمتر است. این اختلاف در میزان پارامتر CPE_{coat} نشان می‌دهد که در نمونه با پوشش‌های تک‌جزئی شده، به دلیل وجود تخلخل کمتر، اختلاف غلظت یون‌ها در دو طرف پوشش در مساحت وسیع‌تری از پوشش اتفاق می‌افتد. بنابراین، این نمونه از ظرفیت شبه خازنی پوشش کمتری برخوردار است. مقادیر این پارامتر برای پوشش‌های کامپوزیتی روند مشخصی ندارند. یک دلیل آن می‌تواند تفاوت در ضخامت پوشش‌ها ناشی از نرخ رسوب متفاوت پودرهای اولیه Al_2O_3 و Cr_2O_3 باشد. بنابراین، مطابق با رابطه هلمهولتز [۱۸] $C = \epsilon \epsilon_0 A / d$ تفاوت در ضخامت پوشش (d) منجر به تغییرات ظرفیت خازنی پوشش می‌گردد. با این وجود، ارتباط بین ظرفیت خازنی، ضخامت و ریزساختار پوشش به مطالعات بیشتری نیاز دارد.

به طور کلی، نتایج آزمون EIS نشان داد که پوشش‌های سرامیکی ایجاد شده به روش پاشش پلاسمایی، از تخلخل‌های زیادی تشکیل شده‌اند و در برابر نفوذ محلول خورنده به اصطلاح شفاف هستند و نمی‌توانند نقش حفاظتی چشمگیری ایفا کنند. اگرچه در این میان پوشش سرامیکی اکسید کروم به دلیل حضور تخلخل‌های کمتر از نمونه‌های دیگر، از مقاومت به خوردگی بیشتری برخوردار بود اما نسبت به نمونه بدون پوشش، افزایش مقاومت به خوردگی قابل توجهی حاصل نکرد.

نتایج به دست آمده از آزمون EIS، اطلاعات مفیدی در مورد رفتار الکتروشیمیایی و فعل و انفعالات خوردگی پوشش‌های مورد مطالعه در این پژوهش حاصل کرد. برای مشاهدات میکروسکوپی

نتیجه‌گیری

۱. پوشش‌های تک‌جزئی Al_2O_3 و Cr_2O_3 ، دارای ساختار متراکم‌تر، درجه پهن‌شوندگی اسپلت‌های بیشتر و درصد تخلخل‌های کمتر نسبت به پوشش‌های کامپوزیتی بودند.
۲. مقاومت انتقال بار (R_{ct}) برای پوشش تک‌جزئی Cr_2O_3 حداکثر مقدار و برای پوشش کامپوزیتی $Cr_2O_3-75wt\%Al_2O_3$ حداقل مقدار بود.
۳. نمونه‌های پوشش‌دار افزایش مقاومت به خوردگی چشمگیری نسبت به زیرلایه فلزی نشان ندادند (بهترین حالت ۳/۴۵ برابر در R_{ct}).
۴. تصاویر میکروسکوپی و نقشه‌های EDS از سطح پوشش پس از آزمایش غوطه‌وری، تجمع محصولات خوردگی (عنصر آهن) را نشان دادند. این نشان می‌دهد که محصولات خوردگی با شناور شدن در محلول، از فصل مشترک پوشش زیرلایه از طریق تخلخل‌های متصل و باز سطحی به سطح پوشش نفوذ کرده‌اند.

