



مجله علمی - پژوهشی علوم و مهندسی خوردگی

سال اول، شماره ۲، زمستان ۱۳۹۰، شماره پیاپی ۲، ۶۴۱۷-۲۲۵۱ ISSN



این نشریه با مجوز شماره ۹۰/۳/۱۱/۱۰۰۴ مورخ ۱۳۹۰/۰۱/۱۰ از وزارت علوم، تحقیقات و فناوری با درجه علمی - پژوهشی به چاپ می‌رسد.

صاحب امتیاز: انجمن خوردگی ایران

مدیر مسئول: دکتر جابر نشاطی

سر دبیر: دکتر میرقاسم حسینی

هیئت تحریریه (به ترتیب حروف الفبا):

دکتر حبیب اشعئی سرخابی، استاد دانشکده شیمی دانشگاه تبریز

دکتر میرقاسم حسینی، دانشیار دانشکده شیمی دانشگاه تبریز

دکتر ابراهیم حشمت دهکردی، دانشیار پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای ایران

دکتر چنگیز دهقانین، استاد دانشکده مواد و متالورژی دانشگاه تهران

دکتر احمد ساعتچی، استاد دانشکده علم و مهندسی مواد دانشگاه صنعتی اصفهان

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

دکتر جابر نشاطی، استادیار پژوهشگاه صنعت نفت

مشاورین (به ترتیب حروف الفبا):

دکتر علی اصغر سرابی، مهندس سیامک سیف، مهندس علی فضلی نژاد، مهندس محمود کثیریها، مهندس

کاظم کوزه کنانی، مهندس داریوش ماسوری، مهندس محمدرضا نفری

سرپرست اجرایی و ویراستار: مهدی محمدی ثابت

طراح جلد: حجت عباسیان

همکاران اجرایی:

ناهید آموزگار، حبیب‌اله افشاری، فرزانه اکوان، نجمه سخنور، مجید شاه‌میرزالی، نجمه عظیم زاده،

بهاره منصوری، اکبر هنرمند

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 می‌اندیشد. 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 دیدگاه‌های

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 مأخذ

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: ۲۵۰۰۰ ریال

صفحه	عناوین مقاله ها و نویسندگان
۷	بررسی تاثیر pH محیط بر رفتار ضد خوردگی نانوپوشش هوشمند برپایه رزین اپوکسی استر و نانوذرات پلی آنیلین رضا عارفی نیا، اکبر شجاعی، حمیرا شریعت پناهی، جابر نشاطی
۱۷	بررسی اثر pH محلول بر مورفولوژی و رفتار مقاومت به خوردگی پوشش تبدیلی بر پایه هگزافلوروئوروزیرکونیک اسید حسین عیوض محمدلو، علی اصغر سرابی، سید محمود کثیریها، علی اصغر صباغ الوانی، حسن سامعی، رضا سلیمی
۲۹	ارزیابی مقاومت به خوردگی و جوش پذیری اتصال غیر همجنس فولاد زنگ نزن SAF 2205 به فولاد زنگ نزن AISI 316L در روش جوشکاری GTAW با سیم جوش های ER 347 و ER 309L ابوالفضل متشکر، ایمان دانایی، محمود پیکری، علی اشرفی
۴۱	خوردگی اتمسفری و کدرشدگی آلیاژ پالادیوم- نقره با استفاده از روش طراحی آزمایش تاگوچی آیدا حسینیان، سید محمد مهدی هادوی، حمید امیدوار، سید هادی طبائیان
۵۳	رفتار خوردگی ترکیبات بین فلزی دوتایی TiAl، Ti_3Al و $TiAl_3$ در محلول پراکسید هیدروژن قلیایی احسان صائب نوری، تقی شهرابی فراهانی، وحید حسن نعیمی
۶۹	بررسی رفتار خوردگی منیزیم خالص تجاری و آلیاژ منیزیم-کلسیم به عنوان مواد کاشتنی زیست تجزیه پذیر در محلول های فیزیولوژیک سروش عامری بدشتی، عبدالله افشار، ناصر ورهرام
۸۳	بررسی مورفولوژی و ترکیب شیمیایی محصولات خوردگی تشکیل شده در سطح آلیاژهای فولاد زنگ نزن آستنیتی 316L، 304L و فولاد کربنی A516 grade 70 در محیط اسیدی حاوی H_2S محسن بابایی، محمود پاکشیر

بررسی تاثیر pH محیط بر رفتار ضد خوردگی نانوپوشش هوشمند برپایه رزین اپوکسی استر و نانوذرات پلی آنیلین

رضا عارفی نیا*^۱، اکبر شجاعی^۲، حمیرا شریعت پناهی^۳، جابر نشاطی^۳

^۱ دانشجوی دکتری، دانشکده مهندسی شیمی و نفت، دانشگاه صنعتی شریف

^۲ استاد، دانشکده مهندسی شیمی و نفت، دانشگاه صنعتی شریف

^۳ استادیار، گروه پژوهش خوردگی فلزات، پژوهشگاه صنعت نفت

* نویسنده مسئول: reza_arefinia@yahoo.com

تاریخ دریافت: ۱۳۹۰/۰۹/۰۲ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۰/۱۱/۱۰

چکیده

پوشش هوشمند ضد خوردگی براساس ترکیب نانو ذرات سنتز شده پلی آنیلین و رزین اپوکسی استر با موفقیت ساخته شد. عملکرد ضد خوردگی این پوشش در محیط‌های با pH مختلف (HCl و NaOH برای ساخت به ترتیب محیط اسیدی و قلیایی) با استفاده از روش الکتروشیمیایی امیدانسی EIS در مدت زمان ۹۵ روز مورد ارزیابی قرار گرفته است. مکانیزم ضد خوردگی پوشش با استفاده از نتایج اندازه گیری به صورت نمودارهای نایکوئیست، در محیط‌های مختلف بررسی شده است. برای مقایسه کمی تاثیر pH محیط بر عملکرد ضد خوردگی پوشش، با استفاده از مدارهای الکتریکی فرایند خوردگی مدل سازی شده است. نتایج حاصل تایید کننده مکانیزم هوشمند نانوذرات پلی آنیلین و توانایی بالای پوشش در جلوگیری از خوردگی در همه محیط‌ها است. در این مکانیزم عوامل بازدارنده آزاد شده از ذرات پلی آنیلین با یون‌های فلزی واکنش داده و یک لایه ثانویه پایدار در نقاط آسیب دیده تشکیل می‌دهد که سبب افزایش مقاومت پوشش در برابر یون‌های خورنده می‌شود. کارایی پوشش در محیط‌های با غلظت کمتر عوامل خورنده بیشتر است.

کلمات کلیدی: پلی آنیلین، خوردگی، نانو ذرات، مکانیزم هوشمند.

Investigation of pH Effect on the Anticorrosion Behavior of Smart Nanocoating Based on the Epoxy Ester/Nanopolyaniline Particles

Reza Arefinia¹, Akbar Shojaei², Homeyra Shariatpanahi³, Jaber Neshati³

¹. Ph. D. Student, Department of Chemical and Petroleum Engineering, Sharif University of Technology

². Professor, Department of Chemical and Petroleum Engineering, Sharif University of Technology

³. Assistant professor, Research Institute of Petroleum Industry (RIPI)

* Corresponding Author: reza_arefinia@yahoo.com

Submission: November 23, 2011

Acceptance: January 30, 2012

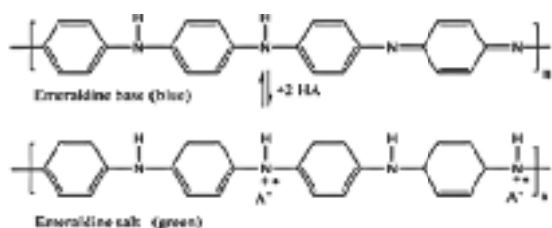
Abstract

Anticorrosive coating has been prepared through incorporation of synthesized nanopolyaniline into the epoxy ester resin. Anticorrosive performance of the manufactured coating was evaluated in the environments with different pH values based on the HCl and NaOH for acidic and basic environments, respectively. The anticorrosion measurements were performed by the electrochemical impedance spectroscopy (EIS) technique during 95 days of immersion time. Corrosion mechanism of coating was determined by the Nyquist plots analysis in different environments. The influence of pH variations on the anticorrosion performance of coating was quantitatively investigated by the electrochemical modeling. The obtained results showed smart corrosion inhibition mechanism of nanopolyaniline particles and high anticorrosive ability of the coating. Where, the reaction between released anionic inhibitor and metallic cations causes to formation of a second barrier layer in the defected situations and enhancement of coating resistance against the corrosive ions. In addition, the coating showed better performance in the environments with less corrosive ions concentration.

Keywords: Polyaniline, Corrosion, Nanoparticles, Smart mechanism.

۱- مقدمه

یک اسید عمدتاً آلی به ساختار EB سبب تبدیل به ساختار ES می‌شود. بنابراین سنتز پلی آنیلین نوع هادی در یک محیط اسیدی انجام و تغییر pH محیط سبب تغییر حالت اکسیداسیونی پلی آنیلین و تاثیر بر خواص ضد خوردگی پوشش نیز می‌شود.



شکل ۱: دو ساختار اکسیداسیونی اصلی پلی آنیلین.

تحقیقات زیادی درباره اثر ضد خوردگی پلی آنیلین در ترکیب با رزین‌های مختلف و در محیط‌های مختلف خوردگی انجام شده است [۸ و ۹]، ولی تاکنون تحقیق کاملی درباره تاثیر pH محیط بر عملکرد ضد خوردگی پوشش‌های دارای پلی آنیلین خصوصاً در حالت ES انجام نشده است. در یکی از جدیدترین کارهای علمی، نیکو^۵ و همکارانش [۱۰] رفتار ضد خوردگی پوشش برپایه پلی وینیل استات و ES را در شرایط مختلف اسیدی، نمکی و بازی مورد بررسی قرار دادند. در کار آنها روش سنتز ذرات ES و اعمال پوشش بر اساس روش الکتروشیمیایی و بررسی خواص ضد خوردگی به روش پلاریزاسیون بوده است، اما در مقیاس صنعتی عموماً روش سنتز شیمیایی و اعمال دستی دارای مطلوبیت بیشتری است.

در این تحقیق سنتز ذرات ES به روش شیمیایی و در مقیاس نانو انجام شده و خواص ضد خوردگی پوشش برپایه اپوکسی استر (حاصل از واکنش گروه‌های اپوکسی با گروه‌های کربوکسیلیک اسیدهای چرب) و نانوذرات حاصل از سنتز پلی آنیلین نمکی (nES) با استفاده از روش EIS در محیط‌های

پلی آنیلین به‌عنوان یک پلیمر هادی در کاربردهای ضد خوردگی مورد توجه محققین قرار گرفته است. نخستین بار دبری^۱ [۱] در سال ۱۹۸۵ خواص ضد خوردگی یک لایه نازک پلی آنیلین روی فولاد را بررسی کرد. از آن به بعد تحقیقات بسیار زیادی بر روی خواص ضد خوردگی پلی آنیلین انجام شده است [۲-۵]. به‌طور کلی، خواص فرایندی پلی آنیلین به دلیل عدم انحلال در حلال‌ها و ذوب‌نشدن، ضعیف است. برای غلبه بر این مشکل، استفاده از ذرات پلی آنیلین در ابعاد نانو و اختلاط آن با سایر رزین‌ها به‌عنوان پوشش مورد توجه قرار گرفته است [۶].

مکانیزم ضد خوردگی بسیاری از پوشش‌ها عموماً به واسطه خواص ممانعتی^۲ آنها است. در این نوع پوشش‌ها سعی بر این است تا با افزایش نفوذ ناپذیری از حرکت اجزای خورنده الکترولیت به سمت فلز جلوگیری شود، ولی وجود میکرو حفرات و یا صدمات مکانیکی پوشش امری اجتناب‌ناپذیر است. برای رفع این مشکل از پوشش‌های دارای بازدارنده (حفاظت فعال) استفاده می‌کنند. ذرات پلی آنیلین نیز دارای عوامل بازدارنده‌ای در ساختار خود هستند که با آزادسازی آنها از پیشرفت خوردگی جلوگیری و سبب افزایش طول عمر و کاهش هزینه‌های اعمال مجدد می‌شوند. علاوه بر این، مکانیزم حفاظت پلی آنیلین را هوشمند (آزادسازی کنترل‌شده بازدارنده) نیز می‌گویند، زیرا آزادسازی بازدارنده با تحریک الکتروشیمیایی پلی آنیلین از طریق واکنش‌های خوردگی صورت می‌گیرد [۷]. این ویژگی پلی آنیلین بیشتر مربوط به خواص هدایت الکتریکی آن است و از میان حالت‌های مختلف اکسیداسیونی پلی آنیلین تنها نوع نمکی^۳ (ES) آن دارای ویژگی هدایت الکتریکی است. شماتیک واکنش تهیه ES از پلی آنیلین پایه^۴ (EB) در شکل ۱ نشان داده شده است. در این فرایند با اتصال گروه عاملی آنیونی (A⁻) و کاتیونی (H⁺) برای جبران بار از طریق

1. DeBerry

2 - Barrier

3 - Emeraldine salt

4 - Emeraldine base

5 - Nicho

خوردگی دارای pH مختلف مورد بررسی قرار گرفته است. مکانیزم ضد خوردگی پوشش با استفاده از نتایج اندازه گیری شده و مدارهای الکتریکی مناسب مدل سازی شده است.

۲- روش تحقیق

ذرات nES براساس روش میکرومولسیون معکوس سنتز شد. در این روش ۱۰۰ میلی لیتر حلال هگزان (خالص، ساخت شرکت Merck) در یک راکتور دارای سیستم چرخش آب برای ثابت نگه داشتن دما ریخته شد. سپس سورفکتانت دودسیل بنزن سولفونیک اسید^۱ (DBSA) ساخت شرکت های داخلی با غلظت ۰/۲ مولار به سیستم اضافه و به مدت ۱۰ دقیقه توسط اشعه مافوق صوت مخلوط شد. در اینجا DBSA علاوه بر نقش سورفکتانت برای عامل دار کردن ذرات پلی آنیلین نیز استفاده شده است. مونومرهای آنیلین^۲ (با خلوص ۹۹/۵ درصد، ساخت شرکت Merck) با غلظت ۰/۱ مولار به ظرف واکنش اضافه و سیستم به مدت ۱۵ دقیقه تحت اختلاط مافوق صوت قرار گرفت. در این مرحله میکرو مایسل های تشکیل شده، محلی برای انجام واکنش های پلیمریزاسیون بوده و اختلاط مافوق صوت تاثیر بسزایی در اندازه کوچک این مایسل ها دارد. برای شروع پلیمریزاسیون، اکسیدکننده آمونیوم پراکسی دی سولفات^۳ (APS) (خالص، ساخت شرکت Merck) با غلظت ۰/۱ مولار در ۱۰ میلی لیتر آب دیونیزه حل و سپس به صورت قطره قطره به سیستم واکنش در مدت ۲۰ دقیقه اضافه و در تمام این مدت از اختلاط مافوق صوت استفاده شد. تغییر رنگ ظرف واکنش به صورت آبی کم رنگ، آبی پر رنگ و سپس سبز بود که رنگ سبز نهایی نشان دهنده سنتز ذرات پلی آنیلین در فرم ES است. تصویر برداری از ذرات نشان دهنده سنتز نانو ذرات با مورفولوژی کروی و ابعاد کمتر از ۵۰ نانومتر بود [۱۱]. ساخت پوشش براساس اضافه کردن ۱ درصد وزنی nES به

رزین اپوکسی استر (ساخت شرکت شیمیایی سمن با کد ساخت ALE 381 X 50) و اختلاط با روش مافوق صوت به مدت ۱۵ دقیقه انجام شد. این رنگ سوسپانسیونی همگن بر روی ورقه های فولاد کربنی سندبلاست و شسته شده با استون به ابعاد ۱۰۰×۱۵۰×۲ میلی متر به روش پاشش به کمک کمپرسور هوا اعمال شد. ضخامت نهایی پوشش بعد از یک هفته خشک شدن در دمای محیط حدود 10 ± 70 میکرون بود. رنگ سبز نهایی پوشش با توجه به رنگ شفاف اولیه رزین، بیان گر عدم تاثیر اپوکسی استر و فرایند خشک شدن آن بر تغییر ساختار nES است. پوشش ساخته شده دارای چسندگی مناسب (5B براساس تست کراس کات^۴) و ضربه پذیری بالا (۸۰ سانتی متر براساس تست فالینگ بال^۵) بود.

آزمایش های بررسی رفتار خوردگی پوشش در محیط های با مقدار pH مختلف شامل pH 1، pH 4، pH 7، pH 10 و pH 13 با استفاده از دستگاه اتولب (Aoutolab Potetiostat/Galvanostat PGST30) انجام شد. برای تهیه محلول هایی با pH فوق از HCl و NaOH به ترتیب برای محیط های اسیدی و بازی استفاده شد. برای اندازه گیری های الکتروشیمیایی، از یک سل الکتروشیمیایی دارای سه الکترود شامل فلز پوشش داده شده (به مساحت ۱۲/۵۶ سانتی متر مربع) به عنوان الکترود کار، کالومل اشباع به عنوان الکترود مرجع و توری پلاتینی به عنوان الکترود کمکی استفاده شد و اندازه گیری های امپدانس در محدوده فرکانسی ۱۰۰ کیلوهرتز تا ۱۰ میلی هرتز با دامنه ۱۰ میلی ولت به مدت ۹۵ روز انجام شد.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- بررسی مکانیزم خوردگی

با استفاده از روش الکتروشیمیایی EIS اطلاعات زیادی درباره مکانیزم خوردگی در طول زمان بدون ایجاد آثار تخریبی بر روی پوشش به دست می آید. نتایج حاصل از این روش

^۴ - Cross cut

^۵ - Falling ball

^۱ - Dodecylbenzenesulfonic acid

^۲ - Aniline

^۳ - Ammonium peroxydisulfate

کنند. برای سیستم های خوردگی دارای سرعت نفوذ کمتر از سرعت واکنش های انتقال بار، مکانیزم خوردگی تحت کنترل پدیده نفوذ قرار می گیرد. نتایج بررسی نمودارهای نایکوئیست در سایر محیط های خوردگی نشان داد که به جز در pH 13، مکانیزم خوردگی در سایر محیط ها از نوع پوشش intact است. در محیط pH 13 مکانیزم خوردگی در فاصله زمانی کوتاهی از شروع غوطه وری (بعد از ۵ ساعت) به خوردگی با مکانیزم تحت کنترل سینتیک تبدیل می شود.

۲-۳- نحوه مدل سازی فرایند خوردگی

برای بررسی کمی فرایند خوردگی از شبیه سازی سیستم توسط مدارهای معادل الکتریکی استفاده می شود. بدین منظور المان های الکتریکی مقاومت، خازن و سلف با استفاده از فیزیک سیستم خوردگی و شکل نمودارهای نایکوئیست به گونه ای به یکدیگر متصل می شوند که انطباق مناسبی بین نتایج اندازه گیری شده و مدل سازی بوجود آید. در این تحقیق، از سه مدار معادل الکتریکی در شکل های ۳-الف تا ۳-ج به ترتیب برای شبیه سازی رفتار خوردگی برای پوشش intact، پوشش defected با مکانیزم کنترل سینتیکی و نفوذی استفاده می شود. در همه این مدل ها المان های مقاومتی پوشش (R_c) و عنصر فاز ثابت (CPE_c) مربوط به امپدانس پوشش است. المان CPE_c برای پیش بینی بهتر رفتار خازنی پوشش های دارای انحراف از رفتار خازنی ایده آل استفاده می شود. مقدار امپدانس این المان از رابطه زیر محاسبه می شود:

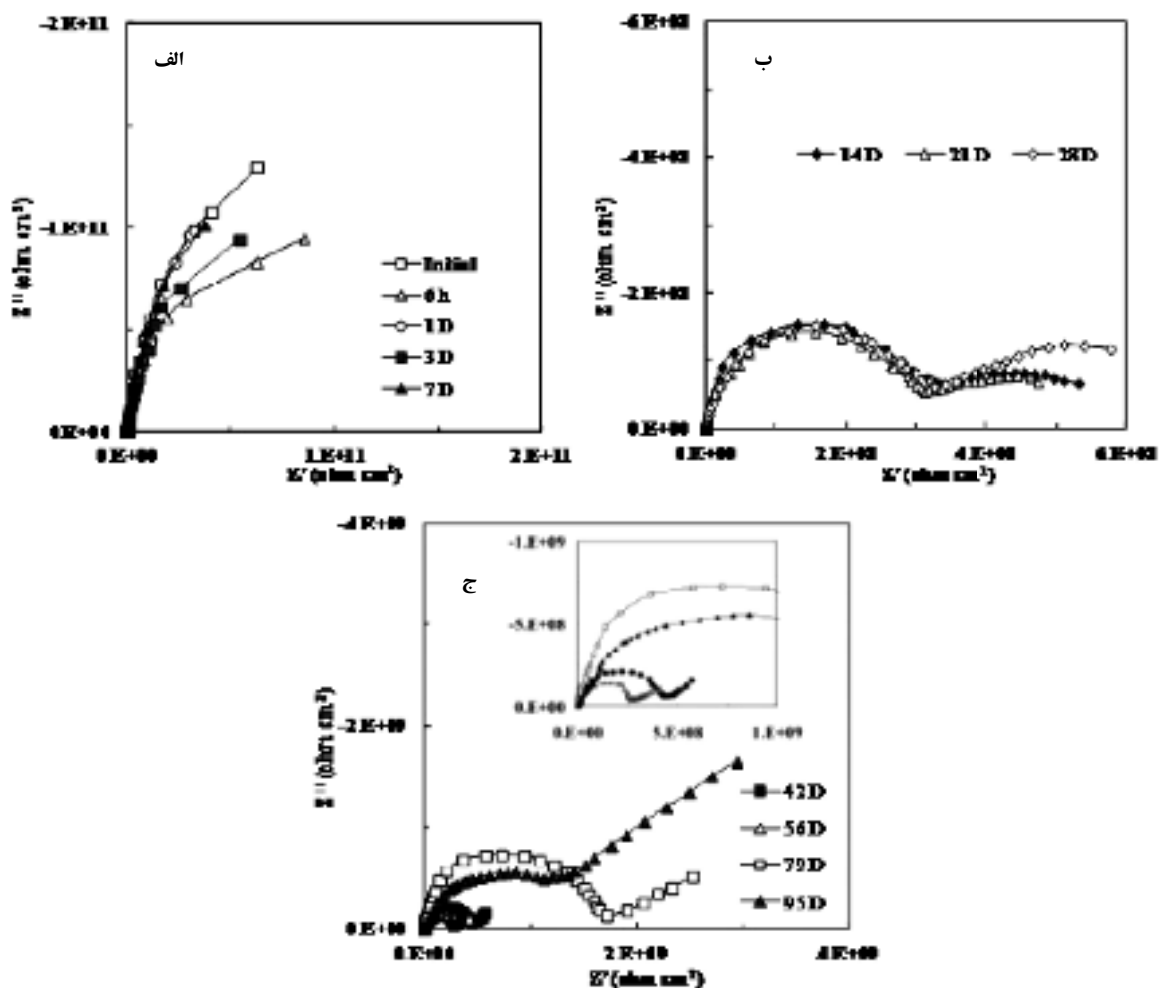
$$Z_{CPE}(\omega) = 1/(Y_0(\omega j)^n) \quad (1)$$

در این رابطه Y_0 ضریب ادمیتانس (معادل هدایت الکتریکی)، ω فرکانس زاویه ای برحسب رادیان بر ثانیه، j عدد مبهم و مقدار آن برابر $\sqrt{-1}$ و n توان ثابت زمانی است. با توجه به این رابطه، ظرفیت خازنی خالص پوشش از رابطه زیر محاسبه می شود:

