

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 مطالعات خود دعوت به عمل می‌آورد.

مجله علمی - پژوهشی علوم و مهندسی خوردگی



شماره ۵ (پیاپی ۱۵ - سال پنجم)، بهار ۱۳۹۴، ۶۴۱۷-۲۲۵۱:ISSN

این نشریه بامجوز 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 جابر نشاطی

سرمدبیر: دکتر میرقاسم حسینی

هیئت تحریریه (به ترتیب حروف الفبا):

دکتر سعیدرضا اله کرم، استاد دانشکده مهندسی متالورژی و مواد دانشگاه تهران

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 منصور فرزام، دانشیار دانشگاه صنعت نفت

دکتر روحا کسرای کرمانشاهی، استاد دانشکده میکروبیولوژی دانشگاه الزهرا(س)

دکتر جابر نشاطی، استادیار پژوهشگاه صنعت نفت

مشاورین (به ترتیب حروف الفبا):

دکتر شاهرخ آهنگرانی، مهندس احمدرضا بحرانی، مهندس حمید امیدوار، دکتر محمود پیکری،

دکتر ابراهیم حشمت دهکردی، دکتر فرشته رضایی، دکتر هادی عادل خانی، مهندس محمدرضا قدیمی،

مهندس سیدمحمود کثیریها، مهندس کاظم کوزه کنانی

سرپرست اجرایی: عاطفه دانشور

ویراستار: فاطمه فضلعلی

گرافیک و صفحه آراء: حجت عباسیان

همکاران اجرایی: حبیب اله افشاری، احسان حسینخانی، نجمه سخنور، مجید شاه میرز الو، نجمه عظیمزاده

چاپ: فرسیما - خیابان انقلاب، خیابان ۱۶ آذر، کوچه پارسی، پلاک ۱، موسسه فنی فرسیما - تلفن: ۶۶۴۱۸۰۹۵

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 شهیدعباس موسوی (فرست)، کوچه

بهبهان، پلاک ۱۱، واحد ۳

تلفن: ۸۸۳۴۴۲۸۷ و ۸۸۳۲۷۳۲۴ نمابر: ۸۸۳۴۷۷۴۹

پایگاه اینترنتی: www.jcse.ica.ir

پست الکترونیک: corrosionengineering@ica.ir

شمارگان: ۵۰۰ نسخه

قیمت: ۵۰/۰۰۰ ریال

مجله علمی- پژوهشی علوم و مهندسی خوردگی



شماره ۵ (پیاپی ۱۵ - سال پنجم)، بهار ۱۳۹۴، ۶۴۱۷-۲۲۵۱-ISSN

صفحه

عناوین مقاله‌ها و نویسندگان:

- ۷ بررسی اثر افزودن متیل دی اتانول آمین (MDEA) بر خوردگی فولاد API 5L X65 در محلول CO_2 و Na_2S توسط آنالیز نوین الکتروشیمیایی
احسان احمدی، سعیدرضا اله کرم
- ۱۹ بررسی تأثیر عناصر آلیاژی آلومینیوم و کروم بر رفتار الکتروشیمیایی فولاد آستنیتی منگنزدار هادفیلد
مسعود سبزی، صادق معینی فر
- ۲۹ تأثیر دانسیته جریان آندایزینگ بر خواص مکانیکی و خوردگی آلیاژ آلومینیم ۶۰۶۱
ادیب سلندری، قاسم براتی دربند، مریم احتشام زاده
- ۳۷ بررسی اثر یون سریم و نانوذرات اکسید سریم بر روی رفتار خوردگی و خودترمیم شونده پوشش چیتوسان تشکیل شده بر روی آلیاژ آلومینیم AA5083-H321
حسین حسن نژاد، فاطمه خادمه مولوی
- ۴۹ بررسی الکتروشیمیایی رفتار خوردگی فولاد کربنی C1010 در محلول آب مقطر و ضدیخ در حضور بازدارنده های معدنی ترکیبی
امیر محقق، رضا عارفی نیا
- ۵۹ بهسازی خواص مکانیکی آلیاژ مقاوم به حرارت Cr35-Ni45 مورد استفاده در لوله های رفورمر، پیر شده در دمای سرویس (1050°C) توسط عملیات آنیل انحلالی
سیدمهران یزدانیان، ابراهیم حشمت دهکردی، علی شفیع
- ۷۱ آنالیز تخریب از نوع خوردگی تیوب مبدل حرارتی دریافت کننده آب خلیج فارس
سید محمد حامد حسینی، امیر پاشا

بررسی اثر افزودن متیل دی اتانول آمین (MDEA) بر خوردگی فولاد API 5L X65 در محلول Na_2S و CO_2 توسط آنالیز نوین الکتروشیمیایی

احسان احمدی^۱، سعیدرضا اله کرم^{۲*}

^۱ دانشجوی کارشناسی ارشد، دانشکده متالورژی و مواد، پردیس دانشکده‌های فنی، دانشگاه تهران

^۲ استاد، دانشکده مهندسی متالورژی و مواد، پردیس دانشکده‌های فنی، دانشگاه تهران

* نویسنده مسئول: akaram@ut.ac.ir

تاریخ دریافت: ۱۳۹۳/۰۴/۱۱ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۴/۰۳/۲۶

چکیده

در این پژوهش فولاد API 5L X65 که دارای کاربرد وسیعی برای خطوط لوله های گاز است مورد بررسی قرار گرفت. این آلیاژ در محلولی حاوی ۰/۵ درصد سولفید سدیم (Na_2S) در حضور گاز CO_2 قرار گرفته و در زمان های مختلف مورد آنالیز نوین پتانسیل و جریان الکتروشیمیایی واقع گردید. همچنین تاثیر افزودن MDEA (متیل دی اتانول آمین) که در صنعت نفت و گاز به عنوان ماده حذف کننده ی گازهای H_2S و CO_2 و کنترل کننده ی pH استفاده می شود، بررسی شد. محلول ذکر شده شبیه سیال گاز ترش موجود در لوله ی انتقال گاز در مجتمع گازی پارس جنوبی است، که نتایج آزمایش پراش پرتو ایکس (XRD) تشکیل لایه ی FeS مشابه با شرایط میدانی را نیز نشان می دهد. داده های نوین الکتروشیمیایی پس از حذف انحراف DC مورد آنالیز قرار گرفت. نتایج نشان دادند که نمونه های فولاد X65 در این محیط با اضافه کردن مقدار بهینه ای از ماده MDEA به محلول آزمایش از لحاظ خوردگی عمومی و موضعی به شرایط مناسبی می رسد، که این مقدار بهینه ۳۰۰ ppm می باشد. که نشان دهنده عملکرد بهینه MDEA از لحاظ خوردگی در این غلظت است.

کلمات کلیدی: نوین الکتروشیمیایی، خوردگی موضعی، فولاد API 5L X65، محلول MDEA، Na_2S .

An investigation of effect of MDEA on API 5L X65 corrosion in Na_2S & CO_2 solution with electrochemical noise analysis

E. Ahmadi¹, S.R. Allahkaram^{2*}

¹ M.Sc. School of Metallurgy and Materials Engineering, College of Engineering, University of Tehran, Tehran, Iran.

² Professor, School of Metallurgy and Materials Engineering, College of Engineering, University of Tehran, Tehran, Iran.

* Corresponding Author: akaram@ut.ac.ir

Submission: 2014, 07, 02 Acceptance: 2015, 06, 16

Abstract

In this study, API 5L X65, which is widely used in gas pipelines was selected. Electrochemical potential and current noise tests have been carried out on this alloy, in a solution containing 0.5 % Na_2S and in the presence of CO_2 gas. Moreover, the effect of Methyl Diethanol Amine (MDEA) addition into the test solution was studied. MDEA is used in the petroleum industry as a H_2S and CO_2 removal, as well as for controlling pH. The mentioned solution is a simulator solution for the sour gas fluid in the gas transmission pipelines in South Pars Gas Company. The XRD results revealed the formation of same FeS layer in the simulator solution and in the field study. Prior to electrochemical noise data analysis, DC trend removal had been carried out. The results showed X65 samples were reached to optimum condition of general and localized corrosion after addition of an optimum amount of MDEA into the simulator solution. The optimum amount of MDEA was 300 ppm, which results in optimized corrosion resistance.

Keywords: Electrochemical noise; localized corrosion; DC trend; Na_2S solution; MDEA.

۱- مقدمه

فولاد API 5L X65 به طور گسترده در صنعت نفت و گاز کاربرد دارد [۱، ۲]. استفاده از این فولاد در سیستم‌های حاوی H_2S و CO_2 نیازمند تزریق آمین جهت حذف این گازها و جلوگیری از خوردگی ناشی از آنهاست که MDEA یکی از مرسوم ترین این آمین‌هاست [۳، ۴].

در سال‌های اخیر و با توجه به پیشرفت در الکتروشیمی، تکنیک‌های الکتروشیمیایی نوین، کاربرد وسیع تری برای پایش و مطالعه خوردگی موضعی پیدا کرده‌اند [۵، ۶]. از میان روش‌های مختلف برای پایش خوردگی، آنالیز نوین الکتروشیمیایی می‌تواند اطلاعات ارزشمندی درباره‌ی مکانیزم و نوع خوردگی ارائه دهد [۷].

نویز الکتروشیمیایی به عنوان نوسانات پتانسیل و جریان که به صورت همزمان در یک سلول الکتروشیمیایی به علت فرایندهای خوردگی تولید می‌شوند، تعریف می‌شود [۸]. نویز الکتروشیمیایی در فصل مشترک الکتروود و الکترولیت به علت تحرکات یونی، و همچنین پدیده‌هایی مانند حفره‌دار شدن (pitting)، خوردگی توام با تنش و غیره اتفاق می‌افتد. اندازه‌گیری نویز الکتروشیمیایی (ENM) یک روش غیرمخرب است که هیچ گونه اختلال خارجی در سیستم ایجاد نمی‌کند، بنابراین برای شناسایی فرایندهای خوردگی به طور گسترده‌ای پذیرفته شده است [۹-۱۱].

اگرچه قیمت نسبتاً پایین تجهیزات و امکان جمع‌آوری آسان اطلاعات از مزایای این روش هستند، اما اطلاعات اولیه و خام می‌توانند پیچیده باشند و نیاز به تحلیل و تفسیر دارند [۱۲].

مقاومت نویز (R_n) برای تفسیر اطلاعات زمانی استفاده می‌شود، که با تقسیم انحراف استاندارد پتانسیل بر انحراف استاندارد جریان (σ_p / σ_i) به دست می‌آید که به مقاومت پلاریزاسیون (R_p) مرتبط است [۷، ۱۳]. علاوه بر این، نمودارهای چگالی طیف قدرت (PSD) برای تفسیر پارامترهای دامنه‌ی فرکانسی استفاده می‌شوند [۱۴]. به علاوه، برخی پارامترهای گرفته شده از آنالیز آماری اطلاعات نویز مثل شاخص موضعی شدن (LI) اطلاعات مفیدی را نشان می‌دهند [۱۲]. شاخص موضعی شدن (LI) به عنوان روشی جهت شناسایی مکانیزم خوردگی، به صورت نسبت انحراف استاندارد جریان (δ_i) به جذر میانگین مربعات جریان (i_{rms}) تعریف می‌شود [۱۵]، به نحوی که معادله ۱ نشان می‌دهد. جدول ۱ ارتباط مقدار شاخص موضعی شدن و مکانیزم خوردگی را بیان می‌کند [۱۶].

$$LI = \frac{\sigma_i}{\sqrt{R_p}} \quad (1)$$

جدول ۱- ارتباط بین مقدار شاخص موضعی شدن و مکانیزم خوردگی [۱۶].

مقدار شاخص موضعی شدن LI	نوع خوردگی
$0.01 < LI < 0.1$	پگوات
$0.1 < LI < 1$	مخلط
$1 < LI < 10$	موضعی

پیش از آنالیز داده‌های نویز الکتروشیمیایی، باید انحراف DC موجود در این داده‌ها را حذف نمود. هر نقطه از پتانسیل یا جریان ثبت شده از یک پتانسیل یا جریان واقعی و یک انحراف DC تشکیل شده است [۱۷]:

$$V_{i,obs} = V_{i,real} + V_{i,DC} \quad (2)$$

این انحراف، که به عنوان انحراف DC شناخته می‌شود به علت اثر آن بر نتایج آماری باید حذف شود. روش‌های مختلفی برای حذف انحراف DC وجود دارد که روش حذف میانگین متحرک (MAR) که توسط Tan و همکاران [۱۸] پیشنهاد شده است، جذاب ترین روش میان محققین است [۱۹، ۲۰].

اگرچه مطالعاتی روی کاهش خوردگی به وسیله MDEA انجام شده است [۲۱-۲۳]. اما هنوز استفاده از تکنیک‌های نوین الکتروشیمیایی برای تعیین این اثر و پیدا کردن مقدار بهینه مسائل قابل بررسی در این زمینه هستند. هدف از این پژوهش شبیه‌سازی یک محیط صنعتی و بررسی خوردگی فولاد مورد استفاده در آن به روش نویز الکتروشیمیایی، و همچنین بررسی اثر افزودن MDEA به این محلول و پیدا کردن مقدار بهینه‌ی آن به عنوان کنترل کننده‌ی pH و حذف کننده گازها و در نتیجه کاهش دهنده‌ی خوردگی می‌باشد. برای آنالیز نویز الکتروشیمیایی پس از حذف انحراف DC، پارامترهای مختلف جهت بررسی خوردگی به کار گرفته شدند.

۲- روش تحقیق

نمونه‌هایی از فولاد API 5L X65 تهیه شد. با آماده سازی نمونه‌های فولادی به وسیله سنباده زنی تا ۱۰۰۰ و سپس جدا کردن سطح ۱*۱ سانتیمتر مربع و پوشش دادن بقیه قسمت‌ها، یک سطح ۱*۱ سانتیمتر مربع از هر نمونه آماده بررسی شد. محلول مورد استفاده در این آزمایش‌ها محلول ۰/۵ درصد Na_2S همراه با دمش ۱ اتمسفر CO_2 بود. همچنین محلول استفاده شده جهت تزریق MDEA به محلول، محلول تجاری مورد استفاده در پالایشگاه گازی پارس

سپس برنامه‌ریزی روی دستگاه جهت ذخیره سازی داده ها در زمان‌های معین انجام شد. و با پایان یافتن تست‌ها، با اتصال دستگاه به کامپیوتر، داده های ذخیره شده منتقل شدند. برای تحلیل داده‌ها از نرم افزار Origin Pro 8 استفاده شد. انحراف DC داده‌ها پیش از بررسی‌های آماری و فرکانسی توسط روش MAR حذف شد. گفتنی است در هر آزمایش ۱۰۲۴ داده پتانسیل و جریان به فاصله‌های زمانی ۰/۵ ثانیه ثبت شد.

تست‌های انجام شده در جدول ۲ آمده اند.

جدول ۲- ترکیب شیمیایی محلول مورد استفاده جهت تامین MDEA.

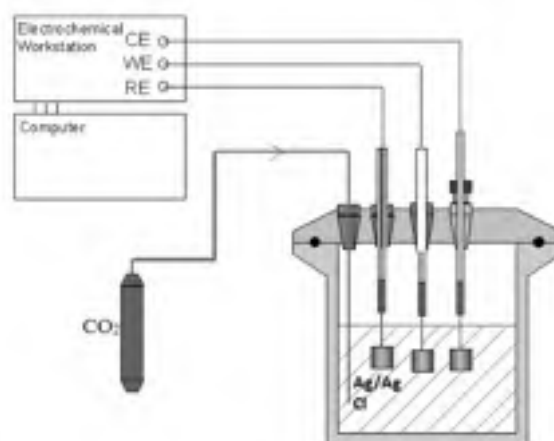
مقدار (درصد)	ترکیب
۷۰	مونواتیلن گلیکول (MEG)
۲۷	آب
۳	متیل دی اتانول آمین (MDEA)

همچنین از محصولات تشکیل شده روی نمونه ها آزمون پراش پرتو ایکس (XRD) انجام گرفت. این آزمایش به وسیله دستگاه Philips X>Pert-Pro که با ۴۰ کیلوولت و ۳۰ میلی آمپر عمل می کند با تابش CuK_{α} در محدوده 2θ بین ۱۰ تا ۱۱۰ درجه انجام شد.

۳- نتایج و بحث

پس از انجام آزمایش‌ها و حذف انحراف DC داده های پتانسیل و جریان نمونه ها بر حسب زمان در شکل‌های ۲ و ۳ آورده شده است. گفتنی است علت آورده شدن این نمودارها در این مقیاس‌های ولت

جنوبی بوده است که ترکیب شیمیایی آن در جدول ۱ آمده است. مزید اطلاع، استفاده از مونواتیلن گلیکول (MEG) در پالایشگاه گاز جهت آب‌زدایی می‌باشد. با قرار دادن دو نمونه به عنوان الکترود کاری و شمارنده در محلول مورد نظر و برقراری اتصالات دستگاه ثبت پتانسیل و جریان برای بررسی نوین الکتروشیمیایی آغاز شد. از دستگاه نوین الکتروشیمیایی موجود در دانشگاه تهران دارای دقت اندازه‌گیری ولت متر 1nV و دقت اندازه‌گیری آمپر متر 1pA استفاده شده است. نمونه‌ها با فاصله یکسان در تمام آزمایش‌ها در محلول قرار گرفتند و الکترود مرجع از نوع Ag/AgCl بود. تصویر نحوه قرارگیری نمونه‌ها در محلول در شکل ۱ و تست‌های انجام شده در جدول ۲ آمده است. لازم به ذکر است که مقدار MDEA در این جدول با استفاده از مقدار آن در محلول در دسترس که در جدول ۱ آمده بود به دست آورده شده است.



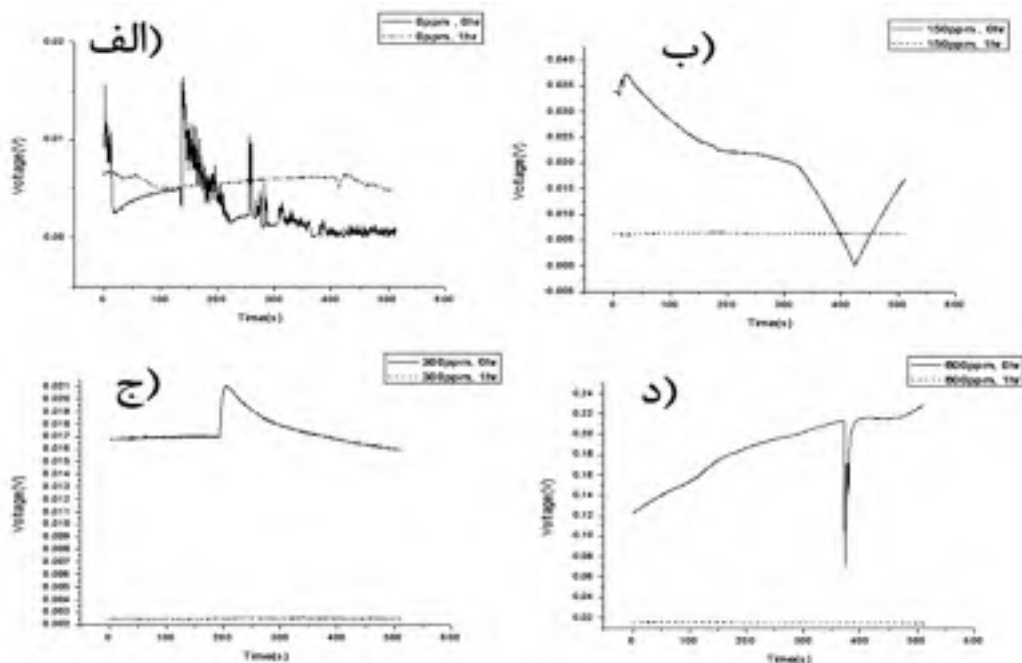
شکل ۱- قرارگیری نمونه‌ها در محلول.

جدول ۳- تست‌های انجام شده در محلول‌های مختلف.

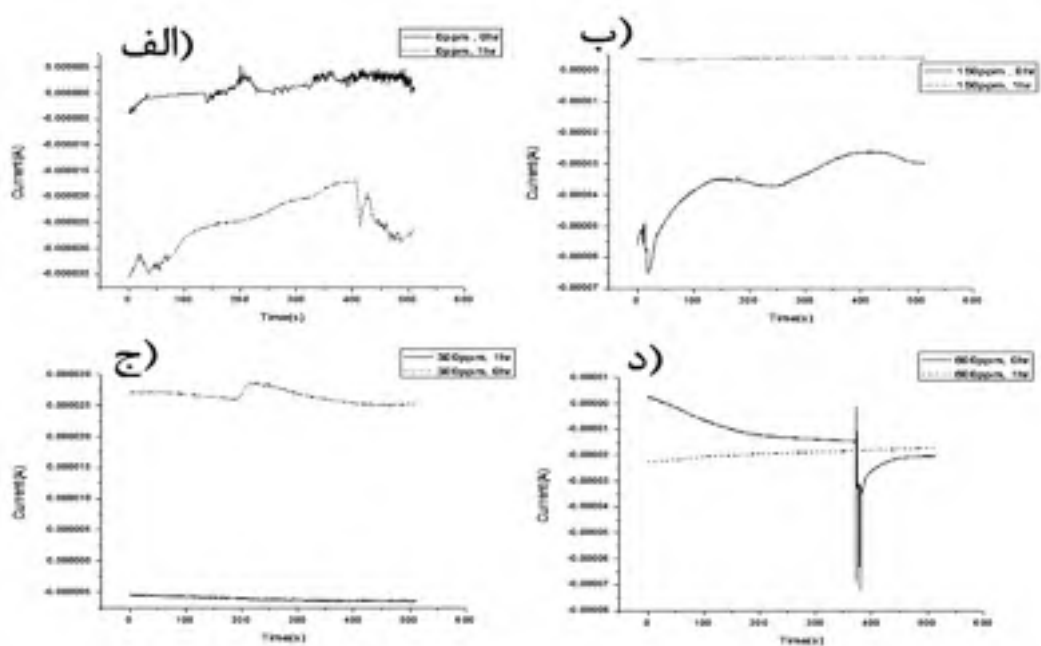
تست	میزان MDEA موجود در محلول (ppm)	زمان غوطه‌وری (ساعت)
0ppm, 0hr	۰	۰
0ppm, 1hr	۰	۱
150ppm, 0hr	۱۵۰	۰
150ppm, 1hr	۱۵۰	۱
300ppm, 0hr	۳۰۰	۰
300ppm, 1hr	۳۰۰	۱
600ppm, 0hr	۶۰۰	۰
600ppm, 1hr	۶۰۰	۱

و آمپر بهتر دیده شدن اختلافات بوده است زیرا در مقیاسهای کوچکتر به علت فاصله زیاد، نمودارهای مناسبی جهت مقایسه از لحاظ بصری ایجاد نمی شود.

همانطور که دیده می شود، در نمودارهای جریان و پتانسیل بدون تزریق MDEA نمودارها دارای پیکه هایی بوده و مقادیر جریان و پتانسیل نسبتاً زیاد می باشند. اما با تزریق مقدار بازدارنده در مقادیر



شکل ۲- نمودار پتانسیل - زمان نمونه ها با تزریق MDEA به مقادیر الف) ۰ ppm، ب) ۱۵۰ ppm، ج) ۳۰۰ ppm، د) ۶۰۰ ppm



شکل ۳- نمودار جریان - زمان نمونه ها با تزریق MDEA به مقادیر الف) ۰ ppm، ب) ۱۵۰ ppm، ج) ۳۰۰ ppm، د) ۶۰۰ ppm

که مکانیزم این واکنش به صورت زیر فرض شده است:



که واکنش (۴) سریع اتفاق می افتد اما واکنش (۵) کند است [۲۴]. جهت توضیح مکانیزم این واکنش از تئوری جذب گاز-مایع نیز استفاده شده است. تئوری جذب گاز-مایع با واکنش شیمیایی به خوبی شناخته شده است [۲۵]. در دو دهه اخیر مطالعات زیادی بر روی سینتیک واکنش MDEA و CO₂ انجام شده است و مکانیزم واکنش به خوبی شناخته شده است. واکنش بین CO₂ و MDEA می تواند به خوبی با واکنش پایه کاتالستی که توسط دونالدسون و همکاران [۲۶] پیشنهاد شده است، توضیح داده شود. CO₂ در محلول آبی MDEA به صورت فیزیکی و شیمیایی جذب می شود [۲۶]. واکنش های زیر برای جذب شیمیایی CO₂ در محلول آبی MDEA پیشنهاد شده اند [۲۶]:

الف) تجزیه آب:



ب) تشکیل بی کربنات (HCO₃⁻) و کربنات (CO₃²⁻):



ج) پروتوناسیون MDEA:



این واکنش ها می توانند به عنوان هیدراسیون (آب دهی) پایه کاتالستی توصیف شوند، که در آن ها CO₂ نمی تواند به طور مستقیم با MDEA واکنش دهد و آب مهم ترین عامل مکانیزم جذب CO₂ در نظر گرفته می شود. مکانیزمی دیگر پیشنهاد شده است که MDEA در ابتدا با آب پیوند برقرار کرده و سپس با CO₂ واکنش می دهد که در شکل ۴ نشان داده شده است [۲۷].

همچنین در مورد تنظیم pH توسط MDEA دیده شده است که با استفاده از MDEA به عنوان متعادل کننده ی pH سرعت های خوردگی کمتر از ۰/۱ میلیمتر/ سال گزارش شده است، در حالی که مقدار پیش بینی شده بدون استفاده از آن بیش از ۱۰ میلیمتر/ سال بوده است [۲۸].

با افزودن مقدار MDEA به میزان ۶۰۰ ppm دیده می شود که مجدداً نمودارها ناپایدار شده اند که علت این موضوع به ماهیت کنترل کنندگی pH ماده MDEA مربوط می شود که برای کنترل pH و نگه داشتن آن در مقدار مناسب برای هر محلول، نیاز به مقداری مشخص و بهینه از این ترکیب وجود دارد. گفتنی است اندازه گیری pH در غلظت های مختلف نشان دهنده این بود که افزودن MDEA در این مقدار باعث نوساناتی در pH می شود.

داده های نوین الکتروشیمیایی سپس توسط تبدیل سریع فوری (FFT) به دامنه ی فرکانسی برده شدند. چنانچه مشاهده می شود، نمودارهای PSD پتانسیل و جریان نمونه ها در شکل های ۵ و ۶ آورده شده است. دیده می شود که شرایط تا حدی شبیه حالت زمانی است، که با افزودن MDEA تا مقادیر کمتر از ۶۰۰ ppm نوسانات و پیک ها کاهش می یابند. همچنین نکته ی قابل توجه در این نمودارها نزدیک شدن شیب نمودار PSD پتانسیل به مقدار ۲- در شرایط تزریق ۳۰۰ ppm است که طبق نظر داوسون و همکاران [۲۹، ۳۰] نشانه ی رسیدن به حالت خوردگی عمومی می باشد.

پارامتر LI که برای به دست آوردن مکانیزم موضعی یا عمومی بودن خوردگی استفاده می شود دیگر پارامتر مفید است که از داده های نوین الکتروشیمیایی به دست آورده می شود که مقادیر آن برای نمونه ها در جدول ۳ آورده شده است.

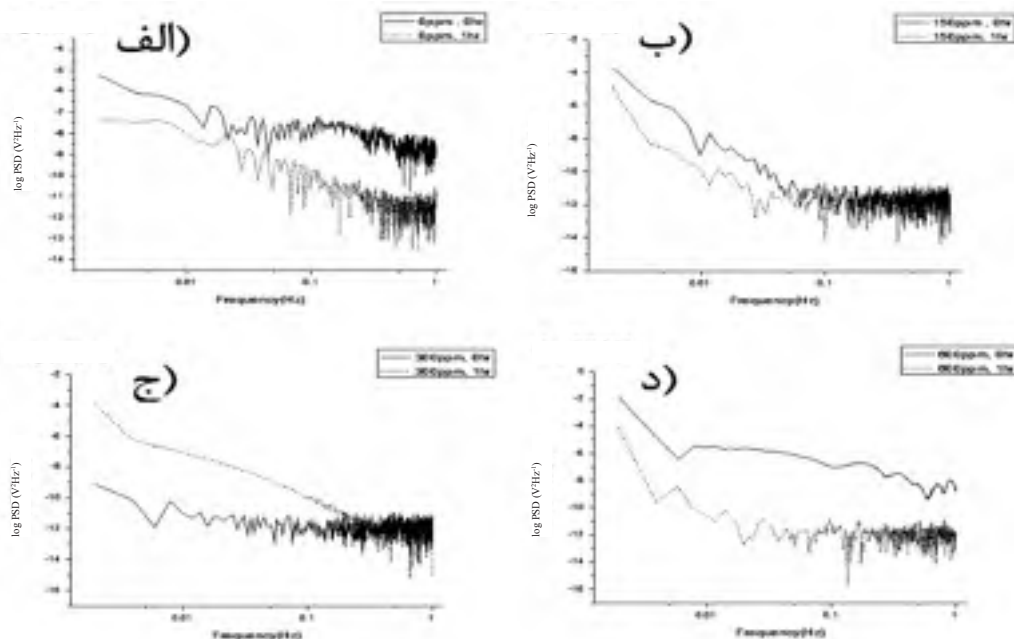
جدول ۳- مقادیر LI محاسبه شده برای نمونه ها.

تست	LI
0ppm, 0hr	۰/۹۹۹
0ppm, 1hr	۰/۱۹۰
150ppm, 0hr	۰/۲۲۸
150ppm, 1hr	۰/۰۵۶
300ppm, 0hr	۰/۰۵۲
300ppm, 1hr	۰/۰۳۷
600ppm, 0hr	۰/۵۳۷
600ppm, 1hr	۰/۰۷۸

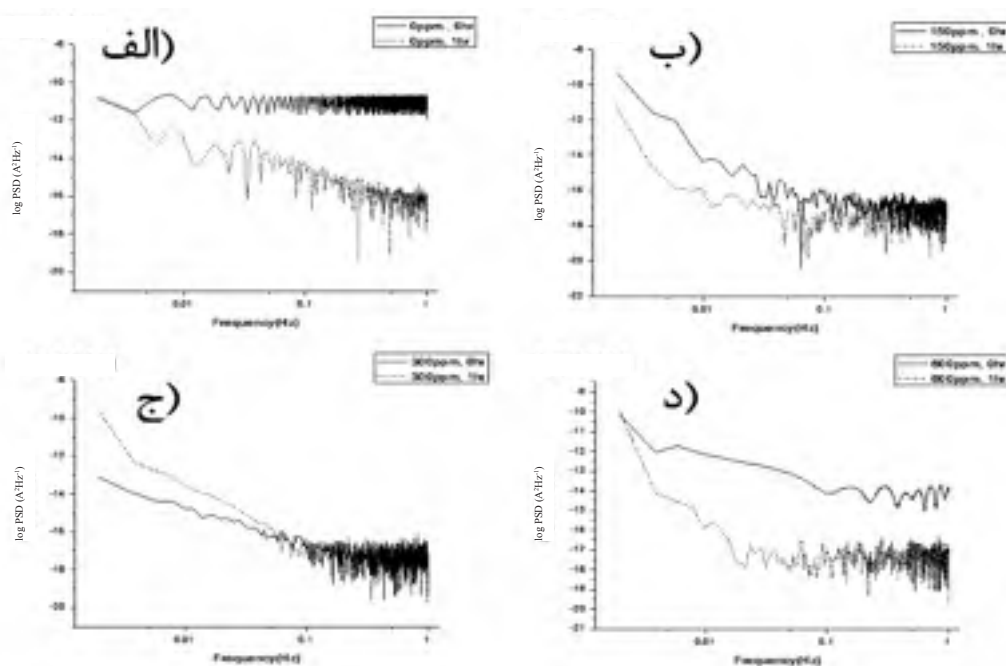
در جدول ۳ همانطور که دیده می شود، کمترین مقدار LI در آزمایش های بدون غوطه وری مربوط به شرایط تزریق ۳۰۰ ppm است که مقدار آن برابر با ۰/۰۵۲ می باشد. همچنین در بین آزمایش های انجام شده پس از یک ساعت غوطه وری نیز مجدداً کمترین مقدار مربوط به ۳۰۰ ppm می باشد که نشان دهنده ی رفتار



شکل ۴- نحوه ی واکنش MDEA با CO_2 [۲۷].



شکل ۵- نمودار PSD پتانسیل نمونه ها با تزریق MDEA به مقادیر الف) ۵۰۰ppm، ب) ۱۵۰ppm، ج) ۳۰۰ppm، د) ۶۰۰ppm.



شکل ۶- نمودار PSD جریان نمونه ها با تزریق MDEA به مقادیر الف) ۵۰۰ppm، ب) ۱۵۰ppm، ج) ۳۰۰ppm، د) ۶۰۰ppm.

در تئوری نویز ضربه‌ای (Shot Noise)، سیگنال‌های نویز جریان به عنوان بسته‌هایی از بار الکتریکی فرض می‌شوند. بار الکتریکی هر فرآیند الکتروشیمیایی (q) طبق رابطه ۹ محاسبه می‌شود.

$$q = \frac{\sqrt{\psi_v} \sqrt{\psi_i}}{B} \quad (10)$$

که در آن ψ_v و ψ_i به ترتیب مقادیر PSD پتانسیل و جریان و B ثابت اشتراک‌گیری می‌باشد. ψ_v و ψ_i باید در پایین‌ترین فرکانس ممکن برای تعیین q انتخاب شوند. مقادیر q طبق مقادیر PSD پتانسیل و جریان در فرکانس ۰/۰۰۱۹۵ هرتز و ثابت اشتراک‌گیری ۰/۰۲۶ ولت محاسبه شدند. مقادیر q برای نمونه‌ها در جدول ۵ آمده است.

جدول ۵- مقادیر q برای تست‌های انجام شده.

تست	q (C)
0ppm, 0hr	$3/522 \times 10^{-7}$
0ppm, 1hr	$3/599 \times 10^{-8}$
150ppm, 0hr	$1/044 \times 10^{-5}$
150ppm, 1hr	$3/317 \times 10^{-7}$
300ppm, 0hr	$2/013 \times 10^{-7}$
300ppm, 1hr	$6/66 \times 10^{-8}$
600ppm, 0hr	$3/623 \times 10^{-5}$
600ppm, 1hr	$3/701 \times 10^{-6}$

طبق جدول ۵ دیده می‌شود که برای حالت بدون تزریق MDEA به محلول، مقدار q در کمترین مقدار است. از آنجا که q معیاری از وزن از دست رفته ی فلز می‌دهد، باید توجه داشت که در مورد این سیستم به علت تشکیل لایه ی سطحی بر روی فلز، مقدار q نمی‌تواند مستقیماً به سرعت خوردگی ارتباط داده شود. همچنین در برخی موارد مقدار q به موضعی بودن خوردگی نیز ارتباط داده شده است که در این صورت کمترین مقدار آن در حالت مقدار ۳۰۰ ppm و LI زمان صفر دیده می‌شود که تاحدی تایید کننده نتایج حاصل از LI می‌باشد.

جهت بررسی لایه‌ی سطحی روی فلز در این سیستم و مقایسه با سیستم گاز ترش با حضور CO_2 که در واقع شبیه ساز آن محیط

مناسب در این میزان تزریق از لحاظ خوردگی موضعی می‌باشد. علت این موضوع آن است که در این حالت pH به مقادیر مناسب می‌رسد که جهت جلوگیری از خوردگی عمل می‌کند. اما در دیگر موارد به علت تغییر موضعی pH در برخی نقاط و کافی نبودن یا بیش از حد بودن MDEA در این نقاط خوردگی متمرکز شده و پیشرفت می‌کند.

همچنین در تمامی غلظت‌ها دیده می‌شود که پس از گذشت زمان مقدار LI کمتر شده است که علت این موضوع زمان لازم برای واکنش MDEA جهت جذب CO_2 و همچنین تنظیم pH می‌باشد. برای به دست آوردن معیاری از سرعت خوردگی عمومی از پارامتر مقاومت نویز (R_n) استفاده می‌شود. مقادیر مقاومت نویز داده‌ها در جدول ۴ آورده شده است.

جدول ۴- مقادیر مقاومت نویز محاسبه شده برای نمونه‌ها.

تست	مقاومت نویز (R_n) (اهم، سانتی متر مربع)
0ppm, 0hr	۶۵
0ppm, 1hr	۹۶
150ppm, 0hr	۱۷۲۷
150ppm, 1hr	۵۰۳
300ppm, 0hr	۱۳۵
300ppm, 1hr	۱۱۵۴
600ppm, 0hr	۳۴۸۸
600ppm, 1hr	۲۷۰

طبق جدول ۴ دیده می‌شود که از بین مقادیر مقاومت نویز در ابتدای غوطه‌وری، در حالت ۶۰۰ ppm بیشترین مقدار بدست آمده است که نشان دهنده‌ی کمترین سرعت خوردگی می‌باشد. اما پس از انجام آزمایش‌ها با گذشت ۱ ساعت دیده می‌شود که بیشترین مقدار مقاومت نویز برای حالت ۳۰۰ ppm به دست آمده است و بقیه‌ی آزمایش‌ها مقادیر بسیار کم مقاومت نویز و در نتیجه زیاد سرعت خوردگی را نشان می‌دهند. این نتایج نشانگر این موضوع است که در مورد خوردگی عمومی هم بعد از دادن زمان لازم به MDEA برای واکنش دادن، عملکرد بهینه در مقدار ۳۰۰ ppm می‌باشد. که این کاهش سرعت خوردگی عمومی به علت واکنش با گاز CO_2 و حذف این گاز خورنده و همچنین کنترل pH محلول توسط MDEA می‌باشد.

تأمین می کنند، که در این نقاط فیلم سولفیدی بیشتری تشکیل شده که منجر به تنش های داخلی بیشتر و انهدام فیلم می شود. به خوبی دیده می شود که این مکانیزم منجر به یک رشد اکسپانسیوی سرعت واکنش و خوردگی موضعی می شود [۳۳].

هنگامی که لایه ی مکیناویت وارد سیکل رشد کردن و ترک دار شدن می شود، ضخیم می شود. وقتی ترک بزرگتر ظاهر می شود تمام لایه های فیلم به صورت جزئی از سطح فولاد جدا شده و یک سیکل سریع رشد فیلم در زیر شروع می شود. این سیکل رشد/جدا شدن منجر به یک لایه ی سولفیدی خارجی لایه لایه که بسیار متخلخل است، می شود. وقتی این لایه ی خارجی رشد می کند، همزمان یک فرایند جدا شدن و لایه لایه شدن اتفاق می افتد. با این وجود، اگر محلول بالک غیراشباع باشد، (معمولاً در pH بین ۳ و ۴) لایه ی خارجی متخلخل مکیناویت به همان سرعتی که تشکیل می شود حل می شود، که ممکن است حتی در مورد لایه ی مکیناویت داخلی نیز در pH برابر ۳ اتفاق بیفتد [۳۳].

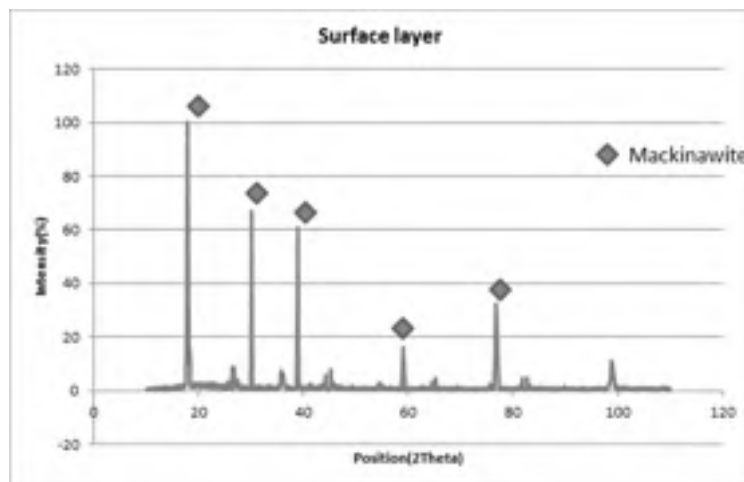
به طور خلاصه دو نوع لایه ی مکیناویت روی سطح فولاد تشکیل می شود:

- یک لایه ی بسیار نازک (کمتر از ۱ میکرومتر) و فشرده داخلی و
- یک لایه ی خارجی ضخیم تر (۱ تا ۱۰ میکرومتر)

طبق نتایج شواسمیت و همکاران [۳۴] و اسمیت و همکاران [۳۵]، مکیناویت می تواند به دیگر فرم های پایدار سولفید، به عنوان مثال FeS مکعبی تبدیل شود. شواسمیت و همکاران [۳۴] همچنین یک تبدیل بین FeS مکعبی و مکیناویت پیشنهاد کرده اند که می تواند به وسیله ی ارتباط ساختاری نزدیک بین فازها توضیح داده شود. به علاوه، FeS مکعبی می تواند حفاظت بهتری نسبت به مکیناویت در

بررسی شد، آنالیز XRD روی سطح فلز خورده شده پس از یک ساعت غوطه وری انجام شد که نتیجه آن در شکل ۷ آورده شده است. در شکل ۷ دیده می شود که لایه ی سطحی غالب FeS از نوع مکیناویت (Mackinawite) است که دقیقاً مشابه با لایه ی تشکیل شده بر روی لوله های انتقال گاز ترش در شرایط میدانی می باشد. مکیناویت یک سولفید آهن نیمه پایدار با ترکیب FeS_{1-x} می باشد که در آن x بین ۰ و ۰/۰۷ می باشد و به صورت Fe_9S_8 هم گزارش شده است [۳۱]. مطالعات نشان داده اند که یک لایه ی چسبنده و یکنواخت از مکیناویت می تواند با جلوگیری از واکنش دادن فولاد، از خوردگی آن جلوگیری کند [۳۲].

لایه ی اول مکیناویت که خیلی سریع تشکیل می گردد بسیار نازک بوده ($< 1 \mu\text{m}$) و با چشم غیر مسلح و حتی SEM معمولی هم قابل دیدن نیست. اگرچه نسبتاً محافظ بوده و به عنوان مثال خوردگی ناشی از CO_2 را به طور معمول یک واحد بزرگی کاهش می دهد. مسئله ای که در مورد این لایه وجود دارد این است که این FeS جامد ۲/۵۶ برابر حجیم تر از آهنی که در فصل مشترک فولاد/مکیناویت جایگزین آن شده است، می باشد. این موضوع که نسبت پیلینگ-بدورث (PBR) نامیده می شود، منجر به افزایش تنش های فشاری داخلی لایه ی مکیناویت می شود. که این موضوع منجر به ایجاد میکروترک هایی روی لایه ی مکیناویت می شود. این میکروترک ها که معمولاً در مرز دانه های مکیناویت، به عنوان مسیرهای ترجیحی برای نفوذ سریعتر گونه های سولفیدی، واکنش حالت جامد را تشویق و تسریع می کنند. انتظار می رود که در برخی نقاط تمرکز تنش، ترک های بزرگی در لایه ایجاد شود. گونه های سولفیدی در این مکان ها بسیار راحت تر نفوذ کرده و خوراک واکنش خوردگی را



شکل ۷- آنالیز XRD سطح نمونه ها.