مراجع

- [1] K. A. Habib, J. J. Saura, C. Ferrer, Comparison of flame sprayed Al_2O_3/TiO_2 coatings: their microstructure, mechanical properties and tribology behavior, Surface and coatings technology Vol. 201, No. 3-4, 2006, Pp.1436-1443.
- [2] J. Mehta, V. K. Mittal, P. Gupta, Role of Thermal Spray Coatings on Wear, Erosion and Corrosion Behavior: A Review, Journal of Applied Science and Engineering, Vol. 20, No. 4, 2017, Pp. 445-452.
- [3] M. Herrmann, F. L. Toma, L. M. Berger, G. Kaiser, Comparative study of the corrosion resistance of thermally sprayed ceramic coatings and their bulk ceramic counterparts, Journal of the European Ceramic Society, Vol. 34, No. 2, 2014, Pp. 493-504.
- [4] G. Bolelli, V. Cannillo, L. Lusvardi, Wear behaviour of thermally sprayed ceramic oxide coatings, wear, Vol. 261, No. 12, 2006, Pp. 701-709.
- [5] P. Zamani, Z. Valefi, Microstructure, phase composition and mechanical properties of plasma sprayed Al_2O_3 , Cr_2O_3 and $Cr_2O_3-Al_2O_3$ composite coatings, Surface and Coatings Technology, Vol. 316, 2017, Pp.138-145.
- [6] Z. Liu, Y. Dong, Z. Chu, Y. Yang, Corrosion behavior of plasma sprayed ceramic and metallic coatings on carbon steel in simulated seawater, Materials and Design, Vol. 52, 2013, Pp. 630-637.
- [7] H. Cetinel, E. Celik, M. I. Kusoglu, Tribological behavior of Cr_2O_3 coatings as bearing materials, Mater. Process. Technol., Vol. 196, 2008, Pp. 259-265.
- [8] S. Sathish, M. Geetha, Comparative study on corrosion behavior of plasma sprayed Al_2O_3 , ZrO_2 , Al_2O_3/ZrO_2 and ZrO_2/Al_2O_3 coatings, Transactions of Nonferrous Metals Society of China Vol. 26, No. 5, 2016, Pp. 1336-1344.
- [9] پژمان زمانی مقدم، پایان نامه کارشناسی ارشد، بررسی عملکرد سایشی پوشش کامپوزیتی اکسید کروم - اکسید آلومینیوم ایجاد شده به روش پاشش پلاسمای، دانشگاه صنعتی مالک اشتر تهران، ۱۳۹۵
- [10] B. Dhakar, S. Chatterjee, K. Sabiruddin, Phase Stabilization of Plasma Sprayed Alumina Coatings by Spraying Mechanically Blended Alumina-Chromia Powders, Materials and Manufacturing Processes, Vol. 32, No. 4, 2017, Pp. 355-364.
- [11] K. Yang, X. Zhou, C. Liu, S. Tao, C. Ding, Sliding Wear Performance of Plasma-Sprayed $Al_2O_3-Cr_2O_3$ Composite Coatings Against Graphite under Severe Conditions, Thermal Spray Technology, Vol. 22, No. 7, 2013, Pp. 1154-1162.

- [12] F. Shao, K. Yang, H. Zhao, C. Liu, Effects of inorganic sealant and brief heat treatments on corrosion behavior of plasma sprayed $Cr_2O_3-Al_2O_3$ composite ceramic coatings, *Surface and Coatings Technology*, Vol. 276, 2015, Pp. 8-15.
- [13] ASTM Standard, Standard Test Method for Water Absorption, Bulk Density, Apparent Porosity, and Apparent Specific Gravity for Fired White ware Products. Annual Book ASTM Standard 15, Pp. 112-113.
- [14] P. L. Fauchais, J. V. R. Heberlein, M. I. Boulos, *Thermal Spray Fundamentals*, Springer, New York, 2014.
- [15] L. Pawlowski, *The science and engineering of thermal spray coatings*, John Wiley and Sons, 2008.
- [16] R. B. Heimann, *plasma-spray coating: principles and applications*, VCH, Weinheim, Germany, 1996.
- [17] J. Flis, A. Gajek, Impedance parameters of nitrided 304L stainless steel in an acidified sulphate solution, *J. Electroanal. Chem.*, Vol. 515, 2001, Pp. 82-90.
- [۱۸] حسینی، میرقاسم، طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی (EIS): مبانی و کاربردها، انتشارات انجمن خوردگی ایران، ۱۳۹۰.
- [19] D. Wallinder, J. Pan, C. Leygraf, A. Delblanc-Bauer, EIS and XPS study of surface modification of 316LVM stainless steel after passivation, *Corros. Sci.*, Vol. 41, 1998, Pp. 275-289.
- [20] J. Zhang, Z. Wang, P. Lin, Corrosion of plasma sprayed $NiCrAl/Al_2O_3-13\text{ wt\%TiO}_2$ coatings with and without sealing, *Surface Engineering*, Vol. 28, No. 5, 2013, Pp. 345-350.