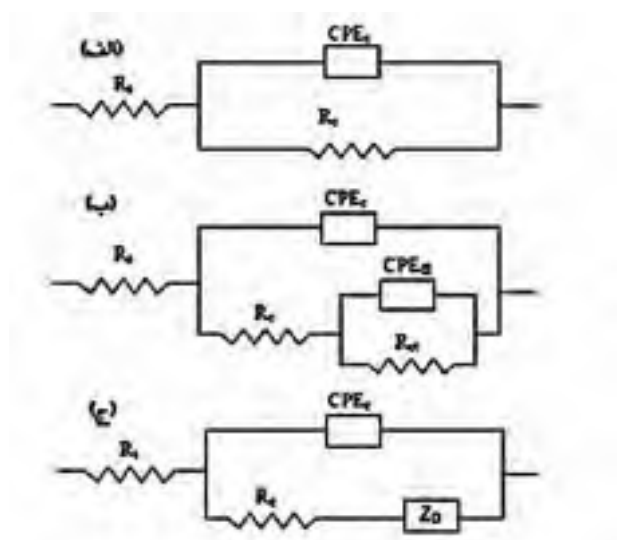
$$C = Y_0(\omega_m)^{n-1} \quad (2)$$

به صورت نمودارهای نایکوئیست و بود نشان داده می شود که در مقایسه نمودارهای نایکوئیست اطلاعات بیشتری درباره مکانیزم خوردگی ارائه می دهد. در این مقاله نتایج اندازه گیری های EIS برای پوشش های غوطه ور در محیط های با pH مختلف مورد بررسی قرار گرفت که به صورت نمونه این نمودارها برای پوشش غوطه ور در محیط اسیدی با pH 1 در شکل ۲ نشان داده شده است. همان طور که در این شکل مشاهده می شود در طول ۹۵ روز غوطه وری، سه نوع نمودار نایکوئیست با شکل متفاوت برای پوشش به دست آمده است. شکل این نمودارها بیان گر مکانیزم های متفاوت خوردگی برای پوشش در طی زمان غوطه وری است. شکل منحنی نایکوئیست در نمودار ۲-الف (یک شبه نیم دایره غیر کامل) تا ۷ روز پس از غوطه وری، بیان گر عدم آسیب دیدگی پوشش (intact stage) است، به عبارتی دیگر در این بازه زمانی یون های خورنده قادر به نفوذ از درون پوشش و رسیدن به سطح فلز نیستند و عملکرد ضد خوردگی پوشش بیشتر به خاطر خواص ممانعتی آن است. از روز چهاردهم تا بیست و هشتم غوطه وری شکل نمودار نایکوئیست (دو شبه نیم دایره) در نمودار ۲-ب نشان دهنده مرحله آسیب دیده (defected) پوشش است. در این نمودار نیم دایره اول در فرکانس های بالا و دوم در فرکانس های پایین به ترتیب مربوط به مقاومت پوشش و مقاومت انتقال بار واکنش های خوردگی است. با عبور یون های خورنده از پوشش و رسیدن به سطح فلز، واکنش خوردگی و انحلال یون های فلزی شروع می شود و پیشرفت خوردگی تحت کنترل مکانیزم سینتیکی است. پس از روز بیست و هشتم دو قسمتی بودن شکل منحنی های نایکوئیست (یک شبه نیم دایره همراه یک خط راست) در نمودار ۲-ج نشان دهنده قرار گرفتن پوشش در مرحله defected است که خط راست در قسمت دوم این نمودار بیان گر تاثیر پدیده نفوذ^۱ بر خوردگی است. به عبارتی دیگر برای پیشرفت خوردگی، یون های خورنده باید از مرز پوشش - الکترولیت به مرز پوشش - فلز برسند و از طرفی دیگر محصولات خوردگی نیز این مسیر را برعکس طی

^۱ - Diffusion

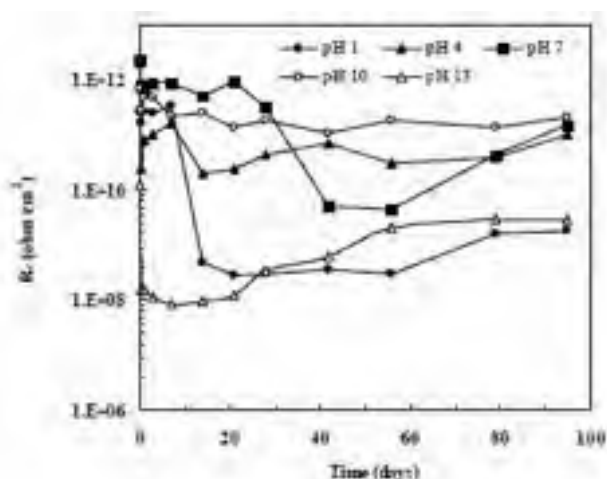


شکل ۲: نمودارهای نایکوئیست پوشش در محیط pH 1 برای بازه (الف) پوشش سالم، پوشش آسیب دیده تحت کنترل مکانیزم (ب) سینتیکی و (ج) نفوذی.



شکل ۳: مدل های مدار معادل برای پوشش (الف) سالم، آسیب دیده تحت کنترل مکانیزم (ب) سینتیکی و (ج) نفوذی.

شدید، در محیط‌های pH 4، pH 7 و pH 10 به دلیل پایین بودن غلظت عوامل خوردنده و توانایی پوشش در حفاظت فعال، نقایص پوشش جبران شده و پوشش مانند یک پوشش intact عمل می‌کند.



شکل ۴: تغییرات مقاومت پوشش (R_c) در محیط‌های خوردگی با pH مختلف.

باتوجه به شکل ۴، در ابتدای غوطه‌وری ترتیب تغییر مقاومت پوشش برحسب pH به صورت زیر است:

$$pH\ 7 > pH\ 10 > pH\ 4 > pH\ 1 > pH\ 13$$

این نوع تغییرات می‌تواند به صورت مستقیم به نوع و غلظت عوامل خوردنده مربوط شود، به طوری که در محیط خنثی (pH 7)، با گذشت ۲۸ روز از شروع غوطه‌وری، اندازه مقاومت پوشش در محدوده 10^{11} اهم در سانتی متر مربع قرار دارد که نشان دهنده مقاومت بسیار خوب پوشش به دلیل عدم حضور یون‌های خوردنده قوی مانند هیدروکسید و یا کلر است. در محیط pH 13، مقاومت پوشش در بازه زمانی بسیار کوتاهی (حدود ۵ ساعت) با ۴ مرتبه توانی کاهش شدید به حدود 10^8 اهم در سانتی متر مربع می‌رسد که مطابق با مشاهدات نیکو و همکارانش [۱۰] است. این رفتار به تاثیر محیط قلیایی بر ساختار پوشش و تبدیل ساختار ES به حالت پایه ای EB مربوط می‌شود. این تغییر ساختاری در پوشش با نفوذ یون‌های خوردنده هیدروکسید و کاهش چسبندگی پوشش همراه است. در محیط pH 10 به دلیل غلظت بسیار

در این رابطه ω_m فرکانس زاویه‌ای در مقدار حداکثر قسمت موهومی امپدانس (Z'') است که از رابطه زیر محاسبه می‌شود:

$$\omega_m = \left(\frac{1}{R Y_0} \right)^{\frac{1}{n}} \quad (3)$$

در مدار مربوط به فرایند خوردگی تحت کنترل سینتیک (شکل ۳-ب)، المان‌های R_{ct} و CPE_{dl} به ترتیب مربوط به مقاومت انتقال بار و ثابت دی الکتریک لایه دوگانه در مرز پوشش-فلز است که مقدار ظرفیت خازنی لایه دوگانه به صورت مشابه از معادلات ۱ تا ۳ محاسبه می‌شود. در مدار مربوط به کنترل نفوذی فرایند خوردگی (شکل ۳-ج)، مقاومت مربوط به المان Z_D براساس قانون دوم انتقال جرم فیک و با توجه به نوع شرط مرزی محاسبه می‌شود.

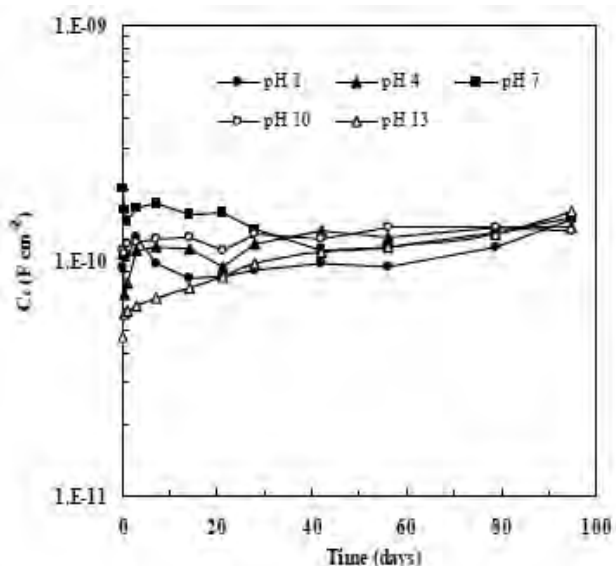
المان مقاومتی R_s مربوط به مقاومت الکترولیت است که در این تحقیق با توجه به کوچک بودن مقدار آن در مقایسه با سایر المان‌های مقاومتی از آن صرف نظر شده است. براساس نمودارهای نایکوئیست و مدل‌های الکتریکی، رفتار ضد خوردگی پوشش‌های غوطه‌ور در محیط‌های با pH مختلف با استفاده از نرم افزار ZView مدل‌سازی شد و نتایج به دست آمده در قسمت بعد بررسی خواهد شد.

۳-۳- تحلیل کمی نتایج مدل سازی خوردگی

همان‌طور که قبلاً بحث شد به جز در محیط‌های خوردگی pH 1 و pH 13 در سایر محیط‌ها پوشش در تمام زمان غوطه‌وری در مرحله intact قرار دارد. بنابراین، در اینجا نتایج کمی خوردگی تنها با استفاده از پارامترهای مقاومت (R_c) و ظرفیت (C_c) پوشش مقایسه شده است.

تغییر مقاومت پوشش در pH های مختلف برحسب زمان در شکل ۴ نشان داده شده است. همان‌طور که در این شکل دیده می‌شود پس از شروع غوطه‌وری، مقاومت پوشش در همه محیط‌ها به دلیل نفوذ عوامل خوردنده به درون پوشش با یک کاهش نسبتاً شدید همراه است. براین اساس تا قبل از این افت شدید مقاومت، پوشش intact بوده و مکانیزم حفاظت بیشتر به خواص ممانعتی پوشش مربوط می‌شود. بعد از این افت

است و امکان افزایش تا مقادیر بیشتر از مقدار آن در محیط pH 10 نیز با افزایش زمان اندازه گیری وجود دارد، ولی این افزایش با یک شیب کند نسبت به زمان انجام شده است. دلیل این رفتار را می توان به کم بودن عوامل خورنده در الکترولیت مرتبط دانست، زیرا عوامل خورنده علاوه بر تاثیر منفی بر خوردگی فلزات می توانند سبب تحریک الکتروشیمیایی بیشتر ذرات NES در آزادسازی بازدارنده DBSA و افزایش مقاومت پوشش شود.



شکل ۵: تغییرات ظرفیت پوشش (C_c) در محیط های خوردگی با pH مختلف.

تغییرات ظرفیت خازنی پوشش (C_c) نسبت به زمان در محیط های خوردگی با pH مختلف در شکل ۵ نشان داده شده است. بررسی نتایج نشان می دهد که در محیط های خوردگی مختلف، رابطه اندازه C_c با مقاومت یک رابطه مستقیم است، یعنی در محیط دارای مقاومت بیشتر، ظرفیت خازنی آن نیز بیشتر است. عوامل مختلفی مانند تاثیر pH بر ذرات NES، خواص مانع، حفاظت فعال، میزان جذب اجزای الکترولیت درون پوشش و خواص فیزیکی پوشش بر تغییرات ظرفیت خازنی پوشش موثر است که به صورت کمی با رابطه زیر بیان می شود:

$$C_c = \frac{\epsilon \epsilon_0 A}{d} \quad (4)$$

کم یون های هیدروکسید اثر آن بر پوشش و تغییرات ساختمانی ES چندان موثر نیست. شکل ۴ نشان می دهد در همه محیط ها مقاومت پوشش بعد از یک کاهش شدید تا انتهای زمان غوطه وری افزایش می یابد، در حالی که به طور معمول انتظار این است که مقاومت پوشش به طور پیوسته با زمان کاهش یابد. این رفتار جالب به وضوح تایید کننده نقش حفاظت فعال ذرات NES در برابر خوردگی است. عبور مولکول های الکترولیت از پوشش و رسیدن به سطح فلز سبب تحریک الکتروشیمیایی ذرات NES و آزادسازی بازدارنده می شود. در این فرایند ES به دلیل داشتن خاصیت هدایت الکتریکی، الکترون را در مرز فلز - پوشش از فلز دریافت و در مرز پوشش - الکترولیت در اختیار عوامل خورنده قرار می دهد و در جهت عکس عامل بازدارنده را در سطح فلز و یا مناطق آسیب دیده از پوشش رها می کند [۱۳ و ۱۴]. واکنش شیمیایی آنیون های بازدارنده DBSA با کاتیون های فلزی Fe^{2+} سبب ایجاد یک لایه پایدار ثانویه در سطح فلز و جلوگیری از خوردگی بیشتر آن می شود. در این مرحله ترتیب تقریبی مقاومت پوشش بر حسب pH به صورت زیر است:

$$pH 10 > pH 4 > pH 7 > pH 13 > pH 1$$

بنابراین می توان گفت با کاهش غلظت یون های خورنده توانایی پلی آنیلین در حفاظت از فلز افزایش می یابد، اما بیشتر بودن مقاومت پوشش در محیط های بازی نسبت به اسیدی (با غلظت یکسان عوامل خورنده) را می توان به ویژگی لایه های اکسید فلزی در این محیط ها مرتبط دانست، زیرا براساس نمودارهای پوره^۱ اکسید آهن در محیط بازی پایدار و در محیط های اسیدی ناپایدار است [۱۵]. علاوه بر این، به دلیل حفاظت ذرات NES در بستر رزین، تاثیر منفی محیط بازی بر ساختار آن جز در شروع غوطه وری چندان زیاد نیست و احتمالاً غلظت یون های هیدروکسید به دلیل خنثی شدن با ذرات NES نیز کاهش یافته است.

با توجه به شکل ۴ می توان فهمید که مقاومت پوشش در محیط pH 7 در انتهای غوطه وری بیشتر از محیط pH 4 شده

¹ - Pourbaix

یک درصد از ذرات NES به رزین اپوکسی استر ساخته شد. تاثیر pH محیط بر رفتار ضد خوردگی این پوشش با استفاده از مدل سازی توسط مدارهای معادل الکتریکی نشان می دهد: با افزایش غلظت عوامل خورنده در محیط خوردگی مقاومت پوشش به دلیل کاهش خواص ممانعتی کاهش یافته است. بنابراین، بیشترین و کمترین مقاومت پوشش به ترتیب مربوط به محیط های pH 7 و pH 13 است. تاثیر محیط های بازی در غلظت های یکسان عوامل خورنده بر کاهش مقاومت پوشش بیشتر است. با شروع فرایند خوردگی، مکانیزم حفاظت فعال ذرات NES به صورت هوشمند سبب آزاد سازی بازدارنده DBSA شده است. این پدیده سبب افزایش و یا جلوگیری از کاهش بیشتر مقاومت پوشش از طریق ایجاد یک لایه محافظ ثانویه شده است. تغییرات ظرفیت خازنی پوشش در محیط های مختلف به خوبی تایید کننده رفتارهای ضد خوردگی پوشش در طی زمان غوطه وری است. نتایج نشان دهنده مقاومت بالای پوشش در محیط های pH 4، pH 7 و pH 10 است.

در این رابطه، A مساحت موثر خازنی پوشش، ϵ ثابت دی الکتریک پوشش، ϵ_0 یک ثابت با مقدار 8.85×10^{-14} فاراد بر سانتی متر و d ضخامت پوشش است. وجود ذرات NES سبب افزایش انتقال بار در پوشش و افزایش ثابت دی الکتریک و در نتیجه ظرفیت خازنی پوشش می شود. بر این اساس به دلیل تاثیر محیط های خوردگی بر ذرات NES، در زمان های اولیه کمترین ظرفیت پوشش در محیط pH 13 و بیشترین در محیط pH 7 ایجاد شده است (شکل ۵). علاوه بر این، ظرفیت پوشش در زمان های انتهایی در بیشتر محیط ها افزایش یافته است که دو عامل می تواند بر آن موثر باشد: اولاً نفوذ اجزای الکترولیت درون پوشش سبب افزایش ثابت دی الکتریک می شود [۱۶] و ثانیاً مکانیزم حفاظت فعال NES سبب ترمیم منافذ پوشش و افزایش سطح آن و در نتیجه افزایش ظرفیت پوشش با توجه به معادله ۴ می شود.

۴- نتیجه گیری

ذرات پلی آنیلین در حالت ES و در ابعاد کمتر از ۵۰ نانومتر با موفقیت سنتز شد. نانو پوشش هوشمند بر اساس اضافه کردن

مراجع

1. D.W. DeBerry, Modification of the electrochemical and corrosion behavior of stainless-steels with anelectroactive coating, Journal of The Electrochemical Society, Vol. 132, 1985, Pp. 1022–1026.
2. J.C. Chiang, A.G. MacDiarmid, Polyaniline: Protonic acid doping of the emeraldine form to the metallic regime, Synthetic Metals, Vol. 13, 1986, Pp. 193–205.
3. B. Wessling, Dispersion as the link between basic research and commercial applications of conductive polymers (polyaniline), Synthetic Metals, Vol. 93, 1998, Pp. 143–154.
4. S. Souza, J.E. Pereira da Silva, S.I. Co'rdoba de Torresi, M.L.A. Temperini, R.M. Torresia, Polyaniline based acrylic blends for iron corrosion protection, Electrochemical and Solid-State Letters, Vol. 4, No. 8, 2011, B27-B30.
5. L. Zhong, S. Xiao, J. Hu, H. Zhu, F. Gan, Application of polyaniline to galvanic anodic protection on stainless steel in H₂SO₄ solutions, Corrosion Science, Vol. 48, 2006, Pp. 3960–3968.
6. Y. Chen, X.H. Wang, J. Li, J.L. Lu, F.S. Wang, Long-term anticorrosion behaviour of polyaniline on mild steel, Corrosion Science, Vol. 49, 2007, Pp. 3052–3063.
7. M. Kendig, M. Hon, L. Warren, Smart corrosion inhibiting coatings, Progress in Organic Coating, Vol. 47, 2003, Pp. 183–189.

8. J.E. Pereira da Silva, S.I. Co'rdoba de Torresi, R.M. Torresi, Polyaniline acrylic coatings for corrosion inhibition: the role played by counter-ions, *Corrosion Science*, Vol. 47, 2005, Pp. 811–822.
9. E. Akbarinezhad, M. Ebrahimi, H.R. Faridi, Corrosion inhibition of steel in sodium chloride solution by undoped polyaniline epoxy blend coating, *Progress in Organic Coating*, Vol. 64, 2009, Pp. 361–364.
10. M.E. Nicho, H. Hu, J.G. Gonzalez-Rodriguez, V.M. Salinas-Bravo, Protection of stainless steel by polyaniline films against corrosion in aqueous environments, *Journal of Applied Electrochemistry*, Vol. 36, 2006, Pp. 153–160.
11. Y.G. Han, T. Kusunosea, T. Sekinob, One-step reverse micelle polymerization of organic dispersible polyaniline nanoparticles, *Synthetic Metals*, Vol. 159, 2009, Pp. 123–131.
12. R. Arefinia, A. Shojaei, H. Shariatpanahi, J. Neshati, Anticorrosion properties of smart coating based on polyaniline nanoparticles/epoxy-ester system, *Progress in Organic Coating*, submitted article.
13. P.J. Kinlen, D.C. Silverman, C.R. Jeffreys, Corrosion protection using polyaniline coating formulations, *Synthetic Metals*, Vol. 85, 1997, Pp. 1327–1332.
14. G. Williams, A. Gabriel, A. Cook, H.N. McMurraya, Dopant effects in polyaniline inhibition of corrosion-driven organic coating cathodic delamination on iron, *Journal of The Electrochemical Society*, Vol. 153, 2006, Pp. 425–433.
15. A.J. Dominis, G.M. Spinks, G.G. Wallace, Comparison of polyaniline primers prepared with different dopants for corrosion protection of steel, *Progress in Organic Coating*. Vol. 48, 2003, Pp. 43–49.
16. D.M. Brasher, A.H. Kingsbury, Electrical measurements in the study of immersed paint coatings on metal. I. Comparison between capacitance and gravimetric methods of estimating water-uptake, *Journal of Applied Chemistry*, Vol. 4, 1954, Pp. 62–72.

بررسی اثر pH محلول بر مورفولوژی و رفتار مقاومت به خوردگی پوشش تبدیلی بر پایه هگزاfluوروزیرکونیک اسید

حسین عیوض محمدلو^۱، علی اصغر سرابی^{۲*}، سید محمود کثیریها^۳، علی اصغر صباغ الوانی^۴، حسن سامعی^۱، رضا سلیمی^۱

^۱ دانشجوی کارشناسی ارشد، دانشکده مهندسی پلیمر و رنگ، دانشگاه صنعتی امیرکبیر

^۲ استادیار، دانشکده مهندسی پلیمر و رنگ، دانشگاه صنعتی امیرکبیر

^۳ مربی، دانشکده مهندسی پلیمر و رنگ، دانشگاه صنعتی امیرکبیر

^۴ استادیار، پژوهشکده رنگ و پلیمر، دانشگاه صنعتی امیرکبیر

* نویسنده مسئول: sarabi@aut.ac.ir

تاریخ دریافت: ۱۳۹۰/۱۱/۱۰ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۰/۱۲/۰۸

چکیده

پوشش تبدیلی نانوسرامیکی بر پایه اسید هگزاfluوروزیرکونیک عاری از نمک‌های فسفات بررسی شد. تاثیر pH محلول بر رفتار مقاومت به خوردگی و ریخت‌شناسی این پوشش ارزیابی گردید. رفتار مقاومت به خوردگی پوشش تبدیلی نانوسرامیک بر روی زمینه فولادی در pH های مختلف محلول (۳/۵، ۴/۵ و ۵/۵) به کمک آزمون پلاریزاسیون (DC polarization) و طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی (EIS) مورد مطالعه قرار گرفت. آزمون پلاریزاسیون نشان داد که در pH محلول برابر با ۴/۵ کمترین دانسیته جریان خوردگی و مثبت‌ترین پتانسیل خوردگی به دست می‌آید. نتایج آزمون طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی نشان داد که نمونه پوشش شده در pH محلول برابر با ۴/۵ بیشترین مقاومت پلاریزاسیون و کمترین ظرفیت خازنی را دارد. همچنین با توجه به نمودارهای بد مشخص شد که همین نمونه بالاترین زاویه فاز و امپدانس را دارد. ریخت‌شناسی سطح پوشش توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FE-SEM) ارزیابی شد. نتایج این آزمون نشان داد که با افزایش pH محلول از ۳/۵ به ۴/۵ مورفولوژی پوشش تغییر می‌کند. اندازه ذرات در سطح پوشش برابر با ۴۰ تا ۶۰ نانومتر تخمین زده شدند.

کلمات کلیدی: پوشش تبدیلی نانوسرامیکی، هگزاfluوروزیرکونیک اسید، پلاریزاسیون، طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی، میکروسکوپ الکترونی روبشی.

The Effect of Solution pH on Morphology and Anti-corrosion Properties of Hexafluorozirconic Acid Based Conversion Coating

Hossein Eivaz Mohammadloo¹, Ali Asghar Sarabi^{2*}, Mahmoud Kasiriha³,
Ali Asghar Sabbagh Alvani⁴, Hassan Sameie¹, Reza Salimi¹

¹. M. Sc. Student, Faculty of Polymer Engineering & Color Technology, Amirkabir University of Technology

². Assistant Professor, Faculty of Polymer Engineering & Color Technology, Amirkabir University of Technology

³. Trainer, Faculty of Polymer Engineering & Color Technology, Amirkabir University of Technology

⁴. Assistant Professor, Color and Polymer Research Center, Amirkabir University of Technology

* Corresponding Author: sarabi@aut.ac.ir

Submission: January 30, 2012

Acceptance: February 27, 2012

Abstract

A nanoceramic hexafluorozirconic acid based conversion coating free of phosphate salts was investigated. The effect of solution pH on coating morphology and corrosion resistance was evaluated. Corrosion resistance of nanoceramic conversion coating on cold rolled steel (CRS) substrates in different solution pH (3.5, 4.5 and 5.5) was studied utilizing DC polarization and Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS). The polarization tests revealed that sample was coated in pH=4.5 have the lowest corrosion current density and nobler corrosion potential in comparison with other coated samples. The results of EIS showed that this sample (pH=4.5) has the highest polarization resistance and the lowest capacitance. According to bode diagrams, this sample indicated greater phase angle (at high frequencies) and impedance modulus (at low frequencies). The morphology of the conversion coating surface formed at different pH was investigated using Field Emission-Scanning Electron Microscopy (FE-SEM). Images revealed that the morphological structure changed with increasing pH value.

Keywords: Nanoceramic conversion coating, Hexafluorozirconic acid, DC Polarization, Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS), Scanning Electron Microscopy (SEM).