بازدارندگی باید هر دو مورد را در نظر گرفت.
(۲) بررسی داده‌های نوین الکتروشیمیایی با روش‌های مختلف فولاد X65 در محیط Na_2S و CO_2 نشان داد که افزودن MDEA به محلول خوردگی را کاهش می‌دهد و میزان بهینه‌ی افزودن این ماده ۳۰۰ ppm می‌باشد.

(۳) آزمایش XRD نشان داد که لایه‌ی سطحی تشکیل شده روی فولاد X65 در محیط آزمایش شده FeS از نوع مکیانویت می‌باشد که مشابه لایه‌ی تشکیل شده در سیستم‌های گاز ترش می‌باشد.

برابر خوردگی ایجاد کند [۳۵]. که البته در این پژوهش اثری از FeS مکعبی یافت نشد. که علت آن دمای پایداری آن می‌باشد که در کار کی و همکاران [۳۶] هم دیده شده که در ۲۵ درجه سانتیگراد FeS مکعبی موجود نیست.

نتیجه‌گیری

(۱) فولاد API 5L X65 در محیط Na_2S و CO_2 مستعد به خوردگی عمومی و موضعی به طور همزمان بوده و برای روش‌های

مراجع

- [1] S.H.Hashemi, Correction factors for safe performance of API X65 pipeline steel, International Journal of Pressure Vessels and Piping, Vol. 86, No. 8, 2009, Pp. 533-540.
- [2] M.A.Hegazy, M. Abdallh, M.K. Awad and M. Rezk, Three novel di-quaternary ammonium salts as corrosion inhibitors for API X65 steel pipeline in acidic solution. Part I: Experimental results, Corrosion Science, Vol. 81, No. 0, 2014, Pp. 54-64.
- [3] Y.Belmabkhout, G. De Weireld, and A. Sayari, Amine-bearing mesoporous silica for CO_2 and H_2S removal from natural gas and biogas, Langmuir, Vol. 25, No. 23, 2009, Pp. 13275-13278.
- [4] H.J.Xu, H. R. Li, S. F. Wang, J. Z. Jin, W. G. Pan and R. T. Guo, Research of Selective H_2S Removal by Methyl-diethanolamine Solutions in Experimental Simulation Apparatus, Advanced Materials Research, Vol. 864, 2014, Pp. 1784-1788.
- [5] O.V. Karavai, A.C. Bastos, M.L. Zheludkevich, M.G. Taryba, S.V. Lamaka and M.G.S. Ferreira, Localized electrochemical study of corrosion inhibition in microdefects on coated AZ31 magnesium alloy, Electrochimica Acta, Vol. 55, No. 19, 2010, Pp. 5401-5406.
- [6] G.Suresh, and U.K. Mudali, Electrochemical Noise Analysis of Pitting Corrosion of 304L Stainless Steel. Corrosion, Vol. 70, No. 3, 2013, Pp.283-293.
- [7] H. Al-Mazeedi, and R. Cottis, A practical evaluation of electrochemical noise parameters as indicators of corrosion type. Electrochimica Acta, Vol. 49, No.17, 2004, Pp. 2787-2793.
- [8] C.Valentini, J. Fiora, and G. Ybarra, A comparison between electrochemical noise and electrochemical impedance measurements performed on a coal tar epoxy coated steel in 3% NaCl, Progress in Organic Coatings, Vol. 73, No.2, 2012, Pp.173-177.
- [9] D.Xia, S. Song, J. Wang, J. Shi, H. Bi and Z. Gao, Determination of corrosion types from electrochemical noise by phase space reconstruction theory, Electrochemistry Communications, Vol. 15, No. 1, 2012, Pp. 88-92.
- [10] S.Muniandy, W. Chew, and C. Kan, Multifractal modelling of electrochemical noise in corrosion of carbon steel, Corrosion Science, Vol. 53, No. 1, 2011, Pp.188-200.
- [11] M.Ungaro, R. Carranza, and M. Rodriguez, Crevice Corrosion Study on Alloy 22 by Electrochemical Noise Technique, Procedia Materials Science, Vol. 1, 2012, Pp. 222-229.
- [12] F.Mansfeld, Z. Sun, and C. Hsu, Electrochemical noise analysis (ENA) for active and passive systems in chloride media, Electrochimica Acta, Vol. 46, No. 24, 2001, Pp. 3651-3664.

- [13] A.-M. Lafront, W. Zhang, S. Jin, R. Tremblay, D. Dubé, and E. Ghali, Pitting corrosion of AZ91D and AJ62x magnesium alloys in alkaline chloride medium using electrochemical techniques, *Electrochimica Acta*, Vol. 5, No. 3, 2005, Pp. 489-501.
- [14] B.Markhali, R. Naderi, and M. Mahdavian, Characterization of corrosion inhibition performance of azole compounds through power spectral density of electrochemical noise, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, Vol. 714, 2014, Pp. 56-62.
- [15] M.Ebadi, W.J. Basirun, S.Y. Leng and M.R. Mahmoudian, Investigation of corrosion inhibition properties of caffeine on nickel by electrochemical techniques, *International Journal Electrochem Science*, Vol. 7, 2012, Pp. 8052-8063.
- [16] G.Bierwagen, X. Wang, and D. Tallman, In situ study of coatings using embedded electrodes for ENM measurements, *Progress In Organic Coatings*, Vol. 46, No. 3, 2003, Pp. 163-175.
- [17] H. Ashassi-Sorkhabi, D. Seifzadeh, and M.G. Hosseini, EN, EIS and polarization studies to evaluate the inhibition effect of 3H-phenothiazin-3-one, 7-dimethylamin on mild steel corrosion in 1M HCl solution, *Corrosion Science*, Vol. 50, No. 12, 2008, Pp. 3363-3370.
- [18] Y.Tan, S. Bailey and B. Kinsella, Reply to "Discussion of 'The monitoring of the formation and destruction of corrosion inhibitor films using electrochemical noise analysis' (Corros. Sci. 1997, 6, 1141)", *Corrosion Science*, Vol. 40, No. 2, 1998, Pp. 513-517.
- [19] Y.Yang, Yang Y G, Zhang T, Shao Y W, et al., Effect of hydrostatic pressure on the corrosion behaviour of Ni-Cr-Mo-V high strength steel, *Corrosion Science*, Vol. 52, No. 8, 2010, Pp. 2697-2706.
- [20] X.Liu, T. Zhang, Y. Shao, G. Meng and F. Wang, In-situ study of the formation process of stannate conversion coatings on AZ91D magnesium alloy using electrochemical noise, *Corrosion Science*, Vol. 52, No. 3, 2010, Pp. 892-900.
- [21] M., P. Rooney, and T. Bacon, Comparing laboratory and plant data for MDEA/DEA blends, *Hydrocarbon processing*, Vol. 78, No 4, 1999, Pp. 81-86.
- [22] Duan, D., et al., Corrosion Mechanism of Carbon Steel in MDEA-Based CO₂ Capture Plants. *NACE International*, 1999, Pp.101-110.
- [23] A.Veawab, P. Tontiwachwuthikul, and A. Chakma, Investigation of low-toxic organic corrosion inhibitors for CO₂ separation process using aqueous MEA solvent, *Industrial & engineering chemistry research*, Vol. 40, No. 22, 2001, Pp. 4771-4777.
- [24] N.Haimour, and O.C. Sandall, Absorption of carbon dioxide into aqueous methyldiethanolamine, *Chemical Engineering Science*, Vol. 39, No. 12, 1984, Pp. 1791-1796.
- [25] M.Litt, P. V. Danckwerts, Gas-liquid reactions, McGraw-Hill Book Co., New York , (1970). 276 pages, *AIChE Journal*, Vol. 17, No. 2, 1971, Pp. 509-510.
- [26] T.L.Donaldson, and Y.N. Nguyen, Carbon dioxide reaction kinetics and transport in aqueous amine membranes, *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*, Vol. 19, No. 3, 1980, Pp. 260-266.
- [27] A.Ahmady, M.A. Hashim, and M.K. Aroua, Kinetics of Carbon Dioxide absorption into aqueous MDEA+[bmim][BF₄] solutions from 303 to 333K. *Chemical Engineering Journal*, Vol. 200, 2012, Pp. 317-328.

بررسی تأثیر عناصر آلیاژی آلومینیوم و کروم بر رفتار الکتروشیمیایی فولاد آستنیتی منگنزدار هادفیلد

مسعود سبزی^{۱*}، صادق معینی^۲

^۱ دانشجوی کارشناسی ارشد، گروه مهندسی مواد و متالورژی، واحد اهواز، دانشگاه آزاد اسلامی، اهواز
^۲ استادیار، گروه مکانیک، واحد شوشتر، دانشگاه آزاد اسلامی، شوشتر

* نویسنده مسئول: mas.metallurg88@gmail.com

تاریخ دریافت: ۱۳۹۴/۰۲/۱۱ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۴/۰۳/۲۵

چکیده

در این پژوهش، به بررسی تأثیر عناصر آلیاژی آلومینیوم و کروم بر رفتار الکتروشیمیایی فولاد آستنیتی منگنزدار هادفیلد پرداخته شده است. برای این کار، ابتدا ۳ عدد بلوک از فولاد هادفیلد ریخته گری شده که بلوک اول بدون Al و Cr، بلوک دوم حاوی ۱/۷۳ درصد Cr و بلوک سوم حاوی ۱/۶۸ درصد Al بود. سپس عملیات آنیل در دمای ۱۱۰۰°C به مدت ۲ ساعت بروی آنها انجام شد. برای بررسی رفتار الکتروشیمیایی نمونه‌ها از روش‌های پلاریزاسیون پتانسیودینامیک و طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی در محلول ۳/۵ درصد وزنی کلرید سدیم استفاده شد. نتایج آزمونهای الکتروشیمیایی نشان می‌دهد که نمونه حاوی آلومینیوم، جریان خوردگی کمتر، پتانسیل خوردگی نجیب‌تر و مقاومت به خوردگی بالاتری در بین تمام نمونه‌ها دارد. زیرا در اثر افزودن آلومینیوم حجم ذرات کاربیدی و تعداد مرزدهانه‌ها کاهش پیدا کرده بود و این امر باعث شده بود که مانع از تشکیل پیل گالوانیکی شود.

کلمات کلیدی: فولاد منگنزدار هادفیلد، رفتار الکتروشیمیایی، طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی، پلاریزاسیون پتانسیودینامیک، تأثیر آلومینیوم و کروم.

Investigate on effects of Al and Cr alloying elements on the electrochemical behavior of Hadfield austenitic manganese steel

M. Sabzi^{1*}, S. Moenifar²

¹ M.Sc. Student, Department of Materials and Metallurgical Engineering, Ahvaz Branch, Islamic Azad University, Ahvaz.

² Department of Mechanic, Shooshtar Branch, Islamic Azad University, Shooshtar.

* Corresponding Author: mas.metallurg88@gmail.com

Submission: 2015, 05, 01 Acceptance: 2015, 06, 15

Abstract

In this study, effects of aluminum and chromium alloying elements on the electrochemical behavior of Hadfield austenitic manganese steel was investigated. To do this, first casting 3 blocks of Hadfield steel that first block was without any addition, the second block was containing 1.73% Cr and the third block was containing 1.68% Al. Then annealing heat treatment was applied to prepared blocks at temperature 1100°C for 2 hours. The electrochemical behaviors of samples were evaluated using potentiodynamic polarization and electrochemical impedance spectroscopy methods in the 3.5 wt.% NaCl solution. The results of electrochemical tests indicated that the sample containing aluminum; possess lower corrosion current, more noble corrosion potential and higher Corrosion resistance than the other samples. Because of aluminum addition, carbide particle volume and number of grain boundaries was reduced and this lead to galvanic cells formation inhibition.

Keywords: Hadfield manganese steel, electrochemical behaviour, electrochemical impedance spectroscop, potentiodynamic polarization, effect of aluminum and chromium.

۱- مقدمه

اولین فولاد آستنیتی منگنزدار که دارای حدود ۱/۲ درصد کربن و ۱۲ درصد منگنز بود، توسط سر رابرت هادفیلد در سال ۱۸۸۲ میلادی تهیه شد. این فولاد با استحکام بالا، انعطاف پذیری خوب و مقاومت عالی در برابر سایش بصورت گسترده در صنایع مختلف نظیر صنایع سیمان، معدن، راهسازی و راه آهن بکار گرفته می شود. فولاد هادفیلد تنها فولادی است که ترکیب مناسبی از انعطاف پذیری را همراه با ظرفیت بالای کار سختی دارا بوده و مقاومت خوبی در برابر سایش دارد [۱، ۲]. این فولاد، آلیاژی از آهن، کربن و منگنز است که در موارد خاص بنا به کاربرد آن، عناصر آلیاژی دیگری نیز به این فولاد اضافه می شود. یکی از این عناصر تیتانیم می باشد. استفاده از عنصر تیتانیم جهت ریزدانه کردن ساختار و افزایش سختی در این فولاد نتایج بسیار مثبتی به جای گذاشته است [۳ و ۴]. اگرچه عنصر تیتانیم فواید بسیاری برای فولادها دارد، اما مطالعه ریزساختار فولاد منگنزی هادفیلد نشان می دهد که علاوه بر این مزایا، یکسری معضلات هم برای آن بوجود می آورد. این عنصر با ایجاد کاربیدهای مرزدانه ای، باعث کاهش چقرمگی فولاد مذکور می شود [۵]. همچنین بررسی ها نشان داده است که افزودن بور به میزان ۰/۰۰۴ - ۰/۰۰۳ درصد به فولاد هادفیلد باعث کاهش رسوب گذاری در طی سرد کردن پس از فرآیند عملیات حرارتی می گردد [۶]. خیاط و همکارانش [۷] به بررسی تأثیر آلومینیوم بر خواص و ریزساختار فولاد هادفیلد پرداختند و دریافتند که افزودن آلومینیوم به فولاد هادفیلد، منجر به کاهش کاربیدهای مرزدانه ای در ساختار ریختگی شده و مورفولوژی کاربیدها را از حالت پیوسته خارج کرده و به شکل منقطع تبدیل می کند. همچنین افزودن آلومینیوم به فولاد هادفیلد، منجر به افزایش حلالیت کربن در شبکه آستنیت و اندازه دانه آستنیت در حالت ریختگی می شود.

فولاد آستنیتی منگنزدار هادفیلد به دلیل دارا بودن مقدار کربن بالا، ساختار آن در حالت ریخته گری، شامل دانه های آستنیت و رسوبهای کاربید مرزدانه ای است که در این حالت ترد و شکننده بوده و به نوعی غیرقابل استفاده هستند. برای رفع این مشکل رواندوست و همکارانش [۸] نشان دادند که اگر پس از ریخته گری، این فولاد تحت تندرسمایی مستقیم در آب قرار گیرد، کاربیدهای مرزدانه ای حذف می شوند و از اثرات نامطلوب بروی خواص مکانیکی این فولاد جلوگیری می شود. در همین راستا، حسینی و همکارانش [۹-۱۱] اثبات نمودند که اگر پس از عملیات حرارتی آستنیت، فولاد هادفیلد در حمام آب نمک سرد شود، می توان از تشکیل ذرات کاربیدی مرزدانه ای در این فولاد جلوگیری نمود.

از آنجا که یکی از دلایل اصلی کاربرد فولاد هادفیلد به خاطر مقاومت به سایش بالای آن می باشد، مقدم [۱۲]، Agunsoye [۱۳] و همکارانشان در تحقیقات جداگانه ای به بررسی خواص سایشی فولاد هادفیلد پرداختند. مقدم و همکارانش نشان دادند که افزودن وانادیوم به فولادهای منگنزی، باعث افزایش مقاومت به سایش آنها تا میزان ۵ برابر بیشتر از فولاد هادفیلد می شود که دلیل این رخداد، تشکیل ذرات کاربید وانادیوم گزارش شده است. Agunsoye و همکارانش به مقایسه خواص و ساختار فولاد هادفیلد و آلیاژهای آهن با کروم بالا پرداختند و نتایج آنها نشان می دهد که فولاد هادفیلد از سختی پایین تری برخوردار می باشد که این نتایج به دلیل توزیع ذرات کاربید کروم در فولاد پر کروم توجیه شده است. عباسی و همکارانش [۱۴]، برای بررسی رفتار سایشی فولاد هادفیلد، از روش پین روی دیسک استفاده نمودند و نتایج آنها نشان می دهد که با توجه به میزان کارسختی بالای فولادهای هادفیلد، ابتدا سایش در اثر کندگی (خراشان) و تغییر شکل پلاستیک شدید پیشرفت می کند و سپس با کارسخت شدن سطح، سایش خستگی اتفاق می افتد. Lindroos [۱۵]، Mahallawi [۱۶] و همکارانشان در تحقیقات جداگانه ای به بررسی رفتار سایشی فولاد هادفیلد آلیاژ شده با کروم، در شرایط مختلف سایش و ضربه پرداختند. این محققان هم نشان دادند که با افزودن کروم به فولاد هادفیلد، سختی افزایش ولی چقرمگی کاهش می یابد که این بدلیل تشکیل ذرات کاربید کروم بوجود آمده در ساختار فولاد حاوی کروم بالا می باشد. با توجه به کاربردهای ذکر شده برای فولاد هادفیلد، در همه ی کاربردها، فولاد مذکور در معرض عوامل خوردنده بوده (بوئزه در صنایع ریلی) و بدون شک خوردگی یکی از علل تخریب این فولاد می تواند باشد. در صورتی که در پژوهش های گذشته بیشتر به دنبال بهبود و اصلاح خواص مکانیکی این فولاد بوده اند. لذا در این پژوهش لازم دیده شد که به بررسی تأثیر عناصر آلیاژی آلومینیوم و کروم بر رفتار الکتروشیمیایی فولاد آستنیتی منگنزدار هادفیلد پرداخته شود که در پژوهش های پیشین به این موضوع پرداخته نشده بود.

۲- مواد و روش تحقیق

فولاد مورد استفاده در این تحقیق، فولاد آستنیتی منگنزدار هادفیلد ۱۲۸ - ASTM A [۱۷] بود. برای تهیه این فولاد، ۳ عدد بلوک از فولاد هادفیلد ریخته گری شده که بلوک اول بدون Al و Cr، بلوک دوم حاوی ۱/۷۳ درصد Cr و بلوک سوم حاوی ۱/۶۸ درصد Al بود. قابل ذکر است که ترکیب شیمیایی هر ۳ بلوک توسط دستگاه کوانتومتر کنترل شد. پس از ریخته گری، هر ۳ بلوک تحت

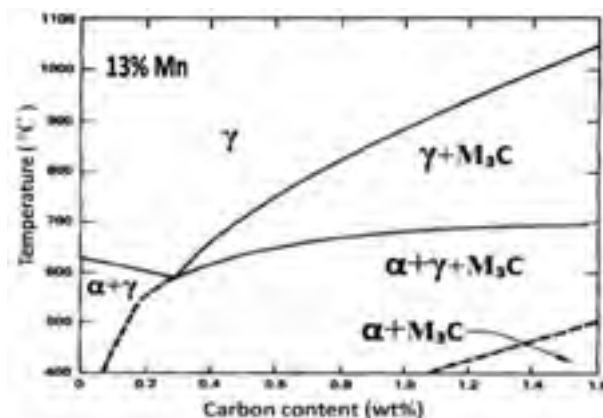
۳- نتایج و بحث

فولاد هادفیلد، پرکاربردترین فولاد آستنیتی منگنزدار مورد استفاده در صنعت می باشد که جهت کاربردهای سایشی پیشنهاد شده و در این پژوهش به بررسی تأثیر عناصر آلیاژی Al و Cr بر رفتار الکتروشیمیایی آن پرداخته شده است. ترکیب شیمیایی هر سه نمونه تولید شده در جدول ۱ مشاهده می شود. همانطور که مشاهده می شود، کربن در حدود ۱/۲٪ در ترکیب وجود دارد. از طرفی هم عناصری نظیر آهن، کروم و منگنز وجود دارند که همگی کاربیدزا هستند. بنابراین انتظار می رود که ذرات کاربیدی بوجود آمده در نمونه A و C بصورت $(Fe, Mn)_3C$ و در نمونه B بصورت کاربید کمپلکس $(Fe, Mn, Cr)_3C$ باشد. با توجه به دیاگرام تعادلی Fe-Mn-C که در شکل ۱ [۱۸] نشان داده شده است، ذرات کاربیدی برای فولاد هادفیلد با ۱/۲٪ C تقریباً از دمای $900^{\circ}C$ شروع به تشکیل کرده و تا دمای $400^{\circ}C$ ادامه دارد. لذا برای حل شدن کاربیدهای موجود در فولاد هادفیلد، لازم است که این فولاد در دماهای بالاتر از $900^{\circ}C$ حرارت داده شود که در این پژوهش دمای $1100^{\circ}C$ به مدت ۲ ساعت برای این منظور انتخاب شد (شکل ۲).

۳-۱- مشاهدات ریزساختاری

شکل ۳، تصاویر متالوگرافی تهیه شده توسط میکروسکوپ نوری از فولاد هادفیلد مورد استفاده در این پژوهش را در شرایط مختلف نشان می دهد. همانطور که مشاهده می شود، در حالت ریخته گری و بدون عملیات حرارتی در نمونه های A و B، ریزساختار متشکل از یک زمینه آستنیتی و مقدار زیادی کاربید پیوسته در مرزها

عملیات حرارتی آستنیت در دمای $1100^{\circ}C$ به مدت ۲ ساعت قرار گرفته و سپس همه ی بلوک ها در حمام آب خالص سریع سردی شدند. جهت بررسی ریزساختار نمونه های ریخته گری و عملیات حرارتی شده، نمونه ها با استفاده از سمباده های مختلف آماده سازی شدند. برای اچ کردن نمونه ها از محلول نایتال ۲ درصد استفاده شد و در نهایت ریزساختارهای حاصل توسط میکروسکوپ نوری بررسی شدند. برای تهیه ی نمونه های مورد نیاز برای انجام آزمون های الکتروشیمیایی، نمونه ای استوانه ای به قطر ۷ mm و ارتفاع ۳۰ mm بوسیله دستگاه تراش از هر بلوک تهیه شد. در مرحله بعد، نمونه های تراشکاری شده با سمباده و پولیش پرداخت شده تا سطحی بدون آلودگی بدست آید. سپس یک قسمت به اندازه ی 1 cm^2 از نمونه جهت تماس با محلول $3/5\% NaCl$ در نظر گرفته شده و مابقی پوشش داده شد. در این مرحله یک طرف نمونه استوانه ای تهیه شده را به درون محلول $3/5\% NaCl$ فرو برده و یک طرف دیگر آن به گیره ی دستگاه متصل گردید. به منظور ارزیابی رفتار خوردگی فولاد هادفیلد در محلول $3/5\% NaCl$ ، پس از آماده سازی نمونه های مورد نیاز برای آزمون های الکتروشیمیایی، ابتدا هر نمونه در پتانسیل مدار باز به مدت زمان نیم ساعت غوطه ور شد تا به حالت پایدار برسد. ابتدا آزمون OCP بر روی نمونه ها انجام شده و بعد طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی در پتانسیل مدار باز و با بکارگیری دامنه ی ۱۰ mV در محدوده فرکانسی ۱۰ mHz - ۱۰۰ kHz انجام شد. سپس آزمون پلاریزاسیون پتانسیودینامیک در محدوده ۴۰۰ mV - تا ۱۰۰۰ mV + نسبت به OCP و با نرخ روبش ۰/۰۰۱ V/s انجام شد. آزمون های الکتروشیمیایی با استفاده از پیل استاندارد سه الکترودی، شامل الکترود مرجع Ag/AgCl، الکترود کمکی پلاتین و همچنین از نمونه های فولادی مورد آزمون به عنوان الکترود کار، انجام شدند و سل مذکور به دستگاه پتانسیواستات - گالوانواستات (Autolab) متصل گردید. هر دو آزمون الکتروشیمیایی مورد استفاده، در دمای $25^{\circ}C$ انجام شده و برای اطمینان از به دست آمدن نتایج دقیق، هر آزمون الکتروشیمیایی سه بار تکرار شد. پس از پایان آزمون های الکتروشیمیایی، از سطح مورد آزمایش هر سه نمونه توسط میکروسکوپ الکترون روبشی (SEM) تصاویری تهیه شد.

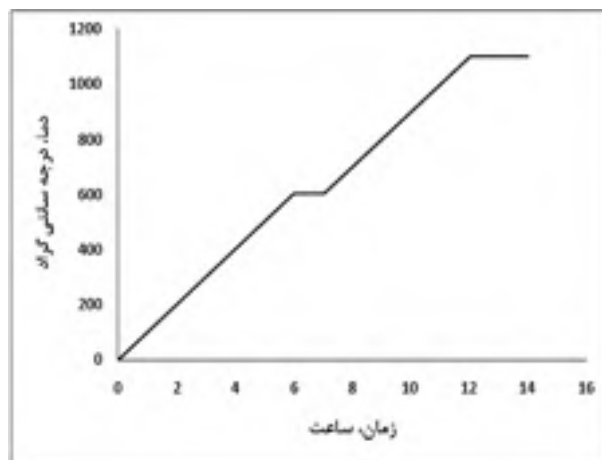


شکل ۱- نمودار تعادلی Fe-Mn-C در ۱۳ درصد وزنی Mn.

جدول ۱- آنالیز شیمیایی هر سه بلوک تولید شده برحسب درصد وزنی.

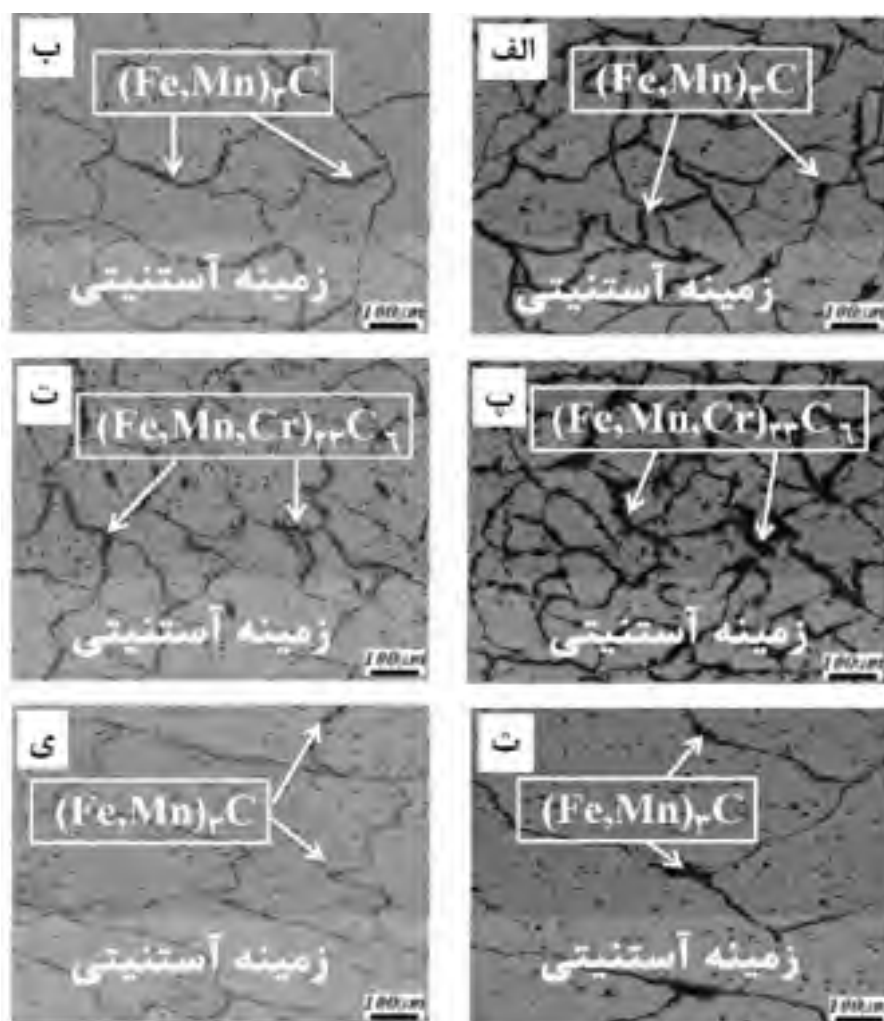
نمونه	کربن	منگنز	کروم	سیلیسیم	آلومینیوم	فسفر	آهن
A	۱/۲۶	۱۲/۴۸	-	۰/۳۶۲	-	۰/۰۱۹	بقیه
B	۱/۲۱	۱۲/۲۲	۱/۷۳	۰/۴۲۵	-	۰/۰۲۵	بقیه
C	۱/۲۹	۱۲/۳۶	-	۰/۳۱۵	۱/۶۸	۰/۰۱۵	بقیه

در دمای 1100°C ، میزان کاربیدها در ریزساختار کاهش یافته و پس از سریع سردی در حمام آب خالص، مقداری کاربید پراکنده در ریزساختار هرسه نمونه مشاهده می شود. دلیل زمینه آستنیتی را می توان به حضور مقادیر بالای کربن و منگنز و همچنین عملیات حرارتی در دمای 1100°C (با توجه به دیاگرام فازی در شکل ۱) اثبات نمود. Lee and Choi [۱۹]، نشان دادند که افزایش منگنز در آلیاژهای Fe-Mn باعث پایداری فاز آستنیت نسبت به مارتزیت در ساختار می شود. با توجه به شکل ۳، تصاویر متالوگرافی به خوبی گویای این واقعیت است که نمونه های A و B، دارای میزان ذرات کاربیدی بسیار بیشتری نسبت به نمونه های C می باشد که دلیل این اتفاق حضور آلومینیوم در نمونه C می باشد. افزودن آلومینیوم به نمونه های C، منجر به افزایش حلالیت کربن در شبکه آستنیت و اندازه دانه آستنیت شده و ذرات کاربید کمتری تشکیل داده است. ولی در نمونه های A و B، عناصر کاربیدزا با واکنش با کربن، کربن



شکل ۲- سیکل عملیات حرارتی اعمال شده به هرسه بلوک.

می باشد. ولی برای نمونه C کاربیدها از حالت پیوسته خارج شده و به شکل منقطع و پراکنده تبدیل شده اند. با انجام عملیات حرارتی



شکل ۳- تصاویر متالوگرافی Y بلوک در بزرگمایی ۱۰۰: الف) نمونه A قبل از عملیات حرارتی، ب) نمونه A بعد از عملیات حرارتی، پ) نمونه B قبل از عملیات حرارتی، ت) نمونه B بعد از عملیات حرارتی، ث) نمونه C قبل از عملیات حرارتی، ی) نمونه C بعد از عملیات حرارتی.

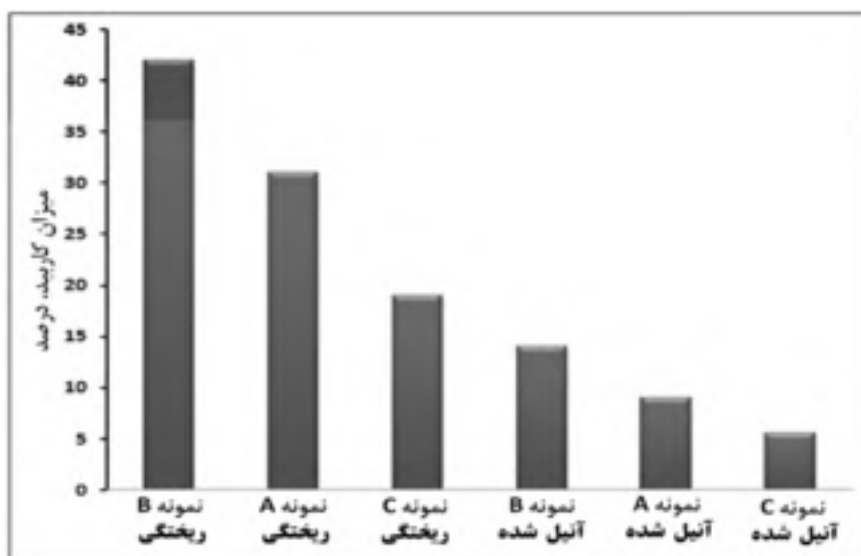
بنابراین زمانی که کاربید $(Fe,Mn)_3C$ در نمونه‌ی A و کاربید $(Fe,Mn,Cr)_3C$ در نمونه B به میزان زیادی تشکیل می‌شوند، به ۲ دلیل خوردگی را تشدید می‌کنند: ۱- همانطور که در تصاویر متالوگرافی دیده شد، نمونه‌های A و B بدلیل داشتن میزان کاربید بیشتر، دارای اندازه دانه‌ی کمتری می‌باشد. در نتیجه در نمونه‌های A و B تعداد مرزخانه‌ها بیشتر از نمونه C خواهد بود و مرزخانه‌ها محل‌های پرانرژی بوده که از نظر شیمیایی فعال‌تر هستند و تمایل به خوردگی را افزایش می‌دهند. ۲- زمانی که ذرات کاربیدی نجیب‌تر در کنار زمینه فعال قرار می‌گیرند، زوج الکتروشیمیایی تشکیل داده و باعث تضعیف شدن مقاومت به خوردگی خواهد شد. در مجموع، نتایج آزمون پلاریزاسیون پتانسیودینامیک حکایت از این دارد که آلومینیوم باعث بهبود و کروم باعث تضعیف رفتار الکتروشیمیایی فولاد هادفیلد می‌گردد.

در این پژوهش همچنین اقدام به بررسی نرخ خوردگی در بازه‌های زمانی مختلف غوطه‌وری شد که نتایج آن در شکل ۶ نشان داده شده است. در این آزمون باز هم مشاهده می‌شود که نمونه C نرخ خوردگی کمتری نسبت به نمونه‌های A و B دارد که این نشان از مقاومت به خوردگی بالاتر نمونه C است. همچنین در این شکل مشاهده می‌شود که پس از گذشت حدود ۴ ساعت از زمان غوطه‌وری، نرخ خوردگی کاهش شدیدی پیدا می‌کند که این امر به دلیل تشکیل محصولات خوردگی بر سطح نمونه‌ها می‌باشد. چون زمانی که محصولات خوردگی بر سطح فولاد تشکیل می‌شوند، مانع از تماس مستقیم یون‌های خورنده با سطح در تماس فولاد می‌شوند و نرخ خوردگی را کاهش می‌دهند.

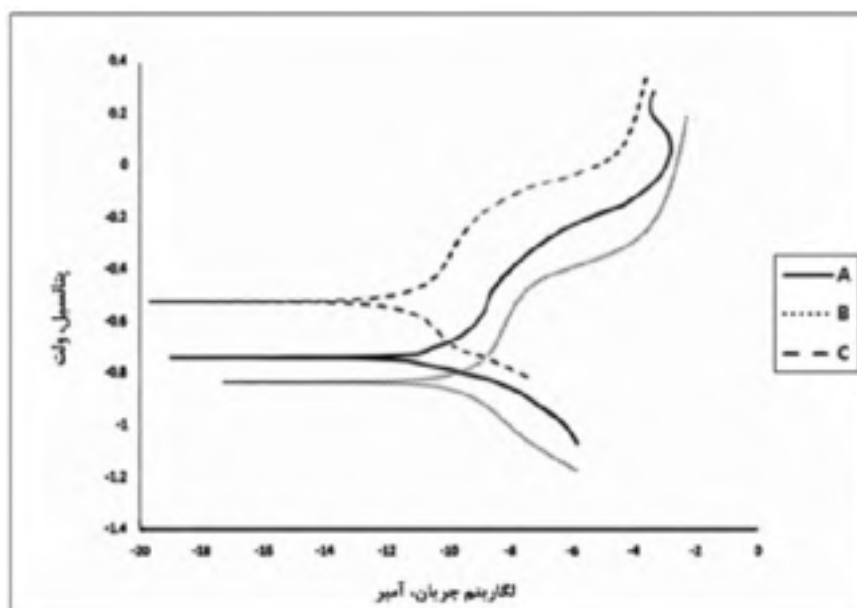
را از آستinit جدا کرده و ساختار ریزدانه‌تری را ارائه نموده‌اند. Tian and Zhan [۲۰] با تحقیقاتی که انجام داده‌اند، نشان دادن که افزایش میزان آلومینیوم در فولادهای منگنزی، نیرومحرکه لازم برای انجام استحاله آستinit به مارتزیت را در این فولادها افزایش داده و همچنین دمای تشکیل مارتزیت را کاهش می‌دهد. برای بررسی میزان کاربیدها، میزان ذرات کاربیدی بوسیله نرم افزار Image J اندازه‌گیری شده است و در شکل ۴ نشان داده شده است.

۳-۲- آزمون پلاریزاسیون پتانسیودینامیک

در شکل ۵ نمودارهای مربوط به آزمون پلاریزاسیون پتانسیودینامیک و در جدول ۲ نتایج مربوط به این آزمون نشان داده شده است. مشاهده می‌شود که در بین هر ۳ نمونه‌ی مورد آزمایش، نمونه C از مقاومت به خوردگی بالاتر، پتانسیل خوردگی نجیب‌تر، جریان خوردگی و نرخ خوردگی پایین‌تری برخوردار می‌باشد. چون که نمونه C دارای آلومینیوم بوده و آلومینیوم منجر به افزایش حلالیت کربن در شبکه آستinit و بزرگ شدن دانه‌های آستinit در فولاد هادفیلد گشته است. اثر آلومینیوم بر رفتار الکتروشیمیایی ایجاد شده در نمونه‌ی C بدلیل کاهش حجم ذرات کاربیدی و کاهش تعداد مرزخانه‌ها می‌باشد. با بررسی دو نمونه A و B، مشاهده می‌شود که نمونه A رفتار خوردگی بهتری نسبت به B دارد. این رفتار خوردگی بهتر باز هم به میزان ذرات کاربیدی و تعداد مرزخانه‌ها بر می‌گردد. نمونه B بدلیل داشتن عنصر کروم در ترکیب خود، میزان ذرات کاربیدی بیشتری داشته و این میزان ذرات کاربیدی بیشتر، منجر به ریزدانه‌تر شدن ساختار و افزایش تعداد مرزخانه‌ها گشته است. ذرات کاربیدی، ترکیب‌هایی هستند که رفتار نجیبی نسبت به زمینه‌ی آستنیتی در فولاد هادفیلد از خود نشان می‌دهند.



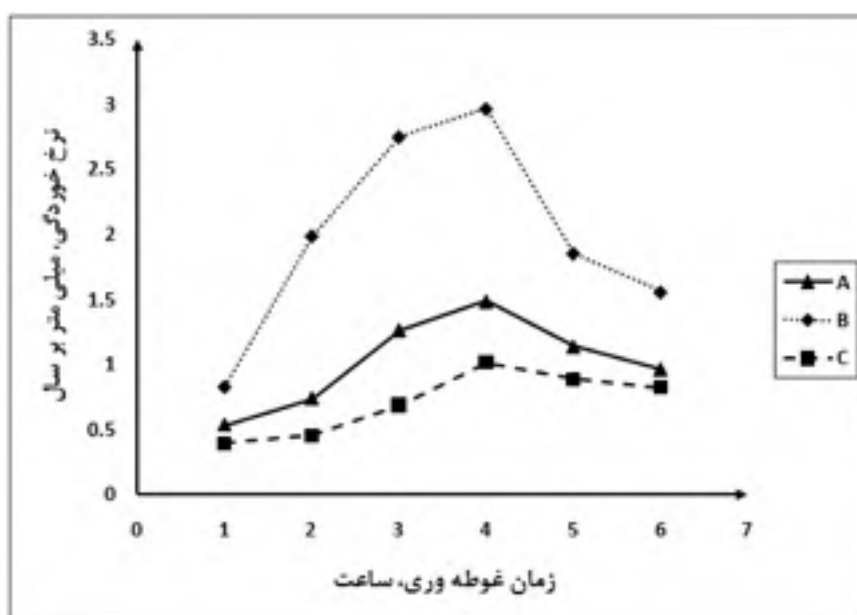
شکل ۴- تعیین توزیع میزان کاربید در نمونه‌های مختلف توسط نرم افزار Image J.



شکل ۵- نمودار مربوط به آزمون پلاریزاسیون پتانسیودینامیک برای هر سه نمونه در حداقل سه بار تکرارپذیری.

جدول ۲- نتایج آزمون پلاریزاسیون پتانسیودینامیک در حداقل ۳ بار تکرارپذیری.

نمونه	جریان خوردگی، میکروآمپر	پتانسیل خوردگی، میلی ولت	مقاومت پلاریزاسیون، اهم. سانتی متر مربع	نرخ خوردگی، میلی متر بر سال
A	88 ± 5	-769 ± 10	263 ± 5	0.5315
B	155 ± 5	-819 ± 10	140 ± 5	0.8281
C	19 ± 5	-524 ± 10	286 ± 5	0.3947



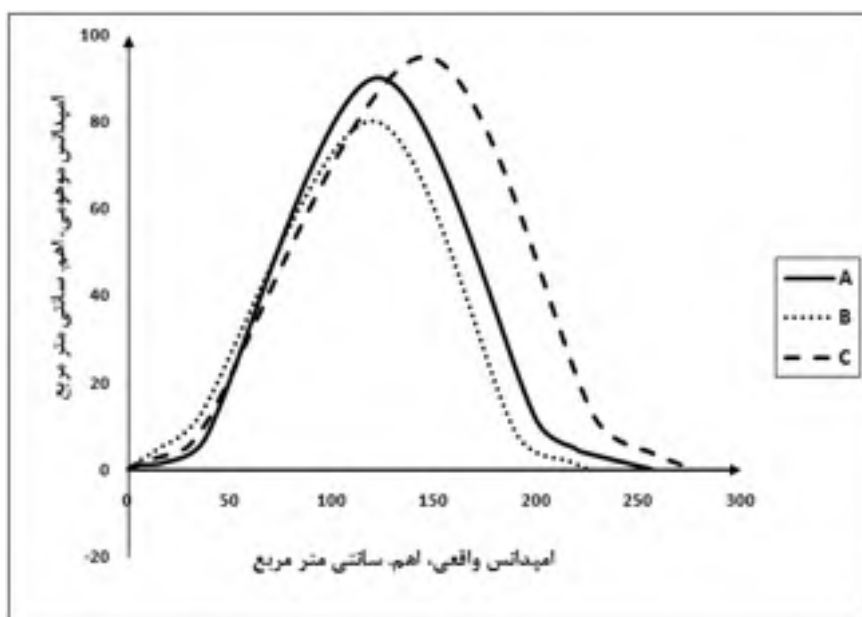
شکل ۶- نرخ خوردگی هر سه نمونه در ۶ بازه زمانی غوطه وری.