فرم اشتراک فصلنامه

فصلنامه علمی - پژوهشی علوم و مهندسی خوردگی توسط انجمن خوردگی ایران و با هدف انتشار نتایج جدیدترین تحقیقات و پژوهش‌های انجام شده در زمینه علم و مهندسی خوردگی فلزات منتشر می‌شود. علاقمندان به اشتراک فصلنامه می‌توانند مبلغ ۴۰۰/۰۰۰ ریال را برای اشتراک ۴ شماره (با پست سفارشی) به حساب بانک شهر، کد ۳۲۹، میدان فردوسی به شماره ۷۰۰۸۱۴۴۹۷۵۹۳ به نام انجمن خوردگی ایران واریز نموده و اصل فیش بانکی را به همراه فرم تکمیل شده زیر به دفتر فصلنامه ارسال نمایند. خواهشمند است هرگونه تغییر در نشانی پستی خود را به دفتر فصلنامه اطلاع دهید.

نشانی دفتر فصلنامه: تهران، خیابان انقلاب، خیابان شهیدعباس موسوی (فرصت)، کوچه بهبهان، پلاک ۱۱، واحد ۳

نمابر: ۸۸۳۴۷۷۴۹

تلفن: ۸-۸۸۳۴۴۲۸۷ و ۸۸۳۲۷۳۲۴

پست الکترونیک: corrosionengineering@ica.ir

بایگاہ اینترنتی: corrosionengineering.ica.ir

فصلنامه علمی - پژوهشی علوم و مهندسی خوردگی فرم اشتراک فصلنامه	
این قسمت توسط متقاضی تکمیل شود.	این قسمت توسط دفتر فصلنامه تکمیل شود.
نام و نام خانوادگی:	کد اشتراک:
تحصیلات:	تاریخ دریافت فرم:
شغل:	تعداد نسخ ارسالی:
محل کار:	تاریخ شماره نخست:
تاریخ تکمیل فرم:	تاریخ شماره پایانی:
نشانی دقیق پستی:	
تلفن ثابت:	
تلفن همراه:	
پست الکترونیک:	
نوع درخواست: جدید ☐ تمدید ☐	
مدت اشتراک:	
امضاء	

فصلنامه علمی پژوهشی علوم و مهندسی خوردگی دستورالعمل نگارش و ارسال مقالات

فصلنامه علمی - پژوهشی علوم و مهندسی خوردگی توسط انجمن خوردگی ایران و با هدف انتشار نتایج جدیدترین تحقیقات و پژوهشهای انجام شده در کلیه زیرشاخه‌های علم و مهندسی خوردگی فلزات منتشر شده و در همین راستا، از تمامی اندیشمندان، صاحب‌نظران، پژوهشگران و دانشجویان گرامی برای ارسال نتایج مطالعات خود دعوت به عمل می‌آورد. به همین منظور، از نویسندگان محترم تقاضا دارد در تهیه و ارسال مقالات خود نکات زیر را مدنظر قرار دهند:

۱- مقالات قابل پذیرش

- **مقالات پژوهشی:** حاوی نتایج بدست آمده از مطالعات و پژوهش‌های علمی و کاربردی
- **مقالات مروری:** شامل گردآوری نتایج غالب مطالعات قبلی در موضوعی مشخص که نویسنده بواسطه تخصص ویژه خود، گردآوری کاملی انجام داده و درخصوص موضوعات اظهارنظر می‌کند. در این نوع مقالات که توسط صاحب‌نظران نگاشته می‌شود، حداقل ۳۰ مرجع مورد استفاده قرار می‌گیرد که حداقل ۱۰٪ آن‌ها متعلق به خود نویسنده است.
- **مقالات کوتاه:** شامل یادداشت‌های فنی، گزارش‌های مختصر فنی و مقالات نقدکننده است که معمولاً در قالب ۲-۳ صفحه و با رعایت کلیه اصول مقاله‌نویسی، نگاشته می‌شود.
- لازم به ذکر است مقالات باید حداقل ۵۰٪ خوردگی را در بر داشته باشند