۱- مقدمه

رایج‌ترین روش آماده سازی برای سطوح فلزات آهنی و غیر آهنی، اعمال یک لایه فسفات به روی آنها است. در نتیجه این فرایند، پوششی پیوسته، غیر هادی و سخت به دست می‌آید که می‌تواند چسبندگی بالایی به سطح فلز داشته باشد [۱]. فسفات کردن در صنایع اتومبیل، ابزار و صنایع عمومی کاربردهای فراوانی دارد. محدودیت‌های روش فسفات نیز به شرح زیر می‌باشد [۲]:

- حمام فسفات معمولاً شامل ترکیبات مضر است که می‌تواند منجر به زیان‌های جبران ناپذیری بر اکولوژی زمین و سطح آب (توانایی ماندگاری آب) شود.
- در فرایند فسفات معمولاً لجن‌هایی در حمام جمع می‌شود که نیاز به لجن زدایی متناوب دارد.
- پوشش تبدیلی فسفات معمولاً متخلخل است و نیاز به فرایندهای بعدی دارد.
- فرایند فسفات در دمای بالاتر از دمای محیط انجام می‌گیرد که این مسئله هزینه بالایی را جهت تامین انرژی به همراه دارد.

از این رو امروزه تحقیقات گسترده در جهت جایگزینی این نوع از پوشش‌های تبدیلی در حال اجرا می‌باشد.

ارگانوسیلان‌ها به عنوان جایگزین فرایند فسفات استفاده می‌شوند. اگرچه سیلان‌ها مقاومت به خوردگی منطقی و چسبندگی قابل قبول به فلزات آلومینیوم، روی و گالوانیزه دارند، اما تنها با یک سری محدود از رنگ‌ها کارایی قابل قبولی از خود نشان می‌دهند. این در حالی است که فسفات برای رزین‌ها و پوشش‌های متنوعی استفاده می‌شود [۳، ۴]. به علاوه، حمام سیلان عمر کوتاه‌تری از حمام فسفات دارد و سطح آماده شده با سیلان بیشتر مستعد زنگ آنی است [۵].

در دهه‌های اخیر به منظور آماده سازی سطوح فلزی از روش‌های جدیدتری نظیر استفاده از اکسید زیرکونیوم (زیرکونیا) بر روی سطح فلز بوسیله روش سل-ژل مورد بررسی قرار گرفته است [۶-۹]. در مطالعه دی ماگیو^۱ و همکارانش مقاومت به خوردگی بهتری برای پوشش

زیرکونیا همراه با عامل کمپلکس کننده اسید استیک به روش سل-ژل، نسبت به فسفات بر روی فولاد کم کربن گزارش شده است [۹، ۸]. در سال‌های اخیر نیز یک روش غوطه‌وری در محلول هگزافلوروزیرکونیک اسید برای ایجاد یک لایه پوشش تبدیلی مورد توجه محققین قرار گرفته است [۱۵-۱۰]. پوشش‌های بر پایه سرامیک برای طیف وسیعی از کاربردهای صنعتی که نیازمند مقاومت پوششی و سایشی، حفاظت از خوردگی و عایق کردن حرارتی می‌باشند، کاربرد دارند [۱۸-۱۶]. طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی به عنوان یک روش دقیق که داده‌های کمی و کیفی را مهیا می‌کند، نقش مهمی در مطالعات خوردگی بازی می‌کند [۲۴-۱۹]. ترکیب این آزمون با تست‌های الکتروشیمیایی دیگر مانند پلاریزاسیون سبب تفاسیری دقیق‌تر می‌شود.

در تحقیق حاضر آماده سازی سطح بر پایه هگزافلوروزیرکونیک اسید (H_2ZrF_6) مورد بررسی قرار گرفت. در این پژوهش برای اولین بار pH محلول این پوشش تبدیلی و اثر آن بر مقاومت به خوردگی و مورفولوژی سطح، مورد ارزیابی قرار گرفت. محلول آماده سازی شامل هگزافلوروزیرکونیک اسید، تنظیم کننده‌های pH و مقادیر کمی از ذرات نانوسرامیک اکسید فلزی می‌باشد. با تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی وضعیت پوشش تشکیل شده در pH های ۳/۵ و ۴/۵ و ۵/۵ ارزیابی گردید. عملکرد مقاومت به خوردگی پوشش‌های تبدیلی به دست آمده توسط آزمون‌های پلاریزاسیون و طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی (EIS) در pH های گوناگون بررسی شد.

۲- روش تحقیق

۱-۲- مواد و آماده سازی نمونه

ورقه‌های فولادی از نوع نورد سرد تهیه شده از شرکت ایران خودرو در اندازه‌های $۳ \times ۳ \times ۰/۰۷$ سانتی متر برش داده شدند. آنالیز شیمیایی ورقه‌ها که مربوط به شرکت DONGBU STEEL CO. می‌باشد در جدول ۱ مشاهده می‌شود.

^۱ Di Maggio

جدول ۱: ترکیب شیمیایی فولاد نورد سرد

عنصر	C	Mn	P	S	Al	Fe
درصد وزنی	۰/۰۰۲	۰/۰۴	۰/۰۰۹	۰/۰۰۶	۰/۰۳	Balanced

نمونه‌های فولادی ابتدا توسط کاغذ سنباده با مش‌های ۴۰۰ و ۸۰۰ و ۱۲۰۰ پولیش و سپس با آب دیونیزه شستشو داده شدند. در مرحله بعدی نمونه‌ها در محلول پتاسیم هیدروکسید ۱۰ درصد وزنی چربی‌زدایی شدند. در ادامه نمونه‌ها با آب دیونیزه شسته شدند.

نمونه‌های آماده‌سازی شده جهت پوشش‌دهی در محلول ۴ درصد حجمی هگزافلوروئوروزیرکونیک اسید (تهیه شده از شرکت هنکل) غوطه‌ور شدند. pH محلول‌ها توسط کنترل‌کننده pH به نام Parco® Neutralizer 700 (حاوی ۵ تا ۱۵ درصد بی‌کربنات آمونیوم، هنکل) تنظیم شد. بعد از پوشش‌دهی، نمونه‌ها با آب دیونیزه شسته و در محیط خشک شدند. در pH های کمتر از ۳ امکان تشکیل پوشش وجود نداشته و در pH های بالاتر از ۵/۵ (نزدیک خنثی و قلیا) نیز امکان انحلال این لایه وجود دارد. بنابراین مقادیر ذکر شده در پارامتر pH نتیجه انجام چندین آزمایش در pH های کمتر از ۳ و بیشتر از ۵/۵ است. زمان غوطه‌وری و دمای محلول به ترتیب ۹۰ ثانیه و ۳۰ درجه سانتی‌گراد در نظر گرفته شدند.

ترتیب نمونه پوشش داده شده، الکتروده Ag/AgCl و الکتروده پلاتین بودند، انجام شد. برای این آزمون‌ها مساحت ۱ سانتی‌متر مربع از سطح فولاد پوشش داده شده، در معرض الکترولیت قرار گرفت و مابقی با مخلوط مذابی از بیزوکس و کلوفونی پوشانده شد. این آزمون در دمای محیط (۲۵±۵ درجه سانتی‌گراد) صورت گرفت. دانسیته جریان خوردگی (i_{corr}) بوسیله تکنیک برون‌یابی تافل در ۵۰± میلی‌ولت اطراف پتانسیل مدار باز بدست آمد. نرم‌افزار GPES (General Purpose Electrochemical Software) برای ارزیابی نتایج آزمون پلاریزاسیون و FRA (Frequency Response Analyzer) به منظور تحلیل داده‌های طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی استفاده شدند. مقادیر مقاومت پلاریزاسیون بر اساس سطح نرمالایز شده، گزارش گردیدند. به منظور اطمینان از قابلیت تکرارپذیری هر آزمون سه بار انجام شد.

میکروسکوپ الکترونی گسیل میدانی (FE-SEM; Hitachi, Model S4161, Japan) جهت بررسی مورفولوژی سطحی نمونه‌های فولاد پس از اعمال پوشش‌های تبدیلی استفاده گردید. به منظور افزایش کیفیت و بهبود رسانایی، سطح نمونه‌ها با یک لایه از طلا پوشانده شد. مطالعات میکروسکوپ الکترونی روبشی تحت زاویه ۴۵ درجه انجام گرفت.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی

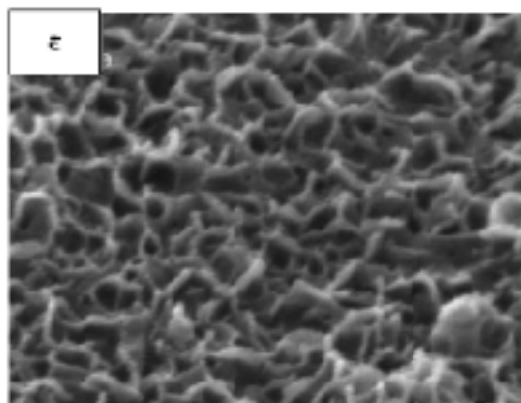
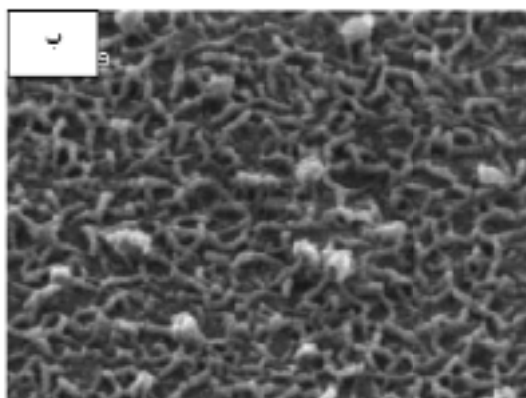
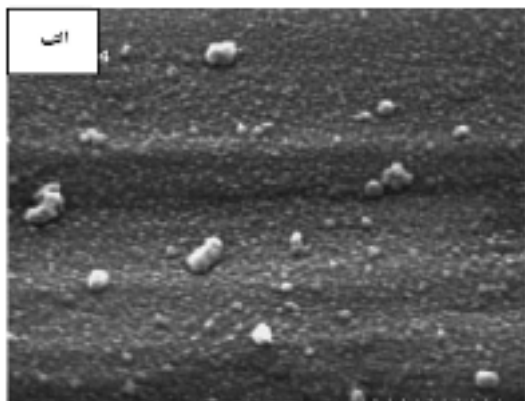
شکل ۱ سطح نمونه فولاد نورد سرد را قبل و بعد از پولیش مکانیکی نشان می‌دهد. قبل از پولیش (شکل ۱-الف) وجود یک لایه (مانند میل اسکیل) بر روی سطح کاملاً آشکار است. حضور این لایه می‌تواند خواص پوشش را تحت تاثیر قرار دهد و به همین دلیل توسط پولیش مکانیکی از روی سطح برداشته شد (شکل ۱-ب).

این لایه همانند لایه میل اسکیل می‌تواند به صورت یک لایه سد گونه در برابر نفوذ الکترولیت خورنده به سطح فلز عمل

۲-۲- مشخصات آزمون‌ها

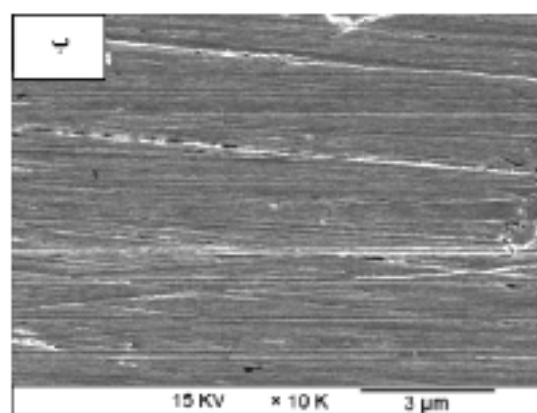
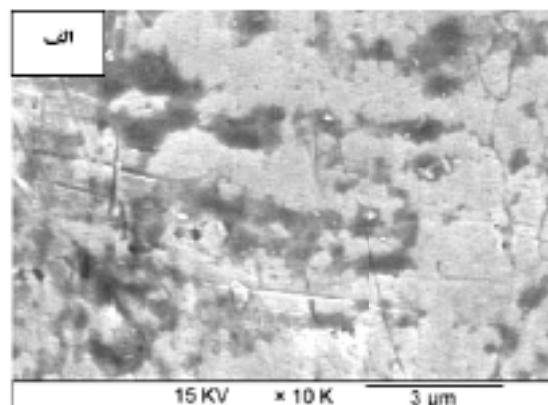
برای بررسی رفتار مقاومت به خوردگی از آزمون پلاریزاسیون استفاده شد. این آزمون با استفاده از دستگاه AUTOLAB PGSTAT12 با آهنگ روبش ۱ میلی‌ولت بر ثانیه با محدوده پتانسیل ± 100 میلی‌ولت نسبت به پتانسیل مدار باز (OCP) در محلول ۳/۵ درصد وزنی نمک طعام (شرکت مرک) به مدت ۶۰ ثانیه انجام شد. آزمون امپدانس الکتروشیمیایی با استفاده از دستگاه AUTOLAB G1 با دامنه سینوسی ۱۰ میلی‌ولت و در محدوده فرکانس ۰/۱ تا ۱۰۰۰۰ هرتز صورت گرفت. این آزمون‌ها در یک سل سه الکترودی که الکتروده کاری و الکتروده مرجع و الکتروده کمکی به

مورد ارزیابی قرار گرفت. تصاویر FE-SEM نمونه‌های فولاد پوشش شده در pH های مختلف غوطه وری در شکل ۲ نشان داده شده است.



شکل ۲: تصاویر FE-SEM نمونه‌های پوشش شده در pH های محلول برابر با الف (۳/۵، ب (۴/۵، ج (۵/۵.

شکل ۲ تصاویر FE-SEM از پوشش‌های تبدیلی بر پایه هگزاfluوروزیرکونیک اسید را در pH های ۳/۵ و ۴/۵ و ۵/۵ نشان می‌دهد. با توجه به شکل مشاهده می‌شود که نمونه آماده شده در pH برابر با ۳/۵ مورفولوژی متفاوتی نسبت به



شکل ۱: تصاویر میکروسکوپ الکترونی سطح نمونه ی بدون پولیش فولاد (الف) و فولاد پولیش شده (ب)

نموده و به دلیل آن که خودش دارای پتانسیل بالاتری در مقایسه با لایه فولاد می‌باشد، نقش حفاظت از خوردگی فلز فولاد را ایفا می‌کند. فعالیت کاتدیک لایه میل اسکیل در مقایسه با فلز فولاد می‌تواند دلیل مهم دیگری برای بالاتر بودن مقاومت در برابر خوردگی این لایه باشد. این مسئله به اثبات رسیده که این لایه بسیار حساس به شوک‌های مکانیکی، حرارتی و شیمیایی در محیط‌های خورنده می‌باشد [۱۹]. به واسطه شوک‌های وارد شده، این لایه به راحتی دچار تخریب شده و ترک‌های میکرونی در سطح آن ایجاد خواهد شد. این ترک‌ها می‌توانند منافذ نفوذ الکترولیت خورنده به سطح فلز فولاد و کاهش مقاومت به خوردگی فلز فولاد باشند.

مورفولوژی سطحی نمونه‌های پوشش شده در محلول هگزاfluوروزیرکونیک اسید تقویت شده با نانو ذرات اکسید فلزی در pH های متفاوت توسط میکروسکوپ الکترونی

شکل ۳ مشاهده می‌شود که با تغییر pH محلول رفتار منحنی‌های پلاریزاسیون تغییر چندانی نمی‌کند و طبیعت یکسانی دارند. کاهش دانسیته جریان‌های کاتدیک نمونه‌های پوشش شده (در محیط نمکی حاوی آنیون های Cl^-) می‌تواند به نقش پوشش تبدیلی در کاهش فعالیت کاتدیک سطح فلز و نیز کاهش نرخ نفوذ اکسیژن به سطح فلز (خصوصاً مناطق کاتدیک سطح) ارتباط پیدا کند [۲۸-۲۶]. مقادیر پتانسیل و دانسیته جریان خوردگی بدست آمده از تکنیک برون‌یابی تافل برای pH های متفاوت محلول در جدول ۲ آمده است.

با توجه به جدول ۲ مشاهده می‌شود که برای نمونه‌های پوشش شده با اسید مذکور مقادیر پتانسیل خوردگی نسبت به فولاد مثبت‌تر می‌باشند، به عبارتی از نظر ترمودینامیکی این نمونه‌ها پایدارتر هستند و به بیان دیگر، پوشش در $pH=4/5$ پایدارترین وضعیت ترمودینامیکی را دارد. یک پوشش عاری از نقص و یکنواخت دسترسی الکترولیت به زمینه فلزی را محدود می‌کند و مقادیر پتانسیل خوردگی را به مقادیر مثبت‌تر و دانسیته جریان خوردگی را به مقادیر کوچک‌تر انتقال می‌دهد [۲۹].

۳-۳-آزمون طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی

محدودیت نمودار نایکوئیست این است که وقتی به هر نقطه بر روی نمودار نگاه شود نمی‌توان بیان کرد که این نقطه در چه فرکانسی ثبت شده است. یک روش دیگر نمایش دادن داده‌ها نمودار بد است. در این نمودار فرکانس بکار رفته بر روی محور X نمایش داده می‌شود و بر خلاف نمودار نایکوئیست اطلاعات فرکانس به‌وضوح آشکار هستند [۳۰].

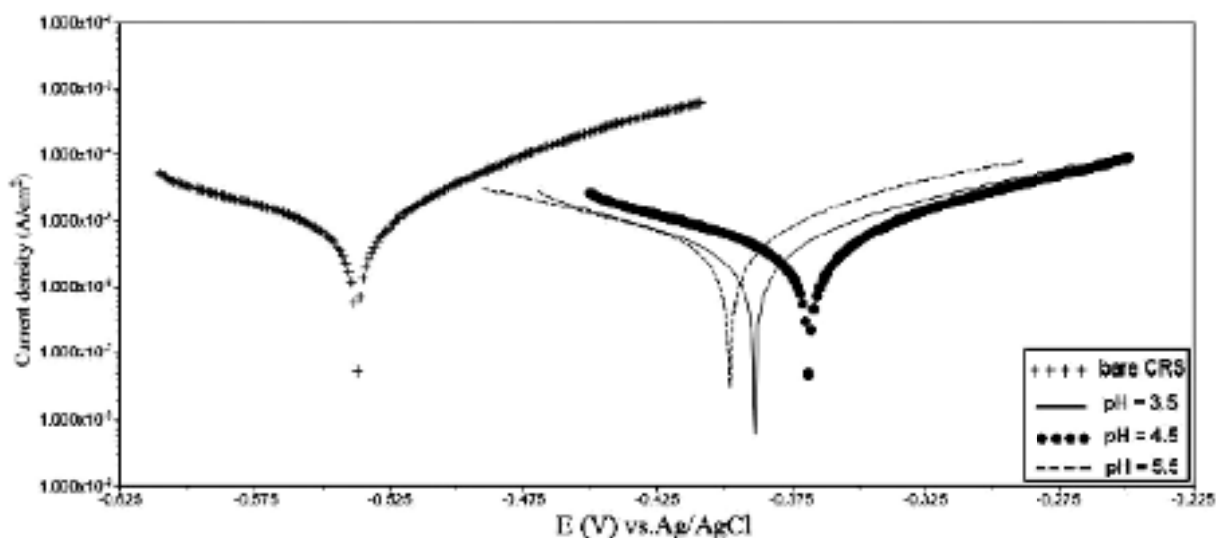
شکل ۴ نمودار نایکوئیست پوشش را با pH های مختلف نشان می‌دهد. برای هر سه نمونه پوشش شده یک منحنی نیم‌دایره شکل که نشان دهنده یک واکنش بین الکترولیت و پوشش است بدست آمده است. اگرچه این منحنی‌ها در شکل شبیه هم هستند ولی در اندازه متفاوت می‌باشند. این موضوع نشان دهنده این است که پدیده شیمیایی یکسانی با ابعاد متفاوتی در حال اتفاق می‌باشد.

دو pH دیگر دارد. به نظر می‌رسد در این pH فقط یک لایه بسیار متراکم ناشی از واکنش اسید مذکور با سطح فلز بر روی سطح تشکیل شده است و از آنجایی که به نسبت دو حمام دیگر شرایط اسیدی تر می‌باشد، پوشش به محض تشکیل شدن شروع به حل شدن در حمام می‌کند و این باعث می‌شود که یک پوشش پیوسته و یکنواخت مشاهده نگردد. مورفولوژی پوشش‌ها در pH های ۴/۵ و ۵/۵ بسیار شبیه به هم هستند و به‌وضوح لایه تشکیل شده بر روی یک لایه متراکم دیگر را نشان می‌دهند. به عبارت دیگر، یک مکانیزم دو مرحله‌ای برای تشکیل پوشش به دست می‌آید. با نگاهی دقیق‌تر به شکل ۲ ب و ج مشاهده می‌شود که در pH قلیایی‌تر، پوشش تشکیل شده نسبت به pH برابر با ۴/۵ مورفولوژی نامنظم‌تری دارد. این مطلب به‌وضوح در شکل ۲ نمایان است. مورفولوژی پوشش در محلول های با pH های ۴/۵ و ۵/۵ بسیار شبیه به مورفولوژی پوشش تبدیلی فسفات روی می‌باشد [۲۵].

۳-۲-آزمون الکتروشیمیایی پلاریزاسیون

دانسیته جریان خوردگی (i_{corr}) و پتانسیل خوردگی نمونه‌های پوشش شده توسط محلول هگزافلوروئوروزیرکونیک اسید تقویت شده با ذرات نانو اکسید فلزی در pH های متفاوت توسط آزمون پلاریزاسیون مورد بررسی قرار گرفت. شکل ۳ نمودارهای پلاریزاسیون نمونه‌های پوشش شده در pH های ۳/۵، ۴/۵ و ۵/۵ و فولاد عاری از پوشش را در محلول ۳/۵ درصد وزنی نمک طعام نشان می‌دهد.

با توجه به شکل ۳ مشاهده می‌شود که برای همه نمونه‌ها در مقایسه با نمونه عاری از پوشش، یک کاهش در دانسیته جریان خوردگی رخ داده است. نتایج حاصل از آزمون پلاریزاسیون به همراه تکنیک برون‌یابی تافل نشان می‌دهند که کمترین مقدار دانسیته جریان خوردگی در محلول با pH برابر با ۴/۵ اتفاق می‌افتد ($i_{corr}=6.158 \mu A/cm^2$). برای pH های دیگر یعنی ۳/۵ و ۵/۵ به ترتیب مقادیری برابر با ۶/۵۵۶ و ۶/۸۸۴ میکروآمپر بر سانتیمتر مربع ثبت شدند. با توجه به



شکل ۳: مقایسه تاثیر pH محلول بر رفتار جریان های آندیک و کاتدیک در منحنی های پلاریزاسیون این نمونه ها در دما و زمان ثابت غوطه وری.

جدول ۲: اطلاعات بدست آمده از آزمون پلاریزاسیون برای نمونه های با pH متفاوت محلول غوطه وری

Parameter/Solution pH	3.5	4.5	5.5	Bare sample
$I_{corr} (\mu A/cm^2)$	6.556 (± 0.08)	6.158 (± 0.14)	6.884 (± 0.19)	14.53 (± 0.15)
$E_{corr} (V \text{ vs } Ag/AgCl)$	-0.385	-0.369	-0.398	-0.538
b_c	0.066	0.048	0.048	0.055
b_a	0.051	0.071	0.08	0.095

به دلیل سرعت پایین اکسایش فلز سرعت تشکیل پوشش پایین بوده که این مسئله مجددا کاهش ضخامت پوشش تبدیلی در pH های بالا را در بر خواهد داشت. احتمالا می توان نتیجه گیری نمود که تشکیل مناسب پوشش در یک pH خاص امکان پذیر می باشد. مدار الکتریکی معادل با سیستم الکترو-الکتrolیت در شکل ۵ مشاهده می شود [۳۲]. در این شکل R_s مقاومت محلول، R_p مقاومت پلاریزاسیون و CPE_{dl} المان ثابت فازی می باشد. المان CPE خود دارای دو پارامتر n و Y_0 است که به ترتیب بیان گر میزان ناهمگونی لایه دوگانه الکتریکی یا انحراف از خازن ایده آل و هدایت الکتریکی المان CPE هستند. از مدار ذکر شده در شکل ۵ به منظور برازش داده های به دست آمده از آزمون EIS بهره گرفته شد و نتایج آن در جدول ۳ آورده شده است. با توجه به جدول ۳ مشاهده می شود که با افزایش pH محلول، مقاومت پلاریزاسیون در ابتدا افزایش و بعد کاهش می یابد.