۳-۳- آزمون طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی

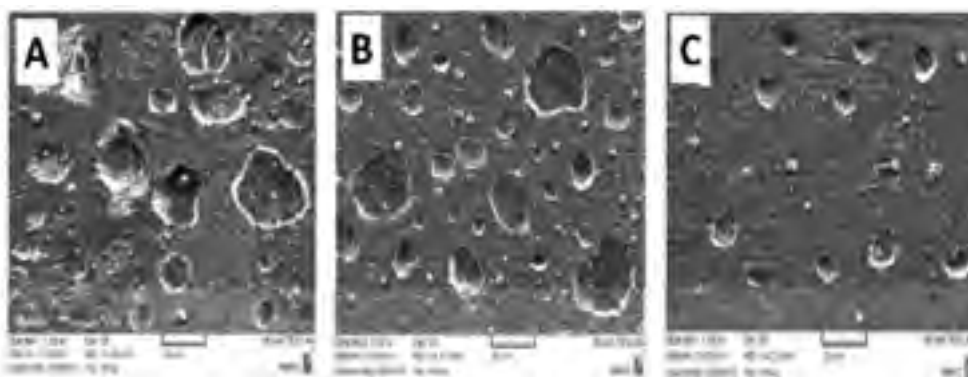
شکل ۷ نمودار نایکویست مربوط به آزمون طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی را برای هر سه نمونه نشان می‌دهد. همانطور که مشاهده می‌شود نمونه‌ی C مقاومت واقعی امپدانس بیشتری نسبت به نمونه‌های A و B دارد. از آزمون طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی مقادیر مقاومت امپدانس واقعی $273 \Omega \cdot \text{cm}^2$ برای نمونه‌ی C، $258 \Omega \cdot \text{cm}^2$ برای نمونه‌ی A و $231 \Omega \cdot \text{cm}^2$ برای نمونه‌ی B بدست آمد. در مجموع با مقایسه نمودارهای نایکویست هر سه نمونه، مشاهده می‌شود که قطر نیم دایره نمودارهای نایکویست که نمادی از مقاومت پلاریزاسیون نمونه‌هاست، برای نمونه‌ی C که دارای میزان کاربید و تعداد مرزدانه کمتری می‌باشد، بیشتر است. همچنین نتایج مقاومت به خوردگی حاصل شده از آزمون طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی با آزمون پلاریزاسیون پتانسیودینامیک هم خوانی دارند.

۴-۳- بررسی سطح خوردگی

پس از پایان آزمونهای الکتروشیمیایی، از سطح مورد استفاده در این آزمون‌ها توسط میکروسکوپ الکترون روشی تصاویری تهیه شده که در شکل ۸ نشان داده شده است. همانطور که مشاهده می‌شود در نمونه‌های A و B، نسبت به نمونه‌ی C، یکسری حفرات خیلی درشت در سطح مشاهده می‌شود. در نمونه‌های A و B هم تعداد و هم عمق حفره‌های ایجاد شده در سطح بیشتر است. چون در نمونه‌های A و B حجم ذرات کاربیدی و تعداد مرزدانه‌ها بیشتر بوده و این عوامل به خوردگی موضعی میکروگالوانیکی کمک کرده است. همچنین سطح خوردگی هر ۳ نمونه با نتایج حاصل شده از آزمون‌های الکتروشیمیایی مطابقت دارد. در واقع با بررسی‌های سطح مورد آزمایش مشخص شد که خسارات خوردگی در فولاد هادفیلد به شکل حفره‌هایی می‌باشد که تعداد و عمق این حفره‌ها با افزودن آلومینیوم به فولاد مذکور، کاهش یافته است.



شکل ۷- نمودار نایکویست مربوط به آزمون طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی در حداقل سه بار تکرارپذیری.



شکل ۸- تصاویر SEM از سطح خوردگی هر سه نمونه مورد آزمایش بعد از آزمون‌های الکتروشیمیایی.

شده می‌توان نتیجه گرفت که:

- ۱) با بررسی نتایج حاصل از آزمون‌های الکتروشیمیایی، بهترین رفتار الکتروشیمیایی به فولاد هادفیلد حاوی آلومینیوم و بدترین رفتار الکتروشیمیایی به فولاد هادفیلد حاوی کروم تعلق گرفت.
- ۲) افزودن کروم به فولاد آستنیتی منگنزدار هادفیلد به تشکیل زوج میکروگالوانیکی در ساختار این فولاد کمک کرده و باعث افزایش خوردگی موضعی و تضعیف رفتار الکتروشیمیایی در این فولاد شد. این پدیده بدلیل تمایل بالای کروم به تشکیل کاربید و افزایش تعداد مرزانه‌ها بود.
- ۳) افزودن آلومینیوم به فولاد آستنیتی منگنزدار هادفیلد باعث افزایش مقاومت به خوردگی و بهبود رفتار الکتروشیمیایی این فولاد شد. این اثر بدلیل توانایی آلومینیوم در پایداری فاز آستنیت، جلوگیری از تشکیل کاربید و زوج میکروگالوانیکی در این فولاد بود.
- ۴) با بررسی سطوح مورد آزمایش فولاد آستنیتی منگنزدار هادفیلد توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی، مشخص شد که خسارات خوردگی در این فولاد به شکل حفره می‌باشد که با افزودن آلومینیوم به ترکیب این فولاد، تعداد این حفرات کاهش یافت.

سپاس‌گذاری

از تمامی کسانی که در این پروژه مرا یاری کردند، تشکر و سپاس فراوان را دارم.

نتیجه‌گیری

براساس مطالعات ریزساختاری و آزمون‌های الکتروشیمیایی انجام

بطور کلی در این پژوهش مشخص شد که در فولاد آستنیتی منگنزدار هادفیلد، رفتار الکتروشیمیایی با افزودن کروم به ترکیب، تضعیف و با افزودن آلومینیوم به ترکیب، بهبود می‌یابد. نتایج این پژوهش با نتایج Kimura [۲۱]، Park [۲۲]، Isselin [۲۳] و همکارانشان که بروی دیگر آلیاژها انجام داده‌اند، شباهت دارد. Kimura و همکارانش با انجام مطالعاتی بروی فولاد زنگ نزن مارتنزیتی ۱۳٪Cr نشان دادند که هرچقدر کروم کمتری درگیر واکنش با کربن شود، کاربید کروم کمتری در این فولاد زنگ نزن تشکیل شده و مقاومت به خوردگی بهبود می‌یابد. آقای Park و همکارانش با مطالعاتی که بروی تأثیر کروم بروی رفتار خوردگی فولادهای کم آلیاژ انجام دادند، نشان دادند که افزودن کروم به فولادهای کم آلیاژی باعث کاهش مقاومت به خوردگی این فولادها می‌شود. دلیل این امر هم تشکیل ذرات کاربیدی در مرزانه‌ها توجیه شده است. Isselin و همکارانش به بررسی تأثیر آلومینیوم بر رفتار خوردگی فولاد زنگ‌نزن فریتی ۱۶٪Cr در محلول اسید نیتریک پرداختند. این محققان نشان دادند که با افزودن ۴٪Al به فولاد زنگ‌نزن فریتی، مقاومت به خوردگی بهبود می‌یابد.

مراجع

- [1] D. K. Subramanya, A. E. Swansiger and H.S. Avery, Austenitic Manganese Steels, ASM Metals Handbook, 10th Ed., 1991.
- [۲] آ. پوریشارتی، مقدمه ای بر فولادهای هادفیلد، پایانامه کارشناسی، دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه آزاد اسلامی واحد دزفول، بهمن ۱۳۹۲.
- [3] M.B. Limoei and Sh. Hosseini, Proceedings Conference of Metal 2012, Brno, Czech Republic, 2012, Pp. 1- 6.
- [۴] و. نعمتی نجف آبادی، ح. مناجاتی زاده، ک. امینی و م. بهرامی علمدارلو، تغییرات خواص مکانیکی و سایشی فولاد هادفیلد توسط عنصر تیتانیم، ماهنامه صنعت ریخته‌گری، سال ۳۱، شماره ۹۴، بهمن و اسفند ۱۳۹۱، ص ۷۵ - ۷۰.
- [۵] و. نجف آبادی، ح. مناجاتی زاده و ک. امینی، بررسی تأثیر تیتانیم بر بهبود خواص فولاد هادفیلد ASTM A-۱۲۸، فصلنامه علمی پژوهشی فرآیندهای نوین در مهندسی مواد، سال هفتم، شماره اول، بهار ۱۳۹۲، ص ۵۴ - ۴۵.
- [۶] م. مهری، م. رواندوست و ع.ح. صالحی، مجموعه مقالات یازدهمین کنگره ی سالانه ی انجمن مهندسين متالورژی ایران، ایران، اصفهان، ۱۳۸۶، ص ۸.
- [۷] م. خیاط، ش. خیراندیش و م. عباسی، مجموعه مقالات دومین همایش بین المللی و هفتمین همایش مشترک انجمن مهندسی متالورژی ایران و انجمن ریخته‌گری ایران، ایران، سمنان، ۱۳۹۲، ص ۵.
- [۸] م. رواندوست، م. نقوی و م.ح. شاعری، مجموعه مقالات یازدهمین کنگره سالانه انجمن مهندسين متالورژی ایران، ایران، اصفهان، ۱۳۸۶، ص ۶.
- [۹] ش. حسینی، م. ب. لیمویی، ا. ابراهیمی قایی و ن. عرب، تأثیر ترکیب محلول کوئنچ بر میزان حجم کاربید، ماکرو و میکرو سختی فولادهای منگنزی هادفیلد، نشریه علمی فنی و تخصصی جدن و فولاد، سال اول، شماره ۱، آذر ۱۳۹۰، ص ۲۵ - ۲۱.
- [10] Sh. Hosseini, M. B. Limoei, M. Hossein Zade, E. Askarnia, and Z. Asadi, Optimization of Heat Treatment Due to Austenising Temperature, Time and Quenching Solution in Hadfield Steels, World Academy of Science, Engineering and Technology, Vol.7, No. 23, 2013, Pp. 1940-1943.

- [11] Sh. Hosseini and M.B. Limooei, Optimization of Heat Treatment to Obtain Desired Mechanical Properties of High Carbon Hadfield Steels, *World Applied Sciences Journal*, Vol. 15, No. 10, 2011, Pp. 1421-1424.
- [12] E.G. Moghaddam, N. Varahram and P. Davami, On the comparison of microstructural characteristics and mechanical properties of high-vanadium austenitic manganese steels with the Hadfield steel, *Materials Science and Engineering A*, Vol. 532, No. 37, 2011, Pp. 260-266.
- [13] J.O. Agunsoye, T.S. Isaac, and A.A. Abiona, On the Comparison of Microstructure Characteristics and Mechanical Properties of High Chromium White Iron with the Hadfield Austenitic Manganese Steel, *Journal of Minerals and Materials Characterization and Engineering*, Vol. 1, No.3, 2013, Pp. 24-28.
- [۱۴] م. عباسی، ش. خیراندیش، ی. خرازی و ج. حجازی، بررسی تأثیر برخی عوامل اصلی بر رفتار سایشی فولاد هادفیلد، نشریه علوم و مهندسی سطح، سال ۵، شماره ۷، تابستان ۱۳۸۸، ص ۶۹ - ۸۰
- [15] M. Lindroos and et al., The Deformation, Strain Hardening, and Wear Behavior of Chromium-Alloyed Hadfield Steel in Abrasive and Impact Conditions, *Tribology Letters*, Vol. 57, No. 24, 2015, Pp. 1-11.
- [16] I. El-Mahallawi, R. Abdel-karim and A. Naguib, Evaluation of effect of chromium on wear performance of high manganese steel, *Journal Materials Science and Technology*, Vol. 17, No. 11, 2001, Pp. 1385-1390.
- [17] Annual book of ASTM standards, ASTM 128 A / 128 M, Standard specification for steel castings, austenitic manganese, ASTM International, vol. 1, 1980.
- [۱۸] م. مرعشی، متالورژی کاربردی فولادها، جلد دوم، چاپ سوم، انتشارات آزاده، تهران، ۱۳۸۵.
- [19] Y.K. Lee and C.S. Choi, Driving Force for $\gamma \rightarrow \epsilon$ Martensitic Transformation and Stacking Fault Energy of γ in Fe-Mn Binary System, *Metallurgical and Material Transaction A*, Vol. 31, No. 2, 2000, Pp. 355-360.
- [20] X. Tian and Y. Zhang, Mechanism on the Effect of Al upon the $\gamma \rightarrow \epsilon$ Martensite Transformation in the Fe-Mn Alloys, *Journal of Material Science and Technology*, Vol. 12, No. 5, 1996, Pp. 369-372.
- [21] M. Kimura, Y. Miyata, T. Toyooka and Y. Kitahaba, Effect of Retained Austenite on Corrosion Performance for Modified 13% Cr Steel Pipe, *Corrosion*, Vol. 57, No. 5, 2001, Pp. 433-439.
- [22] S. A. Park, W. S. Ji and J. G. Kim, Effect of Chromium on the Corrosion Behaviour of Low-Alloy Steels Containing Copper in FGD Environment, *International Journal of Electrochemical Science*, Vol. 8, No. 6, 2013, Pp. 7498 - 7509.
- [23] J. Isselin, R. Kasada and A. Kimura, Effects of Aluminum on the Corrosion Behavior of 16%Cr ODS Ferritic Steels in a Nitric Acid Solution, *Journal of Nuclear Science and Technology*, Vol. 48, No. 2, 2011, Pp. 169-171.

تاثیر دانسیته جریان آندایزینگ بر خواص مکانیکی و خوردگی آلیاژ آلومینیم ۶۰۶۱

ادیب سلندری^{۱*}، قاسم براتی دربند^۲، مریم احتشام زاده^۳

^۱ دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی مواد، دانشکده مهندسی متالورژی و مواد، دانشگاه تهران
^۲ دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی مواد، دانشکده مهندسی و علم مواد، دانشگاه صنعتی شریف
^۳ استاد بخش مهندسی مواد، دانشگاه شهید باهنر کرمان

* نویسنده مسئول: adib_salandari@yahoo.com

تاریخ دریافت: ۱۳۹۳/۱۰/۲۰ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۴/۰۴/۱۰

چکیده

در این پژوهش آندایزینگ آلومینیم در محلول اسید سولفوریک در دانسیته جریان‌های مختلف انجام شد. زمان هر عملیات ۴۵ دقیقه بود. آزمایش‌های ریز سختی و یکرز و سایش بر روی نمونه‌های آندایز شده انجام شد و سپس کاهش وزن در اثر آزمایش سایش و عدد سختی ویکرز اندازه‌گیری شد. جهت ارزیابی مقاومت به خوردگی از آزمایش پلاریزاسیون در محلول ۳/۵ درصد وزنی NaCl استفاده شد. تاثیر دانسیته جریان آندایزینگ بر ریز سختی، مقاومت به سایش، مقاومت به خوردگی و ضخامت لایه آندایزینگ مورد بررسی قرار گرفت. مورفولوژی لایه اکسید آندی با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی ارزیابی شد. نتایج نشان دهنده این می‌باشد که خواص مکانیکی و خواص خوردگی تحت تاثیر دانسیته جریان آندی می‌باشد و با افزایش دانسیته جریان آندی قطر حفرات پوشش آندایزینگ کاهش یافته و این امر موجب بهبود مقاومت به خوردگی و بهبود خواص مکانیکی پوشش آندایزینگ می‌گردد.

کلمات کلیدی: دانسیته جریان، سختی ویکرز، مقاومت به خوردگی، پلاریزاسیون.

Influence of Anodizing Current Density on Mechanical and Corrosion Properties of Aluminum

A. Salandari ^{*1}, G. Barati-Darband ², M. Ehteshamzadeh ³

¹ Master student in Materials Science and Engineering, Department of Materials Science and Engineering College of Engineering, University of Tehran.

² Master student in Materials Science and Engineering, Department of Materials Science and Engineering, Sharif University of Technology, Tehran.

³ Full professor in Materials Science and Engineering, Department of Materials Science and Engineering, Shahid Bahonar University of Kerman.

* Corresponding Author: adib_salandari@yahoo.com

Submission: 2015, 01, 10 Acceptance: 2015, 07, 01

Abstract

Anodizing was carried out in sulphuric acid bath at various current densities for 45 minutes. Abrasion and Vickers microhardness tests were done. The abrasion weight loss and the Vickers microhardness were measured. Polarization tests were conducted in a 3.5% NaCl solution to assess the corrosion resistance of the coatings. Influence of anodic current density on microhardness, abrasion resistance, corrosion resistance and thickness of the oxide layer, have been investigated. The morphology of anodic oxide layer was examined by scanning electron microscopy (SEM). Results indicated that mechanical and corrosion properties of coatings are affected by using different anodic current densities. Increasing the anodic current density, results in more densified pores and improves the properties of the alloy.

Keywords: Current density, Vickers microhardness, Corrosion resistance, Polarization.

۱- مقدمه

در چند دهه اخیر استفاده از آلومینیم در صنعت به دلیل خواص منحصر به فرد آن مانند دانسیته کم، رسانایی گرمایی و الکتریکی خوب، مقاومت به خوردگی خوب و ... افزایش یافته است. هنگامی که آلومینیم و آلیاژهایش در معرض اتمسفر قرار گیرند، به طور طبیعی به وسیله یک لایه اکسیدی محافظت می‌شوند. اما این اکسید طبیعی بسیار نازک است و نمی‌تواند به طور موثر از آلومینیم در مقابل محیط‌های خورنده محافظت کند. علاوه بر این خواص سایشی آلیاژهای آلومینیم متوسط است. بنابراین جهت بهبود خواص سطحی، خوردگی و خواص مکانیکی آلومینیم، فرآیند آندایزینگ بر روی آن انجام می‌شود [۱-۹]. آندایزینگ یک فرآیند الکتروشیمیایی است که در آن با انتخاب مناسب الکترولیت و شرایط آندایزینگ مانند دما، ولتاژ و دانسیته جریان، آلومینیم به اکسید آلومینیم تبدیل می‌شود [۱۰-۱۲]. با انتخاب شرایط آندایزینگ مناسب، لایه‌های اکسیدی با خواص مقاوم به خوردگی و مکانیکی مناسب را می‌توان ایجاد کرد [۱۳-۱۷]. در چند دهه اخیر تاثیر شرایط حاکم بر آندایزینگ مانند دما، شرایط الکترولیت و زمان عملیات، بر خواص لایه ایجاد شده به وسیله محققان زیادی بررسی شده است [۱۳-۱۶]. با توجه به نقص تحقیق‌های موجود در رابطه با اثر دانسیته جریان آندایزینگ بر خواص پوشش، در این پژوهش از حمام اسید سولفوریک با غلظت ۱۶۰ گرم بر لیتر جهت عملیات آندایزینگ استفاده و تاثیر دانسیته جریان آندی بر خواص مکانیکی مانند ریزسختی، مقاومت به سایش و مقاومت به خوردگی لایه اکسیدی ایجاد شده مطالعه شد.

۲- رویه آزمایشگاهی

۲-۱- مواد و روش‌ها

در این پژوهش از آلیاژ آلومینیم ۶۰۶۱ با ابعاد $30 \times 10 \times 5$ mm به

عنوان زیرلایه برای عملیات آندی استفاده شد. ترکیب این آلیاژ در جدول ۱ آورده شده است.

آماده سازی نمونه‌ها بدین صورت بود که نمونه‌ها ابتدا با کاغذ سمباده با شماره‌های ۲۵۰۰-۱۲۰۰-۸۰۰ سمباده زده شدند. سپس قبل از عملیات آندایزینگ نمونه‌ها به ترتیب زیر آماده سازی شدند. (۱) چربی‌گیری شیمیایی در محلول ۵ مول بر لیتر HNO_3 در دمای اتاق و زمان یک دقیقه

(۲) شستشو با آب

(۳) اچ کردن در محلول ۲ مول بر لیتر NaOH در دمای اتاق به مدت ۲ دقیقه

(۴) شستشو با آب

(۵) پولیش شیمیایی در محلول ۲/۵ مول بر لیتر HNO_3 و ۱۰ مول بر لیتر H_3PO_4 به مدت ۲ دقیقه و دمای ۹۰ درجه سانتی گراد

(۶) شستشو با آب مقطر و خشک کردن

سپس نمونه‌ها در محلول اسید سولفوریک در دمای ۱۰ درجه سانتی گراد و زمان ۴۵ دقیقه آندایز شدند. عملیات آندایزینگ بدین صورت بود که نمونه‌ی مورد نظر در پیل الکتروشیمیایی به عنوان آند قرار داده و از کاتد آلومینیم نیز استفاده شد. فاصله بین آند و کاتد ۵ سانتی متر بود. شرایط اعمال پوشش آندایزینگ در جدول ۲ آورده شده است، سپس نمونه‌های آندایز شده با آب مقطر شستشو داده و خشک شدند تا آزمایش‌های ریزسختی، پلازمااسیون و سایش بر روی آنها انجام شود.

۳- آزمایش‌های انجام شده

۳-۱- اندازه‌گیری سختی

جهت تعیین ریزسختی ویکرز لایه اکسید آندی از دستگاه آزمایش ریزسختی ویکرز مدل (DELTALAB HVS-1000) استفاده شد. بار اعمالی در این پژوهش ۲۰۰ گرم و زمان هر آزمایش ۱۵ ثانیه

جدول ۱- ترکیب شیمیایی آلیاژ آلومینیم ۶۰۶۱ مورد استفاده برای عملیات آندی (درصد وزنی).

Mg	Si	Mn	Fe	Cu	Cr	Ti	Zn	Al
0/75	0/45	0/073	0/275	0/024	0/016	0/015	0/04	Bal.

جدول ۲- شرایط اعمال پوشش آندایزینگ.

ولتاژ میانگین (V)	دانسیته جریان آندایزینگ (A/dm^2)	مدت زمان آندایزینگ (Min)	دما ($^{\circ}C$)	نمونه‌ها
20	2	45	10	نمونه اول
20	3,5	45	10	نمونه دوم
20	5	45	10	نمونه سوم

۴- نتایج و بحث

۴-۱- تأثیر دانسیته جریان آندی بر خواص مکانیکی لایه اکسیدی ایجاد شده

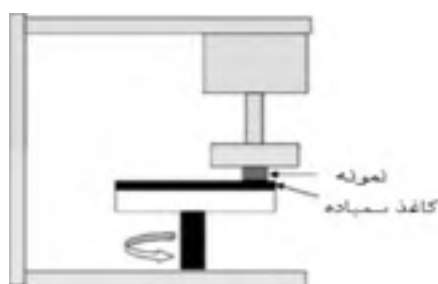
شکل ۲ نشان دهنده ارتباط بین ریزسختی لایه اکسیدی ایجاد شده و دانسیته جریان آندی در عملیات آندایزینگ می باشد. همانطور که مشاهده می شود با افزایش دانسیته جریان آندی ریزسختی افزایش و بیشترین ریزسختی در دانسیته جریان ۵ آمپر بر دسی متر مربع به دست می آید.

افزایش دانسیته جریان آندی باعث می شود که انحلال لایه اکسیدی در انتهای حفره ها افزایش یابد و بنابراین باعث افزایش سرعت رشد لایه می شود [۱۸]. همچنین افزایش دانسیته جریان آندی به معنی افزایش میدان الکتریکی در ناحیه لایه مانع می باشد که این امر موجب افزایش سرعت رشد لایه اکسیدی می شود [۱۹]. بنابراین با افزایش دانسیته جریان اعمالی، سرعت رشد لایه اکسیدی افزایش می یابد. افزایش ریزسختی با افزایش دانسیته جریان اعمالی یک روند قابل پیش بینی است. به صورت کلی دو عامل مهم بر ریزسختی و مقاومت به سایش پوشش آندایزینگ اثرگذار هستند که این عوامل اثرات هم افزایی بر مقاومت به سایش و ریزسختی دارند این دو عامل دمای عملیات آندایزینگ و دانسیته جریان آندی می باشند. به صورت کلی با افزایش دما ضخامت دیواره های حفرات لایه آندایز شده کاهش و قطر حفرات افزایش می یابد. در این تحقیق دمای عملیات ۱۰ درجه سانتی گراد در نظر گرفته شد که دمای پایینی بوده و حین عملیات ثابت می باشد. با افزایش دانسیته جریان آندی نیز میزان انحلال در ته حفرات افزایش یافته که این امر باعث می شود سرعت رشد لایه از ته حفرات افزایش یابد و بنابراین ساختاری داشته باشیم که در

بود. از هر نمونه در ۵ نقطه سختی گرفته و میانگین نتایج گزارش شد.

۳-۲- آزمایش سایش

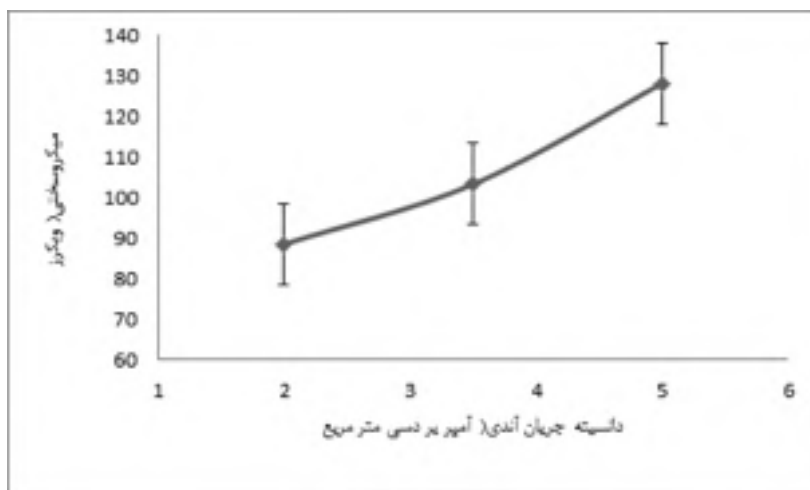
آزمون سایش بر روی نمونه ها مطابق با استاندارد ISO/DP825 انجام شد. نحوه ی انجام آزمون سایش در شکل ۱ آورده شده است. نمونه های آندایز شده در تماس با کاغذ سمباده با شماره ۳۲۰ قرار داده شدند. نیروی اعمالی ۱۰ نیوتن و سرعت چرخش کاغذ سمباده ۰/۰۰۸۴ متر بر ثانیه بود. برای هر نمونه از یک کاغذ سمباده جدید استفاده شد.



شکل ۱- نحوه ی انجام تست سایش بر روی نمونه های آندایز شده.

۳-۳- آزمایش های پلاریزاسیون

آزمایش های پلاریزاسیون در دمای اتاق و با استفاده از دستگاه پتانسیواستاتیک/گالوانواستاتیک مدل (263A) در محلول ۳/۵ درصد وزنی NaCl انجام شد. برای انجام آزمایش پلاریزاسیون از سل استاندارد سه الکترودی که متشکل از الکترود کمکی فولاد زنگ نزن، الکترود مرجع کالومل و الکترود کاری بود استفاده شد. سطح در معرض الکترولیت ۱ سانتی متر مربع بود و برای هر نمونه آزمایش پلاریزاسیون در محدوده ی پتانسیل ۲۵۰- تا ۲۵۰+ نسبت به پتانسیل خوردگی در سرعت روبش ۱ میلی ولت بر ثانیه انجام شد.



شکل ۲- ارتباط بین میکروسختی بر حسب دانسیته جریان آندی.

افزایش می‌یابد. کاهش تخلخل پوشش همراه با افزایش ضخامت لایه دیواره‌های حفرات پوشش آندایزینگ می‌باشد که این امر موجب بهبود مقاومت به سایش می‌گردد [۲۱].

۲-۴- تأثیر دانسیته جریان آندی بر مقاومت به خوردگی پوشش آندایزینگ ایجاد شده

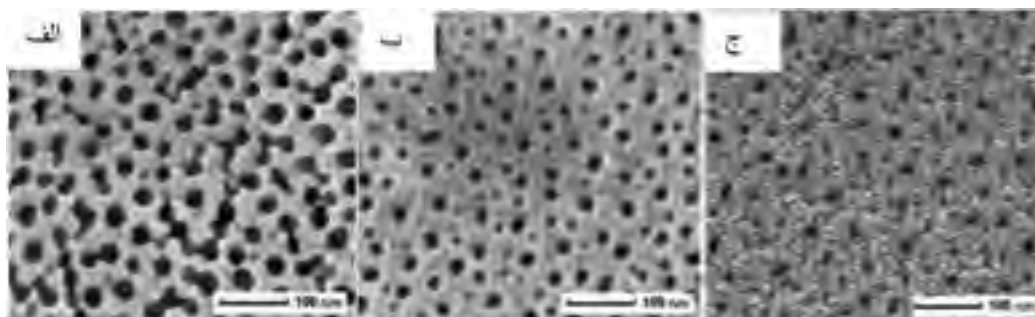
شکل ۵ نشان دهنده منحنی پلاریزاسیون نمونه‌های آندایز شده در دانسیته جریان‌های مختلف می‌باشد. همانطور که در این شکل مشاهده می‌شود با افزایش دانسیته جریان آندایزینگ، دانسیته جریان خوردگی کاهش می‌یابد و بنابراین مقاومت به خوردگی افزایش یافته است. شکل ۶ نشان دهنده ارتباط بین دانسیته جریان آندایزینگ و دانسیته جریان خوردگی پوشش آندایزینگ ایجاد شده می‌باشد.

ولتاژ تشکیل بالا که ناشی از دانسیته جریان آندی بالا می‌باشد می‌تواند باعث تغییر در حفره‌های پوشش آندایزینگ شود و یک رابطه خطی بین این دو پارامتر وجود دارد [۲۲-۲۴]. بر طبق شکل ۳ بهترین ساختار در دانسیته جریان ۵ آمپر بر دسی متر مربع تشکیل شده است. که این ساختار دارای کوچکترین قطر حفرات می‌باشد که این حفرات به

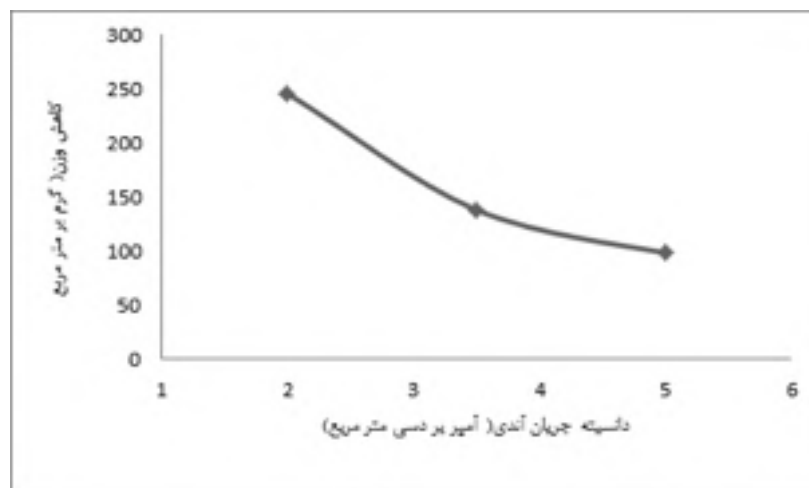
آن قطر حفرات کم و ضخامت لایه‌هایی که حفرات را از هم جدا می‌کنند افزایش یافته است [۱۹-۲۱]. شکل ۳ نشان دهنده تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از لایه‌های اکسیدی تشکیل شده در دانسیته جریان‌های مختلف می‌باشد. همانطور که از تصاویر میکروسکوپ الکترونی مشاهده می‌شود، با افزایش دانسیته جریان آندی تخلخل پوشش آندی کاهش یافته است. با کاهش تخلخل دیواره‌های حفره‌ها ضخیم‌تر می‌شود و با افزایش ضخامت دیواره حفره‌ها، ماده بیشتری در لایه اکسیدی حضور یافته و سختی پوشش افزایش می‌یابد. این نتایج مطابق با نتایج مطالعات بن صالح (Bensalah) و همکارانش می‌باشد [۲۱].

شکل ۴ نشان دهنده ارتباط بین مقاومت به سایش و دانسیته جریان آندی می‌باشد.

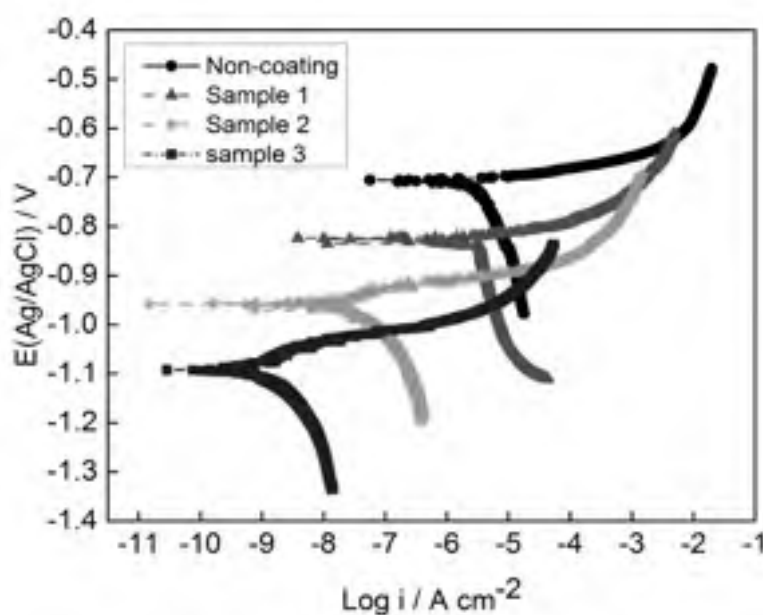
همانطور که در شکل ۴ می‌توان دید، با افزایش دانسیته جریان آندی، تغییرات وزن در اثر سایش کاهش پیدا کرده است. بهبود مقاومت به سایش، در اثر افزایش دانسیته جریان آندی را می‌توان به کاهش تخلخل پوشش ربط داد، به این دلیل که با افزایش دانسیته جریان آندی، تخلخل پوشش کاهش یافته و مقاومت به سایش آن نیز



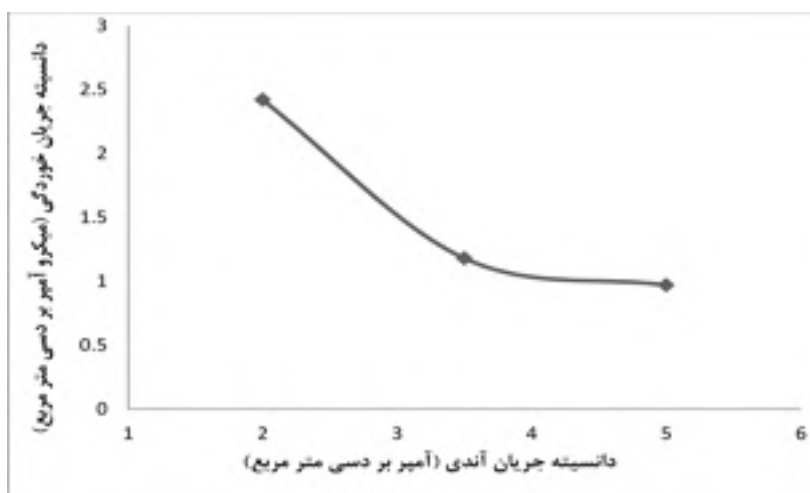
شکل ۳- تصاویر میکروسکوپ الکترونی از نمونه‌های آندایز شده در دانسیته جریان‌های مختلف (الف) 2 A/dm^2 (ب) 3 A/dm^2 (ج) 5 A/dm^2



شکل ۴- ارتباط بین کاهش وزن در آزمایش سایش و دانسیته جریان آندی.



شکل ۵- منحنی پلاریزاسیون نمونه‌های آندایز شده در جریان‌های آندایزینگ مختلف.



شکل ۶- ارتباط بین دانسیته جریان خوردگی نمونه‌های آندایز شده و جریان‌های آندایزینگ مختلف.

نتیجه‌گیری کلی

نتایج کلی این پژوهش را می‌توان به صورت زیر خلاصه کرد:

- (۱) با افزایش دانسیته جریان آندی، ریزسختی پوشش آندایزینگ ایجاد شده افزایش می‌یابد.
- (۲) با افزایش دانسیته جریان آندی تخلخل پوشش آندایزینگ کاهش می‌یابد و کاهش تخلخل موجب بهبود خواص مکانیکی می‌شود.
- (۳) افزایش دانسیته جریان آندی موجب بهبود مقاومت به خوردگی پوشش آندایزینگ ایجاد شده می‌شود.

وسیله دیواره‌های ضخیم از یکدیگر جدا شده‌اند و همین امر باعث کاهش تخلخل پوشش شده است. به صورت کلی با افزایش تخلخل پوشش آندایزینگ، عیوب زیادی مانند حفره‌ها ممکن است در پوشش حضور داشته باشند، این عیوب به نفوذ یون‌های مهاجم مانند یون کلر به داخل پوشش کمک می‌کنند و یون‌های مهاجم به راحتی از پوشش عبور کرده و باعث تخریب پوشش و کاهش مقاومت به خوردگی آن می‌شوند [۲۵]. بنابراین سطحی با میزان تخلخل کمتر همانند سدی در مقابل عبور یون‌ها عمل کرده و باعث بهبود مقاومت به خوردگی می‌گردد [۲۶].

- [1] Y.H. Choo, O.F. Devereux, Mechanical failure of anodic films on aluminum and tantalum, *Journal of Electrochemical Society*, Vol. 123, 1976, Pp. 1868-1876.
- [2] M. Maejima, K. Saruwatari, K. Isawa, Abrasion resistance of anodized coatings on aluminum alloys tested with an abrasive metal wheel wear tester, *Metal Finishing*, Vol. 10, 1998, Pp. 36-41.
- [3] M.B. Spoelstra, A.J. Bosch, D.H. Van der Weije, J.H.W. de Wit, Anodizing as pretreatment of durable aluminum, The behavior of several aluminum alloys to filiform corrosion, *Materials and Corrosion*, Vol. 51, 2000, Pp. 155-201.
- [4] J. Rasmussen, New insights into the microhardness of anodized aluminum, *Metal Finishing*, Vol. 9, 2001, Pp 46-51.
- [5] K. Elleuch, S. Fouvry, Ph. Kapsa, Fretting maps for anodized aluminum alloys, *Thin Solid Films*, Vol. 426, 2003, Pp. 271-278.
- [6] V. Moutarlier, S. Pelletier, F. Lallemand, M.P. Gigandet, Z. Mekhalif, Characterization of the anodic layers formed on 2024 aluminum alloy, in tetraborate electrolyte containing molybdate ions, *Applied Surface Science*, Vol. 252, 2005, Pp. 1739-1746.
- [7] X. Li, X. Nie, L. Wang, D.O. Northwood, Corrosion protection properties of anodic oxide coatings on an Al-Si alloy, *Surface Coating Technology*, Vol. 200, 2005, Pp. 1994-2000.
- [8] S. Mezlini, K. Elleuch, S. Fouvry, Ph. Kapsa, The effect of sulphuric anodization of aluminum alloys on contact problems, *Surface Coating Technology*, Vol. 200, 2006, Pp. 2852-2856.
- [9] G.E. Thomson, Porous anodic alumina fabrication, characterization and applications, *Thin Solid Films*, Vol. 297, 1997, Pp. 192-200.
- [10] A.W. Brace, The technology of anodizing aluminum, Robert Droper, 2nd Ed., Teddington , 1968.
- [11] R.A. Wodehouse, *Electroplating Engineering Handbook*, A.K. Grahnan, 3rd Ed., Nostrand Reinhold Company, New York, 1971.
- [12] S. Wernick, R. Pinner, P. Sheasby, The surface treatment of aluminum and its alloys, *Finishing Publication Ltd*, 5th Ed., Teddington, UK, 1987.
- [13] S. Mezlini, K. Elleuch, Ph. Kapsa, The effect of sulphuric anodization of aluminum alloys on contact problems, *Surface Coating Technology*, Vol. 201, 2007, Pp. 7855-7860.
- [14] V. Lopez, E. Otero, A. Bautista, J.A. Gonzalez, Sealing of anodic films obtained in oxalic acid baths, *Surface Coating Technology*, Vol. 124, 2000, Pp. 76-84.
- [15] A. Jagminas, D. Bigeliene, I. Mikulskas, R.J. Tomasiunas, Growth peculiarities of aluminum anodic oxide at high voltages in diluted phosphoric acid, *Crystal Growth and Design*, Vol. 233, 2001, Pp. 591-598.
- [16] O. Lunder, J.C. Walmsley, P. Mack, K. Nisancioglu, Formation and characterization of a chromate conversion coating on AA6060 aluminum, *Corrosion Science*, Vol. 124, 2005, Pp. 1604-1624.
- [17] H.H. Shih, S.L Tzou, Study of anodic oxidation of aluminum in mixed acid using a pulsed current, *Surface Coating Technology*, Vol. 124, 2000, Pp. 278-285.
- [18] L. Domingues, J.C.S. Fernandes, M.D.C. Belo, M.G.S. Ferreira, L.G. Rosa, Anodizing of Al 2024-T3 in a modified sulphuric acid/boric acid bath for aeronautical applications, *Corrosion Science*, Vol. 45, 2003, Pp. 149-160.
- [19] W. Bensalah, K. Elleuch, M. Feki, M. Depetris-Wery , H.F. Ayedi, Comparative study of mechanical and tribological properties of alumina coatings formed on aluminum in various conditions, *Materials Design*, Vol. 30, 2009, Pp. 3731-3737.

- [20] W. Bensalah, M. Feki, M. Wery, H.F. Ayedi, Chemical dissolution resistance of anodic oxide layers formed on aluminum, Transactions of Non-ferrous Metals Society of China, Vol. 21, 2001, Pp. 1673-1679.
- [21] W. Bensalah, K. Elleuch, M. Feki, M. Wery, and H.F. Ayedi, Mechanical and Abrasive Wear Properties of Anodic Oxide Layers Formed on Aluminium, Journal of Materials Science and Technology, Vol. 25, 2009, Pp. 508-512.
- [22] J. Ren, J. Zuo, The anodizing behavior of aluminum in malonic acid solution and morphology of the anodic films, Applied Surface Science, Vol. 261, 2012, Pp. 193-200.
- [23] S. Ono, M. Saito, H. Asoh, Self-ordering of anodic porous alumina formed in organic acid electrolytes, Electrochimica Acta, Vol. 51, 2005, Pp. 827-833.
- [24] X.Y. Han, W.Z. Shen, Improved two-step anodization technique for ordered porous anodic aluminum membranes, Journal of Electroanalytical Chemistry, Vol. 655, 2011, Pp. 56- 64.
- [25] L. Bouchama, N. Azzouz, N. Boukmouche, J.P. Chopart, A.L. Daltin, Y. Bouznit, Enhancing aluminum corrosion resistance by two-step anodizing process, Surface Coating Technology, Vol. 235, 2013, Pp. 676- 684.
- [26] V. Moutarlier, M.D. Gigandet, L. Ricq, J. Pagetti, Electrochemical characterization of anodic oxidation films formed in presence of corrosion inhibitors, Applied Surface Science, Vol. 183, 2001, Pp. 1- 9.