۲- قوانین چاپ

- مقاله ارسالی به این فصلنامه نباید قبلاً در نشریه‌ای چاپ شده و یا در حال بررسی برای چاپ باشد. البته، مقالاتی که بصورت چکیده در همایش‌های دیگر پذیرفته شده باشند، در این فصلنامه قابل ارزیابی و چاپ هستند.
- تنها مقالات فارسی در این فصلنامه قابل چاپ هستند؛ هرچند، چکیده مقاله به زبان انگلیسی نیز باید ارائه شود.
- مسئولیت صحت مطالب چاپ‌شده به‌عهده نویسندگان بوده و لزوماً بیانگر نظرات هیئت تحریریه فصلنامه نیست.
- در متن مقاله باید تا حد امکان از بکارگیری لغات بیگانه احتراز شده و به رعایت دستور زبان فارسی توجه کافی شود.
- ویراستاران فصلنامه در ویرایش ادبی مقالات دارای اختیار کامل بوده و لذا کسب مجوز از نویسندگان الزام نخواهد بود.
- صدور تاییدیه چاپ مقاله در فصلنامه و ارسال آن برای نویسنده به‌منزله چاپ آن در فصلنامه بوده و نویسنده حق بازپس‌گیری مقاله خود را نخواهد داشت.
- پس از چاپ هر یک از مقالات ارسالی، به هر یک از نویسندگان، یک نسخه از اصل فصلنامه اعطا خواهد شد.
- استفاده از مندرجات فصلنامه با ذکر ماخذ مجاز است.

۳- آماده‌سازی مقاله

- متن مقاله باید در محیط نرم‌افزار Microsoft Word 2010-2017 با فاصله خطوط ۱ سانتیمتر و به شکل تک ستونی تایپ شود. برای عنوان فارسی مقاله از قلم (B Yagut, Bold, 25) برای عناوین نویسندگان و مشخصات آن‌ها به فارسی از قلم (B Yagut, Bold, 12)، برای چکیده فارسی از قلم (B Zar, Bold, 12)، برای متن مقاله از قلم (B Zar, Regular, 12)، برای تیتراها از قلم (B Zar, Bold, 12)، برای مراجع انگلیسی، چکیده انگلیسی و هر لغت انگلیسی که در متن مقاله ظاهر می‌شود از قلم (Times New Roman, Regular, 10)، برای عنوان انگلیسی از قلم (Times New Roman, Bold, 26) و برای عناوین نویسندگان و مشخصات آنها به انگلیسی از قلم (Times New Roman, Bold, 12) استفاده شده و فاصله متن از لبه صفحه بر روی ۲/۵ سانتیمتر تنظیم شود. متن کامل مقاله به‌همراه چکیده‌های انگلیسی و فارسی نباید از ۱۵ صفحه تجاوز نماید.

- مقالات ارسالی باید دارای عنوان مقاله به فارسی و انگلیسی، چکیده مقاله به فارسی و انگلیسی، مقدمه، روش تحقیق، نتایج و بحث، نتیجه گیری و مراجع باشد. قراردادن بخش های تقدیر و ضمایم به اختیار نویسنده است.
- عنوان مقاله باید گویا، دقیق و رسا بوده و در برگیرنده محتوی اصلی تحقیق باشد. نام و نام خانوادگی نویسنده/نویسندگان، رتبه علمی و عنوان دانشگاهی، محل تحقیق، تاریخ ارسال و نشانی دقیق به همراه شماره تلفن، نامبر و پست الکترونیک باید در زیر عنوان مقاله ذکر شود. لازم است یکی از نویسندگان به عنوان نویسنده مسئول با علامت (*) مشخص شود تا مابقی مکاتبات مورد نیاز با وی انجام شود. خلاصه مقاله باید حاوی ۱۵۰-۲۵۰ کلمه بوده و شامل بخش های مقدمه و هدف، روش کار، نتایج و نتیجه گیری باشد. در پایان چکیده مقاله باید ۸-۳ واژه کلیدی ذکر شود. شکل ها، جداول و نمودارها باید در محل مناسب خود در داخل متن تنظیم شده و دارای عنوان کامل باشند. عکس ها و شکل های ارسالی باید اصل، امکان استفاده رنگی و سیاه و سفید هم زمان (درج در سایت و چاپ سیاه و سفید) و با کیفیت بوده و برای مشخص کردن بخش های مختلف یک شکل حتما از حروف فارسی استفاده شود.
- برای بیان مراجع در انتهای مقاله از این الگوها استفاده شود. برای سایر موارد حسب مورد اطلاعات کافی داده شود:

Paper: L. Smith, Control of corrosion in oil and gas production tubing, British Corrosion Journal, Vol. 34, No. 4, 1996, Pp. 247-253.

Book: S. Kou, Welding metallurgy, John wiley & sons, 2nd Ed., 2003.

Proceeding: A. Klein, Proc. Conf. Corrosion 83, NACE, California, 1983, Pp. 257-266.

۴- فایل های مورد نیاز برای ارسال

الف) فایل Word مقاله به طور کامل و به صورتی که عکس های مقاله دارای وضوح مناسب باشد ب) فایل PDF مقاله بدون نام و مشخصات نویسنده

۵- ارسال مقالات

- جهت ارسال مقاله به فصلنامه علمی پژوهشی علوم و مهندسی خوردگی باید پس از ورود به حساب خود در سایت انجمن خوردگی، به بخش «مقالات» مراجعه کنید. در صورتی که هنوز در سایت حسابی ندارید می توانید با مراجعه به صفحه ثبت نام و پیروی از دستورالعمل موجود در آن صفحه یک حساب ایجاد کنید.
- برای ارسال مقاله بر روی لینک مقالات کلیک نموده و مقاله جدید خود را طبق فرمت مشخص شده ارسال نمایید.

۶- فرایند ارزیابی

مقالات ارسالی توسط هیئت تحریریه و با همکاری کمیته داوران بررسی و پس از تایید نهایی، طبق ضوابط فصلنامه که به ارزش علمی مقاله و یا شخصیت نویسنده بستگی ندارد، به نوبت چاپ خواهند شد.

۷- اطلاعات تماس

نشانی دفتر فصلنامه: تهران، خیابان انقلاب، خیابان شهید عباس موسوی (فرست)، کوچه بهبهان، پلاک ۱۱، واحد ۳
تلفن: ۸۸۳۴۲۸۷ و ۸۸۳۲۷۳۲۴، نامبر: ۸۸۳۴۷۷۴۹، پست الکترونیک: corrosionengineering@ica.ir

انتقادات و پیشنهادات: علاقمندان به می توانند انتقاد یا پیشنهاد خود را به پست الکترونیک مجله ارسال نمایند.



Quarterly Journal of Corrosion Sciences and Engineering

Vol. 8, No. 18 (Serial No. 28), September. 2018, ISSN: 2251-6417

*Quarterly Journal of Corrosion Sciences and Engineering is Published
Under the Written Consent from the Commission for the Evaluation of
Scientific Journals.*