ظهور این نیم دایره های ناقص نشان دهنده این موضوع است که فرایند خوردگی این پوشش ها شامل یک ثابت زمانی که بیان گر وجود لایه دوگانه الکتریکی بین پوشش و الکتrolیت می باشد، است. قطر این نیم دایره ها می تواند به عنوان مقاومت پلاریزاسیون (R_p) در نظر گرفته شود [۳۱]. با توجه به شکل ۴ مشاهده می شود که نمونه پوشش داده شده در محلول با pH برابر با ۴/۵ بزرگترین قطر را دارد و این نشان دهنده رفتار حفاظتی بهتر این پوشش در مقابل با دو نمونه دیگر است. در pH های پایین تر از مقادیر مذکور، سرعت اکسایش فلز بسیار بالاتر از تشکیل پوشش بوده و همچنین پوشش در شرایط بسیار اسیدی به لحاظ ترمودینامیکی نمی تواند به راحتی تشکیل شود. علاوه بر این موارد حل شدن پوشش در pH های پایین نیز کاهش ضخامت پوشش و نایکخواهی آن را باعث می گردد. در مقابل، در pH های بالا شرایط تشکیل پوشش از نقطه نظر ترمودینامیکی فراهم شده، اما

می‌دهد. در تحقیقات قبلی [۳۶] گزارش شده است که پارامتر زاویه فازی در فرکانس‌های بالا می‌تواند بیان‌گر معیاری از چسبندگی پوشش یا محصولات خوردگی به سطح فلز باشد و مشاهده گردید که بالاترین چسبندگی پوشش به سطح در زاویه فازی ۹۰ درجه و کمترین آن در زاویه فازی ۰،۰ درجه است. مطابق توضیحات بالا و با توجه به شکل ۶ و جدول ۳ مشاهده می‌گردد که بالاترین زاویه فازی مربوط به پوشش در $pH=4/5$ می‌باشد. همچنین با توجه به شکل ۶ (نمودار بد امیدانس) مشخص است که بیشترین امیدانس در فرکانس‌های کمتر از ۱ هرتز که تغییرات خطی است، مربوط به $pH=4/5$ می‌باشد. نتایج حاصل از آزمون EIS کاملاً در توافق کامل با نتایج آزمون پلاریزاسیون می‌باشد و هر دو آزمون روند زیر را تایید می‌کنند:

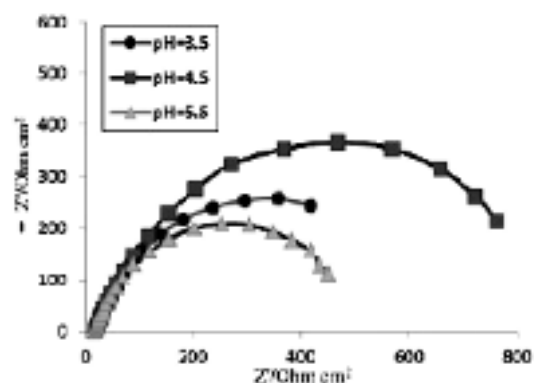
مقاومت به خوردگی pH های مختلف محلول:

$$5/5 < 3/5 < 4/5$$

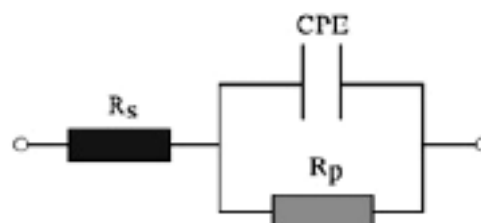
۴-۳- بررسی میزان تخلخل پوشش‌های تبدیلی

یکی از مشکلات استفاده از پوشش‌های تبدیلی به‌خصوص پوشش تبدیلی فسفات‌ها در محیط‌های خورنده، حضور تخلخل‌ها و حفره‌ها در پوشش است [۳۷-۳۹]. این نقص‌های موضعی مسیرهای مستقیم بین محیط خورنده و زمینه فلزی ایجاد می‌کنند. از آنجایی که واکنش‌های خوردگی در فصل مشترک بین پوشش و زمینه فلزی شروع می‌شوند، اندازه‌گیری میزان تخلخل به‌منظور پیش‌بینی مقاومت به خوردگی فلز اهمیت بسزایی دارد. نوتر و گاب به‌وضوح طبیعت و اثر تخلخل بر روی مقاومت به خوردگی برخی از پوشش‌ها را توصیف کرده‌اند. آنها روش‌های به‌دست آوردن تخلخل را به سه دسته تقسیم کرده‌اند:

- روش‌های فیزیکی با استفاده از تصاویر میکروسکوپی (مانند SEM)
 - روش‌های شیمیایی با استفاده از واکنش‌گرهای مختلف
 - روش‌های الکتروشیمیایی
- روش‌های رایج و مرسوم ارزیابی تخلخل کیفی هستند و برای ارزیابی‌های نانومتری مناسب نیستند.



شکل ۴: منحنی‌های نایکوئیست حاصل از آزمون EIS برای نمونه‌های اصلاح شده در pH های متفاوت محلول.



شکل ۵: مدار معادل برای شبیه‌سازی رفتار پوشش‌های تبدیلی.

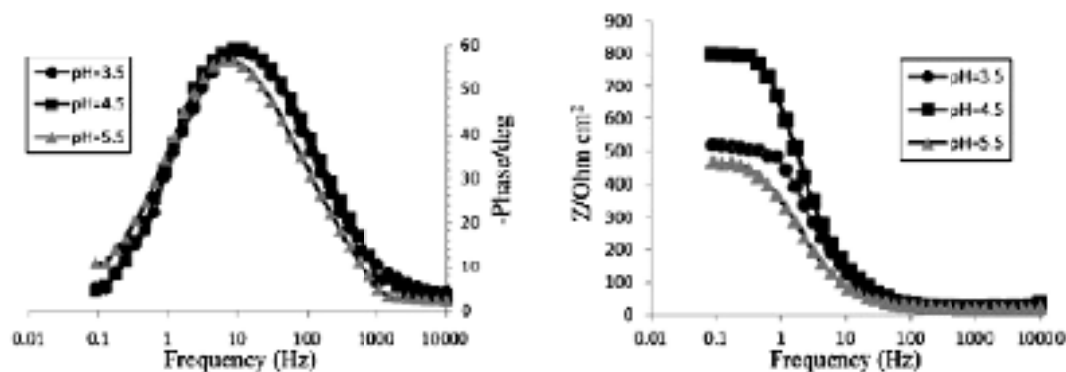
مقادیر ظرفیت‌ها با توجه به رابطه ۱ بدست می‌آید [۳۳]:

$$C = (Y_0 \times R^{1-n})^{1/n} \quad (1)$$

با توجه به جدول ۳ مشاهده می‌شود که بالاترین مقاومت پلاریزاسیون (۸۸۶ اهم سانتی‌متر مربع) برای نمونه پوشش‌شده در محلول با pH برابر با ۴/۵ است. به ترتیب برای pH های ۳/۵ و ۵/۵ مقادیر ۶۳۱ و ۵۱۲ اهم سانتی‌متر مربع مشاهده می‌شود. کاهش مقاومت پلاریزاسیون می‌تواند مرتبط با نفوذ آب و یون‌ها طی زمان غوطه‌وری در آزمون باشد [۳۴ و ۳۵]. بعد از نفوذ عوامل خورنده درون پوشش، یون‌های تولید شده از واکنش‌های شیمیایی به‌همراه یون‌های الکترولیت سبب کم شدن مقاومت پلاریزاسیون می‌شوند [۲۰]. همان‌طور که انتظار می‌رود پوششی که بالاترین مقدار مقاومت پلاریزاسیون را دارد، کمترین ظرفیت خازنی را با مقدار ۱۴۷ میکروفاراد سانتی‌متر مربع دارد. شکل ۷ منحنی‌های بد را برای پوشش در pH های متفاوت محلول غوطه‌وری نشان

جدول ۳: مقادیر پارامترهای الکتروشیمیایی مختلف به دست آمده از آزمون EIS و نمودارهای نایکوئیست و بد نمونه های اصلاح شده در pH های مختلف محلول غوطه وری

Element	pH=3.5		pH=4.5		pH=5.5	
	Values	Error (%)	Values	Error (%)	Values	Error (%)
$R_s (\Omega \cdot \text{cm}^2)$	18.51	2.136	19.24	1.945	16.42	3.278
$Y_0 \times 1000 (\text{s}^{-1} \Omega^{-1} \text{cm}^{-2})$	0.2670	6.48	0.2080	5.22	0.4159	8.282
n	0.8045	1.62	0.8316	1.312	0.8037	2.28
$R_p (\Omega \cdot \text{cm}^2)$	631	5.442	886	5.396	512	4.243
$C (\mu\text{F cm}^{-2})$	173		147		285	
$-\theta (\text{deg}) \text{ at } 10 \text{ KHz}$	3.22		4.23		2.38	
$Z \text{ at } 10^{-1} \text{ Hz (ohm.cm}^2)$	518		799		466	



شکل ۶: منحنی های بد حاصل از آزمون EIS برای نمونه های اصلاح شده در pH های متفاوت محلول.

درصد تخلخل کاهش و بعد افزایش می یابد. کمترین میزان تخلخل مربوط به نمونه هایی است که بیشترین مقاومت در برابر خوردگی را داشته اند و این موضوع ارتباط تنگاتنگ بین حضور تخلخل و مقاومت به خوردگی پوشش را تایید می کند.

در مراجع برای فسفات روی درصد تخلخلی بین ۶/۵ تا ۸ و برای فسفات سه کاتیونی که مقاومت به خوردگی خوبی دارد، عددی برابر با ۱/۹ درصد به دست آمده است.

جدول ۴: مقادیر تخلخل بدست آمده از روش های پلاریزاسیون و طیف سنجی امپدانس

Samples		P (%)	
		EIS	DC
pH	3.5	1.51	1.61
	4.5	0.73	1.08
	5.5	2.55	2.48

تکنیک های الکتروشیمیایی می توانند برای اندازه گیری میزان تخلخل پوشش بکار روند [۴۰]. تفاوت کم پتانسیل بین زمینه و پوشش سبب می شود تا بتوان از دانسیته جریان برای اندازه گیری تخلخل استفاده کرد [۴۱].

تخلخل پوشش می تواند از رابطه ۲ محاسبه شود [۴۲]:

$$P = (R_{ps}/R_p) \times 10^{-(\Delta E_{corr}/b_a)} \quad (2)$$

در این رابطه R_{ps} بیانگر مقاومت پلاریزاسیون زمینه، R_p مقاومت پلاریزاسیون پوشش تبدیلی، ΔE_{corr} بیانگر اختلاف پتانسیل خوردگی زمینه و پوشش، b_a شیب تافل آندی زمینه فلزی و P میزان تخلخل پوشش است. پارامترهای الکتروشیمیایی از آزمون های پلاریزاسیون و طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی بدست آمده اند.

جدول ۴ مقادیر بدست آمده تخلخل را با توجه به معادله ۲ برای دو روش پلاریزاسیون و طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی نشان می دهد. توافق کاملی بین نتایج به دست آمده از هر دو روش وجود دارد. با افزایش pH محلول،

۴- نتیجه گیری

با افزایش pH محلول، آزمون پلاریزاسیون نشان داد که دانسیته جریان خوردگی در ابتدا کاهش و سپس افزایش می یابد و پتانسیل خوردگی در ابتدا مثبت تر و سپس منفی تر می شود. آزمون پلاریزاسیون تفاوت هایی در حد دهم میکروآمپر برای دانسیته جریان خوردگی را نشان می دهد. نتایج آزمون طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی تاییدی بر نتایج پلاریزاسیون بود و نشان داد که پوشش تشکیل شده در pH برابر با ۴/۵ بیشترین مقاومت پلاریزاسیون (۸۶ اهم سانتی متر مربع) و کمترین ظرفیت خازنی (۱۴۷ میکروفاراد سانتی متر مربع) را دارد و تفاوت ها نسبت به آزمون پلاریزاسیون کاملاً مشهود است. با افزایش pH محلول، درصد تخلخل کاهش و بعد افزایش می یابد.

با تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی اندازه ذراتی بین ۴۰ تا ۶۰ نانومتر و تجمعاتی بین ۲۰۰ تا ۳۰۰ نانومتر بر روی سطح فلز مشاهده شد. همچنین تصاویر نشان دادند که مورفولوژی پوشش ها در pH های ۴/۵ و ۵/۵ بسیار شبیه به هم هستند و به وضوح لایه تشکیل شده بر روی یک لایه متراکم دیگر را نشان می دهند.

۵- تشکر و قدردانی

نویسندگان بر خود لازم می دانند که از حمایت های دفتر نمایندگی شرکت هنکل در تهران، پژوهشکده رنگ و پلیمر دانشگاه امیرکبیر و صندوق حمایت از پژوهشگران قدردانی به عمل آورند.

مراجع

1. Van Wazer, J.R., ed. Phosphorous and its Compounds. Vol. II., Interscience Publishers Inc., 1967.
2. T.S.N Sankara Narayanan, Surface pretreatment by phosphate Conversion Coating-A Review." Rev. Adv. Mater. Sci. 9, 2005, Pp. 130-177.
3. P. Puomi, M. Heidi, M. Fagerholm, Performance of silane treated primed hot-dip galvanised steel, Anti-Corros. Meth. Mater. 48, 2001, Pp. 7-17.
4. W. Yuan, W.J. van Ooij, Characterization of Organofunctional Silane Films on Zinc Substrates, J. Colloid Interface Sci. 185, 1997, Pp. 197-209.
5. R. Moore, B. Dunham, Zirconization: The Future of Coating Pretreatment Processes Met. Finish. 106, 2008, Pp. 46-55.
6. H. Li, K. Liang, L. Mei, S. Gu, S. Wang, Corrosion protection of mild steel by zirconia sol-gel coatings, J. Mater. Sci. Lett. 20, 2001, Pp. 1081-1083.
7. G. Gusmano, G. Montesperelli, M. Rapone, G. Padeletti, A. Cusma, S. Kaciulis, A. Mezzi, R. Maggio, Zirconia primers for corrosion resistant coatings, Surf. Coat. Technol. 201, 2007, Pp. 5822-5828.
8. R. DiMaggio, L. Fedrizzi, S. Rossi, Effect of the chemical modification of the precursor of ZrO_2 on the adhesion of organic coatings, J. Adhes. Sci. Technol. 15, 2001, Pp. 793-808.
9. L. Fedrizzi, F.J. Rodriguez, S. Rossi, F. Deflorian, R. DiMaggio, Improvement of the electrochemical behavior of AlN films produced by reactive sputtering using various under-layers, Electrochim. Acta. 46, 2001, Pp. 3715-3724.
10. P. Puomi, H.M. Fagerholm, J.B. Rosenholm, K. kyrkas, Comparison of different commercial pretreatment methods for hot-dip galvanized and Galfan coated steel, Surf. Coat. Technol. 115, 1999, Pp. 70-78.
11. P. Puomi, H.M. Fagerholm, J.B. Rosenholm, R. Sipila, Optimization of commercial zirconic acid based pretreatment on hot-dip galvanized and Galfan coated steel, Surf. Coat. Technol. 115, 1999, Pp. 79-86.
12. P. Puomi, H.M. Fagerholm, A. Sopanen, Parameters affecting long-term performance of painted galvanised steels, Anti-Corros.Meth.Mater.48, 2001, Pp. 160-171.

13. S. Verdier, S. Delalande, N. van der Laak, J. Metson, F. Dalard, Monochromatized x-ray photoelectron spectroscopy of the AM60 magnesium alloy surface after treatments in fluoride-based Ti and Zr solutions, *Surf. Interface Anal.* 37, 2005, Pp. 509-516.
14. S. Verdier, N. van der Laak, F. Dalard, J. Metson, S. Deland, An electrochemical and SEM study of the mechanism of formation, morphology, and composition of titanium or zirconium fluoride-based coatings, *Surf. Coat. Technol.* 200, 2006, Pp. 2955-2964.
15. C. Stromberg, P. Thissen, I. Klueppel, N. Fink, G. Grundmeier, Synthesis and characterisation of surface gradient thin conversion films on zinc coated steel, *Electrochim. Acta.* 52, 2006, Pp. 804-815.
16. Y.X. Le, H.M. Hawthorne, mechanism of plasma-sprayed alumina coating in sliding contacts with harder asperities, *Wear.* 225, 1999, Pp. 90-103.
17. R. Yilmaz, A.O. Kurt, A. Demir, Z. Tatli, Effects of TiO_2 on the mechanical properties of the Al_2O_3 – TiO_2 plasma sprayed coating, *J. Eur. Ceram. Soc.* 27, 2007, Pp. 1319-1323.
18. X.H. Lin, Y. Zeng, C.X. Ding, P.Y. Zhang, Effects of temperature on tribological properties of nanostructured and conventional Al_2O_3 –3wt.% TiO_2 coatings. *Wear.* 256, 2004, Pp. 1018-1025.
19. R. Naderi, M.M. Attar, M.H. Moayed, EIS examination of mill scale on mild steel with polyester–epoxy powder coating, *Prog. Org. Coat.* 50, 2004, Pp. 162-165.
20. E. Barsoukov, J. Ross Macdonald (Eds.), *Impedance Spectroscopy Theory, Experiments and Applications*, John Wiley and Sons, second ed., 2005.
21. A. Bastos, M. Ferreira, A.M. Simoes, Corrosion inhibition by chromate and phosphate extracts for iron substrates studied by EIS and SVET, *Corros. Sci.* 48, 2006, Pp. 1500-1512.
22. R. Naderi, M.M. Attar, M.H. Moayed, Investigation on the effect of various surface preparations on corrosion performance of powder coated steel by EIS, *Mater. Corros.* 56, 2005, Pp. 325-328.
23. F. Geenen, *Characterization of Organic Coatings with Impedance Measurements*, PASMANS Publication, Delft, 1991.
24. D. Raps, T. Hack, J. Wehr, M. Zheludkevich, Electrochemical study of inhibitor-containing organic–inorganic hybrid coatings on AA2024, *Corros. Sci.* 51, 2009, Pp. 1012-1021.
25. W. J. Van ooi j , A. Sabata, Chemical stability of phosphate conversion coatings on cold-rolled and electrogalvanized steels, *Surf. Coat. Technol*, 39/40, 1989, Pp. 667-674.
26. X. Zhang, C. Van den Bos, W.G. Sloof, A. Hovestad, H. Terryn, Comparison of the morphology and corrosion performance of Cr(VI)- and Cr(III)-based conversion coatings on zinc, *Surf. Coat. Technol.* 199, 2005, Pp. 92-104.
27. L.M. Baugh, Corrosion and polarization characteristics of zinc in neutral–acid media — I. Pure zinc in solutions of various sodium salts, *Electrochim Acta.* 24, 1979, Pp. 657-667.
28. L. Fedrizzi, L. Ciaghi, P.L. Bonora, R. Fratesi, G. Roventi, Corrosion behaviour of electrogalvanized steel in sodium chloride and ammonium sulphate solutions; a study by E.I.S, *J Appl Electrochem.* 22, 1992, Pp. 247-254.
29. S.K. Tiwari , R.K. Sahu, A.K. Pramanick, Raghuvir Singh, Development of conversion coating on mild steel prior to sol gel nanostructured Al_2O_3 coating for enhancement of corrosion resistance, *Surf. Coat. Technol* 205, 2011, Pp. 4960 – 4967.
30. M.E. Orazem, B. Tribollet, *Electrochemical impedance spectroscopy*, John Wiley & Sons, 1st ed., 2008.
31. Y.S. Choi, J.J. Shim, J.G. Kim, Effects of Cr, Cu, Ni and Ca on the corrosion behavior of low carbon steel in synthetic tap water, *J. Alloy. Compd.* 391, 2005, Pp. 162-169.
32. C.-N. Cao, *Corrosion Electrochemistry*, Chemical Industrial Press, 1994.
33. F. Bentiss, C. Jama, B. Mernari, H. El Attari, L. El Kadi, M. Lebrini, M. Traisnel, M. Lagrenee, Corrosion control of mild steel using 3,5-bis(4-methoxyphenyl)-4-amino-1,2,4-triazole in normal hydrochloric acid medium, *Corros. Sci.* 51, 2009, Pp. 1628-1635.
34. D. Greenfield, J.D. Scantlebury, *The Protective Action of Organic Coatings on Steel: A Review*, *J. Corros. Sci. Eng.* 3, 2000, 5.
35. N.L. Thomas, The barrier properties of paint coatings, *Prog. Org. Coat.* 19, 1991, Pp. 101-121.

36. M. Mahdavian, M.M. Attar, Electrochemical behaviour of some transition metal acetylacetonate complexes as corrosion inhibitors for mild steel, *Corros. Sci.* 51, 2009, Pp. 409-414.
37. G. Lorin, Phosphating of Metals-Constitution, Finishing Publications Ltd., 1974.
38. I.M. Notter, D.R. Gabe, Polarisation resistance methods for measurement of the porosity of thin metal coatings, *Corros. Sci.* 34, 1993, Pp. 851-870.
39. J. Creus, H. Mazille, H. Idrissi, Porosity evaluation of protective coatings onto steel, through electrochemical techniques, *Surf. Coat. Technol.* 130, 2000, Pp. 224-232.
40. B.S. Skerry, D.A. Eden, Electrochemical testing to assess corrosion protective coatings, *Prog. Org. Coat.* 15, 1987, Pp. 269-285.
41. K. Ogle, A. Tomandl, N. Meddahi, M. Wolpers, The alkaline stability of phosphate coatings I: ICP atomic emission spectro electrochemistry, *Corros. Sci.* 46, 2004, Pp. 979-995.
42. J. Aromaa, H. Ronkainen, A. Mahiout, S.-P. Hannula, A. Leyland, A. Matthews, B. Matthes, E. Broszeit, A comparative study of the corrosion performance of TiN, Ti(B,N) and (Ti,Al)N coatings produced by physical vapour deposition methods, *Mater. Sci. Eng. A* 140, 1991, Pp. 722-726.

ارزیابی مقاومت به خوردگی و جوش پذیری اتصال غیر همجنس فولاد زنگ نزن SAF 2205 به فولاد زنگ نزن AISI 316L در روش جوشکاری GTAW با سیم جوش های ER 309L و ER 347

ابوالفضل متشکر^۱، ایمان دانایی^{۲*}، محمود پیکری^۳، علی اشرفی^۳

^۱ دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی بازرسی فنی، دانشگاه صنعت نفت

^۲ استادیار، گروه مهندسی بازرسی فنی، دانشگاه صنعت نفت

^۳ استادیار، گروه مهندسی مواد، دانشگاه شهید چمران اهواز

* نویسنده مسئول: danaee@put.ac.ir

تاریخ دریافت: ۱۳۹۰/۰۹/۱۲ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۰/۱۲/۰۸

چکیده

در این تحقیق اثر فرایند جوشکاری قوس تنگستن تحت پوشش گاز محافظ (GTAW) بر ریزساختار، استحکام و مقاومت به خوردگی اتصال جوشی غیر همجنس فولاد زنگ نزن دوفازی SAF 2205 به فولاد زنگ نزن آستنیتی AISI 316L مورد بررسی قرار گرفت. با استفاده از دو نوع سیم جوش مختلف با کدهای AWS ER 347 و AWS ER 309L جوشکاری تحت شرایط یکسان انجام شد. جهت تأیید سلامت جوش های حاصل، آزمون های غیرمخرب بازرسی چشمی، مایع نافذ و رادیوگرافی انجام شد. نمونه های متالوگرافی از مقطع جوش به منظور مطالعه ریزساختار مناطق مختلف جوش توسط میکروسکوپ نوری و میکروسکوپ الکترونی روبشی، تهیه شدند. استحکام اتصالات جوشی نیز توسط آزمون کشش تعیین شد. مقاومت به خوردگی اتصالات جوشی نیز توسط آزمون های الکتروشیمیایی پلاریزاسیون و امپدانس الکتروشیمیایی ارزیابی شد. در فلز جوش حاصل از سیم جوش ER 347 فاز ترد سیگما ایجاد شد که سبب کاهش مقاومت به خوردگی این اتصال جوشی شد. بر اساس نتایج بررسی های متالورژیکی و آزمون های خوردگی مشخص شد که برای این اتصال جوشی، سیم جوش ER 309L سبب ایجاد استحکام و مقاومت به خوردگی بالاتری نسبت به سیم جوش ER 347 می شود.

کلمات کلیدی: فولاد زنگ نزن، جوشکاری غیر همجنس، پلاریزاسیون، طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی.

Evaluation of Corrosion Resistance and Weldability of Dissimilar Joint Between Duplex Stainless Steel SAF 2205 and Austenitic Stainless Steel AISI 316L Welded by GTAW Process Using Welding Wires with Codes ER 347 and ER 309L

Abolfazl Moteshakker¹, Iman Danaee^{*2}, Mahmoud Peikari², Ali Ashrafi³

¹. M. Sc. Student, Technical inspection engineering, PUT University

². Assistant Professor, Department of technical inspection engineering, PUT University

³. Assistant Professor, Department of materials science, Shahid Chamran university of Ahvaz

* Corresponding Author: danaee@put.ac.ir

Submission: December 3, 2011 Acceptance: February 27, 2012

Abstract

In this study, the influence of gas tungsten arc welding (GTAW) on microstructure, strength and corrosion resistance of dissimilar weld joint between stainless steel SAF 2205 and stainless steel AISI 316L was investigated. Welding was accomplished by two different types of welding wires with codes ER 347 and ER 309L at the same conditions. To verify soundness of produced welded samples, nondestructive tests including visual inspection, liquid penetrant and radiography were performed. Metallographic samples were prepared from cross-section areas of weld joints to study microstructure of different regions of weld joints by optical microscopy and scanning electron microscopy. The strength of weld joints was determined by tensile tests. Corrosion resistance of weld joints was evaluated by electrochemical polarization and electrochemical impedance tests. In the weld metal which was produced by welding wire with code ER 347, the brittle sigma phase was created resulted in decreasing corrosion resistance of weld joint. According to the results of metallurgical investigations and corrosion tests, it was founded that for produced weld joints, welding wire with code ER 309L causing more strength and more corrosion resistance than welding wire with code ER 347.