بررسی اثر یون سریم و نانوذرات اکسید سریم بر روی رفتار خوردگی و خودترمیم شونده پوشش چیتوسان تشکیل شده بر روی آلیاژ آلومینیم AA5083-H321

حسین حسن نژاد^{۱*}، فاطمه خادمه مولوی^۲

^۱ استادیار گروه مهندسی مواد و متالورژی، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه اراک، اراک
^۲ دانشجوی دکتری مهندسی پلیمر، پژوهشگاه فرایند، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، تهران

* نویسنده مسئول: H-Hasannejad@araku.ac.ir

تاریخ دریافت: ۱۳۹۴/۰۱/۱۱ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۴/۰۴/۱۲

چکیده

در این تحقیق به بررسی تشکیل پوشش نانو کامپوزیت خود ترمیم شونده چیتوسان- اکسید سریم بر روی نمونه‌های آلیاژ آلومینیم AA5083 به روش غوطه‌وری پرداخته شد. رفتار خوردگی و خود ترمیم شونده پوشش‌های چیتوسان- اکسید سریم با استفاده از روشهای امپدانس الکتروشیمی و مه نمک مورد بررسی قرار گرفت. همچنین میکروسکوپ الکترونی SEM، TEM، آنالیز حرارتی TGA و طیف سنجی FTIR برای مطالعه خواص ساختاری پوشش‌های حاصل مورد استفاده قرار گرفتند. نتایج نشان داد که با افزایش غلظت یون سریم از ۱ میلی مول به ۵ میلی مول در پوشش چیتوسان، چگالی جریان و سرعت خوردگی به مقادیر بسیار کمتری کاهش پیدا کردند. همچنین نتایج نشان داد که حضور نانوذرات اکسید سریم به پوشش چیتوسان حاوی یون سریم، سبب افزایش محسوس مقاومت به خوردگی پوشش شد. بنابراین پوشش چیتوسان دوپینگ شده با یون سریم حاوی نانوذرات اکسید سریم برای بررسی خود ترمیم شونده‌گی در محلول ۳/۵٪ NaCl انتخاب شد. مشاهده گردید پس از ۱۲ ساعت غوطه‌وری این پوشش، مقاومت پوشش شروع به افزایش کرده و با افزایش بیشتر زمان غوطه‌وری از ۱۲ به ۲۴، ۴۸ و ۷۲ ساعت، روند افزایش در مقاومت پوشش ادامه پیدا می کند. ادامه دار بودن روند افزایشی مقاومت پوشش با افزایش زمان غوطه‌وری نشان دهنده خاصیت خود ترمیم کنندگی این پوشش می باشد.

کلمات کلیدی: پوشش چیتوسان- اکسید سریم، نانوذرات اکسید سریم، خوردگی، خود ترمیم شونده.

Study the effect of cerium ions and cerium oxide nanoparticles on corrosion and self-healing behavior of chitosan-based coatings on AA5083-H321

H. Hassannejad^{1*}, F. Molavi²

¹ Department of Materials Engineering, Faculty of Engineering, Arak University, Arak, Iran.

² Department of Processing, Iran Polymer and Petrochemical Institute, Tehran, Iran.

* Corresponding Author: H-Hasannejad@araku.ac.ir

Submission: 2015, 03, 31 Acceptance: 2015, 07, 03

Abstract

In this study, synthesis of self-healing CeO₂-chitosan (CeO₂-CHIT) nanocomposite coatings on AA5083-H321 by dip immersion method was investigated. Corrosion and self-healing behavior of the coatings were studied by using electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and salt spray. SEM, TEM, TGA and FTIR were used to characterize the resulting coatings. The result showed that upon increasing the cerium ion concentration in chitosan (CHIT) films from 1 to 5 mM, corrosion current density values significantly decreased. Also, the results revealed that the presence of CeO₂ nanoparticles in CHIT coatings doped with Ce (III) ions (CHIT-CE) significantly enhanced the corrosion resistant of the coating. Thus, CeO₂-chitosan nanocomposite coating doped with 5mM Ce(III) ions was selected as the optimum coating to study the self-healing properties. This coating showed high impedance after 12hr of immersion in 3.5% NaCl. With further increase in immersion time from 12 to 24, 48 and 72 h, this trend continued to increase in corrosion resistance. This result showed that this coating exhibits 'self-healing' type behavior.

Keywords: Chitosan-cerium oxide, Nano ceria, Corrosion, Self Healing.

۱- مقدمه

در سال‌های اخیر استفاده از مواد دوستدار محیط زیست بدست آمده از منابع تجزیه پذیر بسیار گسترش پیدا کرده است. از میان مواد تجزیه پذیر، پلی ساکاریدها مانند چیتین، سلولز و نشاسته، به سبب دارا بودن خواص ویژه و قابل دسترس بودنشان بسیار مورد توجه قرار گرفته‌اند. چیتین در بیشتر حلال‌های شناخته شده غیر قابل حل بوده که باعث محدودیت‌هایی در کاربرد این ماده ارزشمند شده است. هرچند دی استیله آن، چیتوسان، با درجه دی استیلاسیون مناسب، قابلیت انحلال در محیط‌های اسیدی متوسط را دارند. از نظر شیمیایی چیتوسان یک مشتق β -دی استیله نسبی یا کامل از چیتین می‌باشد که می‌تواند با استفاده از دی استیله شدن جزئی در محیط‌های نسبتاً قلیایی بدست می‌آید [۱-۵]. چیتوسان یکی از مهمترین پلی ساکاریدهایی می‌باشد که به سبب خواص فیزیکی و شیمیایی منحصر به فرد مانند، زیست سازگاری، خاصیت آنتی باکتریال، تجزیه پذیری و خواص عالی تشکیل فیلم مورد توجه محققین و صنایع مختلف قرار گرفته است. چیتوسان بصورت موفقیت آمیزی در بسیاری از صنایع مانند بیوتکنولوژیکی، داروسازی، بسته بندی مواد، عملیات تصفیه پسماند، لوازم آرایش، علم تغذیه، آزاد کردن عامل‌های فعال بصورت کنترل شده و همچنین پوشش‌های تابعی انتخاب کننده مورد استفاده قرار می‌گیرد. در سال‌های اخیر بیشتر محققین پیشنهاد استفاده از چیتوسان و محصولات آن‌ها بعنوان پوشش‌های دوستدار محیط زیست را بیان کرده‌اند که می‌توان از آن‌ها بعنوان پوشش‌های زیست سازگار و مقاوم به خوردگی استفاده کرد [۱-۷]. Lundvall و همکارانش [۸] در تحقیقی به بررسی تشکیل پوششی یکنواخت از چیتوسان بر روی آلیاژ آلومینیم ۲۰۲۴ پرداختند. تحقیقات نشان داد که نفوذپذیری زیاد آب در آن سبب کاهش خاصیت محافظتی آن شده است. هنگامی که پلیمر خاصیت محافظتی کمی دارد اضافه کردن افزودنی‌های محافظتی خوردگی مورد نیاز می‌باشد. نقش اصلی یک پوشش پلیمری آلی در حفاظت خوردگی، ایجاد یک مانع متراکم در برابر عوامل خوردنده است. علاوه بر این خصوصیات مانع شونده، مقاومت به جریان یافتن بار الکتریکی و یونی نیز مهم است، چرا که فرایند خوردگی ماهیت الکتروشیمیایی دارد و انتقال بار در آن دخیل است. اگرچه، عیوبی که در حین استفاده از سازه‌های پوشش داده شده در پوشش‌های محافظ آلی ایجاد می‌شوند، یک راه مستقیم برای نفوذ عوامل خوردنده به سطح فلز ایجاد می‌کنند. همچنین هنگامی که این پوشش‌ها در معرض محلول‌های الکترولیت آبی قرار می‌گیرند،

متورم شده و مسیرهای رسانا برای انتقال یون ایجاد می‌کنند. بعد از شکسته شدن مانع محافظ، فرایند خوردگی سریع تر پیشروی می‌کند. بنابراین، خود ترمیم کنندگی فعال عیوب در پوشش‌ها، برای ایجاد اثر حفاظتی بلند مدت ضروری است.

اخیراً برای سیستم‌های بدست آمده از چیتوسان نیز خاصیت خود ترمیم شونده‌گی گزارش شده است. Gosch و Urban به بررسی ساخت پوشش بر پایه خود ترمیم کنندگی پلی یورتان با اکستان جایگزین شده با چیتوسان پرداختند [۹] که مطابق با آن، چهارعضو حلقه اکستان باز شده و دو انتهای فعال باز می‌ماند که با تخریب مکانیکی پوشش، زنجیره چیتوسان بریده شده و با انتهای فعال اکستان پیوند می‌دهد. بنابراین شبکه پوشش هنگامی که در معرض نور ماورای بنفش قرار می‌گیرد ترمیم می‌گردد. خاصیت خود ترمیم شونده‌گی می‌تواند از طریق حفاظت خوردگی فعال نیز بدست بیاید که در آن بازدارنده‌های خوردگی به درون ساختار پوشش اضافه می‌شود. اولین نتایج مربوط به پوشش‌های چیتوسان حاوی بازدارنده سریم توسط J. Carneiro و همکارانش گزارش شد. در این پوشش فیلم چیتوسان بعنوان مخزن نگهدارنده بازدارنده بصورت پیش لایه قبل از اعمال لایه هیبریدی مورد استفاده قرار می‌گیرد که در آن چیتوسان بعنوان لایه نگهدارنده بازدارنده عمل می‌کند [۱۰]. در این تحقیق به بررسی تشکیل پوشش دوستدار محیط زیست و زیست سازگار چیتوسان بر روی آلومینیم و آلیاژهای آلومینیم AA5083 پرداخته شده و در ادامه نقش بازدارنده نیترات سریم و نانو ذرات اکسید سریم بر روی مقاومت به خوردگی و خود ترمیم شونده‌گی آنها مورد مطالعه قرار گرفت.

۲- روش تحقیق

۲-۱- تهیه محلول پوشش دهی و آماده سازی نمونه

محلول پایه مورد استفاده برای تشکیل پوشش‌های چیتوسان و چیتوسان-اکسید سریم از انحلال ۱ درصد وزنی چیتوسان در محلول آب دیونیزه حاوی ۱ درصد حجمی اسید استیک بدست می‌آید. برای انحلال کامل چیتوسان در محلول و بدست آوردن محلول شفاف، محلول مورد نظر برای مدت زمان ۲۴ توسط همزن مغناطیسی همزده می‌شود و در ادامه نمک نیترات سریم با غلظت‌های مختلف به محلول پایه افزوده می‌شوند (تمامی نمک‌ها از شرکت مرک تهیه شدند). همچنین برای بررسی اثر نانو ذرات اکسید سریم، 5 gr.litr^{-1} از این نانوذرات به محلول چیتوسان حاوی ۵ میلی مول یون سریم افزوده شده

و برای مدت زمان ۲۴ ساعت همزده می شود. نمونه های مورد استفاده در این تحقیق از جنس آلیاژ آلومینیم سری AA5083-H321 (جدول ۱) با ابعاد $3 \times 1 \times 0.5 \text{ cm}^3$ می باشد. برای آماده سازی نمونه ها برای انجام فرآیند پوشش دهی در ابتدا فرآیند سنباده زنی و در ادامه چربی گیری نمونه ها با استون برای مدت زمان ۵ دقیقه صورت می گیرد. سپس نمونه ها تحت شستشو با آب مقطر برای مدت زمان ۵ دقیقه قرار می گیرند. سپس برای آماده سازی نمونه ها، شستشو با محلول قلیایی به مدت زمان ۱ دقیقه انجام می گیرد. در نهایت شستشوی نهایی نمونه ها برای خنثی سازی آن با آب مقطر به مدت زمان ۵ دقیقه انجام می گیرد.

۲-۲- فرآیند پوشش دهی

پس از آماده سازی نمونه ها، نمونه های آلومینیمی برای بررسی خواص خوردگی و خود ترمیم کنندگی پوششهای چیتوسان-اکسید سریم در محلول پوشش دهی چیتوسان و چیتوسان-اکسید سریم غوطه ور شدند. در این تحقیق نمونه ها توسط روش پوشش دهی غوطه وری، پوشش داده شده اند. برای پوشش دهی نمونه ها از دستگاه پوشش دهی غوطه وری با سرعت خروج برابر 3 cm/min استفاده شده است. پوشش دهی برای ۵ بار انجام شد تا ضخامت متوسط $0.3 \pm 0.2 \mu\text{m}$ از پوشش بر روی سطح نمونه تشکیل گردد.

۳-۲- بررسی ریز ساختار پوششهای چیتوسان-اکسید سریم

برای بررسی ریز ساختار و مورفولوژی پوشش های نانو کامپوزیت چیتوسان-اکسید سریم از میکروسکوپ الکترونی عبوری TEM (JEOL JEM 200CX) و میکروسکوپ الکترونی روبشی FESM ((Hitachi S-4160 Microscope)، Philips استفاده می گردد. همچنین برای مطالعه فازهای موجود در پوشش های چیتوسان-اکسید سریم، پوشش های تشکیل شده از سطح جدا گشته و از آنالیز FTIR (Perkin-Elmer Model BX2) برای بررسی ترکیبات موجود در آن استفاده می گردد. از آنالیز حرارتی TGA نیز برای بررسی درصد نانوذرات اکسید سریم در پوشش نانو کامپوزیت چیتوسان-اکسید سریم استفاده شد.

۲-۴- مطالعات خوردگی

برای بررسی مقاومت به خوردگی، از روش های امپدانس

الکتروشیمیایی و تست مه نمک استفاده می شود. دستگاه مورد استفاده برای انجام آنالیز پلاریزاسیون دینامیکی و امپدانس الکتروشیمیایی EG&G (Princeton Applied Research 273A) می باشد. در تست های طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی، محدوده تغییرات فرکانس $10 \text{ mHz} - 100 \text{ KHz}$ و تغییرات پتانسیل ۵ میلی ولت بر روی پتانسیل مدار باز نمونه انتخاب شدند. سل الکتروشیمیایی که در این پروژه مورد استفاده قرار گرفته است، سل تخت می باشد که در آن الکتروود مرجع الکتروود کالومل، الکتروود کمکی مورد استفاده ورقه توری پلاتینی می باشد و همچنین الکتروولیت مورد استفاده این تست ها، محلول کلرید سدیم $3/5\%$ وزنی می باشد. قبل از انجام تست های خوردگی، نمونه ها برای مدت زمان ۱ ساعت در محلول کلرید سدیم غوطه ور شدند. همچنین مساحت سطحی از نمونه ها که در حین انجام تست های خوردگی در معرض الکتروولیت قرار دارد 0.785 cm^2 می باشد.

۳- نتایج و بحث:

۳-۱- مطالعه ترکیب پوشش چیتوسان، چیتوسان حاوی یون

سریم، نانو کامپوزیت چیتوسان-اکسید سریم (سریا)

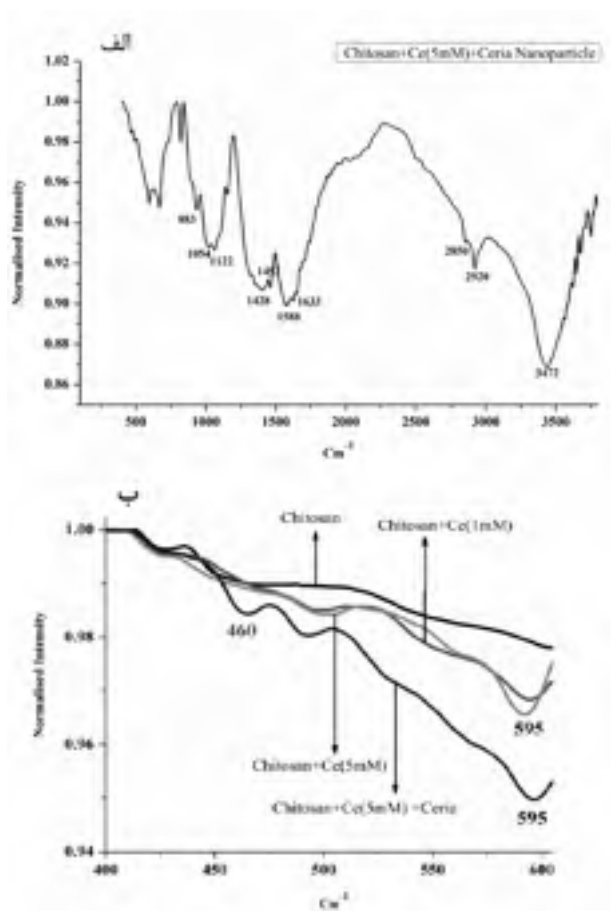
طیف FTIR مربوط به پوشش چیتوسان خالص در شکل ۱-الف نشان داده شده است. پیک مشاهد شده در طول موج 3477 cm^{-1} مربوط به مد ارتعاشی پیوند هیدروکسیلی است. پیک های مشاهده شده در طول موج های 2920 و 2850 cm^{-1} مربوط به مدهای ارتعاشی پیوندهای CH و CH_2 می باشند. همچنین پیک های مشاهده شده در طول موج های 1588 ، 1633 cm^{-1} و 1428 ، 1452 cm^{-1} مربوط به مدهای ارتعاشی پیوندهای گروه های آمیدهای I و II $(\text{NH}_2, \text{NH}_3, \text{C/N})$ هستند. در طول موجهای 1122 ، 1054 و 883 cm^{-1} پیک هایی مشاهده می گردد که به ترتیب مربوط به مدهای ارتعاشی پیوندهای C/O/C و پیوندهای C/O هستند [۱۱-۱۶].

همچنین از روی طیف های FTIR (شکل ۱-ب و شکل ۱-ج) مشاهده می گردد که با افزودن نترات سریم به پوشش چیتوسان شدت پیک های مربوط به مد ارتعاشی گروه هیدروکسیل نسبت به پوشش خالص چیتوسان افزایش و پیک مرتبط با آن عریض تر می گردد. افزایش و

جدول ۱- ترکیب شیمیایی آلیاژ آلومینیم- منیزیم AA5083-H321.

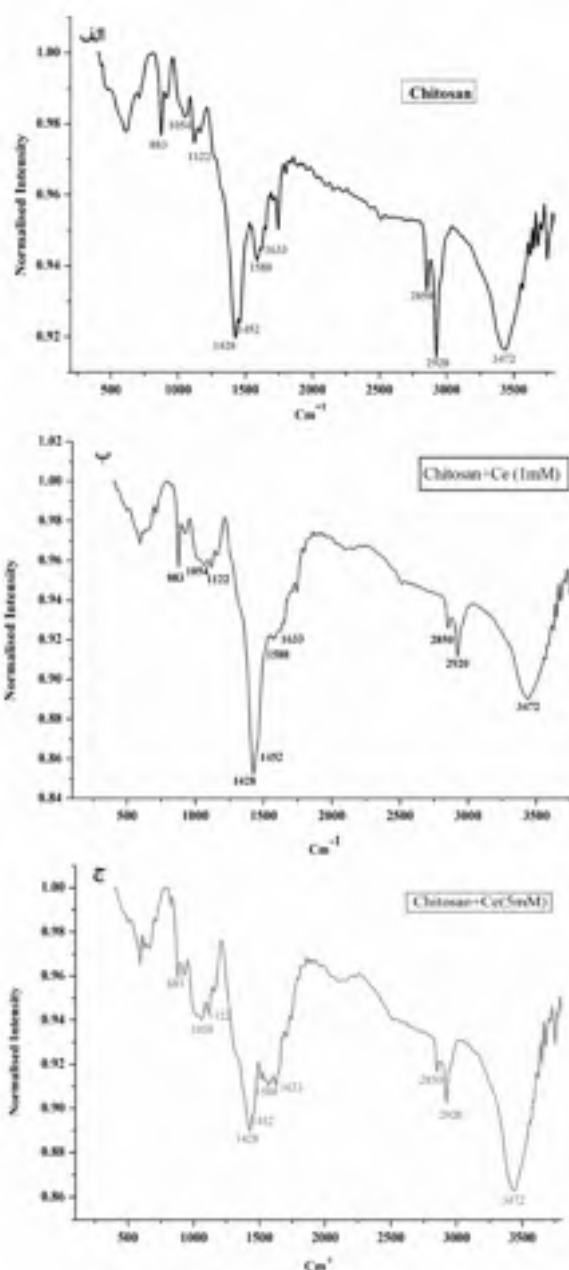
عناصر شیمیایی	Mg	Si	Mn	Cr	Fe	Cu	Zn	Ti	Al
درصد وزنی %	۴.۶	۰.۲	۰.۸	۰.۰۹	۰.۷	۰.۲۸	۰.۰۵	۰.۰۵	بقیه

به برهم کنش نیترات سریم موجود در پوشش چیتوسان با گروه‌های آمیدهای I و II بر می‌گردد. نکته حائز اهمیت دیگر، مشاهده پیک جدید با افزودن نیترات سریم و نانو ذرات اکسید سریم در پوشش چیتوسان می‌باشد (شکل ۱-ج و شکل ۲). این پیک‌ها که در طول موج 595cm^{-1} ظاهر می‌گردد به احتمال زیاد مربوط به مد ارتعاشی پیوندهای اکسیژن با سریم است. با افزودن نانو ذرات سریم مقدار شدت این پیک به مقدار بسیار زیادی افزایش پیدا می‌کند. این موضوع نشان دهنده این مطلب است که با افزودن نیترات سریم به پوشش چیتوسان و در معرض قرار گرفتن این پوشش‌ها با محیط پیرامون، یون‌های سریم موجود در سطح پوشش چیتوسان در تماس با اکسیژن موجود در هوا به مقدار بسیار اندکی اکسید شده‌اند [۱۹-۱۴]. با افزودن نانو ذرات سریم پیک دیگری نیز در نمودار طیف FTIR مشاهده می‌گردد. این پیک که در طول موج 460cm^{-1} ظاهر می‌گردد، مربوط به مد ارتعاشی پیوندهای Ce-O در پوشش می‌باشد [۱۹-۱۸].



شکل ۲- طیف های FTIR از پوشش چیتوسان خالص حاوی ۵ میلی مول یون سریم و 5mg.lit^{-1} نانوذرات اکسید سریم (الف)، مقایسه طیف های FTIR پوشش چیتوسان، چیتوسان حاوی یونهای سریم و نانوذرات سریم (ب).

پهن تر شدن پیک مربوطه به هم پوشانی یون‌های سریم با گروه‌های هیدروکسیل با افزودن نیترات سریم به پوشش چیتوسان بر می‌گردد [۱۹-۱۴]. همچنین شدت پیک‌های مشاهده شده در طول موج‌های 1593cm^{-1} و 1443cm^{-1} که مربوط به مد ارتعاشی گروه‌های آمید I و II (NH_2 , NH_3 , C/N) می‌باشد، با افزودن نیترات سریم به پوشش چیتوسان افزایش پیدا کرده و پیک مربوط به آن‌ها عریض تر می‌شود. عریض تر شدن و افزایش شدت پیک در این طول موج‌ها



شکل ۱- طیف های FTIR از پوشش چیتوسان خالص (الف)، حاوی ۱ میلی مول سریم (ب) و حاوی ۵ میلی مول سریم (ج).

۳-۲- مطالعه رفتار خوردگی پوشش های توسط امپدانس

الکتروشیمیایی

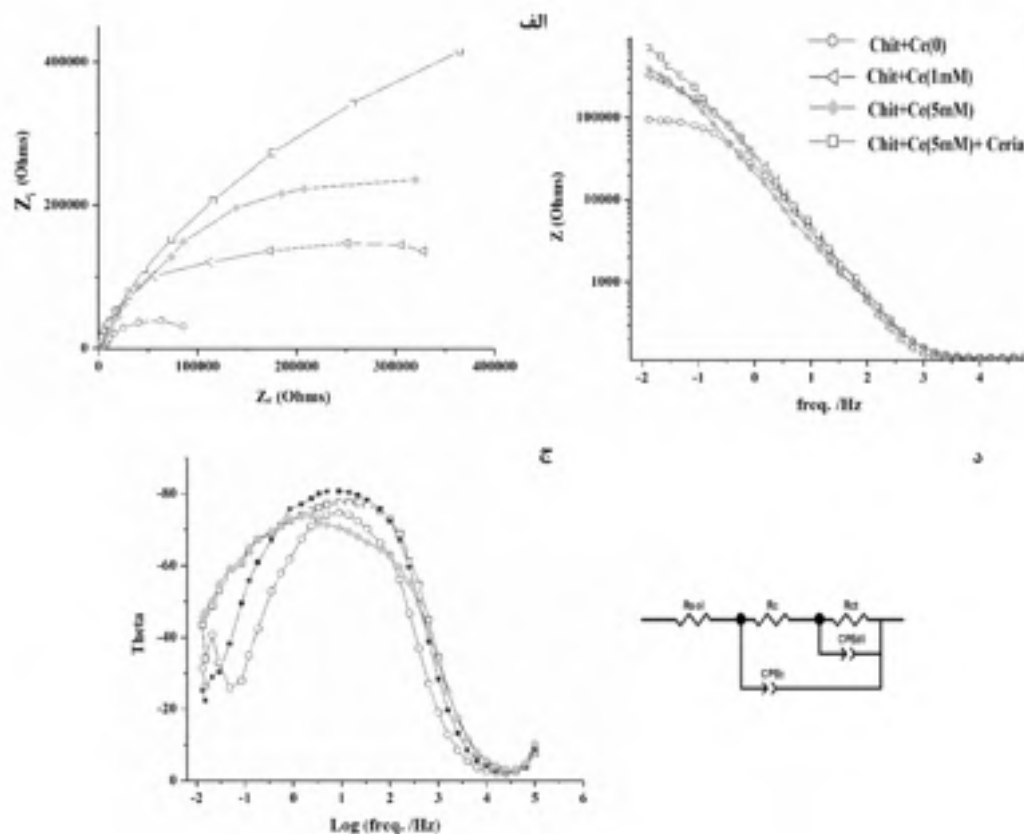
نمودارهای نایکتوست، بد-امپدانس و بد-فاز پوشش های بدست آمده بر روی آلایژ آلومینیم AA5083-H321 از محلول چیتوسان، محلول چیتوسان حاوی غلظت های مختلف یون سریم، محلول چیتوسان حاوی نانو ذرات سریا پس از یک ساعت غوطه وری نمونه ها در شکل ۳ آورده شده است. نتایج امپدانس الکتروشیمی با استفاده از نرم افزار Zview و با استفاده از مدار الکتریکی مناسب معادل سازی شد. مدار ۳-د نشان داده شده است. پارامترهای مدل مورد استفاده به شرح زیر می باشد: R_s : مقاومت محلول، R_{ct} : مقاومت انتقال بار پوشش آلومینیم، R_c : مقاومت پوشش، CPE_{ct} : عنصر فازی ثابت برای لایه دوگانه (double layer)، CPE_c : عنصر فازی ثابت برای پوشش. در این مدار به جای خازن ایده آل از عنصر فاز ثابت استفاده شده است چرا که در نمودار فازی قله های منحنی از مقدار ایده آل یعنی فاز ۹۰ درجه انحراف دارد. در عمل CPE عبارتی عمومی برای بسیاری از عناصر مدار است. امپدانس CPE از رابطه زیر بدست

می آید.

$$Z_{CPE} = 1/Y_0(j\omega)^n \quad (1)$$

که Y_0 و n پارامترهای مستقل از فرکانس فیت و $\omega = 2\pi f$ فرکانس زاویه ای و n برابر $\sqrt{-1}$ است. فاکتور n به عنوان توان یک پارامتر تنظیم کننده است که بین ۰ و ۱ می تواند باشد. برای $CPE, n=0$ یک مقاومت ایده آل و برای $CPE, n=1$ توصیف کننده یک خازن ایده آل که Y_0 برابر ظرفیت خازنی آن است. در شکل ۴ نمونه ای از معادل سازی با استفاده از نرم افزار Zview انجام شده نشان داده شده است. مشاهده می گردد که معادل سازی با دقت بسیار بالایی انجام شده است.

در جدول ۲ نتایج حاصل از معادل سازی نمودارهای امپدانس الکتروشیمیایی پوشش های چیتوسان، چیتوسان حاوی یون های سریم و نانوذرات سریا نشان داده شده است. با افزایش غلظت یون سریم در محلول پوشش دهی از ۰ تا ۵ میلی مول مشاهده می گردد که میزان مقاومت انتقال بار یا پلاریزاسیون از $98.3 k\Omega$ به $453.4 k\Omega$ افزایش پیدا می کند که نشان دهنده افزایش ۵ برابری در مقاومت به



شکل ۳- نمودارهای نایکتوست (الف)، بد-امپدانس (ب)، بد-فاز (ج) و مدار معادل (د) پوشش های بدست آمده از محلول چیتوسان، محلول چیتوسان حاوی غلظت های مختلف یون سریم، نانو ذرات سریا پس از یک ساعت غوطه وری در محلول ۵٪ NaCl.

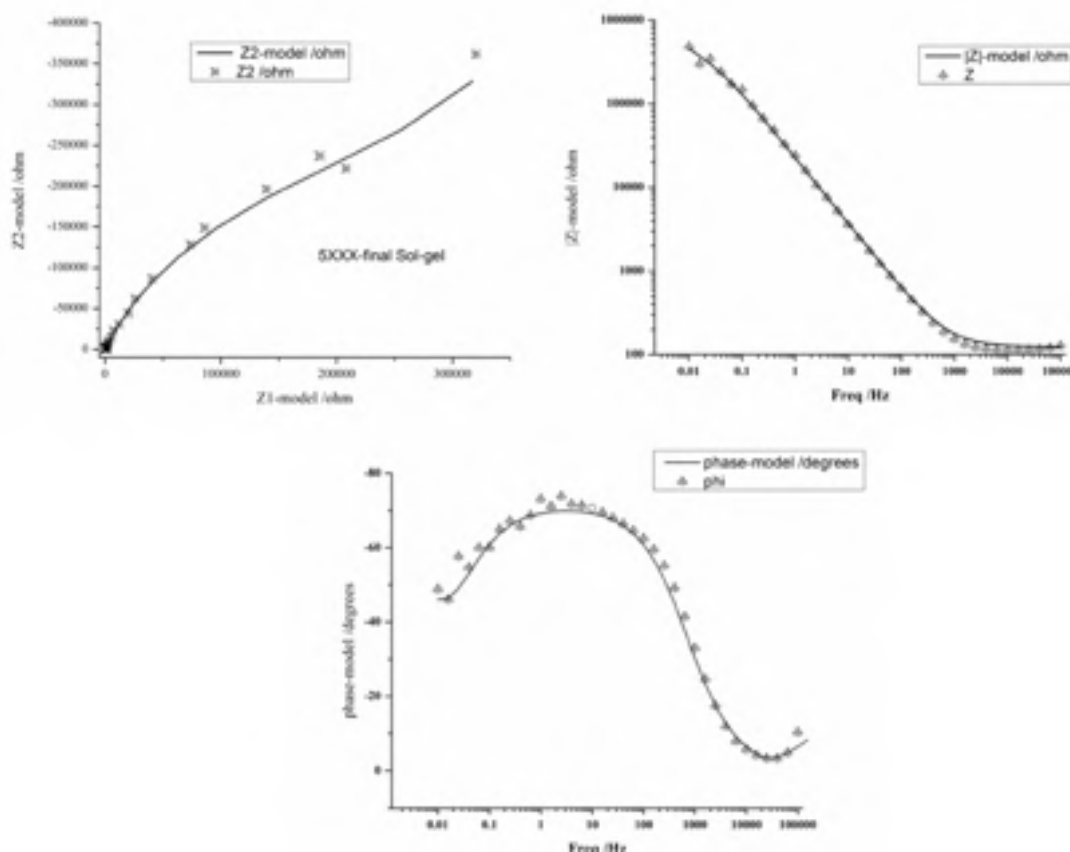
نانوذرات سریا به پوشش چیتوسان حاوی ۵ میلی مول یون سریم افزوده شد. تصویر TEM نانو ذرات سریا مورد استفاده در شکل ۵ الف آورده شده است. همچنین در شکل ۵- ب نمودار آنالیز حرارتی TGA پوشش چیتوسان دوپینگ شده با نیترات سریم (۵ میلی مول) بدون (نمودار الف) و با حضور نانوذرات سریا (نمودار ب) آورده شده است. در این نمودار در دو محدوده حرارتی تجزیه شدن مشاهده می گردد. محدوده اول از دمای محیط تا دمای ۲۰۰ درجه سانتیگراد مربوط به بخار شدن آب جذب شده در پوشش و محدوده دوم که تا دمای ۶۰۰ درجه ادامه دارد مربوط به سوختن کامل چیتوسان می باشد [۷]. پوشش های چیتوسان حاوی ۵ میلی مول یون سریم با و بدون حضور نانوذرات سریا بعد از سوختن کامل چیتوسان به ترتیب ۹۸٪ و ۹۲٪ کاهش وزن از خود نشان می دهند. بنابراین می توان نتیجه گرفت که تقریباً ۶٪ وزنی پوشش نانو کامپوزیت چیتوسان- سریا دوپینگ شده با نیترات سریم حاوی نانو ذرات اکسید سریم می باشد.

نتایج امپدانس الکتروشیمیایی (جدول ۲) نشان داد که افزودن نانو ذرات سریا به پوشش چیتوسان (حاوی ۵ میلی مول یون سریم)

خوردگی پوشش می باشد. همچنین از جدول ۲ مشاهده می گردد که با افزایش غلظت یون سریم از ۰ به ۵ میلی مول، مقادیر ظرفیت خازنی لایه دوگانه نیز از ۵۷/۷ میکرو فاراید به ۳۲/۷ میکرو فاراید می رسد. بنابراین بیشترین مقاومت انتقال بار یا پلاریزاسیون و کمترین مقادیر ظرفیت خازنی لایه دوگانه مربوط به پوشش حاوی ۵ میلی مول یون سریم می باشد که بیانگر مقاومت به پلاریزاسیون بالای پوشش های بدست آمده در این غلظت از یون سریم می باشد. از طرفی با افزایش غلظت یون سریم از ۰ به ۵ میلی مول، مقاومت پوشش چیتوسان نیز از مقدار $85/4 \text{ k}\Omega$ به $272/2 \text{ k}\Omega$ افزایش و مقدار ظرفیت خازنی آن از مقدار $9/13$ میکرو فاراید به مقدار $2/8$ میکرو فاراید کاهش پیدا می کند. افزایش مقاومت و کاهش ظرفیت خازنی در پوشش چیتوسان احتمالاً به خاصیت بازدارندگی یون های سریم در پوشش بر می گردد که با تبدیل وضعیت از ۳ به ۴ ظرفیتی و تشکیل اکسید/ هیدروکسید سریم در مکان های معیوب پوشش، سبب ترمیم عیوب و افزایش مقاومت به خوردگی در آن می گردد [۲۰].

۳-۳- بررسی اثر نانوذرات اکسید سریم

برای بررسی اثر نانوذرات اکسید سریم در این تحقیق، 5 gr.lit^{-1}



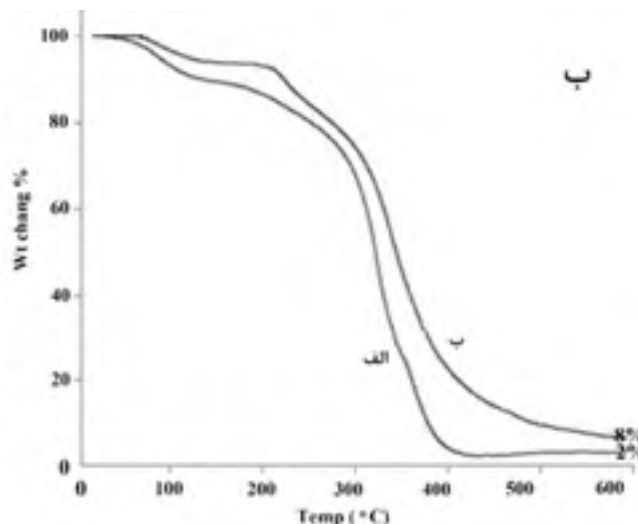
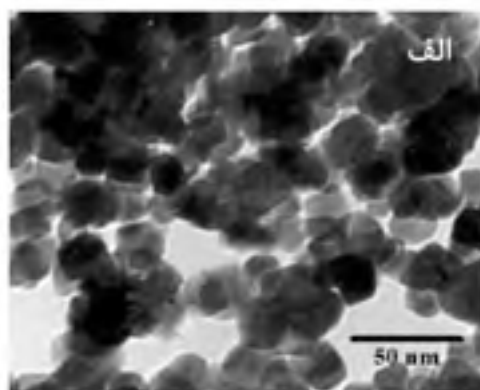
شکل ۸- نمونه معادل سازی تست های امپدانس الکتروشیمیایی با استفاده از نرم افزار Zview مربوط به خوردگی پوشش چیتوسان حاوی ۵ میلی مول یون سریم.

برای بررسی بیشتر علت این افزایش مقاومت به خوردگی، تصویر SEM پوشش نانو کامپوزیتی چیتوسان-سریا و نقشه عنصری از سطح پوشش حاوی نانو ذرات سریا در شکل ۶ آورده شده است. ذرات سریا در این تصویر به رنگ سفید رنگ مشاهده می شوند. با افزودن نانوذرات سریا به سبب توزیع یکنواخت این ذرات در حجم پوشش، پتانسیل پوشش در تمام سطح آن یکسان تر شده و تاثیر اختلاف پتانسیل بین ترکیبات بین فلزی و زمینه اطراف آن کاهش پیدا می کند. یکسان شدن پتانسیل در سطح نمونه و کاهش اثر ترکیبات بین فلزی سبب افزایش مقاومت به خوردگی پوشش می گردد.

سبب افزایش مقاومت پوشش از مقدار $272/2 \text{ k}\Omega$ به $382/4 \text{ k}\Omega$ و کاهش ظرفیت خازنی آن از $2/8$ میکرو فاراید به $0/87$ میکرو فاراید می گردد که نشان دهنده افزایش مقاومت به خوردگی پوشش چیتوسان حاوی ۵ میلی مول یون سریم با افزودن نانوذرات است. مقدار n در امپدانس الکتروشیمیایی می تواند به زبری سطح وابسته باشد که هر چه مقدار آن به ۱ نزدیک تر باشد نشان دهنده زبری کمتر سطح است. مقدار n پوشش چیتوسان حاوی ۵ میلی مول یون سریم با افزودن نانو ذرات سریا از $0/84$ به $0/92$ افزایش می یابد که نشان دهنده کاهش زبری سطح با افزودن نانو ذرات سریا در زمینه چیتوسان می باشد.

جدول ۲- مقادیر CPE_{dl} ، R_c ، R_{ct} ، R_s و CPE_{sc} حاصل از معادل سازی نمودارهای امپدانس الکتروشیمیایی پوشش های بدست آمده از محلول پوشش دهی حاوی غلظت های مختلف کلرید سریم.

Coatings	R_{sc} ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	R_c ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	R_{ct} ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	CPE_{sc} ($\mu\text{F}/\text{cm}^2$)	n_c	CPE_{dl} ($\mu\text{F}/\text{cm}^2$)	n_{dl}
CH	۳۶	۸۵۴۴۲	۹۸۳۴۲	۹/۱۳	۰/۷۸	۵۷/۷	۰/۷۴
CH-Ce(۱ mM)	۴۲	۱۸۵۸۷۱	۳۷۶۵۴۳	۶/۰۴	۰/۸۱	۴۴/۳	۰/۶۹
CH-Ce(۵ mM)	۶۸	۲۷۲۳۱	۱۵۳۱۲۳	۲/۸	۰/۸۴	۳۲/۷	۰/۸۴
CH-Ce(۵ mM)+Ceria	۴۵	۳۸۲۴۰۵	۷۸۶۱۸۵	۰/۸۷	۰/۹۲	۳۱	۰/۶۷



شکل ۵- الف- تصویر TEM از نانوذرات اکسید سریم ب- آنالیز حرارتی TGA از پوشش چیتوسان دوپینگ شده با یون سریم با و بدون حضور نانوذرات اکسید سریم .



شکل ۶- تصویر SEM با بزرگنمایی مختلف (الف، ج) و نقشه عنصری اکسید سریم از سطح پوشش نانو کامپوزیت چیتوسان-اکسید سریم دوپینگ شده با نیترات سریم.

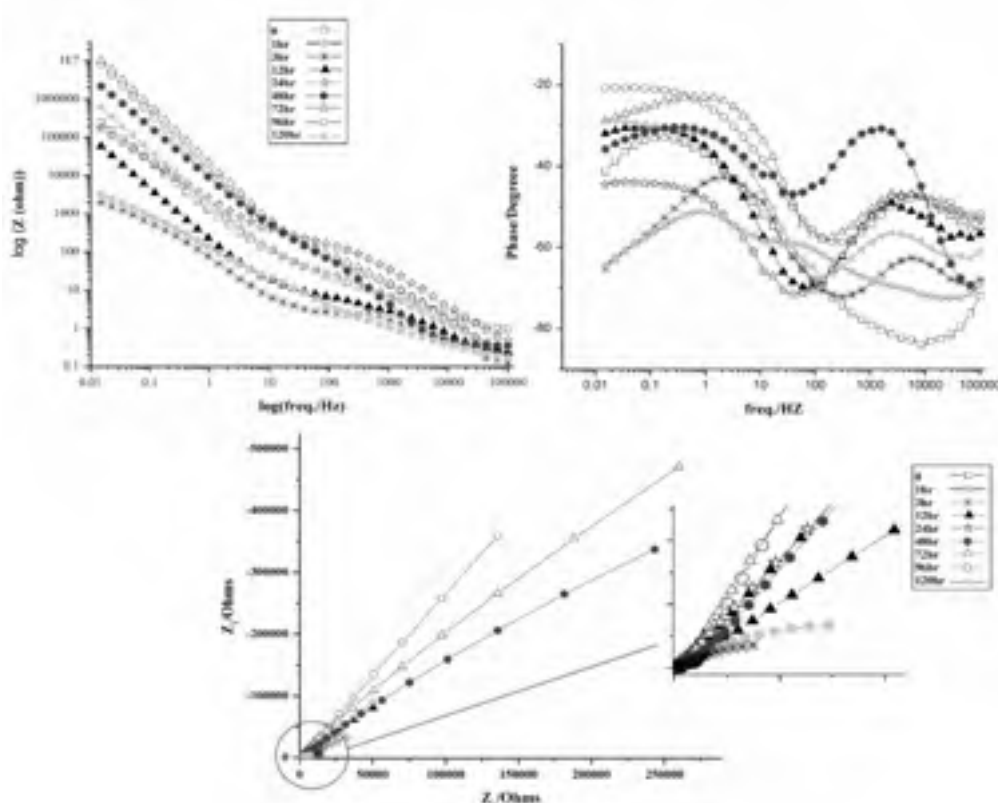
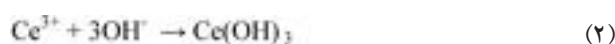
۳-۴- مطالعه خود ترمیم شونده پوششهای نانو کامپوزیت

چیتوسان-اکسید سریم

برای بررسی خاصیت خود ترمیم کنندگی پوشش در این تحقیق از مطالعات امپدانس الکتروشیمیایی استفاده شد. برای این منظور پوشش بهینه از لحاظ مقاومت به خوردگی انتخاب شد. پوشش چیتوسان حاوی ۵ میلی مول یون سریم با حضور نانو ذرات اکسید سریم پوشش بهینه است. پوشش مورد نظر برای بررسی خود ترمیم کنندگی در محلول ۳/۵٪ NaCl برای مدت زمانهای مختلف ۱، ۳، ۱۲، ۲۴، ۴۸، ۷۲، ۹۶ و ۱۲۰ ساعت غوطه ور شد. در شکل ۷ نمودارهای نایکوتست، بد- فاز و بد- امپدانس آورده شده است. در نمودار نایکوتست و بد- امپدانس مشاهده می شود که با افزایش زمان غوطه وری از ۰ به ۱ و ۳ ساعت مقاومت پوشش کاهش پیدا می کند. با افزایش بیشتر زمان غوطه وری از ۳ به ۱۲ ساعت مشاهده می گردد که مقاومت پوشش شروع به افزایش کرده و با افزایش بیشتر زمان غوطه وری از ۱۲ به ۲۴، ۴۸ و ۷۲ ساعت این روند افزایش در مقاومت پوشش ادامه پیدا می کند. ادامه دار بودن روند افزایشی مقاومت پوشش با افزایش زمان غوطه وری نشان دهنده خاصیت خود ترمیم کنندگی

این پوشش می باشد. در نمودار بد- فاز مشاهده می گردد که با گذشت زمان غوطه وری از ۰ به ۱ ساعت در نمودار فاز- بد پیکی در فرکانسهای بالا ظاهر می گردد. فرکانسهای بالا در نمودارهای امپدانس مربوط به لایه های خارجی نمونه می باشد و ظاهر شدن پیکی در نمودار امپدانس- فاز نمایانگر تشکیل لایه جدید در قسمت های بیرونی نمونه می باشد. این لایه جدید که با افزایش زمان غوطه وری تشکیل می شود مربوط به تشکیل لایه بسیار نازک از اکسید غیر استکیومتری سریم می باشد.