License Holder: Iranian Corrosion Association

Managing Director: Hadi Adelkhani, PhD

Editor-in-Chief: Mohammad Ali Golozar, Prof

<i>Titles & Authors:</i>	Page
Improvement of Corrosion Behavior of Al 2024 by Applied Titania- Alumina- Benzotriazole Functionally Graded Nanocomposite Self- Healing Coating <i>A. R. Simbar, A. Shanaghi, H. Moradi</i>	7
Effect of Pulse Cathodic Protection on Corrosion and Electrochemical Conditions under Coating Disbondment of Pipeline Steel <i>H. Najafi, A. Eslami, M. A. Golozar, A. Kavian, M. Ahmadi</i>	23
The Effect of Concentration and Temperature on the Behavior of Copper Corrosion Inhibition by 2 - Mercaptobenzothiazole <i>V. Salarhoseini, A. Zare Bidaki, M. Mohamadzadeh Attar</i>	39
Poly (Orth-Aminophenol) / Graphene Nanocomposite as Efficient Material in Anticorrosion Coatings <i>N. Ajami, Kh. Didehban, M. Moniri Abyaneh</i>	51
Investigation of Oil and Natural Gas Pipelines Failure By Hydrogen Induced Cracking <i>M. A. Mohtadi-Bonab, H. Ghesmati-kucheki, M. Aziziyan</i>	63
Investigation of the Effect of Hydrogen Penetration on Microstructure and Corrosion Behavior of UNS S32750 Super Duplex Stainless Steel and its Welded Joint in 3.5% NaCl in Hydrogen Transfer Tubes <i>H. Tonekaboni, R. Mozaffarinia, E. Alizadeh, M. Rezaei Firozjaei, H. Masrori Saadat</i>	83
Investigation on Structure and Corrosion Behavior of Plasma Sprayed Al_2O_3-Cr_2O_3 Coatings in 3.5%NaCl Solution <i>P. Zamani moghaddam, K. Jafarzadeh, Z. Valefi, M. Mirjani</i>	95



Quarterly Journal of Corrosion Sciences and Engineering

Vol. 8, No. 18 (Serial No. 28), September. 2018, ISSN: 2251-6417

*Quarterly Journal of Corrosion Sciences and Engineering is Published
Under the Written Consent from the Commission for the Evaluation of
Scientific Journals.*

License Holder: Iranian Corrosion Association

Managing Director: Hadi Adelkhani, PhD

Editor-in-Chief: Mohammad Ali Golozar, Prof

Editorial Board (In Persian alphabetical order):

Saeed Reza Allahkaram, Prof.,

Faculty of Metallurgy & Materials, University of Tehran

Kourosh Jafarzadeh, PhD.,

Associate Prof., Malek-Ashtar University of Technology

Mohammad Ali Golozar, Prof.,

Emeritus Professor of Materials Engineering

Mir Ghasem Hosseini, Prof.,

Faculty of Chemistry, University of Tabriz

Ebrahim Heshmat Dehkordi, PhD.,

Associate Prof., Iranian Research Institute for Nuclear Science & Technology

Taghi Shahrabi Farahani, Prof.,

Faculty of engineering & Technology, Tarbiat Modares University

Hadi Adelkhani, PhD.,

Associate Prof., Iranian Research Institute for Nuclear Science & Technology

Mansour Farzam, PhD,

Associate Prof., Petroleum university of Technology

Rouha Kasra Kermanshahi, Prof.,

Faculty of Microbiology, Al-zahra University

Jaber Neshati, PhD,

Associate Prof., Research Institute of Petroleum Industry

Consultants:

E. Akbarinezhad (Ph.D), A. R. Bahrani (M.Sc), A. Hatami Monfared (M.Sc), M. Jameei (M.Sc),
S. M. Kasiriha (M.Sc), K. Kouzeh Kannani (M.Sc), D. Masouri (M.Sc), M. Najmi (M.Sc), F. Rezaei (Ph.D)

Graphic & Design: Hojjat Abbasian

Executive Staff: A. H. Maraghi, E. Hosseinkhani, N. Azimzadeh, N. Sokhanvar, M. Shah Mirzalou

Address: Unit 3, No. 11, Behbahan alley,
Mousavi St., Ferdowsi Sq., Tehran-Iran,
Zip Code: 1581976415
Tel.: +98 21 88327324
+98 21 88344287
+98 21 88344288
Fax: +98 21 88347749
Web: www.ica.ir, www.jcse.ica.ir
Email: Corrosionengineering@ica.ir
Price: 150000 Rials

Policies:

Published by Iranian Corrosion Association (ICA), quarterly journal of Corrosion Sciences and Engineering appreciates submission of papers from novel research works. Authors are kindly requested not to Submit papers which are published or under review for publication elsewhere. Editorial staff keeps the right to edit the texts without prior consent. Views and opinions expressed in the journal are sole responsibilities of authors and do not necessarily reflect journal editorial board's viewpoints. Content of journal may be quoted elsewhere, only if properly referred to.