Keywords: Stainless steel, Dissimilar joint welding, Polarization, Electrochemical impedance Spectroscopy.

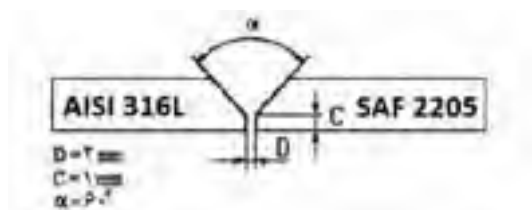
۱- مقدمه

فولادهای زنگ‌نزن، به دلیل ویژگی‌هایی مانند استحکام و مقاومت به خوردگی بالا به طور گسترده در محیط‌های مختلف از جمله صنایع نفت، گاز و پتروشیمی استفاده می‌شوند. با توجه به اهمیت و کاربرد این فولادها، جوشکاری و اتصال آنها نیز اهمیت داشته و از حساسیت ویژه‌ای برخوردار است. هدف اصلی استفاده از فولادهای زنگ‌نزن، اغلب مقابله با خوردگی است. در بسیاری موارد به دلیل عدم رعایت الزامات خاص کار با این فولادها، عملکرد فولادهای زنگ‌نزن در حد انتظار نبوده و باعث بروز مشکلاتی از جمله کاهش طول عمر سیستم و نیاز به تعمیرات پیش از موعد گردیده است. فولادهای زنگ‌نزن آستنی‌دارای ویژگی‌هایی از جمله مقاومت به خوردگی، انعطاف‌پذیری، چقرمگی و جوش‌پذیری هستند. فولادهای زنگ‌نزن دوفازی^۱، دارای ریزساختاری شامل فاز فریت و آستینیت می‌باشند که در اغلب موارد تمایل بر این است که ۵۰٪ فاز فریت و ۵۰٪ فاز آستینیت در ریزساختار وجود داشته باشد. به دلیل استحکام بالاتر فولاد زنگ‌نزن دوفازی، ضخامت قطعات ساخته شده از فولادهای زنگ‌نزن دوفازی (مثلاً لوله‌های مبدل‌های حرارتی) نسبت به قطعات ساخته شده از فولادهای زنگ‌نزن آستینی، کمتر است و این امر سبب انتقال حرارت بهتر، کاهش وزن قطعه و مصرف کمتر مواد اولیه می‌شود [۱-۳]. جوش‌های غیر همجنس، در لوله‌های اصلی گاز در ایستگاه‌های انرژی، راکتورهای هسته‌ای و در صنایع پتروشیمی استفاده می‌شوند. در جوشکاری فلزات غیر همجنس، به منظور بهره برداری کامل از مزایای هر دو آلیاژ، باید از فلز پرکننده و روش جوشکاری مناسب استفاده شود [۴]. در این تحقیق به بررسی اتصال غیر همجنس فولاد زنگ‌نزن دوفازی SAF 2205 به فولاد زنگ‌نزن آستینی AISI 316L به روش GTAW^۲، با استفاده از سیم جوش‌های AWS ER 309L و AWS ER 347 پرداخته شده است. در جوش‌های حاصل از فرایند GTAW،

سرباره وجود نداشته و کنترل بسیار خوبی بر پارامترهای جوشکاری وجود دارد [۵]. این اتصال در ساخت تانکرهای شیمیایی اجتناب ناپذیر است [۶]. جهت ارزیابی کیفیت اتصال، آزمایش‌های متالوگرافی، کشش و خوردگی انجام شد.

۲- روش تحقیق

در این تحقیق، ورق‌هایی از فولاد زنگ‌نزن دو فازی SAF 2205 و فولاد زنگ‌نزن آستینی AISI 316L با ضخامت ۸ میلی‌متر استفاده شده است. ترکیب شیمیایی فولادها با استفاده از یک دستگاه آنالیزگر شیمیایی فلز^۳ مدل SPECTROLAB 3000 تعیین شده و نتایج در جدول ۱ آورده شده است. خواص مکانیکی فولادهای مورد استفاده نیز در جدول ۲ ارائه شده است. مطابق شکل ۱، به منظور آماده‌سازی ورق‌ها برای جوشکاری، از یک طرح اتصال سربه سر جناغی یک طرفه استفاده شد. سپس دو نوع سیم جوش مختلف با کدهای AWS ER 347 و AWS ER 309L و دارای ترکیب شیمیایی و خواص مکانیکی به ترتیب ارائه شده در جداول ۱ و ۲، انتخاب شده و سپس جوشکاری توسط دستگاه GTAW مدل PARS-EL 6335 انجام شد. همچنین الکتروود تنگستن غیر مصرفی با کد AWS EWTh-2 (الکتروود ته قرمز) و قطر ۲/۴ میلی‌متر انتخاب شد. پارامترهای جوشکاری در جدول ۳ ذکر شده اند. پس از جوشکاری، جهت تأیید سلامت جوش‌های حاصل (عدم وجود هر نوع ناپیوستگی)، آزمون‌های غیرمخرب بازرسی چشمی، مایع نافذ و رادیوگرافی مطابق با ASME Sec V انجام شدند.



شکل ۱: طرح اتصال سربه سر جناغی یک طرفه.

^۳ Chemical metal analyzer

^۱ Duplex stainless steel

^۲ Gas tungsten arc welding

جدول ۱: ترکیب شیمیایی فولادها و سیم جوش‌های مورد استفاده در تحقیق (wt%)

ماده	C	Si	Mn	Cr	Ni	Mo	Nb	N	Cu
SAF 2205	۰/۰۲	۰/۷۶	۱/۹۲	۲۱/۵۹	۴/۵۴	۲/۵	۰/۰۵	۰/۱۳	۰/۱۴
AISI 316L	۰/۰۲	۰/۳۴	۰/۹۵	۱۷/۹۲	۱۰/۰۷	۲/۰۶	۰/۰۴	—	۰/۲۸
AWS ER 347	۰/۰۵	۰/۵	۱/۸	۲۰/۳	۹/۵	—	۰/۵	—	—
AWS ER 309L	۰/۰۲	۰/۵	۱/۷	۲۴	۱۲/۲	—	—	—	—

جدول ۲: خواص مکانیکی فولادها و سیم جوش‌های مورد استفاده در تحقیق (اطلاعات سازنده)

ماده	حداقل استحکام کششی (MPa)	حداقل ازدیاد طول (%)
SAF 2205	≥ 460	≥ 25
AISI 316L	≥ 220	≥ 45
AWS ER 347	≥ 490	≥ 35
AWS ER 309L	≥ 480	≥ 40

جدول ۳: پارامترها و شرایط جوشکاری

۲/۴	قطر سیم جوش (mm)
12 ± 1	ولتاژ (V)
100 ± 2	جریان (A)
$1 \pm 0/1$	سرعت پیشروی (mm/s)
$1/2 \pm 0/22$	حرارت ورودی (kJ/mm)
۲۲	نرخ گاز آرگون برای حفاظت (SCFH) ^(۱)
۴۵	نرخ گاز آرگون برای پرج (Purge)، (SCFH)
۱۰۰	دمای بین پاسی (°C)

(۱) SCFH : Standard Cubic Feet per Hour (استاندارد فوت مکعب در ساعت)

به سیستم آنالیز شیمیایی EDS^۱ صورت گرفت. همچنین آنالیز ترکیب شیمیایی فلز جوش حاصل برای هر اتصال جوشی، با دستگاه آنالیزگر شیمیایی فلز انجام شد. با استفاده از نرم افزار آنالیزگر تصویر^۲ نیز مقدار فریت در هر پاس جوش در اتصالات جوشی تخمین زده شد.

سه نمونه آزمایش کشش از هر اتصال جوشی، طبق استاندارد AWS B4 آماده‌سازی شده (شکل ۲) و آزمایش‌های کشش با نرخ کرنش $0/1 \text{ s}^{-1}$ ، توسط دستگاه آزمایش کشش مدل Hounsfield انجام شدند. با استفاده از نتایج حاصل از آزمایش‌های کشش، استحکام کششی و

سپس از هر مقطع جوش، ۴ نمونه تهیه شده و به منظور مطالعه ریزساختار نواحی مختلف و انجام آزمایش‌های خوردگی، سطح نمونه‌ها به وسیله کاغذ سنباده با درجات ۸۰، ۲۲۰، ۳۲۰، ۴۰۰، ۶۰۰، ۸۰۰، ۱۰۰۰، ۱۲۰۰ و ۲۰۰۰ سنباده زنی شده و سپس با استون چربی زدایی و با آب مقطر شستشو داده شده اند. در مرحله بعد، نمونه‌ها توسط پارچه نمد و پودر آلومینای ۳ میکرون پولیش شدند. پس از آن یک نمونه از هر مقطع جوش، به منظور مطالعه ریز ساختار، توسط محلول ۱۰ درصد حجمی اسید اگزالیک در دمای $25 \pm 1^\circ \text{C}$ ، به صورت الکتروشیمیایی، با ولتاژ ۵ تا ۶ ولت و در مدت زمان ۲۵ تا ۳۰ ثانیه اچ شد. بررسی ساختار مناطق مختلف جوش توسط میکروسکوپ نوری مدل OLYMPUS DP71 و میکروسکوپ الکترونی روبشی مدل Philips-XL30 (مجهر

^۱ Energy dispersive spectroscopy^۲ Image analysis software

مقطع جوش انجام شد و نتایج، تکرارپذیری آزمایش‌ها را تأیید کرد.

۳- نتایج و بحث

نتایج آزمایش‌های غیر مخرب، نشان داد که اتصالات جوشی حاصل، فاقد عیب بودند و از نظر جوش‌پذیری (عدم وجود هر نوع ناپیوستگی)، پارامترهای جوشکاری و سیم جوش‌ها مناسب انتخاب شده‌اند.

جدول ۴، سیستم کدگذاری نمونه‌های مورد استفاده در این تحقیق را نشان می‌دهد. در شکل ۳، ماکروساختار اتصالات جوشی نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، هر اتصال جوشی با ۴ پاس جوش پر شده است. با استفاده از روش متالوگرافی و نرم افزار آنالیزگر تصویر، رقت متوسط هر اتصال، ۳۵ درصد به دست آمد.

جدول ۴: سیستم کدگذاری برای نمونه‌ها در این تحقیق

کد نمونه	تعریف
SW1	فلز جوش حاصل از سیم جوش AWS ER 347
SW2	فلز جوش حاصل از سیم جوش AWS ER 309L
TW1	نمونه کششی دارای منطقه جوشی حاصل سیم جوش AWS ER 347 در وسط
TW2	نمونه کششی دارای منطقه جوشی حاصل سیم جوش AWS ER 309L در وسط

در شکل ۴، ریزساختار فلزات پایه و مناطق مختلف اتصال جوشی نشان داده شده‌اند. فولاد AISI 316L دارای زمینه آستنیتی و حاوی مقادیری فریت دلتای لایه ای و فولاد SAF 2205 دارای یک زمینه فریتی است که مناطق آستنیتی در آن رشد کرده‌اند. به‌طور کلی، فلز جوش همه نمونه‌ها، دارای ریزساختاری شامل فازهای فریت و آستنیت است. ترکیب شیمیایی فلز جوش نمونه‌های مختلف و مقادیر کروم معادل و نیکل معادل آنها در جدول ۵ آورده شده است. در ابتدای انجماد، فلز جوش دارای ریزساختاری کاملاً فریتی بوده و با ادامه سرد شدن فلز جوش، فاز آستنیت در مرزانه‌های فریت شروع به جوانه زنی می‌کند [۷].

درصد ازدیاد طول نسبی برای هر نمونه مشخص شد. همچنین با بررسی سطوح شکست، نوع شکست برای هر نمونه نیز تعیین شد. بررسی نتایج آزمایش‌های کشش برای هر ۳ نمونه از هر اتصال جوشی، تکرارپذیری آزمایش‌ها را تأیید کرد.



شکل ۲: شماتیک نمونه آزمایش کشش.

به‌منظور انجام آزمایش‌های خوردگی، از هر مقطع جوش، ۳ نمونه به‌عنوان الکترود کار تهیه شدند. سپس هر نمونه به‌وسیله رزین پلی‌استر به‌گونه‌ای مانع شد که سطحی به مساحت 0.196 cm^2 از آن در معرض محیط خورنده قرار گرفت. تمام آزمایش‌ها در دمای اتاق ($25 \pm 1^\circ \text{C}$) و محلول ۳/۵ درصد NaCl انجام شدند. انتخاب محلول ۳/۵ درصد NaCl به‌عنوان محیط خورنده، به‌منظور ایجاد شرایط خورنده شدید و مشابه با آب دریا می‌باشد. NaCl خالص، از شرکت Merck تهیه شد. برای تهیه محلول‌ها، از آب دو بار یونیزه شده دوبار تقطیر شده، استفاده شده است. آزمایش‌های خوردگی، به‌وسیله پتانسیواستات مدل AUTOLAB PGState 302N با سه الکترود، شامل الکترود مرجع کالومل، الکترود کمکی پلاتین و الکترود کار انجام شدند.

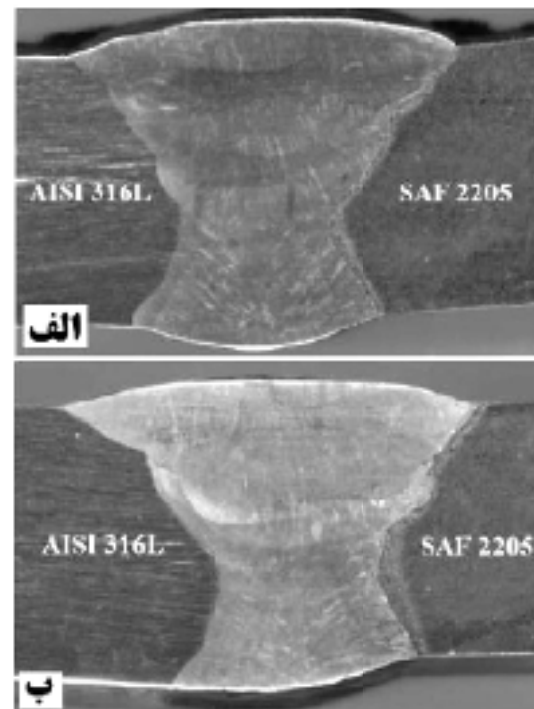
نمونه‌ها قبل از شروع آزمایش، برای رسیدن به شرایط تعادل، به مدت ۴۰ دقیقه در محلول خورنده قرار گرفتند. آزمایش‌های پلاریزاسیون، از ناحیه کاتدی با سرعت جاروب 0.5 mV/s و از پتانسیل 0.20 V - نسبت به پتانسیل مدار باز برای هر نمونه شروع شدند. آزمایش‌های امپدانس الکتروشیمیایی، در پتانسیل مدار باز و محدوده فرکانس 10 kHz تا 10 mHz با اعمال 10 mV پتانسیل AC انجام شدند و از نمودارهای نایکوئیست، مقادیر مقاومت انتقال بار و خازن دو لایه الکتریکی به‌دست آمدند. آزمایش‌های پلاریزاسیون و امپدانس الکتروشیمیایی برای هر ۳ نمونه از هر

همچنین کمتر شدن مقدار فاز فریت در پاس های بالاتر اتصالات جوشی، به دلیل پیش گرم شدن نمونه در حین جوشکاری پاس قبلی است که سبب شده نرخ سرد شدن پایین آمده و آستنیت بیشتری جوانه زنی و رشد کند.

در شکل ۴- ب منطقه مخلوط نشده در سمت فلز پایه آستنیتی مشاهده می شود. به دلیل کوتاه بودن زمان قرارگیری در دمای بالا، اختلاف ابعادی زیادی بین دانه های فلز پایه آستنیتی و منطقه متأثر از حرارت آن دیده نمی شود. همچنین وجود مقادیری فریت در مرزها نیز می تواند به دلیل کمتر بودن ضریب انبساط حرارتی فریت نسبت به آستنیت، سبب جلوگیری از رشد دانه های آستنیت شده باشد [۹].

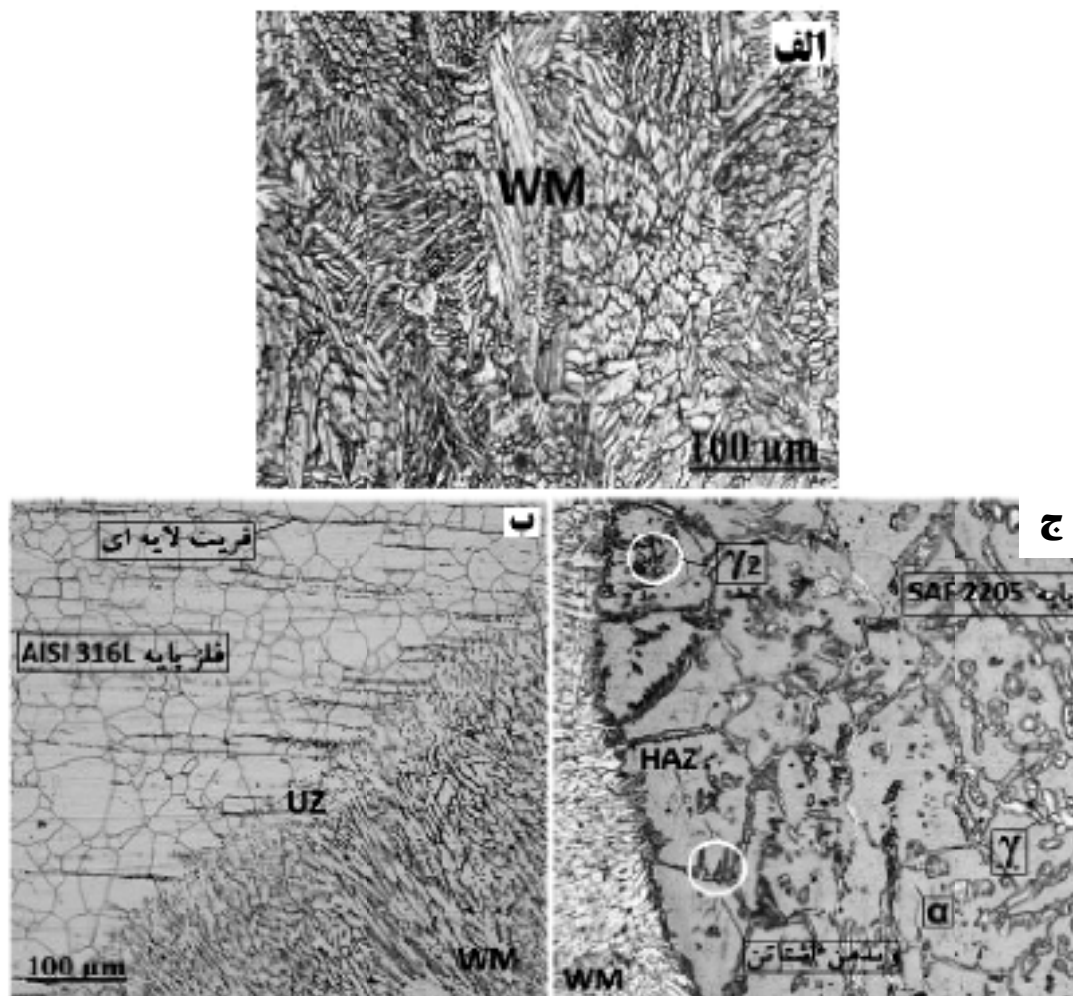
در شکل ۴- ج مشاهده می شود که ریزساختار منطقه متأثر از حرارت در سمت فلز پایه دوفازی، شامل دانه های فریتی است که در مرز آنها فاز آستنیت وجود دارد. به دلیل بالاتر بودن هدایت حرارتی فلز پایه دوفازی نسبت به فلز پایه آستنیتی، منطقه متأثر از حرارت نمونه های جوشکاری شده، در سمت فلز پایه دوفازی، به طور قابل توجهی وسیع تر از منطقه متأثر از حرارت در سمت فلز پایه آستنیتی است. همچنین سیکل های حرارتی ناشی از جوشکاری چند پاسه، سبب ایجاد پدیده نفوذ شده که این امر منجر به تشکیل آستنیت ثانویه درون دانه های فریتی و رشد آستنیت از مرزها به سمت داخل دانه های فریتی (ساختار ویدمن اشتاتن) شده است [۹].

شکل ۵ تصاویر حاصل از ارزیابی فلز جوش نمونه ها توسط میکروسکوپ الکترونی را نشان می دهد که مطابق با آن، به دلیل حضور مقادیر بالاتر کربن و نیویوم و همچنین حضور کاربیدهای نیویوم در نمونه SW1، سبب ایجاد شرایطی برای تولید فاز ترد سیگما شده (شکل ۵- الف) که آنالیز ترکیب شیمیایی آن در شکل ۵- ب آورده شده است [۱۰]. مطابق با شکل ۵- ج در نمونه SW2 فاز های ترد مشاهده نشدند. مطابق با نتایج آزمون کشش در جدول ۷، مشخص است که نمونه TW2 دارای استحکام و انعطاف پذیری بالاتر است. پایین تر بودن خواص مکانیکی نمونه TW1 را می توان به دلیل وجود مقادیری فاز ترد در ساختار آن دانست.



شکل ۳: ماکروساختار اتصالات جوشی: (الف) نمونه SW1، (ب) نمونه SW2

تحت این شرایط سرد شدن سریع، ریزساختاری دندردیتی در فلز جوش نمونه ها مطابق شکل ۴- الف ایجاد شد. در هیچ کدام از نمونه های جوشی، ترک خوردگی گرم مشاهده نشد که این امر به دلیل وجود فاز فریت در دماهای بالا حین انجماد فلز جوش است. در اتصال غیر همجنس فولاد زنگ نزن دوفازی به فولاد زنگ نزن آستنیتی، در صورتی که مقدار فاز فریت در فلز جوش در محدوده ۲۰ تا ۷۰ درصد باشد، می توان از مزایای خواص مکانیکی مناسب، همراه با مقاومت به خوردگی بالا در فلز جوش برخوردار شد [۸]. با توجه به اینکه برای دست یافتن به خواص مکانیکی و خوردگی بهینه، تمایل به وجود ۵۰ درصد فاز فریت در فلز جوش این اتصالات است و اینکه نمونه SW2 دارای مقدار فریت بیشتری در فلز جوش است (جدول ۶)، می توان نتیجه گرفت که از این نظر، سیم جوش ER 309L برای این اتصال مناسب تر است. با توجه به اینکه شرایط جوشکاری برای نمونه های مختلف مشابه بود، بیشتر بودن مقدار فریت در نمونه SW2، به دلیل بیشتر بودن مقدار کروم معادل (Cr_{eq}) در این نمونه می باشد (جدول ۵).



شکل ۴: تصاویر میکروسکوپ نوری ریزساختار اتصال جوشی: (الف) فلز جوش (WM)، خطوط سیاه فریت (α)، مناطق سفید آستنیت (γ)، (ب) مناطق مختلف سمت فولاد AISI 316L، منطقه مخلوط نشده (UZ)، (ج) مناطق مختلف سمت فولاد SAF 2205، منطقه متأثر از حرارت (HAZ)، آستنیت ثانویه (γ_2).