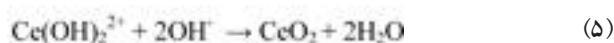
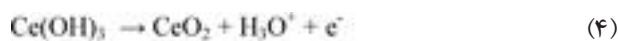
در اثر انجام واکنش های خوردگی بر روی سطح پوشش در حین غوطه وری نمونه ها در محلول ۳/۵٪ NaCl یون های سریم از پوشش آزاد می شوند. در اثر انجام واکنش های کاتدی بر روی سطح پوشش و افزایش pH موضعی به سبب تشکیل یون های هیدروکسید، یون سریم آزاد شده در پوشش تشکیل رسوب $\text{Ce}(\text{OH})_3$ و یا یون های کمپلکس حل پذیر $\text{Ce}(\text{OH})_2^{2+}$ (معادله ۳) را می دهد.



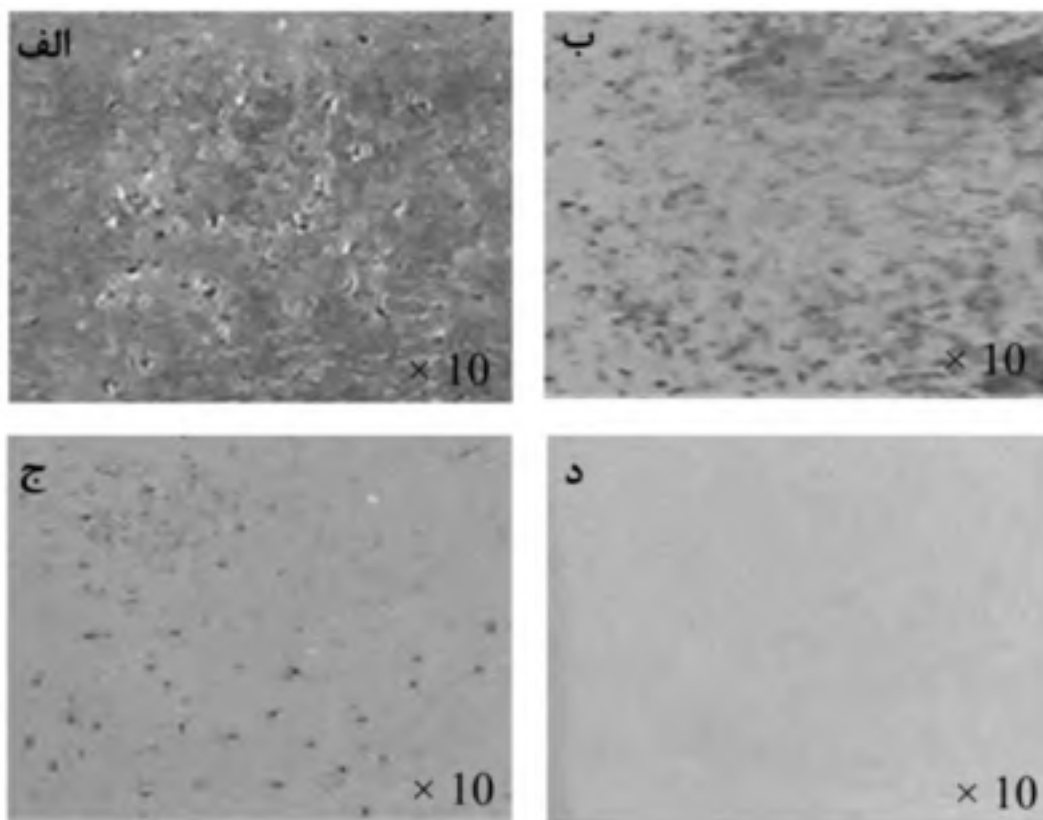
شکل ۷- نمودارهای بد-امپدانس، بد- فاز و نایکوتیست پوشش چیتوسان حاوی ۵ میلی مول یون سریم بر روی آلیاژ آلومینیم ۵۰۸۳ پس از غوطه وری در زمان های مختلف در محلول ۳/۵ wt % NaCl.

و پلاریزاسیون‌های دینامیک از تست مه نمک استفاده شد. در شکل ۸ تصاویر میکروسکوپ نوری از سطوح آلیاژ آلومینیم 5083-H321، نمونه‌های آلیاژ آلومینیمی پوشش داده شده با چیتوسان، چیتوسان حاوی یون سریم و نانو کامپوزیت چیتوسان-اکسید سریم حاوی یون سریم بعد از ۳۳۶ ساعت تست مه نمک NaCl نشان داده شده است. همان‌گونه که مشاهده می‌گردد، سطوح نمونه‌های آلومینیم 5083-H321 بدون پوشش (۸-الف) به شدت دچار خوردگی شده‌اند. با اعمال پوشش خالص چیتوسان بر روی نمونه‌های آلیاژ آلومینیم (۸-ب) دیده می‌شود که از شدت خوردگی سطح آلومینیم به مقدار بسیار زیادی کاسته می‌شود. اما همچنان بر روی سطوح آنها حفرات بسیار زیادی وجود دارد که نشان دهنده عدم خاصیت حفاظتی کامل آن می‌باشد. با افزایش یون سریم به پوشش چیتوسان (۵mM) (شکل ۸-ج)، بر روی سطوح نمونه آلیاژ آلومینیم AA5083-H321 از میزان حفرات کاسته می‌شود که به سبب خاصیت بازدارندگی یون‌های سریم است. اما همچنان حفراتی بر روی سطح آن‌ها دیده می‌شود که نشان دهنده ضعف این پوشش در خود ترمیم شونده می‌باشد. با افزودن نانوذرات اکسید سریم از روی شکل ۸-د مشاهده می‌گردد که بر روی سطح نمونه‌ها

در نهایت فیلم اکسید سریم با انجام واکنش‌های اکسیداسیون Ce(OH)_3 (واکنش ۴) و یا از طریق هیدرولیز Ce(OH)_3 (معادله ۵) [۲۴-۲۱] تشکیل می‌شود.



تشکیل اکسید سریم سبب ترمیم عیوب پوشش چیتوسان می‌گردد. با تشکیل لایه نازک از اکسید سریم خاصیت خود ترمیم‌کنندگی پوشش ادامه پیدا می‌کند. در این پوشش چیتوسان بعنوان مخزن نگهدارنده بازدارنده مورد استفاده قرار می‌گیرد. این ویژگی جالب در ارتباط با خاصیت تبدیلی یون‌های Ce^{3+} و Ce^{4+} می‌باشد. یون‌های سریم موجود در پوشش چیتوسان می‌تواند از طریق عیوب موضعی نفوذ کند و هنگامی که در تماس با محلول قرار می‌گیرند این یون‌ها به بصورت Ce(OH)_3 رسوب می‌کند که منجر به ترمیم لایه می‌شود. بنابراین پیشنهاد شده که پوشش‌های اکسید سریم همانند پوشش‌های تبدیلی کروماته عمل می‌کنند [۲۵]. در ادامه برای بررسی بیشتر و تایید نتایج امپدانس الکتروشیمیایی



شکل ۸- تصاویر میکروسکوپ نوری با بزرگنمایی ۱۰ برابر از سطح نمونه آلومینیم آلیاژ AA5083-H321 (الف) نمونه‌های پوشش داده شده با (ب) چیتوسان، (ج) چیتوسان حاوی ۵mM یون سریم، (د) نانو کامپوزیت چیتوسان-اکسید سریم حاوی ۵mM یون سریم بعد از ۳۳۶ ساعت انجام تست مه نمک.

در نتیجه برای بررسی خاصیت خود ترمیم شوندگی پوشش، پوشش چیتوسان-دوپینگ شده با ۵ میلی مول یون سریم به همراه نانوذرات اکسید سریم بعنوان پوشش بهینه انتخاب شد. برای بررسی خود ترمیم شوندگی این پوشش از امپدانس الکتروشیمیایی در زمانهای مختلف غوطه وری در محلول ۳/۵٪ NaCl استفاده شد. مشاهده شد که در نمودار نایکثوست و بد-امپدانس با افزایش زمان غوطه وری از ۰ به ۱ و ۳ ساعت مقاومت پوشش کاهش پیدا می کند. با افزایش بیشتر زمان غوطه وری از ۳ به ۱۲ ساعت مشاهده می گردد که مقاومت پوشش شروع به افزایش کرده و با افزایش بیشتر زمان غوطه وری از ۱۲ به ۲۴، ۴۸ و ۷۲ ساعت این روند افزایش در مقاومت پوشش ادامه پیدا می کند. ادامه دار بودن روند افزایشی مقاومت پوشش با افزایش زمان غوطه وری نشان دهنده خاصیت خود ترمیم کنندگی این پوشش می باشد. علت خود ترمیم کنندگی پوشش چیتوسان-اکسید سریم همانگونه که در بخش های قبل صحبت شد به خاصیت بازدارندگی و خود ترمیم کنندگی یونهای سریم در پوشش چیتوسان بر می گردد.

تقدیر و تشکر:

با تشکر از معاونت پژوهشی و فناوری دانشگاه اراک، این طرح پژوهشی با حمایت مالی دانشگاه اراک به شماره قرارداد ۹۱/۱۲۲۲۶ در تاریخ ۹۱/۱۲/۱۰ انجام شده است

پس از ۳۳۶ ساعت تست مه نمک هیچ حفره ای مشاهده نمی گردد که نشان دهنده مقاومت به خوردگی بالای این پوشش نانو کامپوزیتی و خاصیت خود ترمیم شوندگی بالای این پوشش می باشد که تایید کننده نتایج قبلی امپدانس الکتروشیمیایی می باشد.

نتیجه گیری:

پوشش نانو کامپوزیت خود ترمیم شونده دوستاندار محیط زیست بر پایه چیتوسان به روش غوطه وری بر روی آلیاژ آلومینیم AA5083-H321 تشکیل شد. نتایج نشان داد که با افزایش غلظت یون سریم در پوشش چیتوسان از ۰ به ۵ میلی مول، مقاومت پوشش چیتوسان نیز از مقدار $85/4 k\Omega$ به مقدار $272/2 k\Omega$ افزایش و مقدار ظرفیت خازنی آن از مقدار $9/13$ میکرو فاراید به مقدار $2/8$ میکرو فاراید کاهش پیدا می کند. همچنین بیشترین مقاومت پلاریزاسیون و کمترین ظرفیت خازنی لایه دوگانه هنگامی بدست می آید که غلظت یون سریم در پوشش ۵ میلی مول باشد.

برای بررسی اثر نانوذرات اکسید سریم در این تحقیق، 5 gr.lit^{-1} نانوذرات سریم به پوشش چیتوسان حاوی ۵ میلی مول یون سریم افزوده شد. نتایج نشان داد که افزودن نانو ذرات سریم به پوشش سبب افزایش مقاومت آن از مقدار $272/2 k\Omega$ به $382/4 k\Omega$ و کاهش ظرفیت خازنی آن از $2/8$ میکرو فاراید به $0/87$ میکرو فاراید می گردد.

- [1] A. Gandini, M.N. Belgacem, Monomers, Polymers and Composites from Renewable Resources, Green Chem., Amsterdam, first ed. , 2008.
- [2] M. Yadollahi, S. Farhoudian, H. Namazi, One-pot synthesis of antibacterial chitosan/silver bio-nanocomposite hydrogel beads as drug delivery systems, International Journal of Biological Macromolecules, Vol. 79, 2015, Pp. 37–43.
- [3] J. Synowiecki, N.A. Al-Khateeb, Production, Properties, and Some New Applications of Chitin and Its Derivatives, CRC Crit. Rev. Food Sci. Vol. 43, No. 2, 2003, Pp. 145–171.
- [4] M. Rhazi, J. Desbrieres, A. Tolaimate, A. Alagui, P. Vottero, Investigation of different natural sources of chitin: influence of the source and deacetylation process on the physicochemical characteristics of chitosan, Polym. Int. Vol. 49, No. 4, 2000, Pp. 337–344.
- [5] D. Gupta, D. Singh, N.C. Kothiyal, A. K. Saini, V. P. Singh, D. Pathania, Synthesis of chitosan-g-poly(acrylamide)/ZnS nanocomposite for controlled drug delivery and antimicrobial activity, International Journal of Biological Macromolecules, Vol. 74, 2015, Pp. 547–557.
- [6] M. N. V. R. Kumar, A review of chitin and chitosan applications, React. Funct. Polym. Vol. 46, No. 1, 2000, Pp. 1–27.
- [7] S. Mahmoodi, L. Sorkhi, M. Farrokhi-Rad, T. Shahrabi, Electrophoretic eposition of hydroxyapatite-chitosan nanocomposite coatings in different alcohols, Surface and Coatings Technology, Vol. 216, 2013, Pp. 106-114.

- [8] O. Lundvall, M. Gulppi, M.A. Paez, E. Gonzalez, J.H. Zagal, J. Pavez, G.E. Thompson, Copper modified chitosan for protection of AA2024, *Surf. Coat. Technol.* Vol. 201, 2007, Pp. 5973–5978.
- [9] B. Ghosh, M.W. Urban, Self-repairing oxetane-substituted chitosan polyurethane networks, *Science*, Vol. 323, 2009, Pp. 1458–1460.
- [10] J. Carneiro, J. Tedim, S.C.M. Fernandes, C.S.R. Freire, A.J.D. Silvestre, A. Gandini, M.G.S. Ferreira, M.L. Zheludkevich, Chitosan-based self-healing protective coatings doped with cerium nitrate for corrosion protection of aluminum alloy 2024, *Progress in Organic Coatings*, Vol. 75, 2012, Pp. 8– 13
- [11] C. L. Lasko, K.H. Adams, E.M. Debenedet, P.A. West, A simple sulfuric acid pretreatment method to improve the adsorption of Cr(VI) by chitosan, *J. Appl. Polym. Sci.* Vol. 93, 2004, Pp. 2808–2814.
- [12] X. Tan, M. Li, P. Cai, L. Luo, X. Zou, An amperometric cholesterol biosensor based on multiwalled carbon nanotubes and organically modified sol–el/Chitosan hybrid composite film, *Anal. Biochem.* Vol. 337, 2005, Pp. 111–120.
- [13] B. D. Malhotra, A. Kaushik, Metal oxide–chitosan based nanocomposite for cholesterol biosensor, *Thin Solid Films*, Vol. 518, 2009, Pp. 614–620.
- [14] M. Cai, L. Zhu, Y. Ding, J. Wang, J. Li, X. Du, Determination of sulfamethoxazole in foods based on CeO₂/Chitosan nanocomposite-modified electrodes, *Materials Science and Engineering C*, Vol. 32, 2012, Pp. 2623–2627.
- [15] A. Kaushik, R. Khan, P.R. Solanki, P. Pandey, J. Alam, S. Anmad, B.D. Malhotra, *Biosens. Bioelectron.* Vol. 24, 2008, Pp. 676.
- [16] J. Carneiro, J. Tedim, S.C.M. Fernandes, C.S.R. Freire, A.J.D. Silvestre, A. Gandini, M.G.S. Ferreira, M.L. Zheludkevich Chitosan-based self-healing protective coatings doped with cerium nitrate for corrosion protection of aluminum alloy 2024, *Progress in Organic Coatings*, Vol. 75, 2012, Pp. 8– 13.
- [17] A. Vermaa, A.K. Bakhshib, S.A. Agnihotry, Effect of citric acid on properties of CeO₂ films for electrochromic windows, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, Vol. 90, 2006, Pp. 1640–1655.
- [18] T. Yoshino, H. Masuda, Characterization of nano-structured thin films of electrodeposited Ce-Co mixed oxides for EC devices, *Solid State Ionics*, Vol. 165, 2003, Pp. 123-129.
- [19] F.Y. Chuang, S.M. Yang, Cerium dioxide/polyaniline core-shell nanocomposites, *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 320, 2008, Pp.194-201.
- [20] H. Hassannejad, T. Shahrabi, F. Malekmohammadi, A. Shanaghi, M. Aliofkhazraei, A. Oskuie, Effect of cerium doping on corrosion resistance of amorphous silica–titanium sol–gel coating, *Current Applied Physics*, Vol. 10, 2010, Pp. 1022–1028.
- [21] L. Arurault, P. Monsang, J. Salley, R.S. Bes, Electrochemical preparation of adherent ceria coatings on ferritic stainless steel, *Thin Solid Films*, Vol. 466, 2004, Pp. 75-80.
- [22] P. Stefanov, G. Atanasova, D. Stoychev, T.S. Marinova, Electrochemical deposition of CeO₂ on ZrO₂ and Al₂O₃ thin films formed on stainless steel, *Surf. Coat. Technol.*, Vol. 180–181, 2004, Pp. 446-449.
- [23] J. Tang, Z. Han, Y. Zuo, Y. Tang, A corrosion resistant cerium oxide based coating on aluminum alloy 2024 prepared by brush plating, *Appl. Surf. Sci.*, 257, 2011, Pp. 2806-2812.
- [24] A. Q. Wang, T.D. Golden, Anodic Deposition of Cerium Oxide: I. Formation of Crystalline Thin Films, *J. Electrochem. Soc.*, 150, 2003, pp. 616-620.
- [25] X. Huang, N. Li, H. Wang, H. Sun, S. Sun, J. Zheng, Electrodeposited cerium film as chromate replacement for tinplate, *Thin Solid Films* , Vol. 516, 2008, Pp. 1037-1043.

بررسی الکتروشیمیایی رفتار خوردگی فولاد کربنی C1010 در محلول آب مقطر و ضدیخ در حضور بازدارنده های معدنی ترکیبی

امیر محقق^۱، رضا عارفی نیا^{۲*}

^۱ دانشجوی دکتری مهندسی شیمی، دانشگاه فردوسی مشهد، دانشکده مهندسی

^۲ استادیار مهندسی شیمی، دانشگاه فردوسی مشهد، دانشکده مهندسی

* نویسنده مسئول: arefinia@um.ac.ir

تاریخ دریافت: ۱۳۹۴/۰۲/۲۲ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۴/۰۴/۱۶

چکیده

در این تحقیق، رفتار خوردگی فولاد کربنی C1010 در محلول آب مقطر دارای ۳۰ درصد وزنی از مونواتیلن گلاکول در دمای ۷۰ درجه سانتی گراد و با حضور چهار نوع بازدارنده معدنی در غلظت های بهینه آن ها مورد بررسی قرار گرفت. در واقع جهت افزایش تاثیر ضد خوردگی بازدارنده ها از چهار سیستم ترکیبی شامل سیستم نیتريت - سیلیکات، مولیبدات - فسفات، مولیبدات - نیتريت و مولیبدات - سیلیکات استفاده شد. آنالیز الکتروشیمیایی با استفاده از تکنیک های پلاریزاسیون و طیف سنجی امپدانس (EIS) در دمای ۷۰ درجه سانتی گراد بعد از ۱ و ۶۰ روز غوطه وری انجام شد.

نتایج بدست آمده از هر دو روش پلاریزاسیون و EIS نشان دهنده انطباق خوب در پیش بینی رفتار خوردگی بودند. برای همه سیستم های بازدارنده، مقاومت فلز در برابر خوردگی در طی غوطه وری نسبت به سیستم بدون بازدارنده افزایش یافته است. علاوه بر این، بازدارنده بر پایه مولیبدات - نیتريت بهترین عملکرد ضد خوردگی را نشان داد.

کلمات کلیدی: خوردگی، بازدارنده، پلاریزاسیون، طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی.

Electrochemical investigation of corrosion behavior of carbon steel C1010 in distilled water and anti freezing solution in presence of inorganic inhibitors

A. Mohagheghi¹, R. Arefinia^{*2}

¹ Ph.D student of chemical engineering, Faculty of engineering, Ferdowsi University of Mashhad.

² Assistant professor of chemical engineering, Faculty of engineering, Ferdowsi University of Mashhad.

* Corresponding Author: arefinia@um.ac.ir

Submission: 2015, 05, 12 Acceptance: 2015, 07, 07

Abstract

In this study, the corrosive behavior of carbon steel C1010 was investigated in the solution of distilled water containing 30% by weight of mono ethylene glycol (MEG) and four different mixed-inorganic inhibitors in their optimum concentration. Indeed, to increase the synergetic effect of inorganic inhibitors, four mixed-inhibiting systems including nitrite-silicate, molybdate-phosphate, molybdate-nitrite and molybdate-silicate were utilized. The electrochemical measurements were conducted by the polarization and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) techniques at constant temperature of 70 °C after 1 and 60 days of immersion time.

The obtained results from both the polarization and EIS techniques had a good agreement in the prediction of corrosion behavior. For all of the inhibiting systems, anticorrosive resistance of metal has been increased rather to the non-inhibiting system during the immersion time. In addition, the inhibitor of molybdate-nitrite showed the best anticorrosive function.

Keywords: Corrosion, Inhibitor, Polarization, Electrochemical impedance spectroscopy.

۱- مقدمه

در سیستم های خنک کننده و گرم کننده ای که دارای سیال واسطه انتقال دهنده حرارت می باشند، از مونواتیلن گلیکول به منظور جلوگیری از یخ زدگی محلول و خسارات ناشی از آن استفاده می شود [۱]. این ترکیب مایعی بی رنگ، با ویسکوزیته پایین، نقطه جوش بالا و انحلال پذیری بسیار زیاد در آب می باشد. اما تجزیه حرارتی این ماده می تواند سبب افزایش خوردگی شود [۲].

اتیلن گلیکول در حضور حرارت و اکسیژن به پنج اسید آلی گلیکولیک، گلی اگزالیک، فرمیک، کربنیک و اگزالیک تجزیه می شود و لذا یکی از مهمترین نگرانی ها در مورد استفاده از محلول های آبی اتیلن گلیکول، کاهش pH آن در اثر تشکیل اسید های آلی در حین تجزیه و اکسیداسیون حرارتی اتیلن گلیکول است که می تواند باعث تسریع خوردگی قطعات فلزی تجهیزات شود و همچنین در اثر تجزیه گلیکول، دیگر مقدار کافی از آن برای جلوگیری از یخ زدن در محلول باقی نمی ماند [۲]. اکسیژن حل شده و یون های مخرب کلراید و سولفات در این سیستم ها سبب تشدید خوردگی خواهند شد [۳].

یکی از روش های موثر برای مقابله با خوردگی در این سیستم ها، بکارگیری ترکیبات بازدارنده خوردگی است. بازدارنده ترکیبات آلی یا معدنی هستند که در غلظت های کم به سیستم افزوده شده و قادرند با مکانیزم های مختلفی نرخ خوردگی را کاهش دهند. در این میان، استفاده از بازدارنده های معدنی بدلیل ارزان بودن و راندمان مطلوب در کاربردهای صنعتی بیشتر مورد استفاده قرار گرفته است. در این زمینه محققین تاثیر بازدارنده های معدنی مختلفی مانند کرومات ها [۴]، نیتريت ها [۵] و مولیبدات ها [۳] را برای جلوگیری از خوردگی در سیستم های حاوی محلول آبی مورد مطالعه قرار داده اند. تقریباً در همه این بازدارنده ها، مکانیزم جلوگیری از خوردگی از طریق تشکیل یک کمپلکس محافظ روی سطح فلز شامل واکنش بازدارنده بواسطه یک پیوند هیدروژنی با اکسید آهن است (مکانیزم حفاظت آندی). تشکیل این لایه سبب محافظت سطح فلز و جلوگیری از نفوذ یون های مهاجم مانند کلراید می شود [۶]. البته استفاده از هر کدام از این بازدارنده ها به تنهایی دارای معایبی نیز

بوده است بطور مثال کرومات ها علاوه بر اینکه از نظر زیست محیطی غیر ایمن تشخیص داده شده اند، در اتیلن گلیکول نیز حل نمی شوند [۷] یا اینکه مولیبدات فقط در آب مقطر هوادهی شده می تواند موثر باشد و در عدم حضور اکسیژن، تاثیر پذیری لازم را نخواهد داشت [۸] و همچنین استفاده از برخی دیگر از بازدارنده ها بدلیل میزان سمی بودن زیاد، کنترل سخت بیولوژیکی محلول و اکسیدان بودن، به تنهایی مناسب نمی باشد [۹]. لذا غالباً از ترکیبی از بازدارنده ها که دارای اثر هم افزایی می باشند، استفاده می شود [۱۰].

معمولاً بازدارنده های خوردگی پس از سنتز در آزمایشگاه ها با نام های تجاری به بازار عرضه و در کاربردهای صنعتی استفاده می شوند. در بسیاری از موارد، سازندگان بازدارنده برای رسیدن به حداکثر میزان بازدارندگی و از بین بردن نقاط ضعف بازدارنده ها، آنها را با یکدیگر ترکیب می کنند. شرایط کاربرد یک بازدارنده می تواند تاثیر زیادی بر کارایی آن داشته باشد و حتی گاهی سبب ایجاد تاثیر منفی بر میزان خوردگی سیستم شود. با توجه به اینکه ترکیب آب مقطر و مونواتیلن گلیکول در بسیاری از سیستم های انتقال حرارت غیر مستقیم استفاده می شود، لذا در این تحقیق تاثیر عملکرد چهار نوع بازدارنده معدنی و ترکیبی مختلف بر میزان خوردگی فولاد کربنی ساده در محیط آب و اتیلن گلیکول، مورد بررسی و مقایسه قرار می گیرد. برای این منظور از روش آنالیز الکتروشیمیایی پلاریزاسیون و طیف امپدانس الکتروشیمیایی (EIS) استفاده می شود.

۲- مواد و روش تحقیق

از فولاد کربنی ساده AISI C1010 به عنوان فلز پایه استفاده گردید. نمونه های فولادی قبل از استفاده، مطابق با استاندارد ASTM G59-91، تا سمباده ۶۰۰ صیقلی و سپس با استن و آب مقطر شسته شد. برای آماده سازی محیط خوردگی از بازدارنده های معدنی در غلظت بهینه خالص (پیشنهاد شده توسط شرکت های داخلی) مطابق جدول شماره ۱ در محیط آب مقطر و ۳۰ درصد وزنی مونواتیلن گلیکول استفاده شد.

جدول ۱- مشخصات بازدارنده های ترکیبی استفاده شده در محلول آب مقطر و ۳۰٪ مونواتیلن گلیکول.

بازدارنده (نام تجاری)	پایه بازدارنده (نسبت اجزا)	غلظت بهینه (mg/l)
EN-1039	نیتريت - سیلیکات (۲ به ۱)	۹۵۰
EN-110	مولیبدات - فسفات (۳ به ۲)	۱۵۰
MD-4100	مولیبدات - نیتريت (۱ به ۱)	۱۸۰
MD-4152	مولیبدات - سیلیکات (۳ به ۴)	۱۳۰

که در آن i_{corr}^0 و i_{corr} دانسیته جریان خوردگی به ترتیب در غیاب و در حضور بازدارنده است.

نتایج جدول ۲ نشان می دهد در حضور بازدارنده ها، جریان خوردگی فولاد کربنی در محلول آب مقطر و مونو اتیلن گلیکول در مدت زمان غوطه وری کاهش می یابد. علاوه بر این، همه بازدارنده ها دارای راندمان بالای ضد خوردگی (بیشتر از ۶۰ درصد) در تمام مدت غوطه وری هستند، هرچند راندمان آنها با افزایش زمان غوطه وری کاهش یافته است. مکانیسم بازدارنده ها در کاهش خوردگی را می توان به تشکیل لایه محافظ حاصل از ترکیب کاتیون های فلزی و آنیون های بازدارنده مربوط کرد. تشکیل این لایه محافظ بر واکنش آندی تاثیر گذاشته و در نتیجه سرعت انحلال فلز کاهش می یابد [۱۱]. بازدارنده ها سبب کاهش جریان تعادلی واکنش آندی (i_0) و یا افزایش شیب تافل آندی در نمودارهای پلاریزاسیون می شود. اما نتایج جدول ۲ بیانگر کاهش شیب های تافل آندی در سرعت خوردگی کمتر است، دلیل این رفتار را می توان به تاثیر بیشتر عامل کاهش جریان تعادلی آندی (i_0) در مقایسه با شیب های تافل آندی بر جریان خوردگی نسبت داد.

مقادیر پتانسیل خوردگی اندازه گیری شده در جدول شماره ۲ نشان می دهد که در روز اول، تغییرات پتانسیل خوردگی همه محلول های حاوی بازدارنده خوردگی در مقایسه با محلول بدون بازدارنده بیشتر از ۸۵ میلی ولت و در جهت مثبت نمودار پلاریزاسیون است، که تایید کننده مکانیسم حفاظت آندی بازدارنده های خوردگی می باشد. این نوع بازدارنده ها، فیلمی روی سطح تشکیل می دهند که علاوه بر هادی بودن، دارای خاصیت کاتدی نسبت به سطح اولیه بوده و در نتیجه باعث کاهش سرعت خوردگی خواهد شد [۱۲]. مقایسه تغییرات پتانسیل خوردگی در روز ۶۰ ام نیز نشان می دهد که سیستم های بازدارنده بجز مولیبدات - فسفات (EN110) که بازدارنده

رفتار ضد خوردگی بازدارنده های معدنی در زمان های غوطه وری مختلف (۱ و ۶۰ روز)، از روش پلاریزاسیون و طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی ارزیابی شد و برای نمونه های در دمای ۷۰ درجه سانتی گراد نمونه ها در کل زمان غوطه وری در این دما نگهداری شده است. کلیه آزمایش های الکتروشیمیایی توسط دستگاه پتانسیواستات - گالوانواستات ساخت شرکت Autolab مدل 302N و به کمک الکترو د مرجع کالومل انجام گردید. سطح تماس نمونه های فلز خوردگی پس از مانت ۱/۰۸ سانتیمتر مربع بود. برای این منظور آزمون طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی در فرکانس بین ۰/۰۱ تا ۱۰^۵ هرتز با ولتاژ متناوب با دامنه ۵ میلی ولت انجام شد و همچنین اندازه گیری پتانسیل مدار باز و پلاریزاسیون روی نمونه ها در محدوده ۳۰۰- میلی ولت تا ۳۰۰+ میلی ولت نسبت به پتانسیل مدار باز با نرخ ۳۰ میلی ولت بر دقیقه انجام گردید.

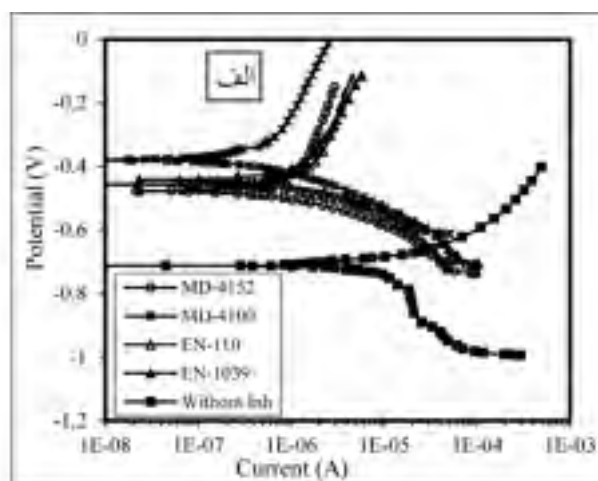
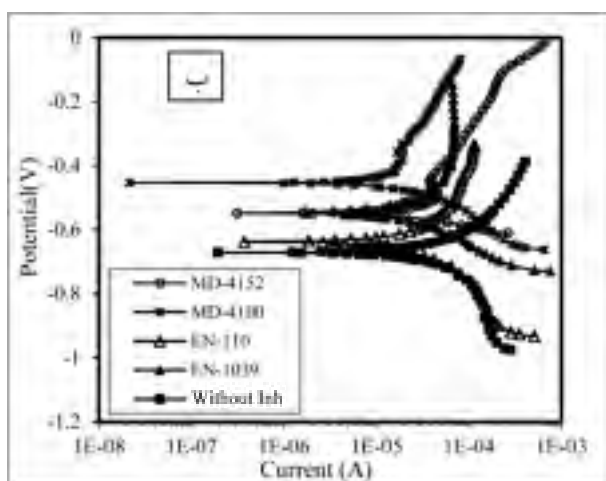
۳- نتایج و بحث

۳-۱- ارزیابی عملکرد بازدارنده ها به روش پلاریزاسیون

نتایج اندازه گیری های پلاریزاسیون برای نمونه ها در محیط های خوردگی دارای بازدارنده های مختلف در غلظت بهینه در روز اول و ۶۰ ام غوطه وری بترتیب در شکل های شماره ۱- الف و ب نشان داده شده است.

پارامترهای خوردگی شامل دانسیته جریان خوردگی (i_{corr})، پتانسیل خوردگی (E_{corr})، شیب های تافل آندی و کاتدی (β_a و β_c) با استفاده از نرم افزار Nova1.7 به روش برون یابی منحنی پلاریزاسیون محاسبه و در جدول شماره ۲ ارائه شده است. راندمان خوردگی (E) در این جدول نیز از رابطه زیر محاسبه شد:

$$E\% = \left(\frac{i_{corr}^0 - i_{corr}}{i_{corr}^0} \right) \times 100 \quad (1)$$



شکل ۱- منحنی پلاریزاسیون نمونه ها در دمای ۷۰ درجه سانتیگراد در حضور بازدارنده های مختلف در محلول آب مقطر و ۳۰٪ مونو اتیلن گلیکول پس از الف: ۱ روز و ب: ۶۰ روز غوطه وری.

مولیدات و نیتريت دارای اثر هم افزایی بر عملکرد ضد خوردگی بازدارنده دارد [۱۳و۱۰].

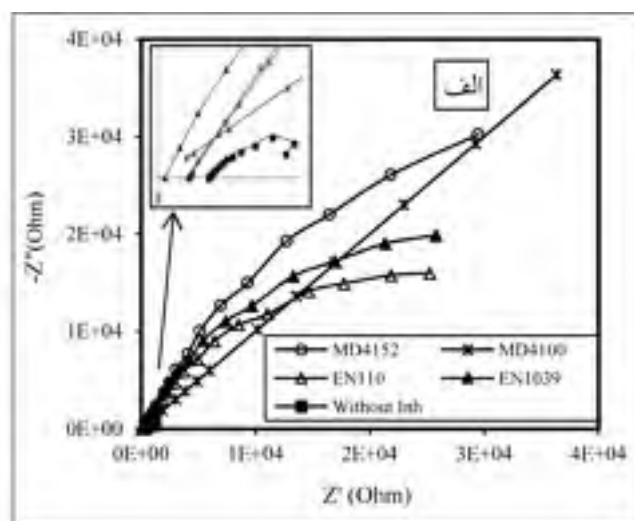
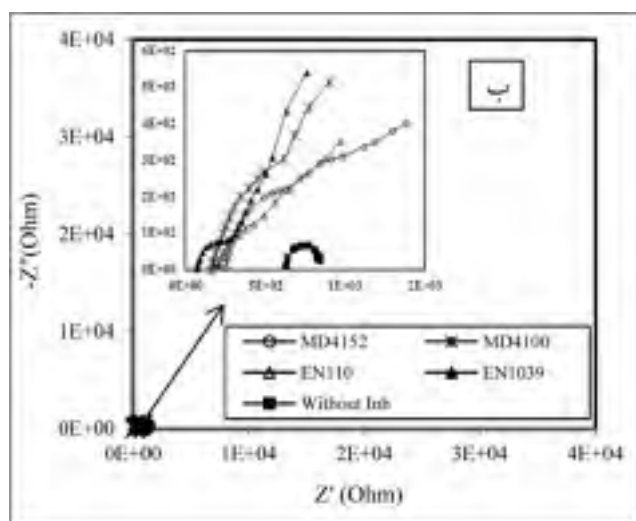
علاوه بر این، اطلاعات جدول ۲ نشان دهنده افزایش سرعت خوردگی با زمان غوطه وری برای همه بازدارنده ها است که این رفتار را می توان به دو عامل کاهش غلظت بازدارنده و اسیدی شدن محیط بدلیل تجزیه حرارتی اتیلن گلیکول نسبت داد.

۲-۳- ارزیابی عملکرد بازدارنده ها به طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی

نتایج اندازه گیری EIS بصورت نمودارهای نایکوئیست، بُد مقداری و بُد فازی برای نمونه ها در محیط های خوردگی دارای بازدارنده های مختلف در غلظت بهینه در روز اول و ۶۰ام غوطه وری بترتیب در شکل های شماره ۲، ۳ و ۴ نمایش داده شده است.

جدول ۲- پارامترهای پلاریزاسیون محاسبه شده برای خوردگی فولاد کربنی در شرایط مختلف .

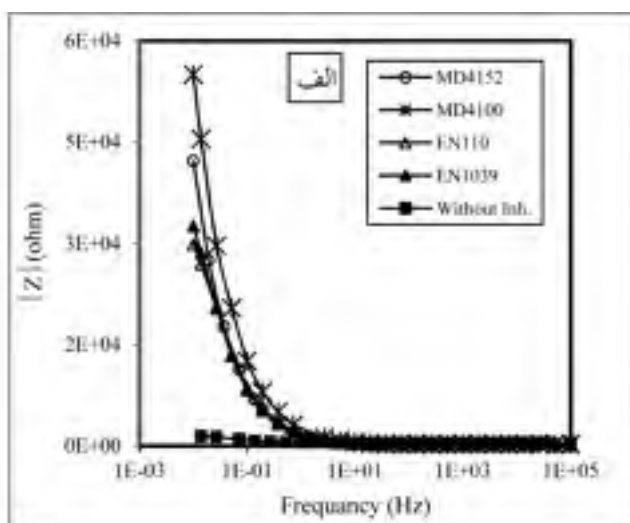
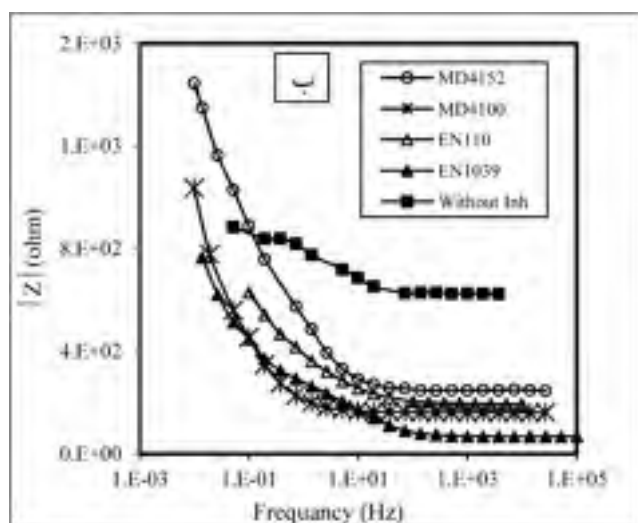
بازدارنده	زمان غوطه وری (روز)	β_s (mV/de)	β_c (mV/de)	i_{corr} ($\mu A/cm^2$)	E_{corr} (mV)	سرعت خوردگی (mm/yr)	E%
بدون بازدارنده	۱	۲۹۸	۹۸	۹/۸۱	-۷۱۱	۰/۱۱	-
EN-1039	۱	۱۰۰	۶۴۵	۱/۳۴	-۴۴۳	۰/۰۲	۸۶/۳۴
EN-110	۱	۱۲۶	۱۱۴۶	۲/۷۵	-۴۵۳	۰/۰۳	۷۱/۹۷
MD-4100	۱	۸۷	۳۳۴	۰/۴۱	-۳۷۹	۰/۰۱	۹۵/۸۲
MD-4152	۱	۱۰۹	۱۴۱۹	۱/۲۸	-۴۸۳	۰/۰۱	۸۶/۹۵
بدون بازدارنده	۶۰	۵۰۱	۳۲۲	۹۹/۱۱	-۶۶۹	۱/۱۵	-
EN-1039	۶۰	۱۶۲	۳۲۱	۳۱/۵۴	-۵۴۹	۰/۳۷	۶۸/۱۸
EN-110	۶۰	۲۱۸	۳۳۸	۳۵/۸۸	-۶۲۹	۰/۴۲	۶۳/۸۰
MD-4100	۶۰	۱۲۲	۱۸۲	۲۲/۹۵	-۴۵۳	۰/۲۷	۷۶/۸۴
MD-4152	۶۰	۷۶	۱۲۰	۲۸/۴۰	-۵۴۸	۰/۳۳	۷۱/۳۴



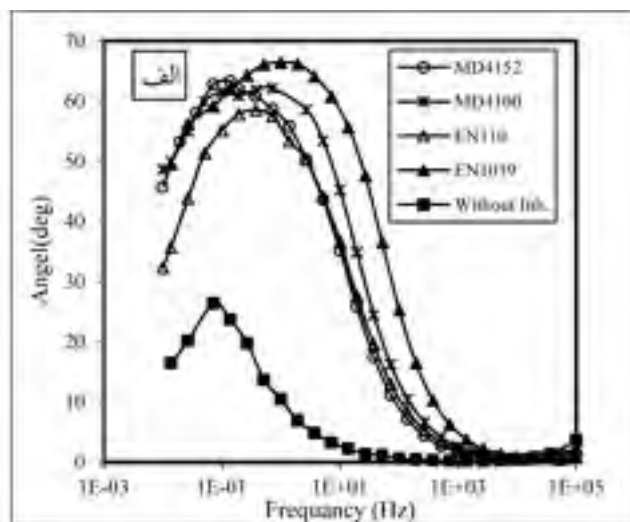
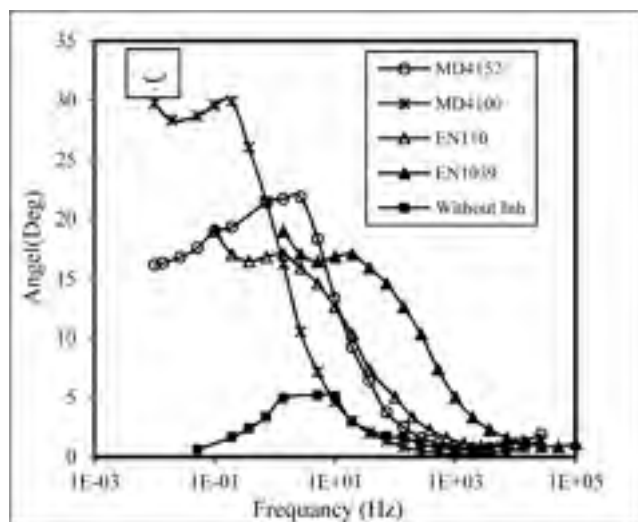
شکل ۲- منحنی های نایکوئیست نمونه ها در دمای ۷۰ درجه سانتیگراد در حضور بازدارنده های مختلف در محلول آب مقطر و ۳٪ مونواتیلن گلیکول پس از الف: ۱ روز و ب: ۶۰ روز

اهمی محلول بین الکتروود مرجع و الکتروود کاری (نمونه تحت آزمایش) است، المان مقاومتی R_{ct} بیانگر مقاومت پلاریزاسیون در فصل مشترک محلول و الکتروود و یا مقاومت انتقال بار می باشد و المان الکتریکی CPE بیانگر یک خازن غیر ایده آل است که ظرفیت لایه دوگانه الکتریکی در فصل مشترک را نمایش می دهد. هنگامی که رفتار ظرفیتی را نتوان بطور رضایت بخشی با یک خازن ایده آل

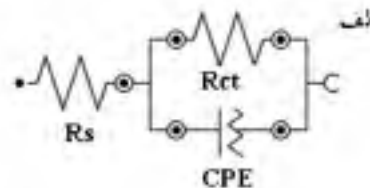
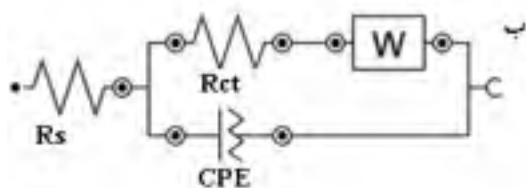
در روش امپدانس الکتروشیمیایی برای شبیه سازی رفتار خوردگی سیستم از مدل های مدار معادل استفاده می شود که در این تحقیق، مدار معادل های پیشنهادی با توجه به نتایج اندازه گیری های امپدانس الکتروشیمیایی (EIS) در شکل ۵ نشان داده شده است: قسمت الف شکل ۵، مدل امپدانس الکتروشیمیایی فصل مشترک را شبیه سازی می نماید. در این مدار المان مقاومتی R_s بیانگر مقاومت



شکل ۳- منحنی های بُد مقداری نمونه ها در دمای ۷۰ درجه سانتیگراد در حضور بازدارنده های مختلف در محلول آب مقطر و ۳٪ مونواتیلن گلیکول پس از الف: ۱ روز و ب: ۶۰ روز غوطه وری.