جدول ۵: ترکیب شیمیایی فلز جوش نمونه های مختلف (wt%)

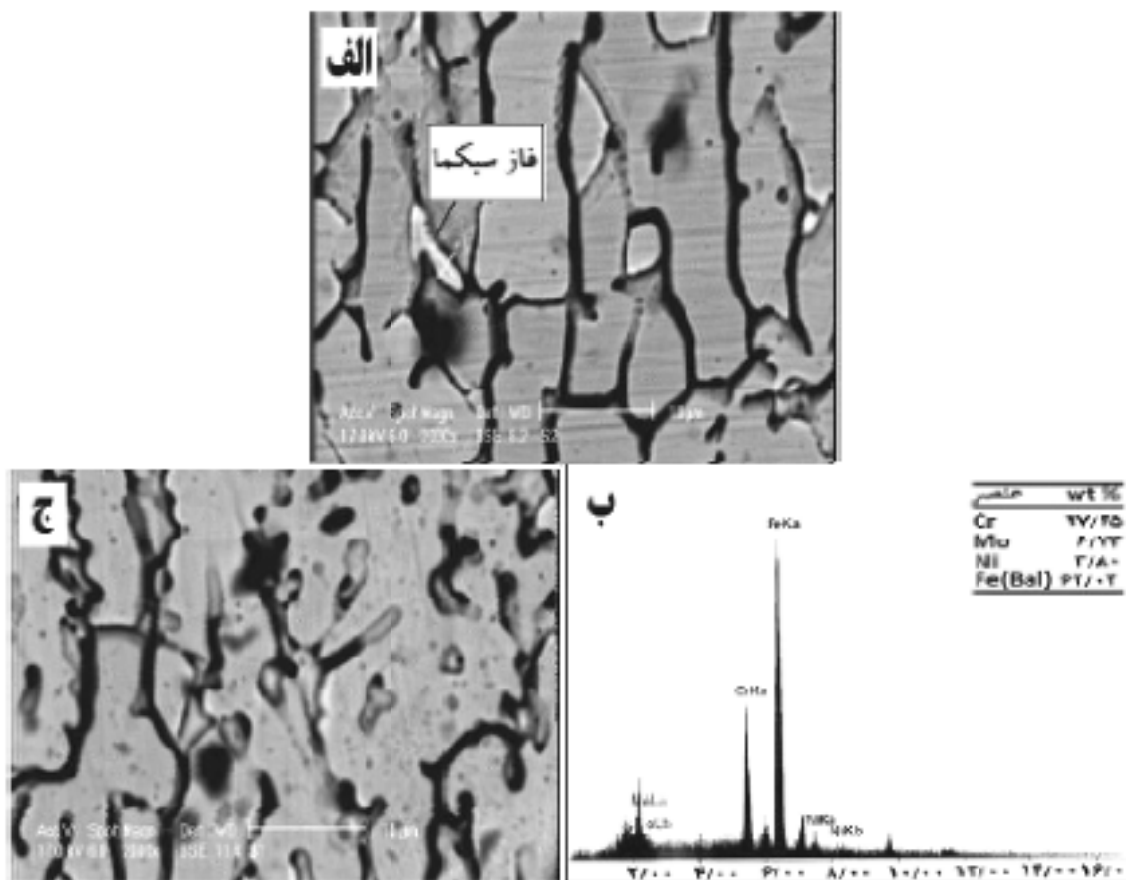
کد نمونه	C	Cr	Ni	Mo	Nb	N	Cu	Cr _{eq} ^(۱)	Ni _{eq} ^(۲)
SW1	۰/۰۴	۲۰/۳۸	۸/۳۲	۰/۸۳	۰/۳۴	۰/۰۳	۰/۰۶	۲۱/۴۵	۱۰/۳۶
SW2	۰/۰۲	۲۲/۸۰	۱۰/۰۷	۰/۸۴	۰/۰۲	۰/۰۳	۰/۰۶	۲۳/۷۵	۱۱/۲۸

⁽ⁱ⁾ $Cr_{eq} = \% Cr + \% Mo + (0.7 \times \% Nb)$; According to WRC-92 [1].

^(r) $\text{Ni}_{\text{eq}} = \% \text{Ni} + (35 \times \% \text{C}) + (20 \times \% \text{N}) + (0.25 \times \% \text{Cu})$; According to WRC-92 [4].

جدول 6: مقدار متوسط فریت در هر پاس فلز جوش برای نمونه های مختلف (%)

کد نمونه	پاس اول (ریشه)	پاس دوم	پاس سوم	پاس چهارم
SW1	$33/5 \pm 1$	31 ± 2	$28/6 \pm 2$	25 ± 2
SW2	45 ± 2	41 ± 2	35 ± 1	33 ± 1



شکل ۵: نتایج ارزیابی اتصالات جوشی مختلف با میکروسکوپ الکترونی: (الف) نمونه SW1، (ب) آنالیز شیمیایی فاز سیگمای (sigma) نشان داده شده در نمونه SW1 توسط EDS، (ج) نمونه SW2.

جدول ۷: نتایج آزمون کشش نمونه های جوشکاری شده با سیم جوش های مختلف.

کد نمونه	استحکام کششی (MPa)	ازدیاد طول (%)	محل شکست
TW1	617 ± 2	36 ± 2	فلز جوش
TW2	630 ± 3	44 ± 2	فلز پایه AISI 316L

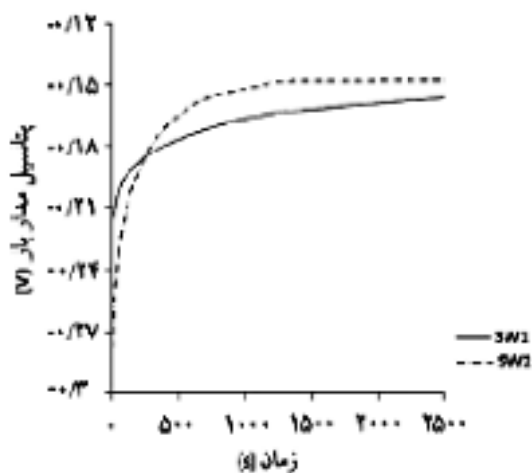


شکل ۶: نمونه های آزمایش کشش: (الف) نمونه TW1، (ب) نمونه TW2.

شکست نمونه TW1 در فلز جوش و نمونه TW2 بر روی فلز پایه آستنیتی رخ داده است (شکل ۶). این موضوع نشان می دهد که سیم جوش ER309L، سبب ایجاد استحکام بالاتری در فلز جوش، نسبت به فلز پایه ضعیف تر (فولاد آستنیتی) شده است. در شکل ۷ نیز تصاویر سطوح شکست نمونه های آزمایش کشش نشان می دهد که فرورفتگی هایی به صورت یکنواخت در سطح شکست پراکنده شده که این الگو نشان دهنده مکانیزم شکست نرم می باشد. همچنین فازهای ثانویه در سطح شکست نمونه TW1 مشاهده شد. مطابق شکل ۸، مشاهده می شود که پتانسیل همه نمونه ها پس از گذشت ۴۰ دقیقه ثابت شده و نمونه ها در محیط خورنده پایدار شده اند. جدول ۸ نیز نشان دهنده مقادیر پتانسیل مدار باز نمونه ها می باشد.

خوردگی، پتانسیل حفره دار شدن، پتانسیل حفاظت، دانسیته جریان خوردگی، دانسیته جریان لایه پسیو، مقاومت پلاریزاسیون و نرخ خوردگی می باشند. نرخ خوردگی نمونه ها از رابطه ۱ محاسبه شده که در آن i_{corr} ($\mu A/cm^2$)، D (g/cm^3)، M و n به ترتیب دانسیته جریان خوردگی، چگالی، وزن مولکولی و ظرفیت هر نمونه است [۱۱].

$$C.R = \frac{0.129 \times i_{corr} \times \frac{M}{n}}{D} \quad (1)$$



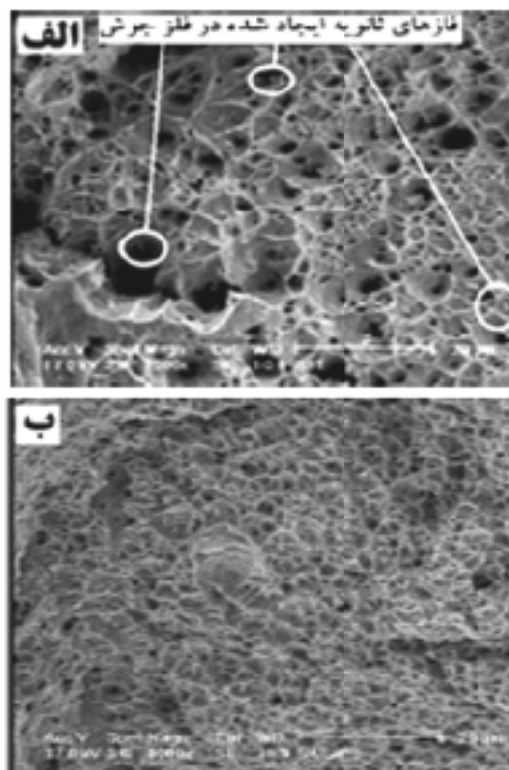
شکل ۸: نمودارهای پتانسیل مدار باز بر حسب زمان.

همان طور که در شکل ۹ مشخص است، هر دو نمونه دارای پتانسیل های خوردگی نزدیک به هم هستند. به هر حال مطابق جدول ۹، مشخص است که پتانسیل خوردگی نمونه SW2 نجیب تر و دانسیته جریان خوردگی آن پایین تر است که این امر ناشی از بیشتر بودن مقدار کروم معادل است. همچنین شاخه های کاتدی و آندی نمودار پلاریزاسیون نمونه SW2 پایین تر از شاخه های کاتدی و آندی نمونه SW1 است که این بدان معناست که در تمام محدوده پتانسیل، دانسیته جریان برای نمونه SW2 کمتر است.

جدول ۸: نتایج نمودارهای پتانسیل مدار باز (OCP)

کد نمونه	پتانسیل مدار باز (mV)	زمان (s)	محیط خورنده
SW1	-100 ± 1	۲۵۰۰	۳/۵ wt% NaCl
SW2	-148 ± 2	۲۵۰۰	۳/۵ wt% NaCl

مقدار پتانسیل مدار باز به پارامترهای مختلفی از جمله شرایط سطحی نمونه، ترکیب شیمیایی نمونه و غلظت محیط خورنده بستگی دارد. با توجه به اینکه در این تحقیق، مراحل آماده سازی نمونه خوردگی و محلول خورنده استفاده شده در هر آزمون خوردگی، مشابه و دقیق انجام شده بود، اختلاف کم بین مقادیر پتانسیل مدار باز نمونه ها را می توان به دلیل اختلاف در ترکیب شیمیایی نمونه ها دانست. هرچه مقدار کروم معادل نمونه بیشتر باشد، مقادیر پتانسیل مدار باز نمونه نجیب تر می شود [۲].



شکل ۹: تصاویر میکروسکوپ الکترونی از سطح شکست

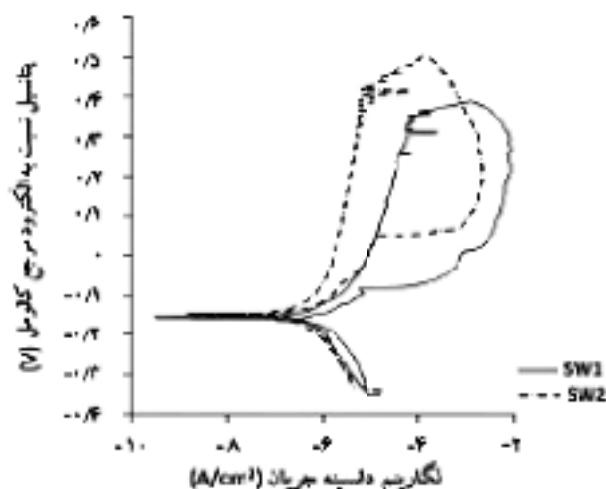
نمونه های کشش: (الف) TW1؛ (ب) TW2.

شکل ۹ نشان دهنده نمودارهای پلاریزاسیون برای نمونه های SW1 و SW2 است. در جدول ۹ پارامترهای الکتروشیمیایی حاصل از نمودارهای پلاریزاسیون (شکل ۹)، آورده شده اند که در آن $C.R$ و R_p ، i_p ، i_{corr} ، E_{prot} ، E_{pit} ، E_{corr} ، β_a ، β_c به ترتیب ثابت کاتدی تافل، ثابت آندی تافل، پتانسیل

خارجی و هیدروکسید/ اکسید کروم و اکسیدهای آهن همراه با نیتrideهای آهن و کروم در بخش داخلی. این ساختار دولایه سبب مقاومت به خوردگی بالایی در فلز جوش نمونه‌ها که دارای ساختار دوفازی اند، شده است [۱۲]. در محیط‌های کلریدی، یون Cl^- می‌تواند جذب سطح لایه پسیو شود و از حفرات و مناطق ضعیف آن نفوذ کند و در نهایت سبب از هم گسیختگی لایه پسیو و خوردگی فلز زیر لایه شود. پتانسیل حفره‌دار شدن و پتانسیل حفاظت برای نمونه‌ها، توسط بررسی حلقه هیستریزس^۲ حاصل از نمودارهای پلاریزاسیون (شکل ۹) مشخص شدند. پتانسیل حفره‌دار شدن و پتانسیل حفاظت در نمونه SW2 نجیب تر است که این امر به دلیل مقدار کروم بیشتر است که سبب شده لایه پسیو مقاوم تر و طول منطقه پسیو بلندتر شود (جدول ۹). ضعیف تر بودن رفتار خوردگی نمونه SW1 را می‌توان ناشی از ایجاد مقادیری فاز سیگما در آن دانست، زیرا تشکیل این فاز نیازمند مصرف کروم است و اطراف این فاز مناطق خالی از کروم یا کم کروم ایجاد می‌شود که این مناطق دارای پایین‌ترین مقاومت در برابر نفوذ یون Cl^- هستند [۱۰].

نتایج به دست آمده از نمودارهای پلاریزاسیون، از طریق آزمایش امپدانس الکتروشیمیایی بررسی و تکمیل شد. نتایج حاصل از آزمایش‌های امپدانس الکتروشیمیایی برای هر نمونه، با استفاده از نمودارهای نایکوئیست در شکل ۱۰ آورده شده است که در آن محور افقی امپدانس حقیقی (Z_R) و محور عمودی امپدانس موهومی (Z_G) را نشان می‌دهد. شکل ۱۰ نشان می‌دهد که نمونه SW2 دارای مقاومت انتقال بار بالاتری است که این امر می‌تواند به دلیل کروم معادل بالاتر و ایجاد لایه اکسیدی محافظ غنی از کروم باشد که سبب مقاومت به خوردگی بالاتری شده است. نمودارهای نایکوئیست برای هر نمونه شامل یک حلقه خازنی ناشی از مقاومت انتقال بار و یک خازن دو لایه الکتریکی است. رفتار نیم‌دایره‌ای نمودارهای نایکوئیست می‌تواند ناشی از ناهموازی‌های میکروسکوپی سطح نمونه باشد که سبب

دانسته جریان لایه پسیو برای نمونه SW2 به مقدار قابل توجهی کمتر است که این امر نشان دهنده مقاوم تر بودن لایه پسیو در نمونه SW2 نسبت به نمونه SW1 به دلیل بیشتر بودن مقدار کروم است. اثر عناصر آلیاژی و مقدار آنها، پارامتری مهم در ارزیابی رفتار خوردگی می‌باشد. کروم یک لایه چسبنده و حل‌نشونده در محلول، بر سطح فلز تشکیل می‌دهد که سبب حفاظت از فلز زیر لایه در برابر خوردگی یکنواخت و موضعی می‌شود. این لایه محافظ را لایه پسیو گویند که ضخامتی در حدود ۰/۱ تا ۰/۲ نانومتر و ساختاری مشابه کرومیت^۱ دارد. هرچه مقدار کروم ماده بیشتر باشد، لایه پسیو ایجاد شده ضخیم تر بوده و مقاومت بیشتری در برابر خوردگی ایجاد می‌کند. نیکل نیز اگرچه به صورت مستقیم بر لایه پسیو اثری ندارد، ولی به طور کلی سبب بهبود مقاومت به خوردگی و کاهش سرعت پیشروی خوردگی حفره‌ای می‌شود. مولیدن عنصری است که حتی در مقادیر پایین، به طور قابل توجهی سبب ایجاد مقاومت به خوردگی حفره‌ای در محیط‌های کلریدی می‌شود. نیتروژن نیز دارای اثری سودمند در ایجاد مقاومت به خوردگی حفره‌ای است. لایه پسیو در فولاد های زنگ‌نزن دوفازی به طور اساسی از دو منطقه تشکیل می‌شوند: هیدروکسید/ اکسید آهن در بخش



شکل ۹: نمودارهای پلاریزاسیون برای نمونه های SW1 و SW2.

² Hysteresis loop

¹ Chromite ($FeCr_2O_4$)

جدول ۹: پارامترهای الکتروشیمیایی خوردگی، حاصل از نمودارهای پلاریزاسیون

کد نمونه	β_c (mV/dec)	β_a (mV/dec)	E_{corr} (mV)	i_{corr} ($\mu A/cm^2$)	R_p ($M\Omega$)	C.R (mm/year)	E_{pit} (mV)	E_{prot} (mV)	i_p ($\mu A/cm^2$)
SW1	۳۹	۳۸	-۱۵۶	۰/۲۰۸	۰/۲۰۵	$۲/۴۱۱ \times 10^{-3}$	۳۴۸	-۱۶۱	۱۵/۷۰۷
SW2	۳۶	۴۱	-۱۵۰	۰/۰۸۲	۰/۵۱۹	$۰/۹۵۰ \times 10^{-3}$	۴۲۳	-۱۴۶	۳/۰۱۳

نمودارهای تجربی منطبق گردیده و پارامترهای مدار معادل، با نرم افزار (FRA^۲) محاسبه شده و در جدول ۱۰ آورده شده اند. این مدار معادل دارای خطایی کمتر از ۰/۰۵ می باشد.



شکل ۱۱: مدار معادل نمودارهای نایکوئیست.

جدول ۱۰: پارامترهای مدار معادل منطبق شده بر نمودارهای نایکوئیست

کد نمونه	R_s ($\Omega.cm^2$)	R ($\Omega.cm^2$)	Q (F)	n
SW1	۵/۸۸	۵۳۴/۷۲۸	۰/۰۰۰۰۲	۰/۸
SW2	۶/۰۷۶	۴۵۲۹۶/۵۸	۰/۰۰۰۰۹	۰/۸۸

۴- نتایج

۱- بر اساس نتایج آزمون های غیر مخرب، هر دو نوع سیم جوش با کدهای AWS ER 309L و AWS ER 347 جهت اتصال غیر همجنس فولاد زنگ نزن دو فازی SAF 2205 به فولاد زنگ نزن آستنیتی AISI 316L، از نظر جوش پذیری (عدم وجود هر نوع ناپیوستگی) مناسب می باشند.

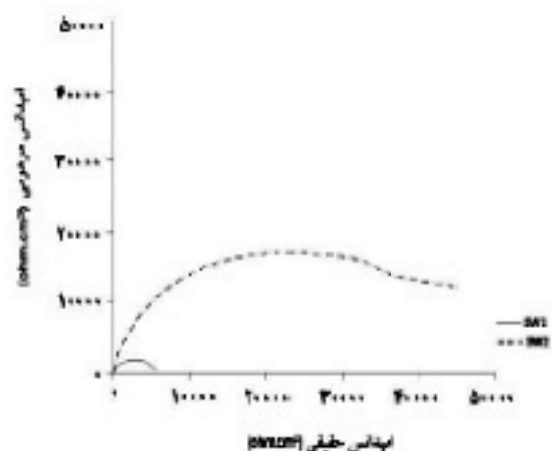
۲- فلز جوش در همه نمونه ها دارای ریزساختار فریت و آستنیت می باشد. در فلز جوش ایجاد شده با سیم جوش AWS ER 347، به دلیل وجود مقادیر بالاتر کربن و نیویوم مقداری فاز ترد سیگما ایجاد شد.

۳- شکست نمونه جوشکاری شده با سیم جوش AWS ER 347، در فلز جوش و نمونه جوشکاری شده با سیم جوش AWS ER 309L بر روی فلز پایه آستنیتی رخ

توزیع ناهمگن جریان بر سطح نمونه و توزیع ناهمگن مقاومت محلول و خازن دو لایه الکتریکی می شود. بنابراین برای انطباق مدار معادل با نمودارهای نایکوئیست نمونه ها، از یک عنصر فاز ثابت^۱ که با Q در مدار معادل نشان داده شده است، به جای خازن (C) استفاده شد. امپدانس عنصر فاز ثابت (Z_{CPE}) مطابق با رابطه ۲ در نظر گرفته شد که C و ω به ترتیب خازن و محدوده فرکانس امپدانس می باشند. n نیز پارامتری است که رفتار عنصر فاز ثابت را تعیین می کند. این بدان معناست که سیستم مورد مطالعه می تواند با تغییر پارامتر n از حالت خازن کامل به حالت کنترل نفوذی تغییر کند [۱۳].

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

پارامترهای الکتروشیمیایی مدار معادل شامل R_s ، Q و R هستند که به ترتیب معادل خازن دو لایه الکتریکی، مقاومت محلول و مقاومت انتقال بار می باشند. مدار معادل مناسب با نمودارهای نایکوئیست، در شکل ۱۱ نشان داده شده و بر



شکل ۱۰: نمودارهای نایکوئیست برای نمونه های SW1 و SW2.

^۲ Frequency Response Analyzer^۱ Constant phase element (CPE)

جوش AWS ER 347 است. این امر به دلیل بالاتر بودن مقدار کروم معادل و در نتیجه تشکیل لایه پسیومقاوم تر بود. ۵- در مجموع از نظر ریزساختار، خواص مکانیکی و مقاومت به خوردگی فلز جوش ایجادشده، سیم جوش AWS ER 309L مناسب تر از سیم جوش AWS ER 347 می باشد.

۵- تشکر و قدردانی

نگارندگان برخود لازم می‌دانند از اداره بازرسی فنی و خوردگی فلزات مناطق نفت‌خیز جنوب، به‌سبب فراهم آوردن امکانات این پژوهش کمال تشکر و قدردانی را داشته باشند.

داد. بنابراین سیم جوش AWS ER 309L، سبب ایجاد استحکام بالاتری در فلز جوش، نسبت به فلز پایه ضعیف‌تر (فولاد آستنیتی) شده است. در سطح شکست نمونه‌ها، الگوی شکست نرم مشاهده شد.

۴- نمونه جوشکاری شده با سیم جوش AWS ER 309L، دارای خواص خوردگی بهتر از جمله پایین تر بودن جریان خوردگی، بلندتر بودن طول منطقه پسیو و نجیب‌تر بودن پتانسیل شروع خوردگی حفره‌ای و بالاتر بودن مقاومت انتقال بار، نسبت به نمونه جوشکاری شده با سیم

مراجع

1. I. Alvarez, Duplex stainless steels: Brief history and some recent alloys, Recent patents on mechanical engineering, 2008, Pp. 51-57.
2. A. J Sedrick, Corrosion of stainless steels, John wiley and sons, 1996.
3. R. N. Gunn, Duplex stainless steels: Microstructure, properties and applications, Cambridge-England, Abington publishing, 1997.
4. R. W. messler, joining of materials and structures, Elsevier press, 2004.
5. AWS C5.5M , Recommended practices for gas tungsten arc welding, 2003, Pp. 1-9.
6. L. Karlsson, Welding of dissimilar metals, welding in the world 36, 1995, pp. 125-132.
7. S. Kou, Welding metallurgy , New Jersey , John wiley and sons, 2nd Ed., 2003.
8. B. Aitken, How to weld duplex stainless steel, Avesta welding, 2007.
9. J. C lippold, Welding metallurgy and weldability of stainless steels, New Jersey , John wiley and sons, 2005.
10. M. Schwind, σ -Phase precipitation in stabilized austenitic stainless steels, Acta mater. 48, 2000, Pp. 2473-2481.
11. Z. Ahmad, Principle of corrosion engineering and corrosion control, Elsevier press, 2006.
12. M. K. Lei, X.M. Zhu, Role of nitrogen in pitting corrosion resistance of a high-nitrogen face-centered-cubic phase formed on austenitic stainless steel, electrochemical society, 2005, vol. 152, No.8, Pp. B291-B295.
13. J. R. Macdonald, Solid state ionics 13, 1984, P. 147.

خوردگی اتمسفری و کدرشدگی آلیاژ پالادیوم - نقره با استفاده از روش طراحی آزمایش تاگوچی

آیدا حسینیان^{۱*}، سید محمد مهدی هادوی^۲، حمید امیدوار^۳، سید هادی طبائیان^۳

^۱ کارشناسی ارشد مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی امیر کبیر

^۲ دانشیار، دانشگاه صنعتی مالک اشتر

^۳ استادیار، دانشگاه صنعتی امیرکبیر

* نویسنده مسئول: aidahosseiniyan@hotmail.com

تاریخ دریافت: ۱۳۹۰/۱۱/۰۱ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۰/۱۲/۱۴

چکیده

در این تحقیق خوردگی اتمسفری آلیاژ پالادیوم-نقره با ترکیب (۹۲/۵٪ Ag، ۵٪ Pd و ۲/۵٪ Cu) در چهار محیط گازی حاوی CO₂، NO₂، SO₂ و H₂S در دو دمای ۲۵ و ۵۰ درجه سانتی گراد و چهار رطوبت نسبی ۴۰٪، ۶۰٪، ۸۰٪ و ۱۰۰٪ در زمان های ۳۰۰، ۱۰۰، ۲۰۰ و ۴۰۰ ساعت مورد بررسی قرار گرفت و عوامل موثر بر آن شناسایی شدند. طراحی آزمایش ها با استفاده از نرم افزار مینی تب، روش تاگوچی و استفاده از آرایه L16 انجام گرفته است. با استفاده از آنالیز اشعه ایکس XRD محصولات تشکیل شده بر روی سطح نمونه ها شناسایی و همچنین از نرم افزار Factsage برای شبیه سازی آزمایش ها و پیش بینی محصولات آزمایش استفاده شده است. برای مقایسه میزان کدرشدگی این آلیاژ در ۴ محیط فوق با استفاده از دستگاه براقیت سنج، براقیت نمونه ها نیز اندازه گیری شده است. مشخص گردید که میزان خوردگی این آلیاژ در محیط دی اکسید گوگرد دارای بیشترین مقدار و در محیط دی اکسید کربن دارای کمترین مقدار بوده است. با افزایش دما و رطوبت نسبی خوردگی این آلیاژ افزایش می یابد. همچنین براقیت نمونه های قرار گرفته در محیط سولفید هیدروژن از دیگر نمونه ها کمتر بوده است و نمونه های محیط دی اکسید کربن دارای بیشترین براقیت بوده اند.