شکل ۴- منحنی های بُد فازی نمونه ها در دمای ۷۰ درجه سانتیگراد در حضور بازدارنده های مختلف در محلول آب مقطر و ۳٪ مونواتیلن گلیکول پس از الف: ۱ روز و ب: ۶۰ روز غوطه وری.



شکل ۵- مدل های مدار معادل برای شبیه سازی رفتار خوردگی نمونه ها پس از الف: ۱ روز و ب: ۶۰ روز غوطه وری.

با توجه شکل ۲- الف از آنجا که همه منحنی های نایکوئیست پس از ۱ روز غوطه وری فقط دارای یک حلقه ظرفیتی می باشند، می توان از مدل مدار معادل بصورت شکل ۵- الف استفاده کرد. منحنی بُد مقداری نیز در شکل ۳- الف پس از ۱ روز غوطه وری نشان می دهد که در دامنه فرکانس های بالا تقریباً مقدار امپدانس بر حسب فرکانس مقداری ثابتی است و در مقابل، در دامنه فرکانسی متوسط و پایین یک رفتار خطی را نشان می دهند. این رفتار منطبق با مدار معادل سیستم در شکل ۴- الف می باشد.

در شکل ۲- ب بررسی منحنی های نایکوئیست محلول های حاوی بازدارنده پس از ۶۰ روز غوطه وری نشان می دهند که در فرکانس های پایین، نیم دایره مربوط به لایه دوگانه کامل نمی شود، علاوه بر این یک قسمت بصورت خط راست به آن اضافه می شود که می توان آن را به رفتار وارپورگی سیستم مربوط کرد لذا در این حالت مدار معادل سیستم را می توان بصورت شکل ۴- ب که دارای امپدانس وارپورگ است، بیان کرد.

با استفاده از مدل های مدار معادل مناسب، فرآیند خوردگی شبیه سازی شده و می توان پارامترهای خوردگی را با تطبیق این مدارهای معادل بر نتایج آزمایشگاهی در نمودارهای نایکوئیست و بُد بدست آورد. برای این منظور از نرم افزار Zview2.1 استفاده شد و نتایج در جدول ۳ ارائه شده است.

نشان داد از خازن غیر ایده آل (CPE) که ترکیبی موازی از یک خازن خالص و یک مقاومت است برای شبیه سازی رفتار خوردگی استفاده و امپدانس آن از رابطه زیر محاسبه می شود:

$$Z_{CPE} = \frac{1}{Y(i\omega)^n} \quad (2)$$

که در این رابطه Y_0 ادیمیتانس و n فاز خازن (میزان زبری و خشنی سطح) می باشند. مقدار خالص ظرفیت خازنی از رابطه زیر بدست می آید:

$$C = (Y_0 R_{ct}^{1-n})^{1/n} \quad (3)$$

مدل مدار معادل که در قسمت ب شکل ۵ نمایش داده شده است نشانگر اضافه شدن یک المان دیگر به نام وارپورگ (Warburg) است. زمانی که فرآیند خوردگی تحت کنترل نفوذ باشد، از این المان برای بیان رفتار خوردگی استفاده می شود. این المان ترکیب سری از یک خازن و یک مقاومت است، که رابطه امپدانس آن بصورت زیر است:

$$Z_W = \frac{\tanh \sqrt{i\tau_D \omega}}{\sqrt{i\tau_D \omega}} \quad (4)$$

که در این رابطه L ضخامت موثر نفوذ، D ضریب نفوذ، ω فرکانس زاویه ای، i عدد موهومی $(\sqrt{-1})$ و D ثابت زمانی نفوذ می باشد که مقدار آن برابر است با:

$$\tau_D = \frac{L^2}{D} \quad (5)$$

جدول ۳- پارامترهای الکتروشیمیایی محاسبه شده برای خوردگی فولاد کربنی در شرایط مختلف.

E%	C (F)	CPE		R_w (Ohm)	R_{ct} (Ohm)	R_s (Ohm)	زمان غوطه وری (روز)	بازدارنده
		n	Y_0 ($\mu\text{A}\cdot\text{Ohm}^{-1}\cdot\text{s}^n$)					
-	$3/41 \times 10^{-7}$	۰/۷۷	۲۴۰۰	-	$1/33 \times 10^{-7}$	۴۵۵	۱	بدون بازدارنده
۹۷/۴۹	$2/88 \times 10^{-7}$	۰/۷۸	۱۵۸	-	$5/30 \times 10^{-7}$	۵۱	۱	EN-1039
۹۷/۲۸	$3/03 \times 10^{-7}$	۰/۷۴	۱۴۹	-	$۴/۹۰ \times 10^{-7}$	۲۲۶	۱	EN-110
۹۸/۹۴	$2/۵۱ \times 10^{-7}$	۰/۷۵	۱۰۸	-	$1/۲۵ \times 10^{-7}$	۲۴۰	۱	MD-4100
۹۸/۸۱	$۴/۱۳ \times 10^{-7}$	۰/۷۵	۱۵۶	-	$1/۱۲ \times 10^{-7}$	۲۷۶	۱	MD-4152
-	$۵/۳۲ \times 10^{-7}$	۰/۷۰	۵۰۰۹	-	$2/30 \times 10^{-7}$	۶۲۳	۶۰	بدون بازدارنده
۷۵/۲۵	$7/۵۴ \times 10^{-7}$	۰/۸۰	۱۷۸	$3/۲۱ \times 10^{-7}$	$1/۶۹ \times 10^{-7}$	۶۸	۶۰	EN-1039
۷۳/۶۱	$1/82 \times 10^{-7}$	۰/۵۲	۱۳۳۸	$1/۶۴ \times 10^{-7}$	$1/۰۴ \times 10^{-7}$	۱۹۲	۶۰	EN-110
۸۲/۵۷	$3/۱۶ \times 10^{-7}$	۰/۷۷	۲۸۲۶	$۴/۲۲ \times 10^{-7}$	$۵/۱۱ \times 10^{-7}$	۱۶۳	۶۰	MD-4100
۷۹/۴۳	$3/۵۷ \times 10^{-7}$	۰/۷۶	۵۱۱	$3/۲۶ \times 10^{-7}$	$۶/۳۹ \times 10^{-7}$	۲۴۸	۶۰	MD-4152

انطباق کلی روند تغییرات در هر دو روش می باشد بطوریکه همه بازدارنده ها دارای راندمان بالا (بیشتر از ۶۰ درصد) می باشند و با افزایش زمان غوطه وری راندمان آنها کاهش می یابد. علاوه بر این در هر دو روش بازدارنده بر پایه مولیبدات - نیتريت دارای بهترین عملکرد ضد خوردگی می باشد. البته تفاوت میان مقادیر عددی بدست آمده در دو روش را احتمالاً می توان به مخرب بودن سطح نمونه ها در روش پلاریزاسیون مربوط دانست.

نتیجه گیری

- مقایسه عملکرد ضد خوردگی چهار نوع بازدارنده ترکیبی - معدنی مختلف نشان دهنده تاثیر مثبت این نوع بازدارنده ها در کاهش سرعت خوردگی فلز در محلول آب مقطر و ۳۰ درصد مونواتیلن گلیکول بود. با توجه به نتایج آزمون های پلاریزاسیون، تقریباً پتانسیل خوردگی همه سیستم های بازدارنده خوردگی در مقایسه با محلول بدون بازدارنده بیشتر از ۸۵ میلی ولت و در جهت مثبت نمودار پلاریزاسیون تغییر می کند، که تایید کننده مکانیسم حفاظت آندی بازدارنده های خوردگی (بازدارنده های آندی) است.

- با افزایش زمان غوطه وری، جریان خوردگی برای همه سیستم های مورد بررسی کاهش می یابد که احتمالاً بدلیل تجزیه ضد یخ و کاهش غلظت بازدارنده ها در طول زمان غوطه وری خوردگی فلز بوده است.

- مقایسه نتایج حاصل از محاسبه پارامترهای خوردگی به روش EIS و پلاریزاسیون الکتروشیمیایی نشان دهنده انطباق کلی روند تغییرات نتایج در هر دو روش می باشد، اگرچه مقادیر بدست آمده از روش طیف سنجی نشان دهنده مقادیر بالاتر برای راندمان بازدارندگی بود که می توان آن را به عدم تخریب سطح نمونه در این روش نسبت به روش پلاریزاسیون مرتبط دانست.

- در میان چهار سیستم بازدارنده ترکیبی - معدنی بررسی شده، بازدارنده بر پایه مولیبدات - نیتريت بواسطه ترکیب مکانیسم های ضد خوردگی، بهترین عملکرد ضد خوردگی را نشان داده است. نتایج اندازه گیری های الکتروشیمیایی نشان داد که توانایی سیستم های بازدارنده در کاهش خوردگی به ترتیب زیر است:

از نتایج جدول ۳ می توان فهمید که ظرفیت خازنی لایه دو گانه الکتریکی سیستم در حضور بازدارنده ها کمتر شده است زیرا جذب بازدارنده سبب حذف مولکول های آب از سطح فلز و در نتیجه کاهش ثابت دی الکتریک لایه دو گانه الکتریکی خواهد شد. مقاومت انتقال بار در مدار معادل بدست آمده از شبیه سازی رفتار خوردگی نمونه ها پس از ۱ روز غوطه وری در شکل ۵- الف بیانگر اینست که فرآیند خوردگی فقط تحت کنترل سینتیک (انتقال بار) می باشد و با اضافه کردن بازدارنده، قطر نیم دایره اصلی در منحنی نایکوئیست که معرف مقاومت انتقال بار نمونه ها است افزایش می یابد. تشکیل، گسترش و بهبود کیفیت فیلم سطحی و به تبع آن مقاومت لایه سطحی در برابر انتقال بار و نفوذ یون های خورنده، علت افزایش مقاومت به خوردگی می باشد. همچنین منحنی های بُد فازی شکل ۴- الف نشان می دهند، با افزودن بازدارنده، زاویه فاز به زاویه ۹۰ درجه که مربوط به حالت خازنی خالص است نزدیک می شود و این نشان دهنده بهبود رفتار ضد خوردگی در حضور بازدارنده ها می باشد. پس از ۱ روز غوطه وری، بصورت مقایسه ای می توان گفت که سیستم بازدارنده پایه نیتريت - مولیبدات (EN-4100) دارای بهترین عملکرد ضد خوردگی (بیشترین مقاومت انتقال بار و کمترین مقدار ظرفیت خازنی) است. با افزایش زمان غوطه وری از یک روز به ۶۰ روز سرعت خوردگی افزایش یافته است که این رفتار را می توان به دو عامل کاهش غلظت بازدارنده و اسیدی شدن محیط بدلیل تجزیه حرارتی اتیلن گلیکول نسبت داد و همچنین با افزایش زمان غوطه وری، بدلیل نفوذ محلول خورنده به سطح زیر لایه محافظ، ظرفیت لایه دو گانه افزایش و مقاومت انتقال بار کاهش می یابد.

بازده بازدارنده به جذب شیمیایی بازدارنده، کیفیت فیلم بازدارنده و پایداری آن روی سطح فولاد، وابسته می باشد. از این رو عوامل متعدد محیطی و ساختاری بر عملکرد یک بازدارنده مؤثر است. بطور کلی ترتیب عملکرد ضد خوردگی بازدارنده ها بر اساس مقدار راندمان بصورت زیر است:

MD4100 > MD4152 > EN1039 > EN110

مقایسه نتایج حاصل از محاسبه پارامترهای الکتروشیمیایی به روش طیف سنجی (EIS) و پلاریزاسیون الکتروشیمیایی نشان دهنده

مولیبدات - فسفات > نیتريت - سیلیکات > مولیبدات - سیلیکات > مولیبدات - نیتريت

- [1] L.Y. Xu and Y.F. Cheng, Electrochemical characterization and CFD simulation of flow-assisted corrosion of aluminum alloy in ethylene glycol–water solution, *Corrosion Science*, Vol., 50 No. 7, 2008, Pp. 2094-2100.
- [2] W.J. Rossiter, et al., An investigation of the degradation of aqueous ethylene glycol and propylene glycol solutions using ion chromatography, *Solar energy materials*, Vol., 11 No. 5, 1985, Pp. 455-467.
- [3] M. Saremi, C. Dehghanian, and M.M. Sabet, The effect of molybdate concentration and hydrodynamic effect on mild steel corrosion inhibition in simulated cooling water, *Corrosion Science*, Vol., 48 No. 6, 2006, Pp. 1404-1412.
- [4] K. Aramaki, The inhibition effects of chromate-free, anion inhibitors on corrosion of zinc in aerated 0.5 M NaCl, *Corrosion Science*, Vol., 43 No. 3, 2001, Pp. 591-604.
- [5] I. Danaee, M.N. Khomami, and A.A. Attar, Corrosion of AISI 4130 steel alloy under hydrodynamic condition in ethylene glycol + water + NO₂ solution, *Journal of Materials Science & Technology*, Vol., 29 No. 1, 2013, Pp. 89-96.
- [6] M. Sakashita and N. Sato, The effect of molybdate anion on the ion-selectivity of hydrous ferric oxide films in chloride solutions, *Corrosion Science*, Vol., 17 No. 6, 1977, Pp. 473-486.
- [7] V.S. Sastri, *Green Corrosion Inhibitors: Theory and Practice*. fourth Ed. 2011.
- [8] M.A. Deyab and S.S. Abd El-Rehim, Inhibitory effect of tungstate, molybdate and nitrite ions on the carbon steel pitting corrosion in alkaline formation water containing Cl⁻ ion, *Electrochimica Acta*, Vol., 53 No. 4, 2007, Pp. 1754-1760.
- [9] D. Hartwick, Water treatment in closed systems, *ASHRAE journal*, Vol., 43 No. 2, 2001, Pp. 30-43.
- [10] M. Ali, C. Mustafa, and M. Habib, Effect of molybdate, nitrite and zinc ions on the corrosion inhibition of mild steel in aqueous chloride media containing cupric ions, *Journal of Scientific Research*, Vol., 1 No. 1, 2008, Pp. 82-91.
- [11] R.W. Revie and H.H. Uhlig, *Corrosion and Corrosion Control*. fourth Ed. 2008.
- [12] Y. Yan, et al., Electrochemical and quantum chemical study of purines as corrosion inhibitors for mild steel in 1M HCl solution, *Electrochimica Acta*, Vol., 53 No. 20, 2008, Pp. 5953-5960.
- [13] C. Mustafa, S. Shahinoor, and I. Dulal, Corrosion behaviour of mild steel in moderately alkaline to acidic simulated cooling water containing molybdate and nitrite, *British Corrosion Journal*, Vol., 32 No. 2, 1997, Pp. 133-137.

بهسازی خواص مکانیکی آلیاژ مقاوم به حرارت Cr35-Ni45 مورد استفاده در لوله های رفورمر، پیر شده در دمای سرویس (۱۰۵۰°C) توسط عملیات آنیل انحلالی

سیدمهران یزدانیان^{۱*}، ابراهیم حشمت دهکردی^۲، علی شفیعی^۳

^۱ دانشجوی کارشناسی ارشد دانشکده مواد، واحد نجف آباد، دانشگاه آزاد اسلامی، نجف آباد، ایران

^۲ دانشیار، انجمن خوردگی ایران

^۳ دانشیار دانشکده مهندسی مواد، واحد نجف آباد، دانشگاه آزاد اسلامی، نجف آباد، ایران

* نویسنده مسئول: mehran_yazdanian@yahoo.com

تاریخ دریافت: ۱۳۹۳/۱۲/۱۹ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۴/۰۵/۰۶

چکیده

یکی از جدیدترین آلیاژهای ریختگی مقاوم به حرارت نیکل، آلیاژ Cr35-Ni45 بوده که در دماهای تا ۱۱۰۰ درجه سلسیوس در لوله های رفورمر کوره های تولید اتیلن استفاده می شود. شرایط سرویس آن ها اکسیداسیون در دمای بالا، کربوریزاسیون و خزش به صورت همزمان است. عناصر کاربیدزا در این آلیاژ، پس از استفاده طولانی مدت از این لوله ها نه تنها باعث تشکیل کاربیدهای سخت ثانویه می گردند؛ بلکه باعث رشد، کلوخه ای شدن و به هم پیوسته شدن کاربیدهای اولیه می شوند که یک ساختار ترد با وجود حفرات خزشی در طول سرویس ایجاد می کنند؛ در نتیجه جوشکاری تعمیری آن ها عملاً غیر ممکن است. در این تحقیق به بررسی نقش عملیات حرارتی آنیل انحلالی بر روی لوله کارکرده پرداخته شده است. نمونه های لوله های کارکرده، تحت شرایط مختلف عملیات حرارتی آنیل انحلالی از لحاظ دما و زمان قرار گرفتند. سپس بر روی تمامی لوله های آنیل شده، با لوله پیر شده آزمونهای مکانیکی و بررسی ساختاری نوری و الکترونی انجام گرفت. در بررسی ساختاری مشخص گردید، پس از آنیل، کاربیدهای به هم پیوسته در مرز دانه ها به هم پیوستگی خود را از دست داده و مناطق مستعد ترک نمونه پیر شده از بین رفته اند. نتایج آزمونهای مکانیکی نیز نشان می دهد آنیل انحلالی در دمای ۱۲۰۰ درجه سلسیوس در مدت شش و هشت ساعت باعث افزایش استحکام به میزان ۷۰ درصد گردیده و انعطاف پذیری تا بیش از دو برابر افزایش پیدا می کند. در نتیجه آنیل انحلالی قبل از جوشکاری خواص فلز پایه را تا حدودی به آلیاژ ریخته شده نزدیک می کند.

کلمات کلیدی: آلیاژ پایه نیکل، آلیاژ مقاوم به حرارت، لوله های رفورمر، آلیاژهای نیکل ریختگی، آلیاژ Cr35-Ni45، آنیل انحلالی.

Mechanical properties improvement of heat resistant 35Cr-45Ni alloy used in reformer tubes after aging in service temperature (1050 °C) by solution annealing

S. M. Yazdanian^{*1}, E. H. Dehkordi ², A. Shafyei³

¹ Department of Materials, Najafabad Branch, Islamic Azad University, Najafabad, Iran .

² Associate Professor, Iranian Corrosion Assosiation.

³ Associate Professor, Department of Materials, Najafabad Branch, Islamic Azad University, Najafabad, Iran

* Corresponding Author: mehran_yazdanian@yahoo.com

Submission: 2015, 03, 10 Acceptance: 2015, 07, 28

Abstract

One of the most current heat resistant nickel alloys is 35Cr-45Ni alloy, which is used in Ethylene furnace reformer tubes at 1050°C. This alloy is operated simultaneously in high temperature, oxidation, and carburization and creep conditions. After long-term of service, carbides making alloying elements, not only causes the formation of hard carbides; but also causes growing them. This microstructure has a low-toughness along with creep cavities and cracks which is formed during service; therefore the tube repair-welding will be impossible. In this study the role of solution annealing on mechanical properties of long-term used tubes was investigated. The samples of aged used tubes were annealed under various conditions. The temperatures was 1100°C and 1200°C during 2, 4, 6 and 8 hours. Then mechanical tests and structural studies were applied on annealed and aged tube. The structural examination revealed that after annealing, the continuous carbides lose their cohesion in grain boundaries and potential cracked parts disappeared. The result of mechanical test also showed that solution annealing at 1200°C during 6 or 8 hours increases the strength by 70% and the flexibility more than twice. Consequently, makes the alloy properties similar to the cast alloy properties.

Keywords: Nickel-base Alloys, Heat resistant alloys, reformer tubes, nickel cast alloys, alloy 35Cr-45Ni, solution annealing.

۱- مقدمه

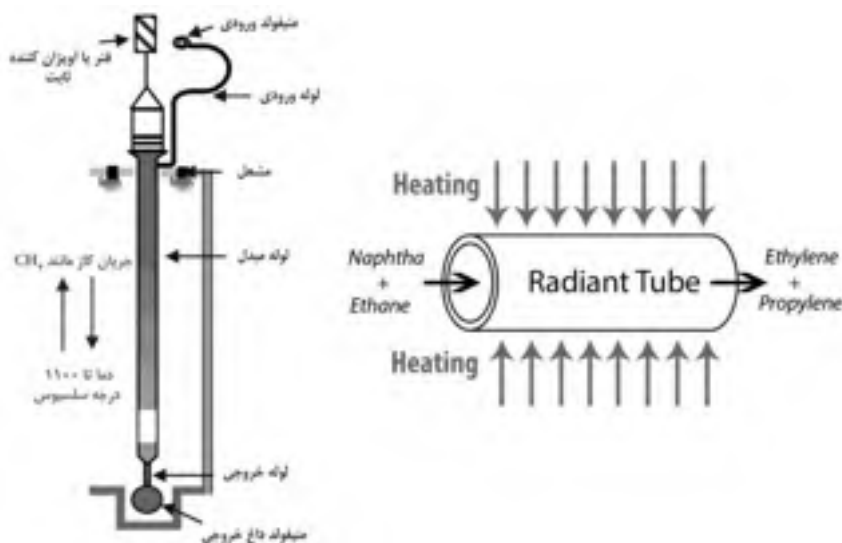
آلیاژهای مقاوم به حرارت تولید شده توسط روش ریخته گری گریز از مرکز بیش از ۵۰ سال است که تولید می شوند و هر کجا که نیاز به دما و فشار زیاد است کاربرد دارند [۱-۲]. یکی از این کاربردها استفاده در کوره های مبدل (Reformer Furnaces) که جزء لاینفک کارخانجات فرآیند سنتز گاز شرکت های پتروشیمی است. هم به لحاظ هزینه اولیه و هم هزینه های نگهداری، مبدل ها عموماً شامل چند صد لوله ریخته شده گریز از مرکز عمودی صاف که معمولاً تحت عنوان لوله های مبدل (Reformer Tubes) یا لوله های تشعشی (Radiant Tubes) شناخته می شوند هستند [۳].

شرایط کاری سخت تر، نسل جدید آلیاژ مقاوم به حرارت با ترکیب ۳۵ درصد کروم و ۴۵ درصد نیکل و همچنین عناصر میکرو آلیاژ دیگر را ایجاب نمود. مقدار زیاد کروم و نیکل یک ریز ساختار ریختگی مرکب از شبکه کاربیدهای اولیه در زمینه آستنیتی ایجاد کرده و قرار گرفتن در معرض دمای بالای سرویس (۱۰۵۰°C) بر خواص مکانیکی آلیاژ بسیار تأثیر می گذارد. نیوبیم و تیتانیوم به این آلیاژها اضافه می شوند تا پایداری ساختار را در دمای سرویس طاقت فرسا ایجاد کنند [۱]. در زمان قرارگیری آلیاژ در این دما و در مدت زمان طولانی (۳ سال) کاربیدها رشد کرده، کلوخه ای می شوند و کاربیدهای ثانویه شکل می گیرند، از طرفی شبکه کاربیدی که در اطراف مرز دانه تشکیل می شود منجر به افزایش سرعت شکست همراه با کاهش مقادیر استحکام نهایی و افزایش طول می شود. در جوشکاری لوله های نو به کار کرده و کار کرده به کار کرده مشکلاتی از قبیل عدم جوش پذیری مناسب و ترک خوردگی وجود دارد [۴-۵].

دلیل دیگر تخریب این لوله ها خزش، اکسیداسیون و کربوریزاسیون در دمای بالا است. پدیده ی خزش در اثر تغییرات زمینه ماده است و حرکت نابجائی ها در آلیاژ در مرز دانه ها جمع شده و باعث ایجاد حفرات خزشی می گردند و این تجمع در یک ردیف موجب ایجاد ترک های میکروسکوپی می گردد. بنابراین نه فقط بدلیل صرفه اقتصادی، بلکه به منظور دوام بیشتر، کاهش عیوب ساختار و ایمنی، متصدیان را متمایل به استفاده از پیشرفته ترین مواد برای لوله های مبدل و اجزاء خروجی مرتبط کرده است [۳]. در شکل ۱ شمائی از نحوه کار این لوله ها درون کوره را نشان می دهد. سطح داخلی آنها معمولاً دچار کربوراسیون و سطح بیرونی اکسیداسیون را تجربه می کند و در دمای ۱۰۵۰°C متحمل خزش دما بالا می شوند. در حین کار ریز ساختار دچار رسوب سختی شدید و تشکیل ترکیبات بین فلزی و کاربیدهای فلزی به صورت شبکه های کاربیدی ترد، عامل کاهش شکل پذیری و خواص مکانیکی و حرارتی می شود [۴-۶].

عملیات آنیل انحلالی می تواند شبکه کاربیدهای ترد را از بین ببرد. این کار باید در کل ساختار دانه ای اصلی و یا اینکه حداقل در مقطعی که می خواهد جوشکاری شود، انجام شود. البته پس از آنیل انحلالی لوله ها باید در هوا سریع سرد شوند. همچنین این عملیات انحلالی منجر به کاهش کرنش ریز ساختاری و بهبود مقاومت قطعات به تنش های حرارتی و مکانیکی در حین عملیات جوشکاری تعمیراتی شوند [۴-۵]. در این تحقیق، به بررسی نقش عملیات حرارتی آنیل انحلالی بر روی خواص آلیاژ Cr35-Ni45 پس از سرویس به مدت زمان طولانی و همچنین نقش دما و زمان این آنیل بر روی آلیاژ کار کرده می پردازیم.

۲- فازهای تشکیل دهنده



شکل ۱- شماتیک لوله های مقاوم به حرارت مورد استفاده در فرآیندهای سنتز گاز های هیدروکربنی [۳-۴].

که منجر به شکست لوله های از جنس این آلیاژ خواهد شد [۱۰]. در نمونه های پیر شده در دماهای بیش از ۱۰۰۰ درجه سلسیوس فاز G بعلت پایداری بیشتر NbC نسبت به آن کمتر دیده می شود. کاربیدها مورفولوژی ظریف خود را از دست داده و کاملاً بلوکی و کلوخه ای می شوند [۱۱-۱۰]. این تغییر ساختار باعث کاهش انعطاف پذیری می شود [۱۲-۱۳]. کاربیدهای نیوبوم پس از سرویس عمدتاً در شکل و حجم اولیه خود باقی می ماند. البته این کاربیدها در طول دانه و مرز دانه ها رسوب گذاری کرده و به خوبی در زمینه پخش می گردند و بیشترین مقاوت به تغییر شکل در اثر کرنش و خزش در دمای بالا را از خود نشان می دهند [۸].

۵- مواد اولیه و روش انجام آزمایشات

در این تحقیق از دو نمونه لوله رفورمر با طول ۱۰۰۰ میلیمتر (۱ متر)، قطر حدود ۱۰۰ میلیمتر (۴ اینچ) و به ضخامت ۹ میلیمتر که به مدت حدود ۳ سال متوالی در کوره تجزیه اتیلن و در دمای حدود ۱۰۵۰ درجه سلسیوس کار کرده بود و تحت شرایط پیرسازی قرار گرفته بود، استفاده گردید. ترکیب شیمیایی لوله ها و مقایسه آن با آلیاژ استاندارد در جدول ۱ آمده است. سپس لوله ها به طولهای ۲۵۰ میلیمتر مطابق شکل ۲ برش خوردند و شماره گذاری گردیدند. لوله های شماره ۱ الی ۶ مطابق جدول ۲ تحت آنیل انحلالی قرار گرفتند. لازم به ذکر است انتخاب دما و زمان عملیات آنیل بر اساس حداکثر امکانات عملی قابل انجام در محل سرویس و همچنین دمای سرویس در نظر گرفته شد. همچنین لوله شماره ۷ بدون عملیات حرارتی در شرایط پیر شده تحت دمای سرویس رها گردید. پس از قرارگیری در دمای آنیل لوله ها در جریان هوا تا دمای محیط سرد گردیدند.

به منظور بررسی ریزساختار، نمونه های متالوگرافی آماده شد و جهت اچ از محلول اسید اگزالیک (محلول ۱۰ گرم اسید اگزالیک و ۱۰۰ میلی لیتر آب، ۳ الی ۵ ثانیه در پتانسیل ۶ ولت با کاتد فولاد زنگ نزن و دمای محیط) و معرف ماربل (۶ گرم سولفات مس، ۵۰

کروم بالا، عناصر اضافه جزئی و کاربیدهای اولیه مقاوم به خوردگی در دمای بالای و استحکام پارگی خزش در دمای بالا را همزمان ایجاد می کنند. وجود کربن باعث تشکیل کاربیدهای آلیاژی زیر می شود [۶-۸]:

الف- کاربیدها، یا کربونتریدهای اولیه بین دانه ای به شکل عمومی $M(C,N)$ که M می تواند نیوبوم، تیتانیوم و یا زیرکونیوم باشد. این عناصر تاثیر بسزایی بر خواص دما بالا دارند و باعث افزایش مقاوم خزشی آلیاژ می گردند مانند NbC. این فازها ممکن است در نمونه اچ نشده قابل مشاهده باشند [۸-۱].

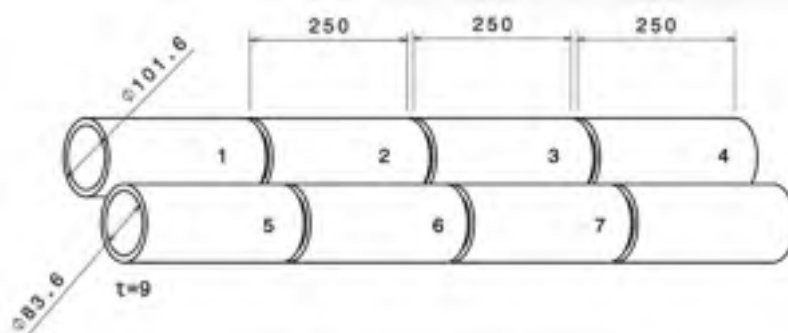
ب- کاربیدهای غنی بین دانه ای کروم به شکل M_7C_3 یا $M_{23}C_6$. این کاربیدها تاثیر عمیقی بر خواص آلیاژ دارند چون در دمای سرویس به علت واکنش های تجزیه و رسوب مجدد تولید کاربیدهای ثانویه به شکل نسبتاً پراکنده و یکنواخت می کنند [۸-۱].

۳- ساختار حالت ریخته شده (As Cast)

زمینه ساختارهای ریختگی نیکل-کرومی و یا کروم-نیکلی، کاملاً آستنیت و یا همراه با مقداری فریت هستند. بسته به میزان درصد کروم یا نیکل، این آلیاژها می توانند ریز ساختار آستنیتی (پایدار)، فریتی (پایدار البته نرم و شکل پذیر) و یا مارتزیتی (ناپایدار) باشند [۴]. ساختار حالت ریختگی تشکیل شده از یک زمینه آستنیتی و شبکه ای از کاربیدهای اولیه در یک منطقه بین دندریتی که کاربیدها ترکیب شیمیایی متفاوتی دارند [۱-۹].

۴- ساختار نمونه های پیر شده

کاربیدها تا دماهای زیر ۷۰۰ درجه سلسیوس تقریباً بدون تغییر هستند. اما از این دما تا دمای ۱۰۰۰ درجه سلسیوس تبدیل به یک فاز سیلیکاتی تحت عنوان فاز G می گردند [۱۰]. این فاز دارای ترکیبات Nb_3Ni_2Si یا $Nb_6Ni_{16}Si_7$ می باشد [۱]. در نمونه های با دمای بیش از ۷۰۰ درجه سلسیوس مقدار زیادی حفرات خزشی در تماس با کاربیدهای ثانویه $M_{23}C_6$ غنی از کروم دیده می شود



شکل ۲- نمای شماتیک برش لوله ها (اندازه ها بر حسب میلیمتر).

جدول ۱- ترکیب شیمیایی فلزات پایه و فلز پرکننده.

ترکیب شیمیایی عنصری (بر حسب درصد وزنی)								نمونه
Other (Rare)	Nb	Fe	Cr	Mn	Si	Ni	C	
P,S,Cu,W,Co,Mo	۰/۸۳	۱۴/۵۵	۳۴/۵۸	۱/۱۱	۲/۱۸	۴۵/۷	۰/۴۱	Tube No. 1
P,S,Cu,Co,Mo	۰/۸۰	۱۴/۹۰	۳۴/۱۵	۱/۰۸	۲/۲۶	۴۵/۸	۰/۴۲	Tube No. 2
P,S,Ti,W,Zr,Mo	۱/۰۰	۱۶/۰۰	۳۵/۰۰	۱/۰۰	۱/۶۰	۴۵/۰	۰/۴۵	ET45Micro Standard[8]

جدول ۲- پارامترهای عملیات حرارتی.

شماره لوله	عملیات حرارتی	دما (درجه سلسیوس)	زمان (ساعت)	نحوه سرد کردن
۱	آنیل انحلالی	۱۲۰۰±۲۰	۲:۰۰	سرد کردن در هوا
۲	آنیل انحلالی	۱۲۰۰±۲۰	۴:۰۰	سرد کردن در هوا
۳	آنیل انحلالی	۱۲۰۰±۲۰	۶:۰۰	سرد کردن در هوا
۴	آنیل انحلالی	۱۲۰۰±۲۰	۸:۰۰	سرد کردن در هوا
۵	آنیل انحلالی	۱۱۰۰±۲۰	۴:۰۰	سرد کردن در هوا
۶	آنیل انحلالی	۱۱۰۰±۲۰	۸:۰۰	سرد کردن در هوا
۷	بدون آنیل	-	-	-

۵۵×۱۰×۶/۷ میلی متری استفاده گردید که فقط ارزش مقایسه‌ای دارد. این آزمون فقط برای نمونه‌های شماره ۴، ۶ و ۷ انجام شد.

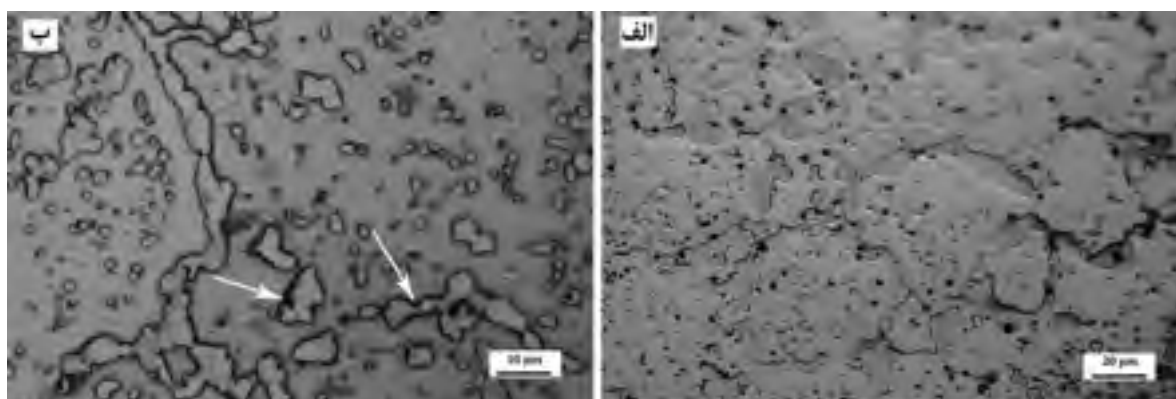
۶- نتایج و بحث

۶-۱- نتایج ریز ساختار میکروسکوپ نوری

شکل ۳ بیانگر ساختار لوله در نمونه شماره هفت (نمونه پس از سرویس به مدت سه سال) است.

در این شکل رشد کاربیدهای اولیه بر روی مرز دانه‌ها که مناطق پراثری و ترجیحی هستند به خوبی مشهود است که منجر به تشکیل شبکه کاربیدی به هم پیوسته شده است. این شبکه باعث رشد ناگهانی

میلی لیتر آب، ۵۰ میلی لیتر اسید کلریدریک و ۲ قطره اسید سولفوریک) استفاده گردید [۱۴]. برای مشاهده تصاویر از میکروسکوپ نوری صا ایران مدل IM-420 و Nikon و میکروسکوپ الکترونی روبشی LEO 435vp استفاده شد. همچنین به منظور ارزیابی خواص کششی، نمونه‌هایی براساس استاندارد ASTM E8 تهیه شد و با نرخ ۲ میلیمتر بر دقیقه تحت کشش قرار گرفت و جهت آزمون ضربه از روش شارپی و شیار V طبق استاندارد ASTM E23 استفاده گردید. ابعاد استاندارد آزمون ضربه شارپی ۵۵×۱۰×۱۰ میلیمتر است اما بعلا اینک ضخامت نمونه‌ها کمتر از ۱۰ میلیمتر بود و نمونه‌ها دارای مقطع گرد بودند، اجباراً از نمونه اندازه کوچک (Sub-size Specimen)



شکل ۳- نمونه لوله رفورمر آلیاژ ۳۵Cr-۴۵Ni پس از قرارگیری به مدت حدود ۳ سال متوالی در دمای سرویس، الف- بزرگنمایی ۹۰۰x ب- بزرگنمایی ۱۸۰۰x (مناطق مستعد ترک در شکل نشان داده شده است).

زمینه آستنیته پیوستگی خود را بدست آورده و انحلال باعث افزایش خواص مکانیکی آلیاژ به اندازه کافی گردیده، بدین معنی که پیوسته شدن زمینه آستنیت انعطاف پذیر و انحلال عنصر کروم در آن باعث افزایش همزمان انعطاف پذیری و استحکام یعنی افزایش تافنس می گردد.

۶-۲- نتایج ریز ساختار میکروسکوپ الکترونی

در تصویر میکروسکوپ الکترونی BS آلیاژ پیر شده و آنیل نشده یعنی شکل شماره ۷ الف نوع کاربیدها به خوبی قابل تشخیص هستند. بدین معنی که فازهای روشن از جنس نیویوم دار، از نوع NbC و ترکیبات G حاوی Nb و فازهای تیره از جنس کروم دار، از نوع Cr_7C_3 و $Cr_{23}C_6$ هستند [۱-۲]. شکل ۸ الف و ب طیف آنالیز EDS این فازها به همراه آنالیز عنصری آنها را به طور مجزا نشان می دهد. مرز کاربید-زمینه در امتداد کاربیدهای پیوسته مناطق مستعد برای رشد ترک در این نمونه می باشد. در شکل ۷ ب تأثیر عملیات حرارتی انحلالی بر مورفولوژی کاربیدها در نمونه آنیل شده، یعنی نمونه شماره چهار نسبت به شکل ۷ الف تشخیص داده می شود. در این تصویر کاربیدها پیوستگی خود را از دست داده اند و به صورت پخش و پراکنده در زمینه آستنیت پراکنده شده اند.

۶-۳- نتایج شکست نگاری

در آنالیز شکست، از سطح شکست نمونه های تست کشش نمونه برداری گردید. در شکل ۹ الف و ب نمونه شماره چهار در بزرگنمایی های مختلف و در شکل ۹ ج نمونه شماره هفت نشان داده و با یکدیگر مقایسه گردیده اند. همانگونه که مشاهده می شود شکست از نوع مخلوط بعلت وجود زمینه آستنیته در کنار کاربیدهای سخت در هردو نمونه بوده؛ اما در نمونه شماره هفت بعلت وجود کاربیدهای بیشتر و پیوسته تر و کرنش های پسماند از زمان سرویس، ترک های رشد کرده در اثر تجمع کرنش در کنار کاربیدها و نیز حفرات خزشی بجا مانده از زمان سرویس منجر به شکست بسیار زود هنگام این آلیاژ نسبت به نمونه شماره چهار گردیده است. بطوریکه این ترک ها و رشد ناگهانی آنها اجازه ورود آلیاژ را به منطقه تغییر شکل پلاستیک حتی به صورت جزئی نمی دهد. اما در نمونه شماره چهار با مشاهده میزان جزئی از شکست نرم ورود آلیاژ به منطقه تغییر شکل پلاستیک به صورت جزئی را توجیه می کند. در شکل ۹ ج ترک های میکروسکوپی رشد یافته که دهانه آنها باز شده است و باعث شکست و تخریب بسیار زود هنگام آلیاژ پیر شده می گردند، ملاحظه می شود.

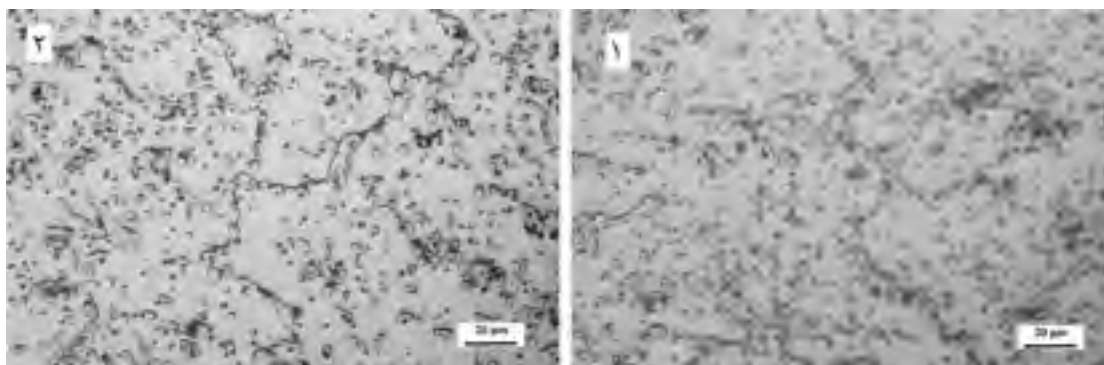
۶-۴- نتایج بررسی خواص کششی نمونه ها

نتایج آزمون کشش در شکل شماره ۱۰ نشان داده شده است.

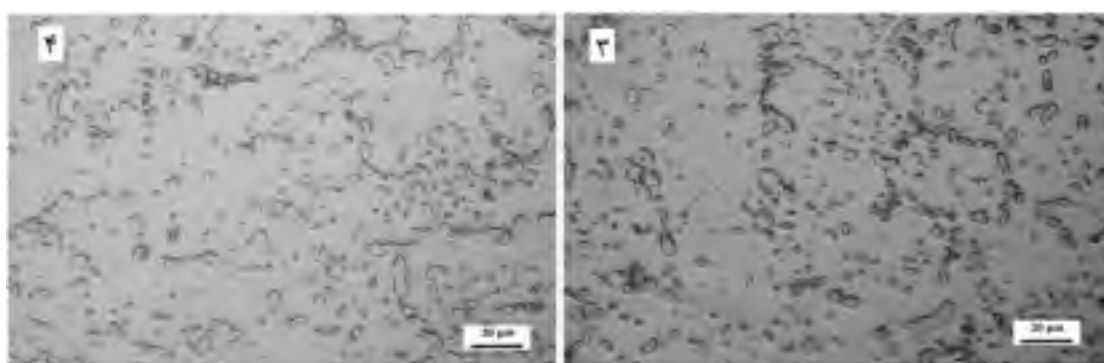
ترک حتی در بارگذاری های جزئی و یا ضربات مختصر و تنش های کم می گردد. همان گونه که مشاهده می شود حفرات خزشی در زمان سرویس ترجیحاً بر روی مرز این کاربیدها به وجود آمده اند [۱۱]. تنش های حرارتی که باعث کرنش درون شبکه می گردند باعث به وجود آمدن این حفرات شده و ترجیحاً در مرز بین دو فاز سخت یعنی کاربید و فاز نرم یعنی زمینه آستنیت به وجود آمده و رشد می کنند. در واقع همین کاربیدها و مناطق پر تنش کناری آنها و نیز حفرات خزشی موجود مناطق مستعد برای شروع رشد ترک در تنش های اعمالی بعدی به طور مثال تنش های حرارتی جوشکاری مجدد می گردد. از طرف دیگر کاهش میزان کروم زمینه در اثر رشد کاربیدها باعث کاهش استحکام آلیاژ و کاهش مقاومت به خوردگی آن پس از قرار گیری در دمای سرویس می گردد. این ترد شدگی، وجود حفرات و کاربیدهای به هم پیوسته نه تنها جوشکاری آلیاژ را دچار مشکل می کند بلکه در برخی موارد امکان انجام سایر عملیات ها مانند ماشین کاری، سنگ زدن و ... بر روی آلیاژ را از بین می برد.

پس از انجام آنیل انحلالی تأثیر قابل ملاحظه ای در انحلال این کاربیدها و حذف این حفرات مشاهده می شود؛ که البته هرچه دما و زمان نگهداری در دمای آنیل بیشتر باشد، میزان انحلال نیز افزایش یافته و آنیل کامل تری انجام می شود و از تردی و تخریب آلیاژ تحت تنش های بعدی می کاهد. سرعت سرد شدن بایستی به گونه ای باشد تا فرصت تشکیل کاربیدها حین سرد شدن فراهم نگردد و آنیل انحلالی مؤثر واقع شود. در شکل های ۴ و ۵ ساختار نمونه لوله های رفورمر از جنس همان لوله پیر شده پس از آنیل انحلالی در درجه حرارت ۱۲۰۰ درجه سلسیوس و در زمان های دو، چهار، شش و هشت ساعت مشاهده می گردد. تغییر فرم کاربیدها و تغییر مورفولوژی آنها پس از آنیل انحلالی در این شکل ها مشهود است. بدین معنی که آنیل انحلالی باعث شکست شبکه کاربیدی پیوسته شده در مرز دانه ها و انحلال آنها گردیده است. در شکل ۶ ساختار همان نمونه لوله های رفورمر پیر شده پس از آنیل انحلالی در درجه حرارت ۱۱۰۰ درجه سلسیوس و در زمان های چهار و هشت ساعت مشاهده می گردد. تغییر فرم کاربیدها و تغییر مورفولوژی آنها پس از آنیل انحلالی نیز در این شکل ها مشهود است؛ اما همانگونه که مشاهده می شود تأثیر دمای ۱۱۰۰ به اندازه ۱۲۰۰ درجه نبوده و کاربیدها نتوانسته اند پیوستگی خود را در حد انتظار از دست بدهند [۱-۳].

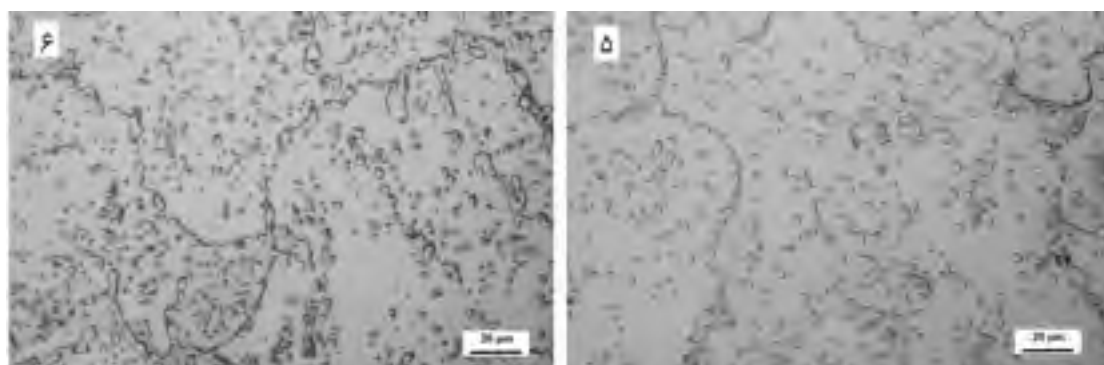
در نمونه های شماره سه و چهار به نظر می رسد هم دما و هم زمان (۱۲۰۰ درجه سلسیوس و زمان های شش و هشت ساعت) کافی بوده و به حد مورد توقع از آنیل انحلالی رسیده است. در این نمونه ها



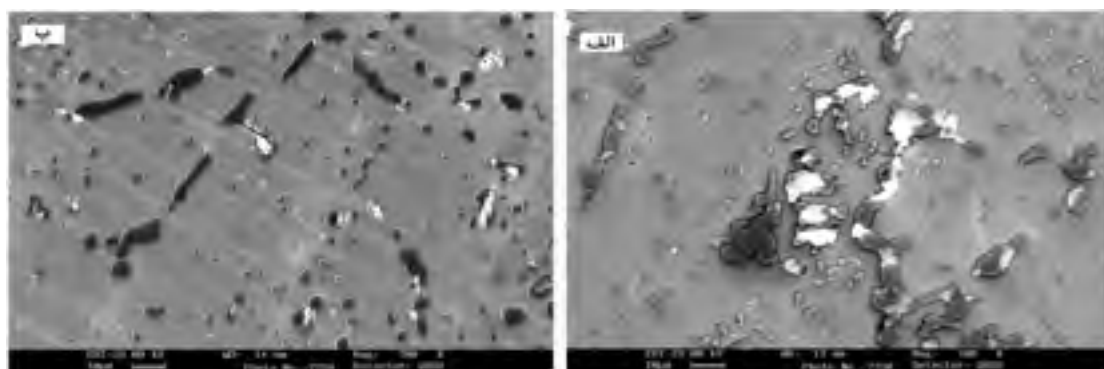
شکل ۴- نمونه لوله رفورمر آلیاژ Cr-۳۵Ni-۴۵ پس از قرارگیری به مدت حدود ۳ سال متوالی در دمای سرویس و سپس تحت آنیل انحلالی در ۱۲۰۰°C-۲ و ۹۰۰x بزرگنمایی، ۴ ساعت، ۱۲۰۰°C-۱ و ۹۰۰x بزرگنمایی.



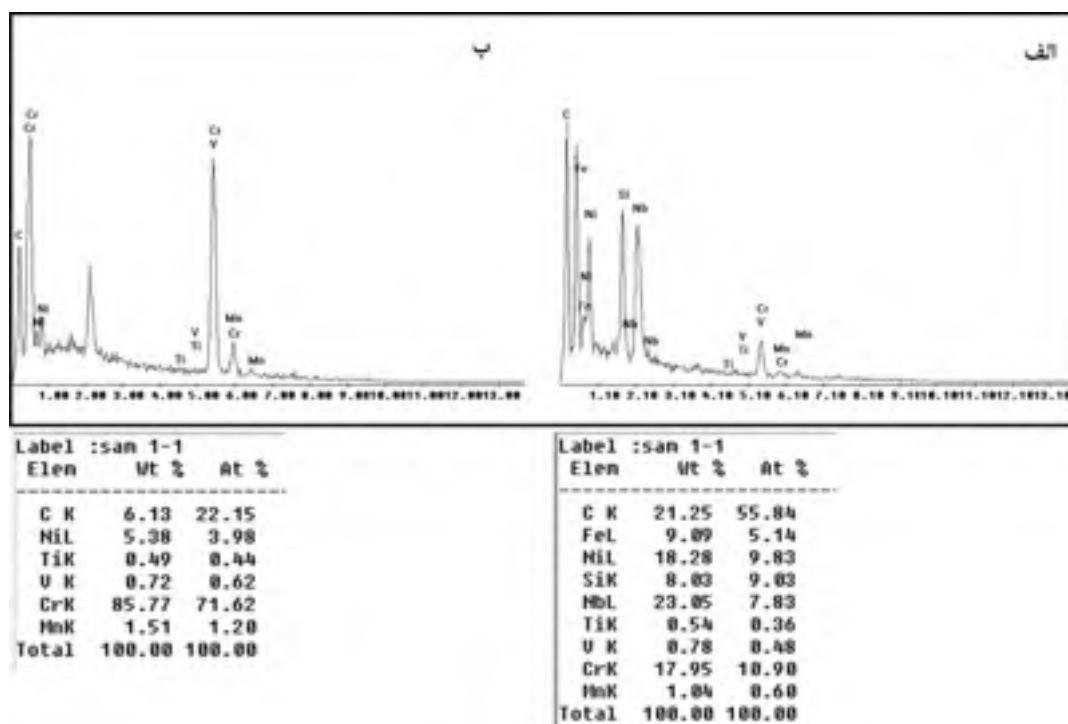
شکل ۵- نمونه لوله رفورمر آلیاژ Cr-۳۵Ni-۴۵ پس از قرارگیری به مدت حدود ۳ سال متوالی در دمای سرویس و سپس تحت آنیل انحلالی در ۱۲۰۰°C-۳ و ۹۰۰x بزرگنمایی، ۶ ساعت، ۱۲۰۰°C-۴ و ۹۰۰x بزرگنمایی، ۸ ساعت، ۱۲۰۰°C-۵ و ۹۰۰x بزرگنمایی.



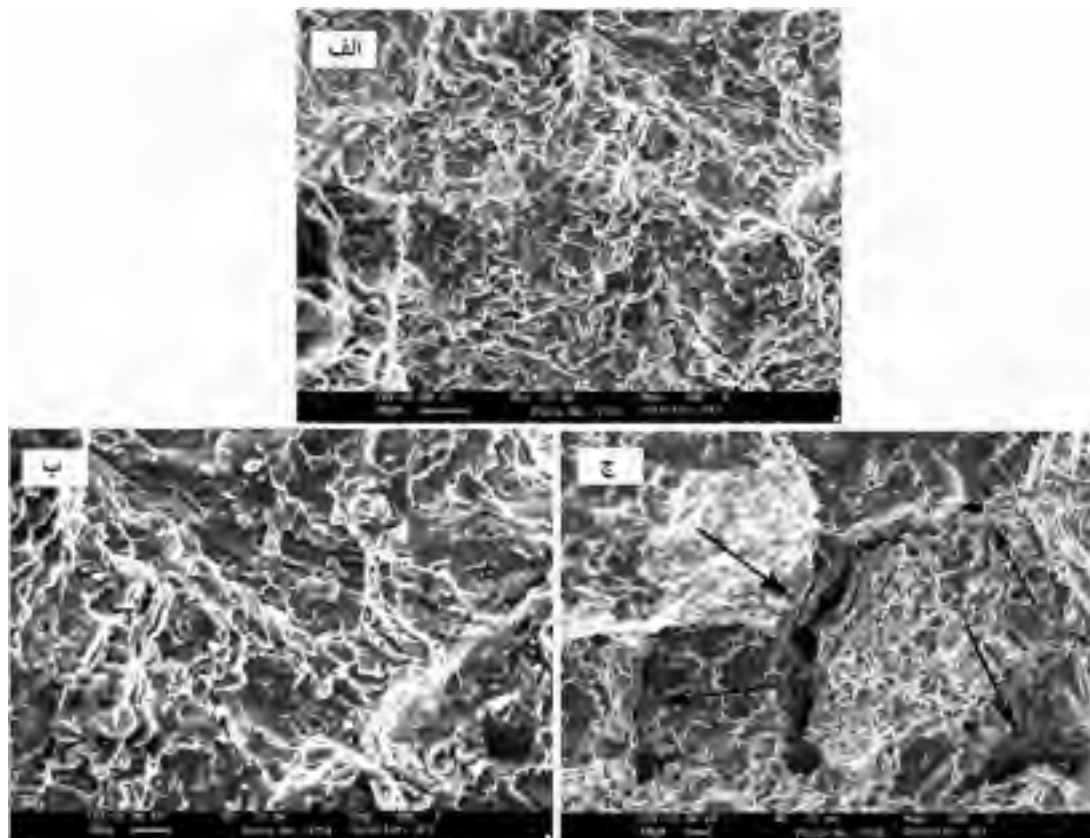
شکل ۶- نمونه لوله رفورمر آلیاژ Cr-۳۵Ni-۴۵ پس از قرارگیری به مدت حدود ۳ سال متوالی در دمای سرویس و سپس تحت آنیل انحلالی در ۱۲۰۰°C-۵ و ۹۰۰x بزرگنمایی، ۸ ساعت، ۱۲۰۰°C-۶ و ۹۰۰x بزرگنمایی، ۸ ساعت، ۱۲۰۰°C-۷ و ۹۰۰x بزرگنمایی.



شکل ۷- الف تصویر میکروسکوپ الکترونی BS مورفولوژی کاربیدها در نمونه پیر شده ب- تاثیر عملیات حرارتی انحلالی بر این کاربیدها در نمونه شماره ۴.



شکل ۸- الف طیف آنالیز EDS فازهای روشن و ب طیف آنالیز EDS فازهای تیره شکل ۷ به همراه آنالیز عنصری آنها.



شکل ۹- تصویر میکروسکوپ الکترونی الف و ب- سطح شکست نمونه پیر شده و عملیات حرارتی انحلالی شده به میزان کافی، در بزرگنمایی مختلف. ج- سطح شکست نمونه پیر شده. ترکهای میکروسکوپی با دهانه باز شده مشاهده می شود.

انعطاف پذیری به خوبی در نتایج آزمون کشش مشاهده می گردد. با افزایش دما و زمان عملیات حرارتی بر روی نمونه های پیر شده تردی ماده کمتر شده و نمونه توان نزدیکتر شدن به قله نمودار تنش کرنش مهندسی را بدست می آورد در نتیجه استحکام بالاتری از خود نشان می دهد. از طرف دیگر آنیل انحلالی میزان کروم موجود در زمینه آستنیتی را افزایش می دهد که این نیز منجر به افزایش استحکام زمینه آلیاژ در اثر انحلال این عنصر و در نتیجه منجر به افزایش استحکام آلیاژ می گردد. همچنین همزمان میزان انعطاف پذیری آلیاژ در اثر آنیل انحلالی افزایش می یابد. افزایش استحکام و انعطاف پذیری موجب افزایش سطح زیر نمودار تنش کرنش یعنی تافنس می گردد که تحت عنوان بهبود خواص مکانیکی آلیاژ پس از عملیات حرارتی انحلالی نسبت به حالت پیر شده (پس از سرویس) بیان می گردد. این خواص مکانیکی بازیافت شده با توجه به بارگذاری لوله ها حین سرویس تا حدی قابل قبول است [۱۰-۱۱].

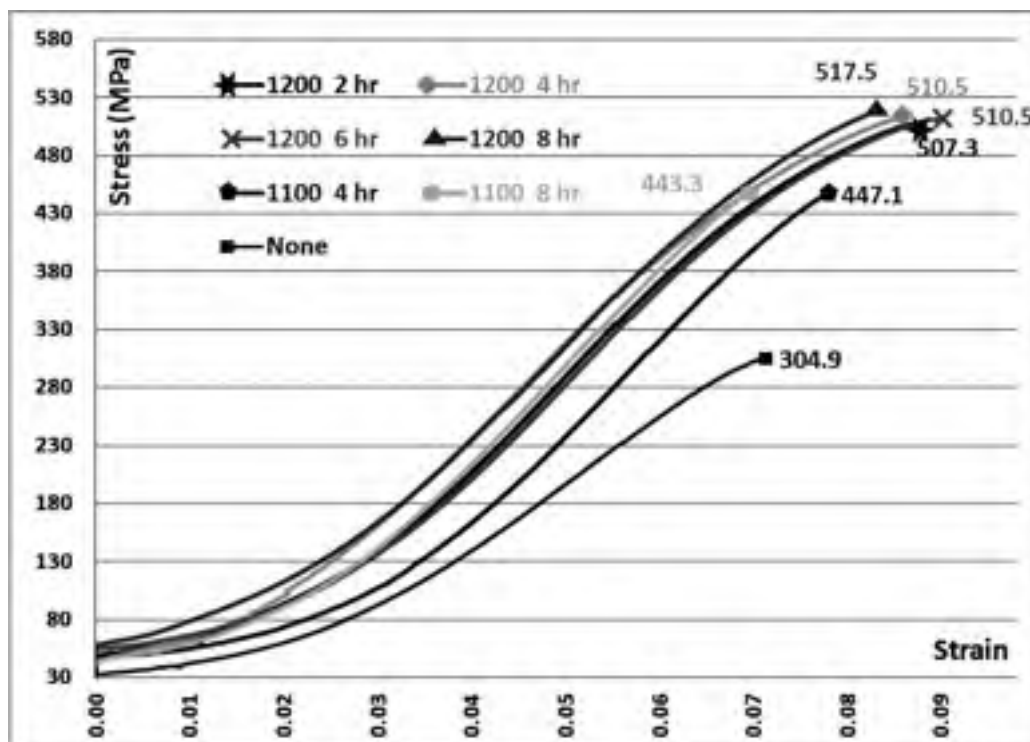
۶-۵- بررسی مقاومت به ضربه

در جدول شماره ۴ میانگین انرژی ضربه سه نمونه ضربه در هر لوله اندازه گیری گردید.

در جدول ۳ نیز مقادیر خواص کششی اتصالات در حالت های مختلف عملیات حرارتی با هم مقایسه شدند و تأثیر چشم گیر عملیات حرارتی آنیل انحلالی بر میزان استحکام کششی و میزان انعطاف پذیری اتصالات نسبت به نمونه پیر شده مشهود است.

هر چه میزان کاربیدها در این آلیاژ بیشتر و شکل آن به هم پیوسته تر باشد (مانند نمونه فقط پیر شده و آنیل نشده) استعداد آلیاژ برای شکست ترد و در استحکام های کمتر بیشتر است. اما هرچه از پیوستگی کاربیدها کاسته شود و از طرف دیگر مقداری از آنها در زمینه انحلال یابد (مانند نمونه های عملیات حرارتی شده) نه تنها استحکام آلیاژ افزایش می یابد بلکه به میزان انعطاف پذیری و در نتیجه به تافنس آن افزوده می گردد. همچنین آنیل انحلالی از میزان کرنش پسماند و تجمع یافته در مرز دانه ها و همچنین از حجم حفرات خزشی می کاهد. به عبارت دیگر کرنش باقیمانده را آزاد می کند [۴].

جوانه زنی و تشکیل ترک های ریز ناشی از اختلاف سختی شدید فازهای نمونه های پیر شده سبب افت خواص مکانیکی نمونه نسبت به نمونه ریختگی می گردد. به تبع آن مقدار استحکام کاهش اما بیشترین کاهش در انعطاف پذیری مشهود است. آنیل انحلالی تا حدودی خواص مکانیکی آلیاژ را توانسته بازیابی کند. تأثیر دما و زمان عملیات حرارتی بر خواص مکانیکی یعنی هم استحکام و هم



شکل ۱۰- نمودارهای تنش برحسب کرنش برای شرایط مختلف عملیات حرارتی.

جدول ۳- خواص مکانیکی منتج از آزمون کشش نمونه ها در شرایط مختلف عملیات حرارتی.

شماره نمونه	شرایط عملیات حرارتی	استحکام کششی نهایی (MPa)	درصد ازدیاد طول (%)
۱	۱۲۰۰°C و ۲ ساعت	۵۰۷/۳±۹/۱	۵/۱±۱/۲
۲	۱۲۰۰°C و ۴ ساعت	۵۱۰/۵±۸/۷	۶/۵±۰/۴
۳	۱۲۰۰°C و ۶ ساعت	۵۱۰/۵±۸/۸	۶/۵±۰/۳
۴	۱۲۰۰°C و ۸ ساعت	۵۱۷/۵±۷/۳	۷/۳±۰/۷
۵	۱۱۰۰°C و ۴ ساعت	۴۴۷/۱±۷/۵	۴/۵±۰/۹
۶	۱۱۰۰°C و ۸ ساعت	۴۴۳/۳±۷/۳	۴/۶±۰/۶
۷	بدون عملیات حرارتی	۳۰۴/۹±۱۴/۵	۲/۰±۱/۳

جدول ۴- مقادیر انرژی ضربه گزارش شده در آزمون ضربه نمونه شیاردار در شرایط مختلف عملیات حرارتی.

شماره نمونه	شرایط عملیات حرارتی	انرژی ضربه (J)
۴	۱۲۰۰°C و ۸ ساعت	۴/۹±۰/۴
۶	۱۱۰۰°C و ۸ ساعت	۳/۷±۰/۳
۷	بدون عملیات حرارتی	۲/۰±۰/۲

آنها می گردد. در نمونه پیر شده شروع شکست آلیاژ از حفرات خزشی ایجاد شده حین سرویس آغاز می گردد. چیزی که در نمونه آنیل شده دیده نمی شود.

۲- تأثیر دمای آنیل انحلالی ۱۱۰۰ درجه سلسیوس به اندازه دمای ۱۲۰۰ درجه سلسیوس نبوده و کاربیدها در این دما نتوانسته اند پیوستگی خود را در حد انتظار از دست دهند. همچنین زمان حداقل شش ساعت جهت آنیل کافی بوده و حداقل توقع از آنیل انحلالی را برآورده کرده است.

۳- عملیات حرارتی آنیل انحلالی تا حدودی خواص مکانیکی یعنی هم استحکام و هم انعطاف پذیری و هم انرژی ضربه آلیاژ را توانسته بازیابی کند. آنیل استحکام آلیاژ پیر شده را به میزان ۷۰ درصد افزایش داده و انعطاف پذیری بیش از ۲ برابر می گردد. عملیات حرارتی آنیل انحلالی همچنین تأثیر مثبت بیش از ۲ برابر بر انرژی ضربه دارد.

با افزایش دما و زمان عملیات حرارتی افزایش انرژی ضربه به دلیل انحلال بیشتر کاربیدها و کاهش تمایل به شکست ترد مشاهده می شود. همچنین کاهش حفرات خزشی حین آنیل انحلالی در افزایش انرژی ضربه نیز مؤثر است. در نمونه عملیات حرارتی نشده بعلت قرارگیری بلند مدت نمونه در دمای سرویس، رشد کاربیدها ترجیحاً در مرز دانه ها و همچنین پدیده فروپاشی که در مدت زمان قرارگیری در سرویس اتفاق افتاده است، فلز به شدت ترد است به صورتی که انرژی ضربه اندک است و اندازه گیری آن مشکل می باشد.

نتیجه گیری

۱- عملیات آنیل انحلالی بر روی نمونه پیر شده تأثیر قابل ملاحظه ای در انحلال کاربیدها و حذف حفرات خزشی دارد؛ آنیل باعث شکست شبکه کاربیدی پیوسته شده در مرز دانه ها و انحلال

مراجع

- [1] I. A. Sustaita-Torres, S. Haro-Rodriguez, Aging of a cast 35Cr-45Ni heat resistant alloy, Materials Chemistry and Physics, Vol. 133, 2012, Pp. 1018-1023.
- [2] حسن کاظم پور لیاسی، مصطفی خانمحمدی، ارزیابی وضعیت و عمر باقیمانده لوله کوره رفورمر یک واحد پتروشیمی از جنس ۲۵Cr۳۵Ni-Nb، اولین کنفرانس نفت، گاز، پتروشیمی و نیروگاهی، تهران، ۱۳۹۱.
- [3] J. Huber, D. Jakobi, Centricast Materials for High-Temperature Service, International Conference & Exhibition of Nitrogen + Syngas, Dusseldorf Germany, 2011.
- [4] A. Reihani, S. A. Razavi, Failure Analysis of Welded Radiant Tubes Made of Cast Heat-Resisting Steel, Journal of Failure Analysis and Prevention, Vol. 13, 2013, Pp. 658-665.
- [5] A. Babakr, F. Habiby, Lengthening, Cracking and Weldability Problems of Fe-Ni-Cr Alloy Tube, Journal of Minerals & Materials Characterization & Engineering, Vol. 8, No.2, 2009, Pp. 133-148.
- [6] Schmidt+Clemens Group, Data Information for Centralloy ET 45 Micro, Lindlar Germany, 2009.
- [7] A. Al-Meshari, J. Little, Oxidation of Heat-resistant Alloys, Oxidation of metals, Vol.69, 200, Pp. 109-118.
- [8] R. Kirchheiner and Peter Woelpert, Niobium in Centrifugally Cast Tubes for Petrochemical Applications, Schmidt+Clemens GmbH+Co. (S+C), 51779 Lindlar Germany, 2009.
- [9] M. Schütze, E. Berghof-Hasselbacher, Development of an atlas of microstructures for the latest heat-resistant cast alloys, Corrosion Conference 2007, NACE International, Paper No. 07425.
- [10] M. Mostafaei, M. Shamanian H. Purmohamad, M. Amini, A. Saatchi, Microstructural degradation of two cast heat resistant reformer tubes after long term service exposure, Engineering Failure Analysis, Vol. 18, 2011, Pp.164-171.
- [11] مهدی امینی، مرتضی شمعیان، جوشکاری تعمیر لوله های رفورمر؛ فرصت ها و چالش ها، دومین همایش علوم و فناوری های نوین در صنعت پالایش نفت، ۱۳۹۰.
- [12] J. Vekeman, M. De Waele, Repair Welding of HP40-Nb, Welding in the World, Vol. 54, 2010, Pp. 34-42.
- [13] A. Alvino, D. Lega, Damage characterization in two reformer heater tubes after nearly 10 years of service at different operative and maintenance conditions, Engineering Failure Analysis, Vol.17, 2010, Pp. 1526-1541.
- [14] G. F. Vander Voort., Vol.9 of the ASM Handbook, Metallography and Microstructures, ASM Handbook Committee. Materials Park OH, 2004

آنالیز تخریب از نوع خوردگی تیوب مبدل حرارتی دریافت کننده آب خلیج فارس

سید محمدحامد حسینی^{۱*}، امیر پاشا^۲

^۱ استادیار، گروه پژوهش خوردگی فلزات، پژوهشکده حفاظت صنعتی، پژوهشگاه صنعت نفت، تهران
^۲ مربی، گروه پژوهش خوردگی فلزات، پژوهشکده حفاظت صنعتی، پژوهشگاه صنعت نفت، تهران

* نویسنده مسئول: hoseinyh@ripi.ir

تاریخ دریافت: ۱۳۹۳/۱۲/۱۸ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۴/۰۵/۰۷

چکیده

مونل ۴۰۰ یکی از مهمترین آلیاژهای پایه نیکل است که مقاومت به خوردگی، قابلیت جوش پذیری و استحکام بالایی داشته و کاربرد گسترده‌ای در صنایع دریایی خصوصاً مبدل‌های حرارتی و بویلرها دارد و بطور معمول در تیوب سیستم‌های خنک کننده آبی خصوصاً در سیستم‌هایی که از آب دریا به عنوان سیال خنک کننده استفاده می‌کنند، بکار می‌رود. در این مقاله علل تخریب زود هنگام یک نمونه تیوب از جنس مونل که در مبدل حرارتی یک سیستم خنک کننده آبی در یکی از پالایشگاه‌های نفت جنوب کشور که مستقیماً از آب دریای خلیج فارس تغذیه می‌شود، با روش‌های مختلف از قبیل بررسی‌های میکروسکوپی ریزساختار و سطوح داخلی تیوب، تست میکروبی آب دریا، طیف سنجی فلورسانس اشعه ایکس و غیره مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان دهنده وجود باکتری‌های احیاء کننده سولفات و تیوسولفات و تولید کننده اسید در آب ورودی به مبدل و تشکیل رسوب‌های سولفیدی بر روی سطح داخلی تیوب‌ها می‌باشد. در نهایت علت اصلی تخریب تیوب، خوردگی حفره‌ای است که از داخل تیوب شروع شده و مکانیزم غالب برای خوردگی، خوردگی میکروبی تشخیص داده شد.

کلمات کلیدی: آنالیز تخریب، خوردگی میکروبی، مونل ۴۰۰، تیوب مبدل حرارتی، آب دریا.

Corrosion Failure Analysis of a Heat Exchanger Tube Fed from Persian Gulf Water

S. M. Hamed Hoseiny^{*1}, A. Pasha²

¹ Assistant Prof., Corrosion Research Group, Research Institute of Petroleum Industry (RIPI), Tehran.

² Lecturer, Corrosion Research Group, Research Institute of Petroleum Industry (RIPI), Tehran.

* Corresponding Author: hoseinyh@ripi.ir

Submission: 2015, 03, 09 Acceptance: 2015, 07, 29

Abstract

Monel 400 is one of the most important nickel-based alloys which possesses high corrosion resistance, weldability and strength and is employed extensively in marine industries particularly in heat exchangers and boilers. It is generally used as tubes in water cooling systems especially where sea water is used as cooling water. In the current work, the causes of premature failure of a Monel heat exchanger tube of a water cooling system of an oil refinery in the south of Iran which is fed directly from Persian Gulf sea water were studied by means of different microscopical and analytical techniques. The results indicated the presence of sulfate and thiosulfate reducing bacteria as well as acid producing bacteria in the water entering the heat exchanger, in addition to formation of sulfide compounds on the internal surface of the tubes. Consequently, the main cause of failure of the tube was determined to be pitting corrosion which was dominantly initiated due to microorganisms in the sea water.

Keywords: Failure Analysis, Microbial Corrosion, Monel 400, Heat Exchanger Tube, Sea Water.

۱- مقدمه

سیستم‌های خنک کننده در معرض بسیاری از انواع خوردگی و خسارت‌ها قرار دارند. تنوع این نوع خسارت‌ها ناشی از تفاوت در طراحی، دما، سرعت حرکت سیال، ترکیب شیمیایی آب و حضور انواع باکتری‌های عامل خوردگی میکروبی در آن، ترکیب شیمیایی آلیاژهای به کار رفته در سیستم و فرایند آن می‌شود. سیستم‌های خنک کننده از نظر فرایندی در سه نوع یک بار گذرا (Once Through)، گردش بسته (Closed Recirculating) و گردش باز (Open Recirculating) در صنعت وجود دارند. خوردگی و فولینگ از جمله مشکلاتی هستند که در تمام این سیستم‌ها رخ خواهند داد اما خسارات ناشی از آلودگی میکروبی به طور معمول در سیستم‌های باز (یک بار گذرا و گردش باز) رخ می‌دهد [۱].

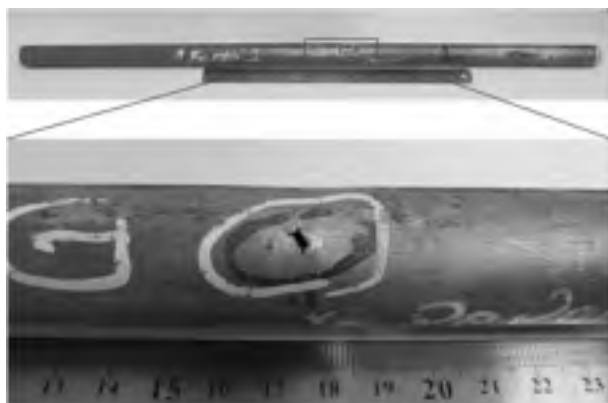
مبدل‌های حرارتی، مهمترین بخش از یک سیستم خنک کننده آبی را تشکیل می‌دهند. در مبدل‌های حرارتی، انتقال حرارت عموماً بین دو جریان سیال صورت می‌گیرد. مبدل حرارتی در واقع مسیر این جریان‌ها را تعیین می‌کند بطوریکه دو جریان سیال به واسطه یک دیواره رسانا، در حالیکه تماس فیزیکی با یکدیگر ندارند، در تماس حرارتی با هم قرار می‌گیرند. یکی از متداول‌ترین مبدل‌های حرارتی که در پالایشگاه‌های نفت مورد استفاده قرار می‌گیرد مدل پوسته-تیوب (Shell-and-tube) است که در آن آب از داخل تیوب‌ها عبور کرده و در اثر انتقال حرارت از طریق دیواره نازک تیوب، موجب کاهش دمای سیال داخل پوسته (Shell) می‌گردد. در این مبدل‌ها تیوب نقش اساسی بر عهده دارد و بنابراین هرگونه ایجاد خسارت در تیوب‌ها در اثر خوردگی یا عوامل دیگر می‌تواند موجب توقف یا اختلال در عملکرد مبدل گردد.

مونل ۴۰۰ یکی از مهمترین آلیاژهای پایه نیکل است که حاوی درصد بالایی مس و مقادیر کمی از عناصر آهن، منگنز، سیلیکون و کربن می‌باشد. این آلیاژ همواره به صورت محلول جامد یافت می‌شود. مقاومت به خوردگی، قابلیت جوش پذیری و استحکام بالا از ویژگی‌های آن بوده و به همین دلیل کاربرد گسترده‌ای در صنایع دریایی خصوصاً مبدل‌های حرارتی و بویلرها دارد [۲-۴]. مونل، یکی از آلیاژهایی است که بطور معمول در تیوب سیستم‌های آب خنک کننده خصوصاً در سیستم‌هایی که از آب دریا به عنوان سیال خنک کننده استفاده می‌کنند، بکار می‌رود. یکی از دلایل این امر مقاومت به خوردگی یکنواخت بالای این آلیاژ می‌باشد. البته یکی از نقاط ضعف آن عدم مقاومت در برابر فولینگ توسط باکتری‌های

موثر بر خوردگی موجود در آب دریا است و همچنین این آلیاژ در آب دریای ساکن، تمایل به حفره‌ای شدن (Pitting) دارد [۵]. نرخ خوردگی آن با افزایش درصد نیکل بطور قابل توجهی کاهش می‌یابد. یافته‌های فرند (Friend) [۶] نشان داده است که در آلیاژهای نیکل/مس که میزان نیکل در آنها بالای ۳۰ درصد است، لایه پسیو تشکیل شده از نظر ساختاری همانند لایه تشکیل شده بر روی نیکل خالص است. از طرف دیگر محاسبات یولینگ (Uhlig) و همکارش نشان داده است که حداقل ۳۵ درصد نیکل برای تشکیل لایه پسیو مورد نیاز است [۷]. در واقع آلیاژهای پایه نیکل حاوی کمتر از این مقدار از نیکل، رفتاری همانند مس دارند.

خوردگی حفره‌ای را در واقع می‌توان مخربترین نوع خوردگی موضعی دانست. جریان راکد (Stagnation) و یا تناوبی (Intermittent) از مهمترین عوامل در خوردگی موضعی مونل ۴۰۰ شناخته شده‌اند [۸، ۹]. مونل ۴۰۰ به خوردگی حفره‌ای و شیاری که در آن‌ها کلرایدها در لایه پسیو نفوذ می‌کنند، حساس است. سولفیدها می‌توانند موجب بهبود و یا تخریب لایه اکسیدی شوند. شوماخر (Schumacher) [۱۰] نشان داده است که مونل ۴۰۰، حساس به خوردگی زیر رسوبی و پیل‌های اختلاف غلظت اکسیژن (Oxygen concentration cell) تشکیل شده توسط باکتری می‌باشد. بیوفیل‌های میکروبی می‌توانند در تمام سطوحی که با محیط‌های آبی در تماس هستند رشد کنند. ویژگی‌های شیمیایی و الکتروشیمیایی تکیه‌گاه بیوفیل (Substratum) تاثیر قابل توجهی بر نرخ تشکیل و نحوه توزیع پیل‌ها (Cell distribution) و فیلم‌های میکروفولینگ، در اولین ساعات تماس با آب دریا دارند. غلظت الکترولیت، pH و یون‌های آلی و معدنی نیز می‌توانند بر تشکیل فیلم‌های میکروبی تاثیر بگذارند [۱]. بیوفیل‌ها در فصل مشترک فلز/بیوفیل تشکیل محیطی می‌دهند که اساساً از نظر pH، میزان اکسیژن حل شده و نوع یون‌های آلی و معدنی، متفاوت از توده سیال (Bulk medium) اطراف آن است [۹].

خوردگی حفره‌ای تیوب‌های از جنس مونل ۴۰۰ در حضور باکتری‌های احیا کننده سولفات (Sulfate Reducing Bacteria) یا به اختصار (SRB) به صورت زدایش انتخابی نیکل از آلیاژ در محیط‌های آبی مختلف از جمله خلیج فارس و مصب رودخانه (Estuarine) گزارش شده است [۸، ۹]. در جای دیگر خوردگی حفره‌ای در تیوب‌های مونلی مبدل حرارتی مربوط به یک نیروگاه هسته‌ای در اثر آلیاژزدایی مشاهده شده که در آن رسوب‌های تشکیل شده توسط باکتری‌های رسوب دهنده آهن و منگنز به همراه SRB حاوی مقادیر زیاد مس،



شکل ۱- تصویر تیوب ارسالی که وجود یک سوراخ بر روی این تیوب را نشان می‌دهد.

عرضی و طولی برش داده شد و تصاویری از سطح داخلی این قطعه توسط دوربین دیجیتال تهیه گردید.

۲-۲- آنالیز آب دریا و رسوبها

پس از برش مقطعی از تیوب در نزدیکی سوراخ ایجاد شده، مقداری رسوب پودری شکل از داخل تیوب استخراج شد که درصد ترکیب شیمیایی آن به روش طیف سنجی فلورسانس اشعه ایکس (XRF) و با استفاده از یک دستگاه Thermo Scientific Niton XL3t XRF Analyzer مورد بررسی قرار گرفت. آنالیز ترکیب آب دریای ورودی به تیوب‌ها نیز با استفاده از روش اشاره شده در استانداردهای ASTM که در جدول ۷ به جزئیات آن اشاره شده است انجام شد. برای اندازه‌گیری pH آب دریا توسط یک pH متر آزمایشگاهی مدل Metrohm 827 pH Lab استفاده شد.

۲-۳- مطابقت با استاندارد

برای حصول اطمینان از انطباق تیوب ارسال شده با استاندارد مربوط به تیوب‌های از جنس مونل ۴۰۰ (ASTM B163)، ترکیب شیمیایی و خواص مکانیکی آلیاژ تیوب به ترتیب از طریق کوانتومتری، تست کشش و سختی سنجی اندازه‌گیری شد. آزمون کشش، مطابق با استاندارد ASTM E8 بر روی یک نمونه از تیوب به طور full section و با طول سنج ۱۰۰ میلی‌متر، در دمای اتاق اندازه‌گیری شد. سختی تیوب نیز به روش راکول B و مطابق با استاندارد

آهن، منگنز و سیلیکون و همچنین مقادیر کاهش یافته نیکل بوده است [۹].

در این مقاله، علل خوردگی موضعی زود هنگام (حدود دو هفته) تیوب مبدل حرارتی سیستم خنک کننده آبی یکی از پالایشگاه‌های نفت در جنوب ایران مورد بررسی قرار گرفته است. سیستم خنک کننده آبی از نوع یک‌بار گذرا و تیوب‌ها از جنس مونل ۴۰۰ بوده و از آب خلیج فارس به عنوان سیال خنک کننده استفاده شده است. در این راستا علاوه بر بررسی‌های میکروسکوپی و آزمون‌های مکانیکی بر روی تیوب و همچنین آنالیز رسوب‌های تشکیل شده، وجود باکتری‌های عامل خوردگی میکروبی در آب دریای ورودی به مبدل مورد آزمون قرار گرفت.

۲- روش تحقیق

نمونه تخریب شده از تیوب یکی از مبدل‌های حرارتی نصب شده در یکی از پالایشگاه‌های جنوب کشور جدا گردید. تیوب مورد بررسی از جنس مونل ۴۰۰ (UNS No 4400)، قطر بیرونی آن ۲۵/۴ میلی‌متر، و پوسته مبدل مورد نظر نیز از جنس فولاد کربنی ساده A516 Gr 60N بود. برخی از شرایط عملیاتی مبدل حرارتی مورد بررسی در جدول ۱ ارائه شده است.

سیال خنک کننده ورودی تیوب‌ها آب دریای خلیج فارس است که مستقیماً از این دریا تغذیه می‌شود. لازم به ذکر است که از کلرزنی یا تزریق ازن و هیچ گونه روش دیگر گندزدایی در سیستم مبدل به منظور مقابله با خوردگی و فولینگ ناشی از موجودات زنده (Microbiological fouling) استفاده نمی‌شود. به منظور پی بردن به علل خوردگی و تخریب تیوب، آزمایشها و بررسیهای گوناگونی به عمل آمد که شرح آن در ذیل ارائه می‌گردد:

۲-۱- بررسی ظاهری

تصویر قطعه تیوب مورد بررسی در شکل ۱ نشان داده شده است. همانطور که در این شکل مشاهده می‌شود یک سوراخ بر روی این تیوب ایجاد شده است. پس از تصویربرداری، به منظور بررسی دقیق‌تر سطوح داخلی، این تیوب از مکان‌های مختلف به صورت

جدول ۱- شرایط عملیاتی تیوب مبدل حرارتی

پارامتر	داخل تیوب	داخل پوسته
فشار سیال	۳ kg/cm ²	۱۷ kg/cm ²
دمای سیال ورودی	۳۳°C	۶۸°C
دمای سیال خروجی	۴۳°C	
فلوی کل سیال	۵۴۵۰۰ kg/h	۳۵۲۸۳ kg/h

بوده و بر اساس استاندارد NACE TM0194 انجام شده است. البته گروه‌های متفاوتی از میکروارگانیسم‌ها شامل باکتری‌ها، آرکی‌ها، جلبک‌ها، قارچ‌ها و غیره به صورت تکی یا اجتماعات میکروبی در بروز و تشدید روند خوردگی و گرفتگی میکروبی نقش دارند ولی با توجه به تجارب به دست آمده از بررسی آب و خوردگی‌های ایجاد شده در ناحیه پالایشگاه مورد نظر و جنس تیوب بکار رفته در سیستم مورد بررسی علاوه اذعان منابع معتبر [۱۱، ۱۲] این چهار گروه از باکتری‌ها که برای این تحقیق انتخاب شده‌اند جزء مهمترین عوامل میکروبی موثر در خوردگی میکروبی هستند.