کلمات کلیدی: خوردگی اتمسفری، کدر شدن نقره، آلیاژ پالادیوم-نقره، طراحی تاگوچی.

Atmospheric Corrosion and Tarnishing of Pd-Ag Alloy (Using Taguchi Design of Experiment)

Aida Hosseini^{1*}, Mohammad Mahdi Hadavi², Hamid Omidvar³, Hadi Tabaian³

¹. MSc of Material Science and Engineering, Amirkabir University of technology

². Associate professor, Malek Ashtar University of technology

³. Assistant professor, Amirkabir University of technology

* Corresponding Author: aidahosseini@hotmail.com

Submission: January 21, 2011

Acceptance: March 04, 2012

Abstract

This paper describe a study on atmospheric corrosion of special Pd-Ag alloy (Ag- 5%Pd-2.5%Cu) in four gaseous environments contain air and CO₂,SO₂,H₂S and NO₂ in two temperature 25°C and 50°C and four relative humidity (40%,60%,80% and 100%). Design of experiment was performed with Minitab15 software using taguchi method L16. The product composition was investigated with XRD low angle (grazing) and factsage software also used for simulating the reaction condition. Gloss meter tests were performed to samples to find the tarnish effect of the gasses. It was found that SO₂ had the most and CO₂ had the least corrosive effect on samples. With increasing in time and temperature corrosion was increased. And finally the most tarnishing gas was H₂S and the least effect was from CO₂.

Key words: Atmospheric corrosion, Tarnishing, Ag-Pd alloys, Taguchi design of experiment.

۱- مقدمه

قدیمی ترین نوع خوردگی شناخته شده توسط بشر، تخریب سازه‌ها در برابر اتمسفر محیطی آنها می باشد. کاربرد وسیع انواع سازه‌ها در برابر اتمسفر باعث شده است که خوردگی اتمسفری به عنوان مهمترین و گسترده ترین نوع خوردگی شناخته شود. متغیرهای زیادی بر مکانیزم خوردگی اتمسفری تاثیر می گذارند. پیچیدگی این متغیرها و نیز سینتیک انجام این خوردگی سبب شده تا تمامی خصوصیات آن شناخته نشود.

خوردگی اتمسفری که به هوازدهی نیز مشهور است، فرایند الکتروشیمیایی و یا شیمیایی پیچیده ای است که در سل هایی متشکل از فلز پایه، محصولات خوردگی و الکترولیت های سطحی اتفاق می افتد. یکی از مهمترین عوامل تاثیر گذار بر مکانیزم خوردگی اتمسفری مشخصه های اتمسفر است. عواملی مانند رطوبت نسبی، درجه حرارت، غلظت نسبی گازهایی نظیر دی اکسید کربن، سولفید هیدروژن و کلر، میزان ریزش باران، تشکیل شبنم، غبار و حتی موقعیت قرارگیری فلز تاثیر قابل ملاحظه ای بر رفتار اتمسفر دارند [۱ و ۲]. برای ساخت فلزات گران بها سه عامل تعیین کننده هستند:

۱- مقاومت به کدر شدن

۲- شکل پذیری

۳- سختی.

با توجه به فعالیت شیمیایی در محیط کاری، سختی مورد نیاز و کرنش اعمالی در عملیات شکل دهی، آلیاژ مناسب برای ساخت انتخاب می شود. گاهی عملیات حرارتی نیز این سه فاکتور را تحت تاثیر قرار می دهد.

تا به حال تلاش برای ساختن نقره ای که به هیچ عنوان کدر نشود بی نتیجه مانده است، هر چند آلیاژسازی و عملیات حرارتی مناسب می تواند این شرایط را بهبود بخشد [۳]. در نقره های مقاوم به کدر شدن^۱ اگر محیط کاری زیاد آلوده نباشد سرعت تشکیل لایه کدر پایین می آید [۴].

لغت کدر شدگی به معنای محصول واکنشی است که

به صورت خود به خودی و در دمای اتاق توسط واکنش نقره و گوگرد در هر شکلی صورت می گیرد. در حقیقت لایه تیره رنگ فقط در کنار گوگرد به تنهایی شکل نمی گیرد، بلکه مستلزم وجود اکسیژن و رطوبت می باشد [۵].

آلیاژهای نقره کاربردهای فراوانی از جمله: صنایع الکترونیکی، آمالگام های دندانی، جواهرات، صنایع ارتباطات سنسورهای موقعیت یاب و دارد. به علت آشکار بودن خوردگی اتمسفری نقره و استفاده از نقره در صنایع زیورآلات تلاش های زیادی برای کنترل آن صورت گرفته است.

روش های مختلفی برای مقابله با خوردگی اتمسفری وجود دارد که عبارتند از: (۱) افزودن عناصر آلیاژی، (۲) احیاء الکتروشیمیایی، (۳) پوشش دهی لایه های شفاف، (۴) بازدارنده ها، (۵) ریخته گری مجدد [۶ و ۷].

بر این اساس نقره سه آلیاژ مهم و تجاری دارد که

(۱) استرلینگ Ag 92.5% - Cu 7.5%

(۲) آرجنتیوم استرلینگ (Ag 92.5% - Cu 5.5% - Ge 2%)

(۳) آلیاژهای Ag-Pd

که کاربرد دو آلیاژ اول در جواهرسازی و سری آلیاژهای نقره - پالادیوم در دندان پزشکی است. تلاش های زیادی جهت کاهش خوردگی نقره با استفاده از افزودن مقادیر پالادیوم صورت گرفته است که بسته به کاربرد آن مقدار پالادیوم در آنها متفاوت بوده و مشخص شده است که افزودن آن در کاهش خوردگی نقره بسیار موثر است [۸].

۲- روش تحقیق

آلیاژ مورد استفاده در این تحقیق آلیاژ خاصی از نقره - پالادیوم با ترکیب (Ag ۹۲/۵٪، Cu ۲/۵٪) بوده است که ریخته گری شده و سپس با استفاده از دستگاه نورد فلزات گران بها به صورت ورق درآمده است. با توجه به بررسی های انجام شده چهار گاز CO_2 ، NO_2 ، SO_2 و H_2S بیشترین خوردگی را برای فلز نقره و آلیاژهای آن ایجاد می کنند. به همین منظور آزمایش ها در این ۴ اتمسفر گازی

^۱-Tarnish resistance

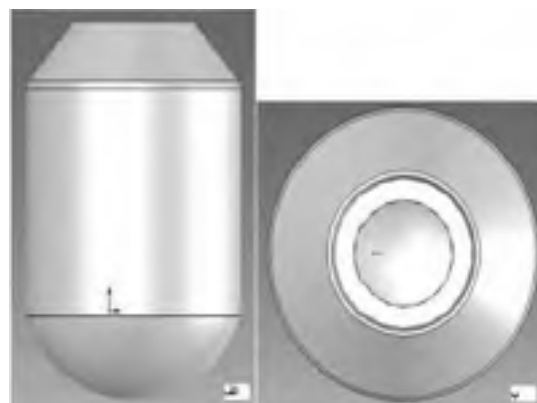
رطوبت هوا به ندرت به بیشتر از ۱۰۰٪ می رسد، آزمایش ها در چهار رطوبت نسبی ۴۰٪، ۶۰٪، ۸۰٪ و ۱۰۰٪ انجام شده است. به علت این که تعداد آزمایش ها با متغیرهای ذکر شده بسیار زیاد بوده و زمان زیادی برای انجام آنها لازم می باشد از طراحی تاگوچی برای کاهش تعداد آزمایش ها کمک گرفته شده است. در این تحقیق از نرم افزار Minitab 15 برای طراحی تاگوچی استفاده شده است که به کمک آن ۱۲۸ آزمایش به ۱۶ آزمایش تقلیل داده شده است (آرایه L16). در جدول ۱ می توان شرایط آزمایش ها را مشاهده کرد.

برای تشخیص فازهای تشکیل شده در اثر خوردگی از آنالیز XRD (Grazing) استفاده شده است. در این آزمایش با استفاده از تابش اشعه با زاویه کم (low angle) اقدام به شناسایی فازهای تشکیل شده بر روی سطح نمونه شده است. زاویه مورد استفاده ۲-۱ درجه است. آند مورد استفاده از جنس کبالت و طول موج اشعه آن ۱/۷۹۰۳ آنگستروم و مدل دستگاه Philips Analytical PC-APD بوده است.

جدول ۱: طراحی تاگوچی با استفاده از نرم افزار مینی تب ۵، آرایه L16

شماره آزمایش	رطوبت نسبی (%)	نوع گاز	زمان (ساعت)	دما (درجه سانتی گراد)
۱	۴۰	CO ₂	۱۰۰	۲۵
۲	۴۰	SO ₂	۲۰۰	۲۵
۳	۴۰	NO ₂	۳۰۰	۵۰
۴	۴۰	H ₂ S	۴۰۰	۵۰
۵	۶۰	CO ₂	۲۰۰	۵۰
۶	۶۰	SO ₂	۱۰۰	۵۰
۷	۶۰	NO ₂	۴۰۰	۲۵
۸	۶۰	H ₂ S	۳۰۰	۲۵
۹	۸۰	CO ₂	۳۰۰	۲۵
۱۰	۸۰	SO ₂	۴۰۰	۲۵
۱۱	۸۰	NO ₂	۱۰۰	۵۰
۱۲	۸۰	H ₂ S	۲۰۰	۵۰
۱۳	۱۰۰	CO ₂	۴۰۰	۵۰
۱۴	۱۰۰	SO ₂	۳۰۰	۵۰
۱۵	۱۰۰	NO ₂	۲۰۰	۲۵
۱۶	۱۰۰	H ₂ S	۱۰۰	۲۵

انجام شده است. اتمسفر ایجاد شده در محفظه عبارت است از هوا و مقدار مشخصی از این گازها (غلظت گازها درون محفظه ۱/۷ cc/l است و این مقدار گاز از ابتدا به محفظه تزریق و سپس محفظه آب بندی می گردد). مقدار تزریق شده از گازهای خورنده به محفظه نسبت به مقدار موجود در هوای موجود در آن بسیار بیشتر بوده و می توان از گازهای خورنده موجود در هوا نسبت به این مقدار صرف نظر کرد. بنابراین اتمسفر خورنده شامل اکسیژن، نیتروژن (گاز خنثی) و گاز خورنده می باشد. در شکل ۱ می توان محفظه مورد استفاده در این آزمایش را مشاهده نمود.



شکل ۱: طراحی محفظه با استفاده از نرم افزار solidwork الف) نمای جانبی، ب) نمای از بالا.

زمان های آزمایش خوردگی اتمسفری به علت کند بودن سینتیک این خوردگی بسیار طولانی می باشد، اما در شرایط آزمایشگاهی با توجه به زیاد بودن غلظت گازهای خورنده زمان آزمایش ها کوتاه تر خواهند بود. در این تحقیق زمان آزمایش ها ۱۰۰، ۲۰۰، ۳۰۰ و ۴۰۰ ساعت انتخاب شده است. با توجه به این که خوردگی اتمسفری در دماهای محیط صورت می پذیرد، که این دما بین ۲۵ تا حداکثر ۵۰ درجه سانتی گراد متغیر است، دو دمای ۲۵ و ۵۰ درجه سانتی گراد برای انجام آزمایش ها انتخاب شده است. برای تنظیم دمای محفظه از حمام آب گرم (حمام بن ماری) استفاده شده است. نظر به این که رطوبت اتمسفر در حالت معمول ۴۰٪ می باشد و در رطوبت های بسیار کم و زیر ۴۰٪ خوردگی و کدرشدگی با نرخ بسیار کندی صورت می گیرد و این که

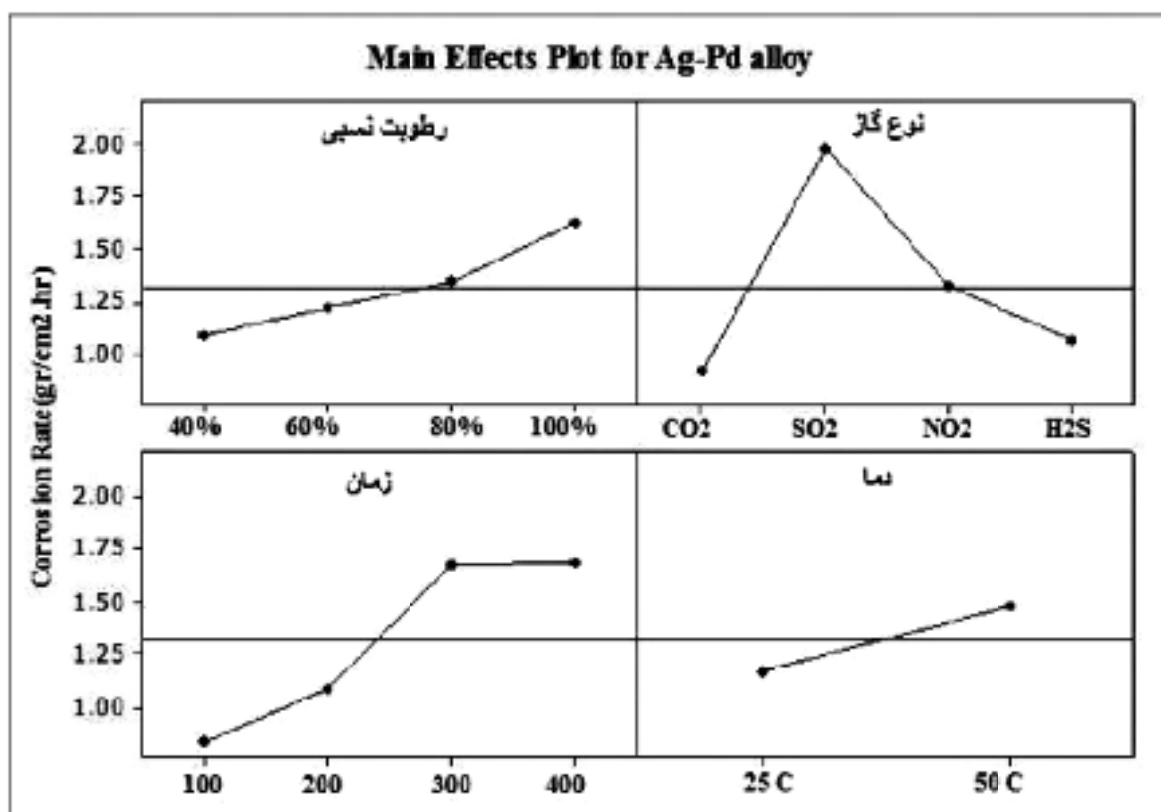
۳- نتایج و بحث

در شکل ۲ که توسط نرم افزار مینی تب رسم شده است، می توان اثر عوامل مختلف تاثیر داده شده را بر روی میزان خوردگی آلیاژ نقره- پالادیوم مشاهده کرد. همان طور که ملاحظه می شود با افزایش رطوبت نسبی است از ۴۰٪ تا ۱۰۰٪ میزان خوردگی افزایش می یابد که این امر به علت افزایش تعداد لایه های سطحی رطوبت بر روی سطح قطعات افزایش میزان تشکیل اسیدهای سطحی و در نتیجه افزایش مقدار خوردگی می باشد.

همان طور که در شکل ۲ مشاهده می شود گاز دی اکسید کربن کمترین و گاز دی اکسید گوگرد بیشترین میزان خوردگی را در این آلیاژ ایجاد می کند. گاز دی اکسید نیتروژن از لحاظ خوردگی در جایگاه دوم قرار دارد و بالاخره گاز سولفید هیدروژن که از لحاظ ظاهری بیشترین تاثیر را در کدرشدگی آلیاژ دارد، اما از نظر تغییرات وزنی در جایگاه سوم قرار دارد.

گاز H_2S در اولین لحظات دمیده شدن در محفظه سطح نمونه را بسیار کدر کرده، اما از لحاظ وزنی مقدار افزایش وزنی کمتر از دو گاز NO_2 و SO_2 ایجاد می کند. این مسئله به این علت است که محصولات ایجاد شده توسط این گاز رنگ بسیار تیره ای (تقریباً به رنگ سیاه) دارند و از لحاظ ظاهری می توان گفت که نسبت به محصولات دیگر که بی رنگ، سبز و یا آبی هستند (در قسمت بعد این محصولات بررسی می شوند) تغییرات بیشتری ایجاد می کند.

با افزایش زمان آزمایش همان طور که انتظار می رود میزان خوردگی افزایش می یابد. با افزایش زمان از ۳۰۰ ساعت به ۴۰۰ ساعت کاهش کمی در روند افزایشی میزان خوردگی دیده می شود که مربوط به ایجاد محصولات بر روی سطح و کاهش میزان خوردگی در اثر پوشیده شدن سطح با این محصولات است.



شکل ۲: تاثیر عوامل رطوبت نسبی، نوع گاز، زمان و دما بر میزان خوردگی آلیاژ نقره - پالادیوم.

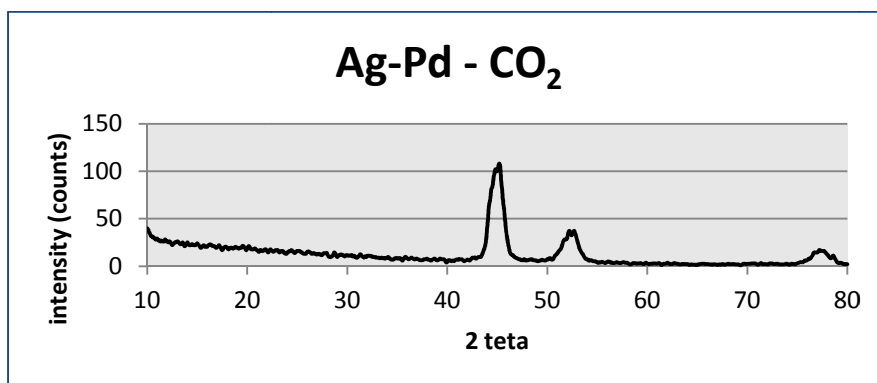
در شکل ۴ که نتایج حاصل از نرم افزار Factsage است می توان مشاهده کرد که در شرایط آزمایش احتمال تشکیل اکسید مس، پالادیوم و کربنات نقره بوده است. همان طور که در بقیه آزمایش ها مشاهده می شود عناصر پالادیوم و نقره در هیچ یک از نمونه ها در محصولات خوردگی دیده نمی شوند و فقط عنصر مس در واکنش های شیمیایی شرکت نموده است. در سطح نمونه قرار داده شده در دی اکسید نیتروژن همان طور که انتظار می رود، نیترات نقره دیده می شود (شکل ۵) و همچنین نتایج نرم افزار شبیه سازی نیز که در شکل ۶ نشان داده شده است گویای همین مسئله می باشد. سطح نمونه های قرار داده شده در دی اکسید گوگرد به رنگ سبز- آبی در آمده است که در آنالیز اشعه ایکس فقط پیک های نقره دیده شده است. با توجه به رنگ نمونه و شکل ۸ می توان گفت که محصول واکنش سولفات مس بوده است. در شکل ۷ الگوی تفرق اشعه ایکس این نمونه نشان داده شده است.

جدول ۲: تغییر وزن نمونه ها در شرایط آزمایش

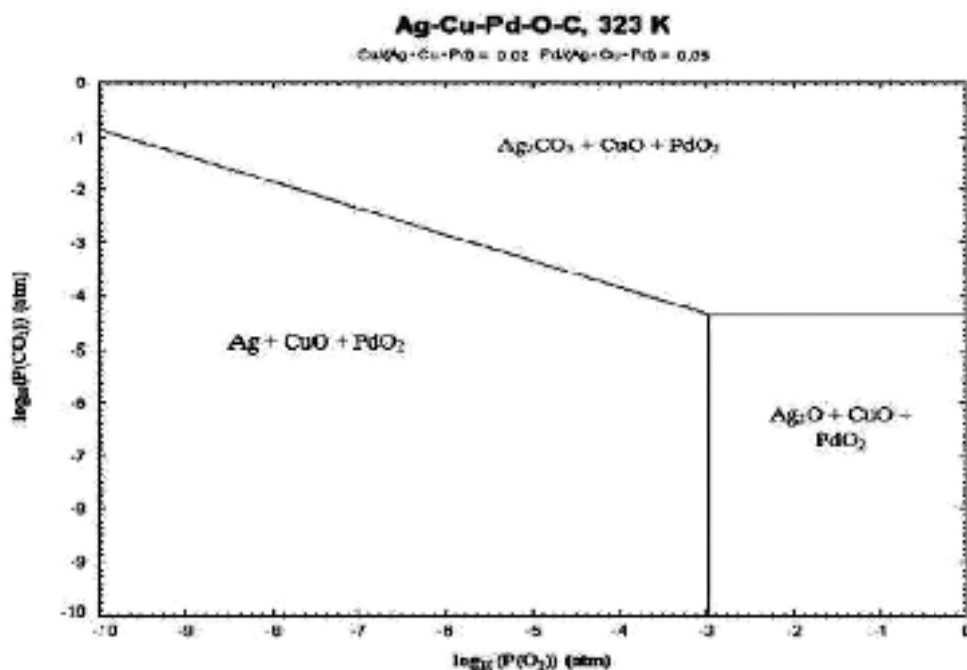
تغییر وزن ($gr \times 10^{-4}$)	شماره آزمایش
آلیاژ پالادیوم- نقره	
3 ± 0.5	۱
68 ± 0.5	۲
57 ± 2	۳
50 ± 0.6	۴
24 ± 1	۵
37 ± 1	۶
45 ± 1	۷
24 ± 0.5	۸
24 ± 2	۹
$132 \pm 1/4$	۱۰
26 ± 0.5	۱۱
38 ± 0.5	۱۲
76 ± 1	۱۳
143 ± 3	۱۴
$74 \pm 1/5$	۱۵
34 ± 0.5	۱۶

آخرین فاکتور بررسی شده بر روی خوردگی دماست. همان طور که مشاهده می شود با افزایش دما میزان خوردگی به مقدار کمی افزایش یافته است. با توجه به انرژی آزاد گیس و واکنش های رخ داده و تشکیل محصولات در دو دمای ۲۵ و ۵۰ درجه سانتی گراد که از نرم افزار ترمودینامیکی Factsage استخراج شده است، می توان اظهار داشت که این افزایش میزان خوردگی مربوط به تغییرات سینتیکی واکنش بوده و از لحاظ ترمودینامیکی افزایش دما از ۲۵ به ۵۰ درجه سانتی گراد افزایش چندانی را در میزان خوردگی این آلیاژها ایجاد نمی کند.