۳- نتایج و بحث

تصاویر سطح داخلی تیوب در شکل‌های ۲ و ۳ نشان داده شده است. وجود حفرات نسبتاً درشت بر روی سطح داخلی این تیوب در تصاویر به وضوح قابل مشاهده است. تعداد زیادی از این نوع حفرات در اندازه‌های مختلف و همچنین رسوب تیره رنگ با چسبندگی بسیار بالا بر روی سطح در سر تا سر سطح داخلی تیوب به چشم می‌خورد. با توجه به وجود این حفرات و شکل ظاهری سوراخ‌های ایجاد شده در روی تیوب به وضوح، نشان می‌دهد که مکانیزم اصلی تخریب در تیوب مورد بررسی، خوردگی حفره‌ای می‌باشد. همچنین از شکل ظاهری سوراخ‌ها مشخص است که خوردگی از سطح داخلی تیوب شروع شده و پس از اشاعه به سطح خارجی آن باعث ایجاد سوراخ در تیوب شده است.

با توجه به نتایج بدست آمده از آزمون‌های کوانتومتری و مکانیکی که به ترتیب در جداول ۲ و ۳ ارائه شده‌اند، آلیاژ تیوب مورد بررسی مطابق با استاندارد مربوطه بوده و مشکلی از این لحاظ ندارد. اگرچه میزان آهن موجود در آلیاژ در محدوده تعیین شده توسط استاندارد است اما مقدار آن به صورت محلول جامد در ترکیب شیمیایی آلیاژ، بسیار پایین (۰/۵ درصد وزنی) و نزدیک به حد پایین این محدوده

ASTME18 اندازه‌گیری شده است. با توجه به مدارک دریافت شده در مورد ساختار و استانداردهای بکار رفته در طراحی و ساخت مبدل مورد نظر، تیوب‌های بکار رفته در این مبدل باید مطابق با استانداردهای تعریف شده برای مونل ۴۰۰ با ساختار آنیل شده باشد. بنابراین خواص اندازه‌گیری شده با همین استاندارد و شرایط مقایسه شده است.

۲-۴- بررسی‌های میکروسکوپی

به منظور بررسی ریزساختار تیوب و حصول اطمینان از عدم وجود نقص از قبیل آخالهای غیر فلزی و تخلخل در ریزساختار آن و همچنین بررسی احتمال تشکیل حفرات خوردگی در یک فاز مشخص از ریزساختار تیوب، سطح مقطع و قسمتی از سطح داخلی تیوب (که حاوی حفره بود) مورد بررسی‌های متالوگرافی قرار گرفتند. بدین منظور این نمونه‌های برش داده شده از تیوب، بعد از پرداخت مکانیکی، با محلولی حاوی ۸ گرم $FeCl_3$ ، ۲۵ میلی لیتر HCl و ۱۰۰ میلی لیتر آب، حکاکی شیمیایی گردیدند. این نمونه‌ها سپس توسط میکروسکوپ نوری و میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مجهز به Field Emission Gun (FEG) و آشکار ساز طیف سنجی تفکیک انرژی (EDS) مورد بررسی قرار گرفته و تصاویری از آن‌ها در بزرگنمایی‌های مختلف تهیه گردید. همچنین به منظور شناسایی رسوبهای چسبیده به سطح داخلی تیوب از SEM و EDS مرتبط با آن استفاده گردید.

۲-۵- آزمون‌های میکروبی نمونه آب دریا

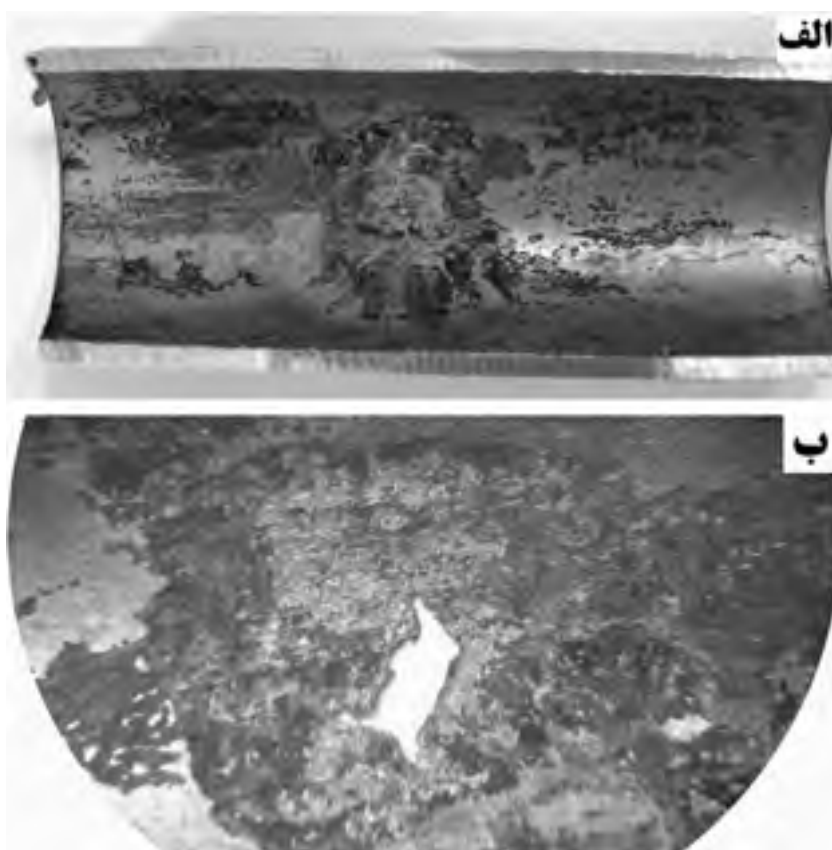
به منظور بررسی وجود باکتری‌های خوردنده در آب دریای بکار رفته در سیستم خنک‌کننده مورد نظر، نمونه آب دریا تحت آزمون‌های میکروبی قرار گرفت. این آزمون‌ها شامل بررسی وجود باکتری‌های تولید کننده اسید (Acid Producing Bacteria) یا به اختصار (APB)، باکتری‌های SRB، باکتری‌های احیاء کننده تیوسولفات (Thiosulfate Reducing Bacteria) یا به اختصار (TRB) و باکتری‌های هتروتروف هوازی (Heterotrophic Bacteria) یا به اختصار (HB)

جدول ۲- نتایج آزمایش کوانتومتری تیوب تخریب شده به همراه محدوده پذیرش در استاندارد (درصد وزنی)

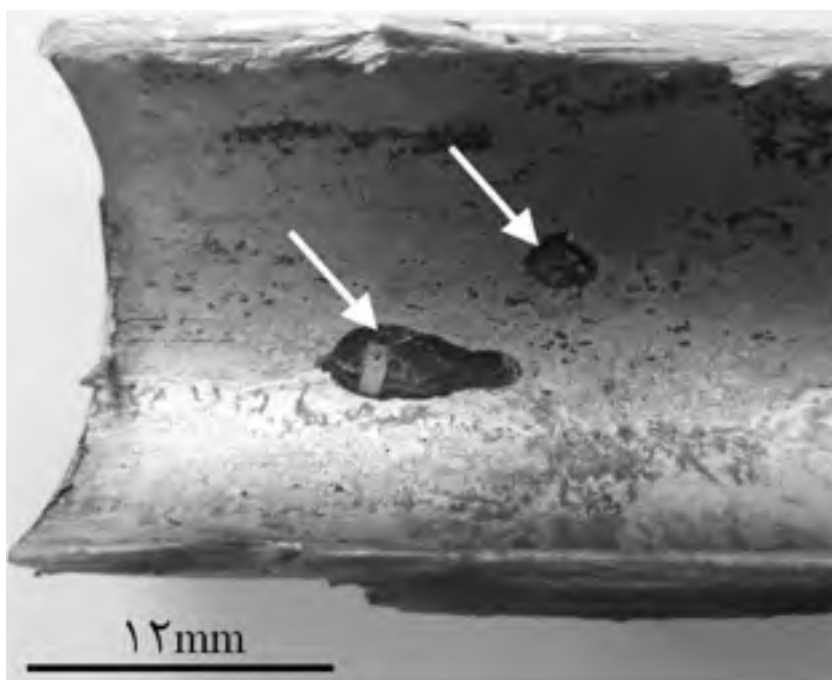
Si	S	P	Mn	Fe	C	Cu	Ni	
حد اکثر ۰/۵	حد اکثر ۰/۰۲۴	-----	حد اکثر ۲	حد اکثر ۲/۵	حد اکثر ۰/۳	۲۸-۳۴	حد اکثر ۶۳/۰	ASTM B163
۰/۱۰	۰/۰۰۳	۰/۰۰۲	۰/۸۵	۰/۵۰	۲۰/۰	۳۱/۰	پایه	تیوب تخریب شده

جدول ۳- نتایج آزمایش کشش و سختی سنجی نمونه تیوب تخریب شده در دمای محیط به همراه محدوده پذیرش در استاندارد

خواص کششی	استحکام تسلیم	استحکام کشش نهایی	درصد ازدیاد طول	میانگین سختی
	0.2%Proof stress (MPa)	(MPa)	(%)	(HRB)
ASTM B163	حد اکثر ۱۹۳	حد اکثر ۴۸۳	حد اکثر ۳۵	...
تیوب تخریب شده	۲۸۰	۵۳۴	۳۸	۷۷ ± ۲



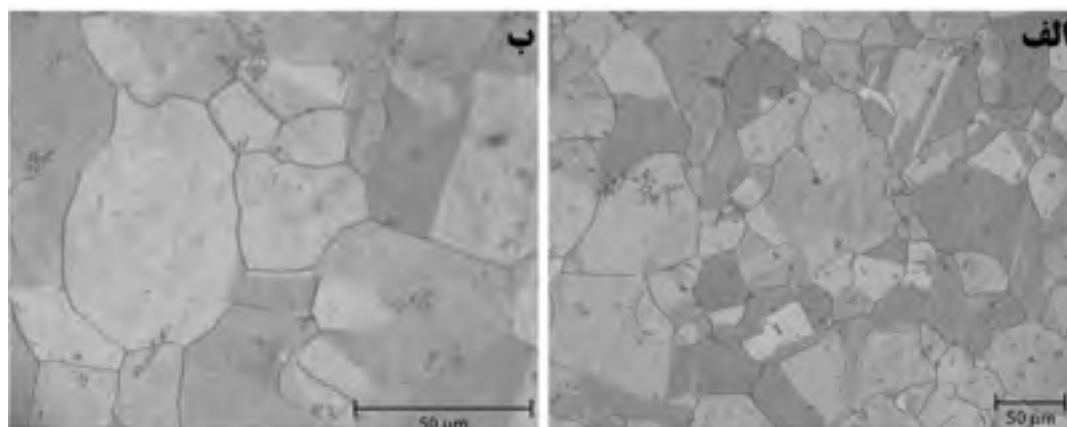
شکل ۲- تصاویر سطح داخلی تیوب در اطراف سوراخ بوجود آمده تهیه شده توسط (الف) دوربین دیجیتال و (ب) میکروسکوپ استریو در بزرگنمایی ۹/۲۵ برابر. وجود لایه‌های رسوب تیره رنگ بر روی سطح داخلی خصوصاً در اطراف سوراخ قابل مشاهده است.



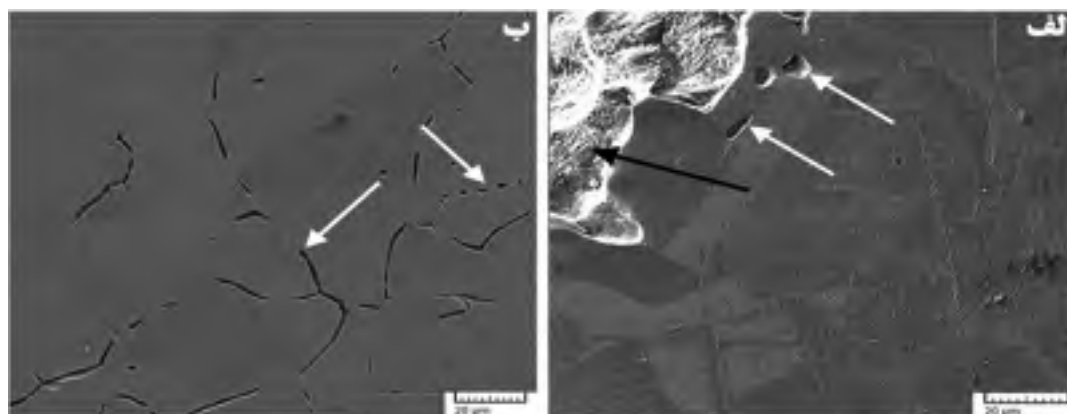
شکل ۳- تصویر سطح داخلی تیوب که وجود حفرات تقریباً درشت در آن با فلش نشان داده شده اند.

مقاطع داخلی تیوب که در شکل‌های ۲ و ۳ نشان داده شده‌اند توسط میکروسکوپ الکترونی و EDS مرتبط با آن مورد بررسی قرار گرفتند. تصاویر SEM در شکل ۶ و ترکیب شیمیایی بدست آمده از آنالیز نقاط مختلف توسط EDS در جدول ۴ نشان داده شده است. از مقایسه آنالیز شیمیایی رسوبات داخلی که در اطراف و داخل حفره‌ها ایجاد شده‌اند (مانند نقاط A، E، F و G) با آنالیز نقاط بدون رسوب در سطح داخلی (نقطه H) مشخص است که درصد قابل توجهی از عنصر گوگرد در رسوب‌ها وجود دارد که نشان دهنده بارز وجود سولفید در این رسوب‌های سطحی است. باکتری‌های احیاء کننده سولفید موجود در آب دریا، موجب تشکیل سولفید فلزی بر روی سطح آلیاژ می‌شود. تشکیل این رسوبات سولفیدی باعث تخریب لایه پسیو و همچنین تشکیل پیل‌های غلظتی در زیر این رسوبات و در نهایت خوردگی حفره‌ای زیر رسوبی می‌گردد [۱۲]. لذا وجود ترکیبات سولفیدی در رسوبات ایجاد شده بر روی سطح داخلی می‌تواند از نشانه‌های بارز خوردگی میکروبی است. این امر، تمایل برای تشکیل لایه پسیو اکسیدی بر روی سطح

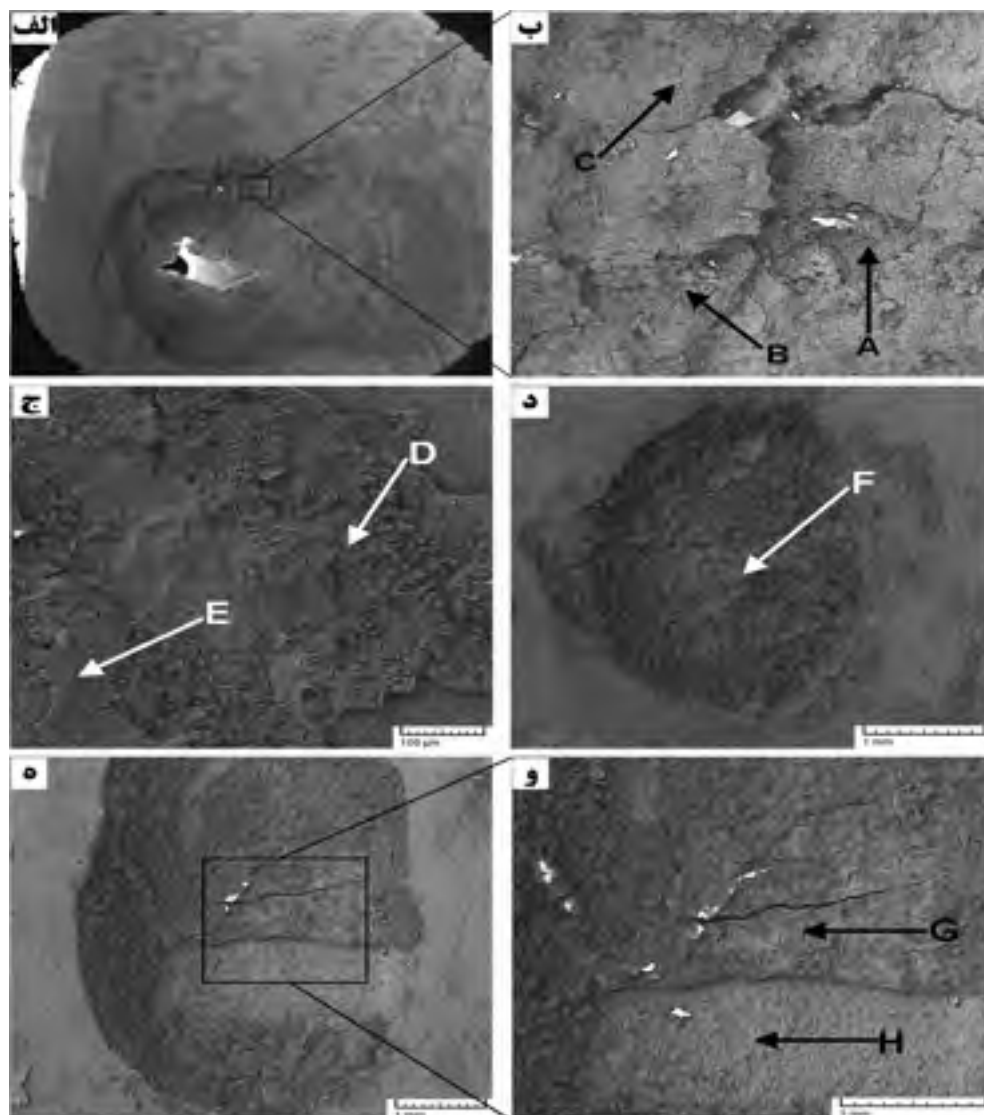
فلز را کاهش می‌دهد. حضور عناصر آهن، آلومینیوم و سیلیکون به تشکیل لایه پسیو بر روی سطح نیکل کمک می‌کند [۹]. برای تشکیل یک لایه پسیو پایدار، بهتر است حدود ۲ درصد آهن در ترکیب شیمیایی آلیاژ وجود داشته باشد [۱۲، ۱۳]. تصاویر تهیه شده از ریز ساختار تیوب (شکل ۴) نشان می‌دهد که این تیوب دارای ریز ساختار تک فازی محلول جامد آئیل شده است. در ضمن وجود رسوبات و آخال‌های غیر فلزی در ریز ساختار آن بخصوص در مرز دانه‌ها بوضوح قابل مشاهده است. در تصاویر SEM (شکل ۵) نیز کاملاً مشخص است که خوردگی به‌طور ترجیحی در مرز دانه‌ها اتفاق افتاده است که احتمالاً به علت تجمع رسوب‌ها در مرز دانه‌ها و در نتیجه ضعیف تر شدن مرزها می‌باشد. همچنین حفره‌هایی در مرز دانه‌ها مشاهده می‌شود که محل وجود رسوب‌ها در این مکان‌ها قبل از حکاکی شیمیایی می‌باشد. با اینکه به نظر نمی‌رسد که وجود این رسوب‌ها در مرز دانه‌ها علت اصلی ایجاد حفره‌ها در سطح داخلی تیوب بوده باشد اما تجمع این رسوب‌ها در مرز دانه‌ها و در نتیجه ضعیف شدن آن‌ها در برابر خوردگی، به تسریع خوردگی کمک کرده است.



شکل ۴- تصویر ریز ساختار تیوب تخریب شده تهیه شده توسط میکروسکوپ نوری در بزرگنمایی (الف) ۲۰۰× و (ب) ۵۰۰×.



شکل ۵- تصویر SEM از ریز ساختار تیوب تخریب شده (الف) در اطراف یک حفره (پیکان تیره رنگ) بوجود آمده در سطح داخلی از نوع نشان داده شده در شکل ۲؛ پیکانهای سفید رنگ حفرات تشکیل شده در مرز دانه‌ها را نشان می‌دهند (ب) در بزرگنمایی بالاتر خوردگی ترجیحی مرز دانه‌ها (پیکانها) بوضوح دیده می‌شود.



شکل ۶- تصاویر SEM از رسوبات سطح داخلی تیوب مورد بررسی (الف و ب) در اطراف سوراخ ایجاد شده، (ج) در منطقه‌ای دورتر از سوراخ (د) در داخل حفره کوچکتر نشان داده شده در شکل ۳، (ه و و) در داخل حفره بزرگتر نشان داده شده در شکل ۳. در نقطه H رسوب کنده شده است و آنالیز EDS از سطح بدون رسوب گرفته شده است.

جدول ۴- آنالیز شیمیایی بدست آمده توسط SEM-EDS در نقاط مختلف نشان داده شده در شکل ۶.

عنصر	نقطه A	نقطه B	نقطه C	نقطه D	نقطه E	نقطه F	نقطه G	نقطه H
اکسیژن	۲۲/۳	۱۳/۵۵	۲۹/۱۶	۲۵/۸۰	۲۳/۷۱	۱۶/۲۱	۱۱/۹۹	۱۱/۱۲
سدیم	۰/۰	۰/۱۵	۰/۰	۲/۹۸	۱/۱۱	۰/۶۴	۰/۰	۰/۳۴
گوگرد	۹/۵۲	۳/۷۶	۹/۶۲	۳/۶۹	۱۰/۰۲	۸/۶۶	۹/۸۸	۱/۴۹
کربن	۰/۶۳	۰/۳۵	۱/۲۶	۶/۸۳	۲/۵۵	۲/۲۳	۰/۲۵	۲/۴۴
آهن	۵/۳۱	۲/۸۳	۳/۲۱	۳/۸۵	۰/۹۴	۰/۲۶	۰/۲۳	۰/۴۱
نیکل	۵۴/۱۰	۶۷/۲۷	۵۵/۵۱	۶۷/۵۲	۵۶/۲۲	۱۲/۸۹	۹/۴۳	۵۷/۶۹
مس	۸/۱۱	۶/۷۷	۵/۰۲	۸/۹۴	۹/۶۴	۳۴/۰۶	۶۷/۹۷	۲۵/۷۷
منگنز	-	۱/۳۳	۱/۰۲	۰/۳۹	۰/۸۰	۰/۲۴	۰/۲۵	۰/۷۵

درصد قابل توجه گوگرد در این رسوبات نیز نشان دیگری از احتمال خوردگی میکروبی در اثر باکتری های SRB می باشد. نتایج آزمون میکروبی آب دریا در جدول ۶ ارائه شده است. لازم به توضیح است که برای ارائه مقدار عددی باکتری های، SRB و TRB باید نمونه گیری در محل، توسط کارشناسان این آزمایش انجام شده و آزمون بر روی نمونه آب تازه صورت گیرد. از آنجاکه نمونه آب از محل پالایشگاه ارسال شده است و آزمون چند روز پس از نمونه برداری انجام شده است شمارش دقیق باکتری ها امکان پذیر نبوده و فقط وجود و یا عدم وجود این باکتری ها گزارش شده است که برای نتیجه گیری و بحث این کفایت می کند. اما در مورد باکتری های هتروتروف هوازی امکان شمارش فراهم بوده است و علت گزارش عدد در این مورد، ارائه یک دید کلی از میزان کلی باکتری هایی که می توانند در خوردگی دخالت داشته باشند، بوده است. نتایج آزمون های میکروبی نیز به خوبی وجود تمامی باکتری های مورد بررسی، از جمله SRB را مورد تایید قرار می دهد. وجود این

تلقی گردد [۱]. در واقع رسوب های سیاه رنگ و قهوه ای تیره که بر روی سطح داخلی تیوب و خصوصاً در داخل حفرات در شکل های ۲ و ۳ مشاهده می شوند همین ترکیبات سولفیدی و اکسید آهن هستند [۱۲]. وجود لایه های سولفیدی روی سطح فلز شرایط برای ایجاد پیل های غلظتی و خوردگی گالوانیک را فراهم می کند. لایه های سولفیدی در مقایسه با آهن دارای پتانسیل نجیبتری است. بنابراین تماس این لایه ها با سطح فلز در صورت وجود عوامل خورنده (مانند الکترولیت، اکسیژن و گونه های مهاجم مانند کلراید) شرایط مناسبی برای گسترش خوردگی در فصل مشترک رسوب/سطح فلز یا سطوح فلزی مجاور رسوبات سولفیدی (که با این رسوبات پوشیده نشده) فراهم می کند. به عبارت دیگر، خوردگی در محل فصل مشترک رسوب/فلز یا نواحی عاری از رسوب در اثر ایجاد کوپل گالوانیک بین مواد رسوبی و فلز گسترش می یابد [۷]. نتایج آنالیز رسوب بدست آمده از داخل تیوب توسط XRF در جدول ۵ ارائه گردیده است. عناصری که بصورت عمده در این رسوب مشاهده می شوند آلومینیوم، مس و گوگرد هستند. وجود

جدول ۵- درصد وزنی ترکیبات موجود در رسوب موجود در تیوب تخریب شده تخریب شده بر اساس نتایج XRF.

ترکیب	درصد وزنی	ترکیب	درصد وزنی
Na ₂ O	۲/۴	CaO	۱/۷
SiO ₂	۵/۸	Fe ₂ O ₃	۱/۶
Cl	۰/۵	Ta ₂ O ₅	۰/۸
MnO	۰/۶	La&Lu	<۱
CuO	۱۴/۵	Al ₂ O ₃	۳۶/۶
MgO	۰/۸	SO ₃	۳/۴
P ₂ O ₅	۰/۴	NiO	۳۰

* به علت کمبود نمونه، اندازه گیری L.O.I امکان پذیر نبوده است

جدول ۶- تایید آزمون های میکروبی بر روی نمونه آب دریا.

نام آزمون	باکتری های احیاء کننده سولفات (SRB)	باکتری های احیاء کننده تیوسولفات (TRB)	باکتری های تولید کننده اسید (APB)	باکتری های هتروتروف هوازی (cfu/ml)
وجود (+)، عدم وجود (-) و مقدار	+	+	+	2.2×10^5

می باشد. با توجه به اینکه کلراید یکی از عوامل نفوذکننده و مخرب لایه پسیو می باشد، کم بودن میزان آن در آب ورودی به مبدل، مزیت به حساب می آید. اما از طرف دیگر، بالاتر بودن میزان TDS آب می تواند موجب افزایش سرعت رسوبگذاری و در نتیجه خوردگی زیررسوبی گردد.

با توجه به نتایج بدست آمده از آزمون های مختلف می توان نتیجه گرفت که مکانیزم اصلی در تخریب تیوب، خوردگی حفره ای می باشد که علت اصلی آن با توجه به شواهد مختلف از جمله وجود رسوبات سولفیدی در داخل و اطراف حفرات و در رسوبات موجود در داخل تیوب و همچنین وجود باکتری های عامل خوردگی در آب دریای ورودی به مبدل، خوردگی میکروبی و

باکتری ها در آب دریای ورودی به تیوب های مبدل حرارتی، بر فرضیه خوردگی میکروبی به عنوان مکانیزم اصلی تخریب تیوب مورد بررسی، صحه می گذارد.

آنالیز آب دریای ورودی به مبدل حرارتی مورد مطالعه در جدول ۷ ارائه شده است. مقایسه میزان پارامترهای اندازه گیری شده در آب دریا با مقادیر همین پارامترها در آب دریای خلیج فارس در بازه های زمانی مختلف نشان می دهد که میزان کلراید موجود در آب دریا ورودی به مبدل حرارتی در این مطالعه کمتر از میزان معمول آن (متوسط در نقاط مختلف خلیج فارس 27000 mg/l [۱۴]) و میزان TDS آن بالاتر از حد معمول آن در آب دریای خلیج فارس (حدود 40000 mg/l [۱۵، ۱۶])

جدول ۷- آنالیز آب دریا ورودی به تیوب های مبدل حرارتی.

پارامتر	واحد	میزان	استاندارد اندازه گیری
pH	-	۷/۸	-
قلیانیت کل	mg/l	۲۵۰	ASTM D1067
COD ^(۱)	mg/l	۹/۶	ASTM D1252
BOD ^(۲)	mg/l	۶/۸	ASTM WK23808
کلر آزاد	mg/l	ND ^(۳)	ASTM D1253
TDS ^(۴)	mg/l	۴۹۹۴۲	ASTM D5907
کلسیم	mg/l	۴۱۰۰	ASTM D511
منیزیم	mg/l	۲۳۴۰	ASTM D511
سولفات	mg/l	۱۶۷۸۵	ASTM D516
کلراید	mg/l	۱۳۹۸۷	ASTM D4458
فسفات	mg/l	۰/۰۳۵	ASTM D6501
آهن	mg/l	۰/۲۸	ASTM D1068
سختی کل	mg/l	۲۰۰۰۰	ASTM D1126
TSS ^(۵)	mg/l	۱	ASTM D5907
DO ^(۶)	mg/l	۳/۶	ASTM D888
کدورت	NTU	ND	ASTM 1889
هدایت الکتریکی	mm/cm	۷۶۵۴۶	ASTM D1125

^(۱) مقدار اکسیژن مورد نیاز شیمیایی؛ ^(۲) مقدار اکسیژن مورد نیاز بیوشیمیایی؛ ^(۳) تشخیص

داده نشده؛ ^(۴) کل جامدات محلول؛ ^(۵) کل جامدات معلق؛ ^(۶) اکسیژن محلول

نتیجه گیری

علل خوردگی و تخریب یک تیوب مبدل حرارتی از جنس مونل ۴۰۰ مربوط به سیستم خنک کننده یکی از پالایشگاه‌های نفت در جنوب کشور که از آب دریای خلیج فارس تغذیه می‌کند با روش‌های مختلف بررسی شده و نتایج ذیل حاصل گردید:

۱- علت تخریب تیوب مبدل، خوردگی حفره‌ای بوده که از داخل تیوب شروع شد و موجب ایجاد سوراخ در تیوب شده است.

۲- مکانیزم اصلی خوردگی حفره‌ای در تیوب، خوردگی میکروبی بوده است.

۳- تست‌های کوانتومتری و مکانیکی و بررسی ریزساختار تیوب توسط میکروسکوپ نوری نشان داد که تیوب از منظر این پارامترها با استاندارد مربوطه مطابقت داشته است اما درصد پایین آهن در ترکیب شیمیایی آلیاژ می‌تواند یکی از علل ناپایدار بودن لایه پسیو اکسیدی تشکیل شده بر روی سطح داخلی تیوب باشد.

۴- وجود رسوبات سولفیدی در داخل و کناره حفره‌ها و همچنین وجود گوگرد در رسوبات تجمع یافته در داخل تیوب از مشخصات بارز خوردگی میکروبی بودند.

۵- تست‌های میکروبی آب دریا نشان داد که انواع باکتری‌هایی که می‌توانند موجب خوردگی میکروبی شوند شامل باکتری‌های تولیدکننده اسید (APB)، باکتری‌های احیاء کننده سولفات (SRB)، باکتری‌های احیاء کننده تیوسولفات (TRB) و باکتری‌های هتروتروف هوازی (HB) در آب دریای ورودی به مبدل مورد نظر وجود دارند.

۶- سرعت پایین حرکت آب در تیوب (کمتر از $1/5 \text{ m/s}$) در هنگام کار مبدل و یا ماند آب در تیوب پس از شستشو و تست هیدرواستاتیک تیوب قبل از نصب و راه‌اندازی واحد از عوامل مهم ایجاد خوردگی میکروبی در تیوب بوده است.

۷- با توجه به نتیجه شماره ۲، عدم استفاده از یک روش مناسب گندزدایی در سیستم مبدل به منظور مقابله با خوردگی و فولینگ ناشی از موجودات زنده از یکی از علل خوردگی زود هنگام در تیوب‌ها شناخته شد.

فولینگ بوده است. خوردگی میکروبی در محلهایی اتفاق می‌افتد که در آن‌ها مواد بر روی سطوح، ته نشین شده و یا به آن بچسبند [۱۷]؛ این شرایط نیز در مورد تیوب مورد بررسی برقرار بوده است. همانطور که پیشتر گفته شد یکی از نقاط ضعف مونل، عدم مقاومت در برابر فولینگ توسط باکتری‌های موثر بر خوردگی موجود در آب دریا است. خصوصاً این آلیاژ زمانی که در معرض آب دریای راکد یا با حرکت کند قرار می‌گیرد به راحتی دچار خوردگی حفره‌ای می‌شود [۵]. زمانی که سرعت حرکت آب کمتر از $1/5 \text{ m/s}$ باشد و یا در هنگام توقف کار (Shut down) مبدل، رسوب راحت‌تر می‌تواند بر روی سطح داخلی تیوب تشکیل شود [۱۲]. محاسبات انجام شده بر اساس داده‌های عملیاتی شامل فلوی آب (در جدول ۱)، تعداد تیوب‌ها و پاس‌ها و قطر تیوب نشان می‌دهد که سرعت حرکت آب در داخل تیوب حدود $0/64 \text{ m/s}$ می‌باشد که بسیار پایین‌تر از حد کمینه تعیین شده برای جلوگیری از رسوب‌گذاری و فولینگ است. همچنین عدم استفاده از روش‌های مناسب گندزدایی آب مانند کلرزنی و افزودن ازن، خوردگی میکروبی را به عنوان مکانیزم اصلی تخریب و ایجاد سوراخ در تیوب بسیار محتمل‌تر می‌کند.

خوردگی میکروبی بیشتر در زمان ماند آب در تیوب‌ها می‌تواند رخ دهد و پس از آنکه در هنگام ماندن آب در تیوب‌ها رسوب بر روی سطح داخلی تیوب تشکیل شد در زیر این رسوب‌ها پیل اختلاف غلظتی ایجاد شده و حتی پس از برقراری جریان سیال در داخل تیوب، این خوردگی ادامه پیدا می‌کند. ماند آب در داخل تیوب‌ها حتی پس از انجام تست هیدرواستاتیک نیز می‌تواند شروعی برای خوردگی میکروبی در این تیوب‌ها تلقی گردد. با اینکه سرعت پایین حرکت آب در تیوب می‌تواند خود موجب ایجاد فضای مساعد برای خوردگی میکروبی گردد، با توجه به زمان کوتاه بین نصب و راه‌اندازی و تخریب تیوب (حدود ۲ هفته) یک سناریوی محتمل برای علت عملیاتی تخریب لوله، ماند آب در تیوب پس از شستشو و تست هیدرواستاتیک و قبل از نصب می‌باشد. ضمناً همانطور که در بالا به آن اشاره شد، تجمع رسوب‌های کاربیدی در مرزدهانه‌ها و عدم پخش شدن هموژن آنها در ریزساختار، می‌تواند پدیده خوردگی را تسریع کند اما دلیل اصلی خوردگی تیوب‌ها تلقی نمی‌گردد.

مراجع

- [1] H.M. Herro, R.D. Port, The Nalco guide to cooling water system failure analysis, McGraw-Hill Inc., New York, 1993.
- [2] J.S. Lee, K.L. Lowe, R.I. Ray, B. Little, Corrosion mechanisms of UNS N04400 in sea water, Corrosion, 2003, Paper No. 03214, Pp.1-21.
- [3] J.A. Ali, Ambrose, The dissolution mechanism of Monel 400 in Na₂SO₄ solutions, Corrosion Science, Vol. 32, 1991, Pp. 799-814.
- [4] S.K. Ghosh, G.K. Dey, R.O. Dusane, A.K. Grover, Improved pitting corrosion behaviour of electrodeposited nanocrystalline Ni-Cu alloys in 3.0 wt.% NaCl solution, Journal of Alloys and Compounds, Vol. 426, 2006, Pp.235-243.
- [5] V.K. Gouda, I.Z. Selim, A.A. Khedr, A.M. Fathi, Pitting Corrosion Behaviour of Monel-400 Alloy in Chloride Solutions, Journal of Materials Science and Technology, Vol. 15, 1999, Pp.208-212.
- [6] W.Z. Friend, Corrosion of Nickel and Nickel Based Alloys, John Wiley & Sons, Inc., NY, 1980.
- [7] H.H. Uhlig, R.W. Revie, Corrosion and corrosion control : an introduction to corrosion science and engineering, 4th ed., John Wiley & Sons, Hoboken, New Jersey, 2008.
- [8] V. Gouda, I. Banat, W. Riad, S. Mansour, Microbiologically induced corrosion of UNS-N04400 in sea water, Corrosion, Vol. 49, 1993, Pp.63-73.
- [9] B. Little, P. Wagner, Microbiologically influenced corrosion in offshore oil and gas systems, New Orleans Offshore Corrosion Conference Proceedings, National Association of Corrosion Engineers, New Orleans, 1993.
- [10] M. Schumacher, Seawater Corrosion Handbook, William Andrew Publishing/Noyes, Park Ridge, NJ, 1979.
- [11] NACE TM0212-2012, Standard Test Method: Detection, Testing, and Evaluation of Microbiologically Influenced Corrosion on Internal Surfaces of Pipelines; NACE International, The Corrosion Society, 2012.
- [12] R.K. Pandey, Failure analysis of refinery tubes of overhead condenser, Engineering Failure Analysis, Vol.13, 2006, Pp.739-746.
- [13] K.A. Chandler, Marine and Offshore Corrosion, Butterworth-Heinemann, London, 1985.
- [14] I. Nabipour, S. Dobaradaran, Flouride and Chloride Levels in the Bushehr Coastal Seawater of the Persian Gulf, Flouride, Vol. 4, 2013, Pp.204-207.
- [15] C. Jacob, Seawater desalination: Boron removal by ion exchange technology, Desalination, Vol. 205, 2007, Pp.47-52.
- [16] A. Zirakrad, S.J. Hashemian, M.T. Ghaneian, Performance Study of Reverse Osmosis Plants for Water Desalination in Bandar-Lengeh, Iran, Journal of Community Health Research, Vol. 2, 2013, Pp. 8-14.
- [17] Corrosion Prevention Manual, Chevron Research and Technology Company, Richmond, CA, 1997.

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 جام بانک ملت به شماره ۶۶۶۸۸۷۳۴/۵۴ 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

پایگاه اینترنتی: www.jcse.ica.ir

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

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 کلیه 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.

۲- قوانین چاپ

- مقاله‌ارسالی 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 به عهده 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 به منزله چاپ آن در فصلنامه بوده و نویسنده حق باز پس‌گیری 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 2003-2010 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 تیترها 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 به همراه 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. قرارداد بخشهای تقدیر و ضمایم به اختیار نویسنده است.
- عنوان مقاله باید گویا، دقیق و رسا بوده و دربرگیرنده 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 بخشهای مقدمه و هدف، روش کار، نتایج و نتیجه گیری باشد. در پایان چکیده مقاله باید ۸-۳ واژه کلیدی ذکر شود. شکلها، جداول و نمودارها باید در محل مناسب خود در داخل متن تنظیم شده و دارای عنوان کامل باشند. عکسها و شکلهای ارسالی باید اصل، سیاه و سفید و با کیفیت بوده و برای مشخص کردن بخشهای 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 بطور کامل و بصورتی که عکس های مقاله دارای وضوح مناسب باشد ب) فایل PDF مقاله بدون نام و مشخصات نویسندگان

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 نویسندگان بستگی ندارد، به نوبت چاپ خواهند شد.

۷- اطلاعات تماس

نشانی دفتر فصلنامه: تهران، خیابان انقلاب، خیابان شهید عباس موسوی (فرصت)، کوچه بهبهان، پلاک ۱۱، واحد ۳
 تلفن: ۸-۸۸۳۴۴۲۸۷ و ۸۸۳۲۷۳۲۴، نامبر: ۸۸۳۴۷۷۴۹، پست الکترونیک: corrosionengineering@ica.ir

Quarterly Journal of Corrosion Sciences and Engineering

Vol. 5, No. 5 (Serial No. 15), Jun. 2015, 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: Jaber Neshati, PhD

Editor-in-Chief: Mir Ghasem Hosseini, Prof.

Titles & Authors	Page
An investigation of effect of MDEA on API 5L X65 corrosion in Na₂S & CO₂ solution with electrochemical noise analysis <i>E. Ahmadi, S.R. Allahkaram</i>	7
Investigate on effects of Al and Cr alloying elements on the electrochemical behavior of Hadfield austenitic manganese steel <i>M. Sabzi, S. Moenifar</i>	19
Influence of Anodizing Current Density on Mechanical and Corrosion Properties of Aluminum <i>A. Salandari, G. Barati-Darband, M. Ehteshamzadeh</i>	29
Study the effect of cerium ions and cerium oxide nanoparticles on corrosion and self-healing behavior of chitosan-based coatings on AA5083-H321 <i>H. Hassannejad, F. Molavi</i>	37
Electrochemical investigation of corrosion behavior of carbon steel C1010 in distilled water and anti freezing solution in presence of inorganic inhibitors <i>A. Mohagheghi, R. Arefinia</i>	49
Mechanical properties improvement of heat resistant 35Cr-45Ni alloy used in reformer tubes after aging in service temperature (1050 °C) by solution annealing <i>S. M. Yazdanian, E. H. Dehkordi, A. Shafyei</i>	59
Corrosion Failure Analysis of a Heat Exchanger Tube Fed from Persian Gulf <i>S. M. Hamed Hoseiny, A. Pasha</i>	71



Quarterly Journal of Corrosion Sciences and Engineering

Vol. 5, No. 5 (Serial No. 15), Jun. 2015, 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: Jaber Neshati, PhD

Editor-in-Chief: Mir Ghasem Hosseini, Prof.

Editorial Board (In Persian alphabetical order):

Saeed Reza Allahkaram, Prof.,

Faculty of Metallurgy & Materials, University of Tehran

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

Mansour Farzam, PhD,

Associate Prof., Petroleum university of Technology

Rouha Kasra Kermanshahi, Prof.,

Faculty of Microbiology, Al-zahra University

Jaber Neshati, PhD,

Assistant Prof., Research Institute of Petroleum Industry.

Consultants:

SH. Ahangarani (Ph.D), A. R. Bahrani, (M.Sc) S. M. Kasiriha (M.Sc), M.R. Ghadimi (M.Sc),
M. Peykari (Ph.D), K. Kouzeh Kannani (M.Sc), H. Omidvar (Ph.D), H. Adelhkhani (Ph.D),
F. Rezaei (Ph.D), E. Heshmat Dehkordi (Ph.D)

Executive Supervisor, Editor: Atefeh daneshvar

Editor: Fatemeh Fazali

Graphic & Design: Hojjat Abbasian

**Executive Staff: Habib Afshari, Ehsan Hosseinkhani, Najmeh Sokhanvar, Majid Shah Mirzalou,
Najmeh Azimzadeh**

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.jcse.ica.ir
Email: Corrosionengineering@ica.ir
Price: 50000 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.