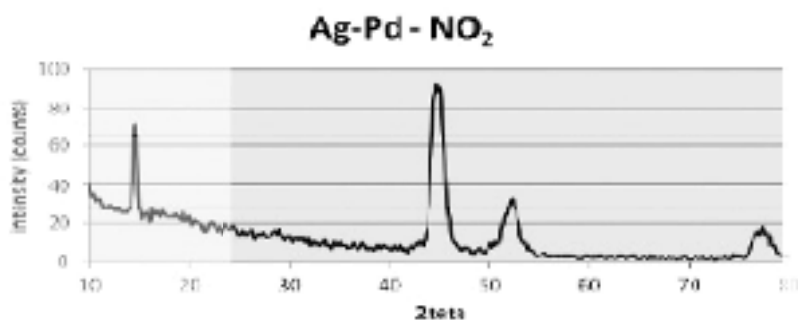
به عنوان مثال انرژی آزاد گیس برای تشکیل کربنات مس در دمای ۲۵ درجه سانتی گراد برابر با $368/5$ - کیلو ژول می باشد، در حالی که در ۵۰ درجه سانتی گراد این مقدار به 366 - کیلوژول می رسد. همان طور که مشاهده می شود، افزایش دما از لحاظ ترمودینامیکی نمی تواند باعث تغییر زیادی در افزایش تشکیل کربنات مس شود، در نتیجه عوامل سینتیکی باعث افزایش میزان خوردگی در ۵۰ درجه می باشند (لازم به ذکر است که برای به دست آوردن انرژی آزاد گیس این واکنش اکتیویته مس در واکنش وارد شده است). نرم افزار مینی تب کمترین حالت خوردگی را در شرایط آزمایش شماره ۱ تعیین می کند، که این به این معناست که در دمای ۲۵ درجه، رطوبت نسبی ۴۰٪، زمان ۱۰۰ ساعت و تحت اتمسفر CO_2 خوردگی حداقل خواهد بود. همان طور که در جدول ۲ مشاهده می شود، پیش بینی نرم افزار و آزمایش های عملی یک نتیجه را نشان می دهند. به منظور شناسایی محصولات خوردگی آلیاژهای مختلف در محیط های گازی از آنالیز XRD با زاویه کم (Low Angle) استفاده شده است. به علت نازک بودن لایه سطحی تشکیل شده بر روی نمونه ها، نمونه هایی که بیشترین مقدار محصولات خوردگی را داشته اند، تحت این آزمایش قرار گرفته اند. در آنالیز اشعه ایکس سطح نمونه قرار داده شده در محیط دی اکسید کربن فقط پیک های نقره مشاهده می شود که به علت کم بودن محصولات خوردگی برای دستگاه قابل تشخیص نبوده اند که در شکل ۳ آن را مشاهده می کنید، اما



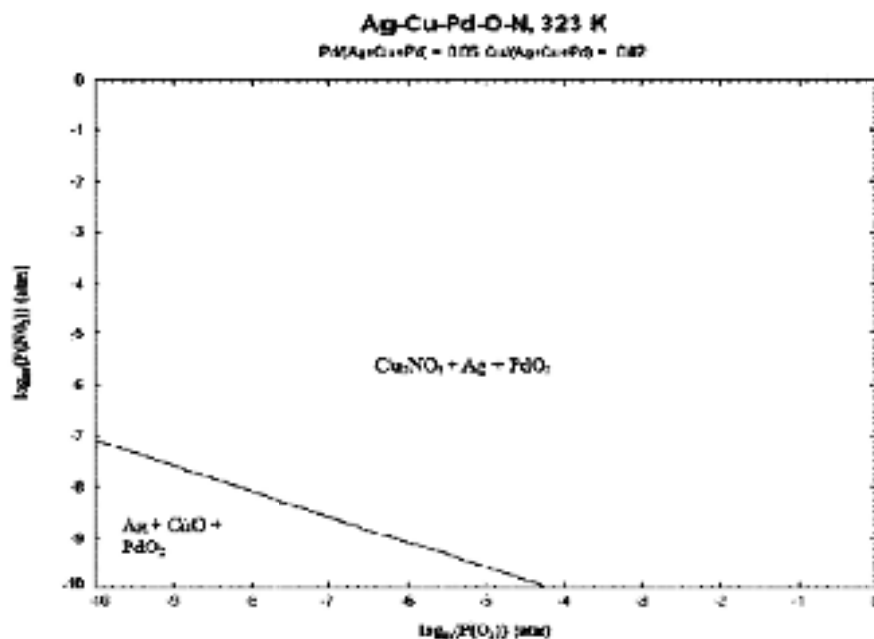
شکل ۳: الگوی تفرق اشعه ایکس نمونه قرار داده شده در دی اکسید کربن.



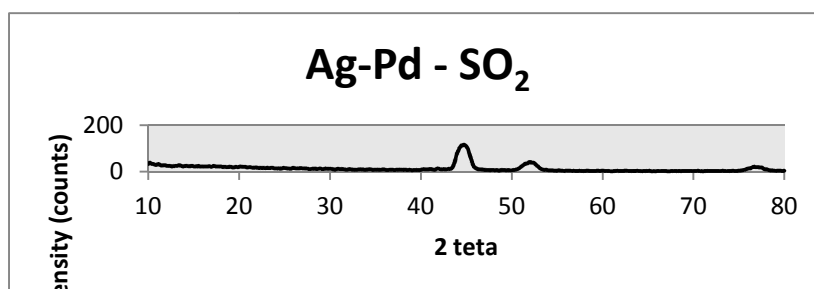
شکل ۴: پیش بینی محصولات خوردگی توسط نرم افزار Factsage آلیاژ پالادیوم-نقره در اتمسفر خورنده دی اکسید کربن.



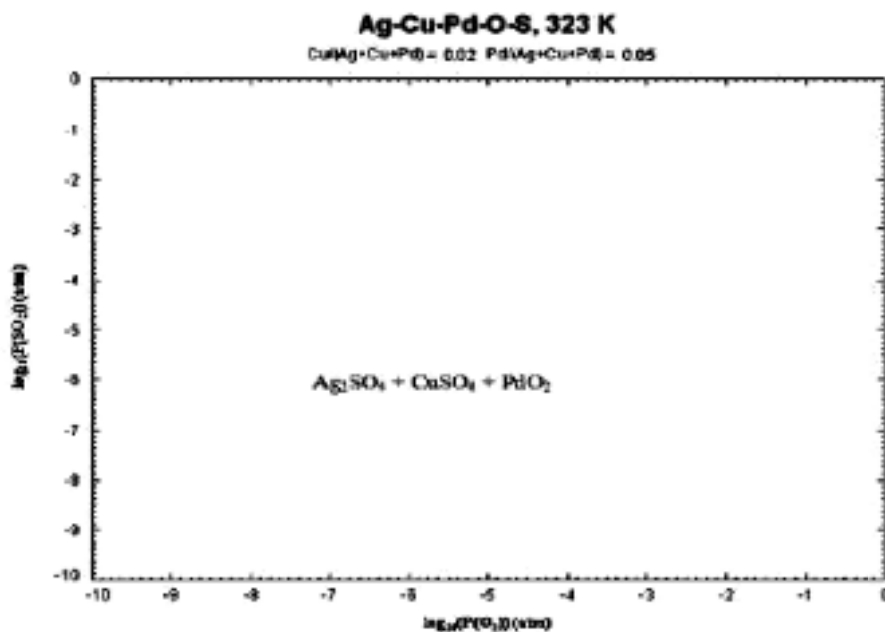
شکل ۵: الگوی تفرق اشعه ایکس نمونه قرار داده شده در دی اکسید نیتروژن.



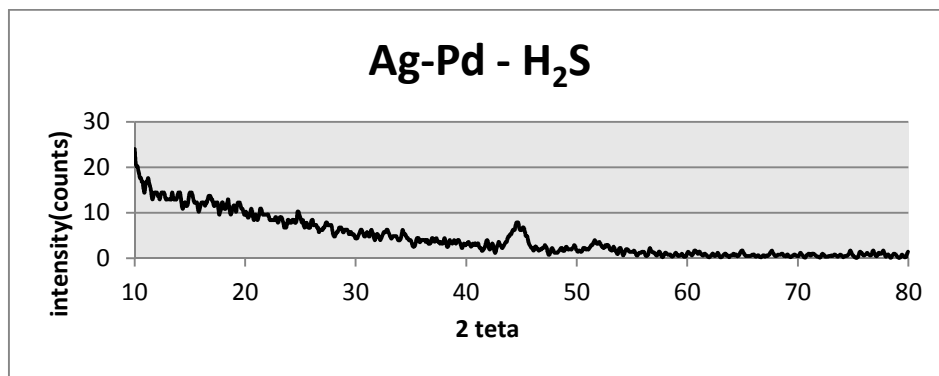
شکل ۶: پیش بینی محصولات خوردگی توسط نرم افزار Factsage آلیاژ پالادیوم - نقره در اتمسفر خورنده دی اکسید نیتروژن.



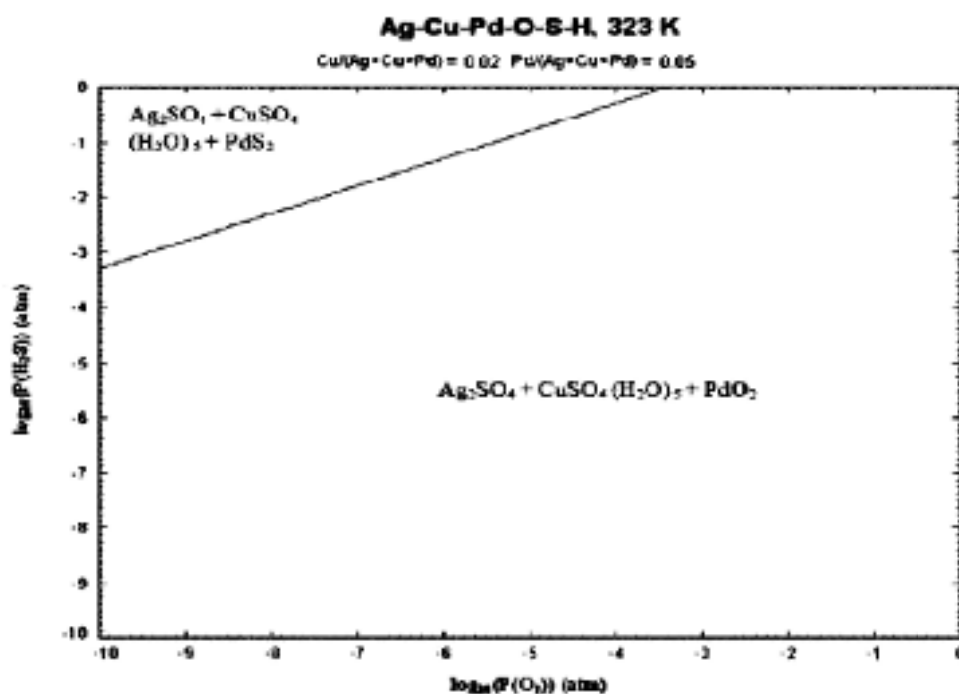
شکل ۷: الگوی تفرق اشعه ایکس نمونه قرار داده شده در دی اکسید گوگرد.



شکل ۸: پیش بینی محصولات خوردگی توسط نرم افزار Factsage آلیاژ پالادیوم - نقره در اتمسفر خورنده دی اکسید گوگرد.



شکل ۹: الگوی تفرق اشعه ایکس نمونه قرار داده شده در سولفید هیدروژن.



شکل ۱۰: پیش بینی محصولات خوردگی توسط نرم افزار Factsage آلیاژ پالادیوم- نقره در اتمسفر خورنده سولفید هیدروژن.

جدول ۳: نتایج آزمایش براقت سنجی نمونه ها

آلیاژ	نوع گاز / زاویه											
	CO ₂			NO ₂			H ₂ S			SO ₂		
	۲۰	۶۰	۸۵	۲۰	۶۰	۸۵	۲۰	۶۰	۸۵	۲۰	۶۰	۸۵
پالادیوم- نقره	۴۵۷/۷	۴۶۶/۸	۴۷/۲	۲۵۲/۶	۳۳۷/۱	۳۹/۸	۲۰۶/۸	۲۶۶	۴۰/۱	۲۱۶/۸	۳۸۰/۷	۵۷

دی اکسید گوگرد و در انتها سولفید هیدروژن دارای کمترین براقیت می باشد.

۴- نتیجه گیری

با توجه به نتایج به دست آمده مشخص شد که با افزایش دما میزان خوردگی نمونه ها افزایش یافته است. همچنین با افزایش رطوبت نسبی به علت افزایش تعداد لایه های آب بر روی سطح خوردگی افزایش می یابد. با گذشت زمان تا ۳۰۰ ساعت، خوردگی با روند خطی افزایش می یابد، اما با افزایش زمان از ۳۰۰ به ۴۰۰ ساعت به علت پوشاندگی محصولات خوردگی افزایش چندانی نمی یابد. اتمسفر حاوی دی اکسید کربن دارای کمترین صدمات (از لحاظ وزنی و از لحاظ کدرکنندگی) می باشد. اتمسفر سولفید هیدروژن بیشترین صدمات را از لحاظ ظاهری به قطعه وارد می کند، اما از لحاظ تغییرات وزنی در جایگاه سوم قرار دارد. دی اکسید گوگرد ایجادکننده بیشترین تغییرات وزنی در نمونه ها بوده است، اما از لحاظ کدرکنندگی در جایگاه دوم پس از سولفید هیدروژن قرار می گیرد. دی اکسید نیتروژن از لحاظ تغییرات به وجود آورده در وزن قطعات در جایگاه سوم قرار گرفته و از لحاظ کدرکنندگی نیز در همین جایگاه قرار می گیرد. محصولات خوردگی به طور کامل ترکیبات مس بوده و نقره در هیچ یک از واکنش های شیمیایی شرکت نکرده است. این نتیجه با نتایج شبیه سازی آزمایش ها به وسیله نرم افزار Factsage نیز مطابقت می نماید.

پیک های موجود در آنالیز اشعه ایکس نمونه قرار گرفته در سولفید هیدروژن، نشان دهنده وجود سولفید مس می باشد که در شکل ۹ مشاهده می شود. نرم افزار شبیه سازی وجود سولفات مس را پیش بینی کرده است که در شکل ۱۰ مشاهده می شود. جهت مقایسه براقیت نمونه ها انجام یک آزمایش یکسان برای هر سه آلیاژ در ۴ محیط گازی لازم بود. به این منظور یک آزمایش در دمای ۵۰ درجه سانتی گراد به مدت ۵۰ ساعت با رطوبت نسبی ۱۰۰٪ در ۴ محیط گازی ذکر شده انجام شد و سپس بر روی نمونه ها آزمایش براقیت سنجی انجام پذیرفت. نور در زوایای مختلف به سطح تابیده شد و بازتابش نور از روی سطح اندازه گیری گردید. این دستگاه قابلیت اندازه گیری بازتابش نور از روی سطح را در سه زاویه ۲۰، ۶۰ و ۸۵ درجه را به طور همزمان دارا می باشد. نتایج به دست آمده از آزمایش براقیت سنجی در این سه زاویه در جدول ۳ مشاهده می شود. بر طبق راهنمای دستگاه، سطوحی که براقیت آنها در زاویه ۶۰ درجه بیشتر از ۷۰ GU باشد، معیار مقایسه و سنجش براقیت آنها باید در زاویه ۲۰ درجه صورت گیرد. سطوحی که عدد براقیت آنها در زاویه ۶۰ درجه کمتر از ۱۰ GU به دست آید باید برای سنجش براقیت آنها از بازتاب در ۸۵ درجه استفاده کرد. و اگر این عدد بین ۱۰ و ۷۰ باشد معیار سنجش عدد به دست آمده در زاویه ۶۰ درجه است.

همان طور که مشاهده می شود براقیت نمونه های قرار گرفته در دی اکسید کربن از بقیه نمونه ها بیشتر بوده است و پس از آن براقیت نمونه های قرار گرفته در دی اکسید نیتروژن،

مراجع

1. Schweitzer Ph.A, Corrosion engineering Handbook, Marcel Dekker Inc, New York, 1996, Pp 23-34.
2. I.S. Cole, T.H.Muster, N.S.Azmat, M.S.Venkatraman, A.Cook, Multiscale modelling of the corrosion of metals under atmospheric corrosion, Electrochimica Acta, V 56, No 4, 15 January 2011, Pp 1856-1865.
3. E. Nisaratanaporn, S. Wongsriruksa, S. Pongsukitwat, G. Lothongkum, Study on the microstructure, mechanical properties, tarnish and corrosion resistance of sterling silver alloyed with manganese, Materials Science and Engineering, A 445-446, 2007, Pp 663-668.

4. Ziad Al-Saad and Manar Bani Hani, Corrosion behavior and preservation of Islamic Silver Alloy Coins, 2004.
5. K. Halletta, D. Thickett, D.S. McPhail, R.J. Chater , Application of SIMS to silver tarnish at the British Museum, Applied Surface Science, Volumes 203–204, 2003, Pp 789–792.
6. Chenghao Liang , Changjiang Yang , Naibao Huang , Tarnish protection of silver by octadecanethiol self-assembled monolayers prepared in aqueous micellar solution, Surface and Coatings Technology, Volume 203, No 8, 2009, Pp 1034-1044.
7. Noriko Horasawa, Miroslave Marek, The effect of recasting on corrosion of a silver–palladium alloy, Dental Materials, Volume 20, No 4, 2004, Pp 352-357.
8. M.Doriot-Werlé, O. Banakh, P.-A. Gay, J. Matthey, P.-A. Steinmann, Tarnishing resistance of silver–palladium thin films, Surface and Coatings Technology, Volume 200, No 24, 2006, Pp 6696-6701.

رفتار خوردگی ترکیبات بین فلزی دوتایی

$TiAl$ ، Ti_3Al و $TiAl_3$ در محلول پراکسید هیدروژن قلیایی

احسان صائب نوری^۱، تقی شهبابی فراهانی^{۲*}، وحید حسن نعیمی^۳

^۱ دانشجوی دکتری مهندسی مواد، دانشگاه تربیت مدرس

^۲ استاد، دانشگاه تربیت مدرس

^۳ کارشناس ارشد مهندسی خوردگی

* نویسنده مسئول: tshahrabi34@modares.ac.ir

تاریخ دریافت: ۱۳۹۰/۰۵/۰۱ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۰/۱۲/۲۱

چکیده

در این مقاله رفتار خوردگی و الکتروشیمیایی ترکیبات بین فلزی دوتایی $TiAl$ ، Ti_3Al و $TiAl_3$ در محلول پراکسید هیدروژن با غلظت‌های ۰/۱، ۰/۳ و ۰/۵ مولار در $pH=12/5$ مورد بررسی قرار گرفت. آلیاژها توسط کوره ذوب قوسی تحت خلا ریخته شد و نمونه‌ها تحت آزمایش‌های الکتروشیمیایی شامل پتانسیل-زمان، پلاریزاسیون پتانسیودینامیک و امپدانس الکتروشیمیایی قرار گرفتند. مشاهده شد که اثر غلظت الکتروولت به‌طور مشخصی بر میزان و مکانیزم خوردگی تأثیر داشته است، به نحوی که نمودارهای امپدانس با افزایش غلظت شامل المان سلف نیز می‌شدند. همچنین فیلم اکسید سطحی برای Ti_3Al حالتی دو لایه و مقاوم را نشان داد، در حالی که برای $TiAl_3$ تعداد لایه‌ها بیشتر اما بدون مقاومت قابل توجهی بود. $TiAl$ نیز مکانیزم بینابینی داشت که وابستگی شدیدتری را نسبت به غلظت پراکسید هیدروژن نشان داد، به نحوی که در غلظت ۰/۱ مولار بسیار مقاوم و در غلظت ۰/۵ مولار از H_2O_2 ، مقاومت به خوردگی پایین بود. پلاریزاسیون آندی تیتانیوم آلومینایدها در محلول آبی حاوی H_2O_2 نسبتاً مشابه بود (رفتار پسیو نشان داد)، اما میزان جریان پسیو با افزایش درصد آلومینیوم آلیاژ به نحو محسوسی افزایش یافت.

کلمات کلیدی: تیتانیوم آلومینایدها، خوردگی الکتروشیمیایی، طیف نگاری، امپدانس الکتروشیمیایی، محلول H_2O_2 .

Corrosion Behaviour of TiAl, Ti₃Al and TiAl₃ Intermetallics in Alkaline H₂O₂ Solution

Ehsan Saebnoori¹, Taghi Shahrabi^{2*}, Vahid Hasan Naeimi³

¹. Ph.D. Student in Material Science and Engineering, Tarbiat Modares University

². Professor, Tarbiat Modares University

³. M. Sc. in Corrosion Eng.

* Corresponding Author: tshahrabi34@modares.ac.ir

Submission: July 23, 2011

Acceptance: March 11, 2012

Abstract

Electrochemical and corrosion behavior of Ti-Al stable intermetallics (TiAl, Ti₃Al and TiAl₃) in H₂O₂ solution at different concentrations with constant pH of 12.5 was studied in this paper. As-casted alloys were fabricated under vacuum arc remelting (VAR) process. Then the samples were examined in H₂O₂ solution using different electrochemical analysis containing potential-time, potentiodynamic polarization and electrochemical impedance. The results showed that the concentration of the electrolyte had a considerable effect on the corrosion of the specimens. At higher concentrations an inductive element was also observed in the EIS curves. Anodic polarization behavior of titanium aluminide specimens in H₂O₂ was relatively similar, all showing passivity. However, the passive current density increased by increasing Al content in the intermetallic.

Keywords: Titanium aluminides; Electrochemical corrosion; Electrochemical impedance spectroscopy; H₂O₂ solution.

۱- مقدمه

پراکسید هیدروژن (H_2O_2) در نوعی از محلول‌های سفیدکننده صنعت کاغذ که در گروه محیط‌های دوستدار محیط زیست قرار می‌گیرند، کاربرد دارد [۱]. مخازن و سیستم‌های مرتبط با محلول‌های قلیایی حاوی H_2O_2 اغلب از جنس تیتانیوم می‌باشند. از طرفی، در اثر متابولیسم در بدن موجودات زنده امکان تولید پراکسید هیدروژن وجود دارد. از این رو، ایمپلنت‌های فلزی باید در برابر H_2O_2 مقاومت لازم را داشته باشند [۲ و ۳]. علاوه بر موارد فوق، در ذخیره‌سازی سوخت هسته‌ای، در اثر تابش رادیواکتیو، H_2O_2 ایجاد می‌گردد و اثرات این ترکیب بر فلزات در تماس از جمله آلیاژهای تیتانیوم می‌تواند حائز اهمیت باشد [۴]. در سال‌های اخیر، محققین به دنبال استفاده از آلیاژهای تیتانیوم بوده‌اند تا هزینه‌های تولید را از این طریق کاهش دهند. تحقیقات اخیر نشان داده‌اند که ترکیبات بین فلزی از تیتانیوم و آلومینیوم که علاوه بر ارزان بودن، دارای مقاومت به خوردگی بسیار بالایی هستند، قابلیت جایگزینی با آلیاژهای تیتانیوم را دارا می‌باشند [۵ و ۶].

از منظر دیگر، خوردگی در محیط آب اکسیژنه (H_2O_2) قلیایی نیز اهمیت می‌یابد. به طور معمول، از محلول HF برای اسید شویی تیتانیوم استفاده می‌شود، اما به دلیل تولید هیدروژن و نیز خطر برای کاربران چندان مورد توجه نیست. به جای آن می‌توان از محلول قلیایی حاوی H_2O_2 استفاده کرد تا لایه غنی از اکسیژن زیر پوسته‌های نورد را از سطح تیتانیوم جدا کند [۷]. در مقالات، نرخ خوردگی 60 mm/y برای گرید ASTM۲ در محلول غلیظ 20 g/L سود سوزآور ($NaOH$) و 10 g/L H_2O_2 در دمای 60°C گزارش شده است. از این محلول برای جدا کردن تیتانیوم از سطح فولاد نیز استفاده شده است [۷].

از میان ترکیبات تیتانیوم و آلومینیوم، پدیده خوردگی، تنها در موارد محدودی مانند آلیاژ Ti_6Al_4V در حضور پراکسید هیدروژن بررسی شده است. مونتاگ و همکارانش [۳] در تحقیقی به بررسی افزودن کلسیم و پراکسید هیدروژن به یک محیط کشت سلولی پرداخته‌اند. نتایج تحقیقات آنها نشان

می‌دهد که وجود پراکسید هیدروژن و کلسیم موجب افزایش خوردگی می‌گردد. در تحقیقی دیگر، خوردگی ترکیبات دوتایی از فازهای بین فلزی تیتانیوم و آلومینیوم در محیط‌های سولفات سدیم و کلرید کلسیم مورد ارزیابی و مقایسه قرار گرفته است. در این تحقیق با انجام آزمایش‌های پلاریزاسیون پتانسیودینامیک نشان داده شد که مقاومت به خوردگی ترکیبات $TiAl_3$ ، $TiAl$ و Ti_3Al بین مقاومت به خوردگی آلومینیوم و تیتانیوم خالص است و با افزایش درصد تیتانیوم نیز بهبود می‌یابد [۸]. از آنجا که تولید ترکیبات آلومینیوم و تیتانیوم ارزان‌تر از آلیاژهای تیتانیوم می‌باشد و با توجه به این که این ترکیبات مقاومت به خوردگی کافی را دارا می‌باشند، در قسمت‌هایی که نیاز به استحکام ضربه کمتری است، می‌توان آنها را جایگزین تیتانیوم کرد. هدف از انجام پژوهش حاضر بررسی میزان مقاومت به خوردگی و نحوه خوردگی شدن ترکیبات $TiAl_3$ ، $TiAl$ و Ti_3Al در محیط قلیایی پراکسید هیدروژن است. بدین منظور از تکنیک‌های روبش پتانسیل مدار باز، پلاریزاسیون پتانسیودینامیک و طیف نگاری امپدانس الکتروشیمیایی جهت بررسی آلیاژها استفاده شده است.

۲- روش تحقیق

به منظور تهیه ترکیبات بین فلزی $TiAl$ ، Ti_3Al و $TiAl_3$ از مواد اولیه خالص تجاری (تیتانیوم تسمه ای با خلوص 99.8% و شمش آلومینیوم با خلوص 99.7%) استفاده شد. در مرحله آلیاژ سازی، شارژ اولیه در قطعات کوچک بریده شده و توسط ترازوی دیجیتال به میزان محاسبه شده آماده شدند. پیش از توزین نهایی، قطعات بریده شده تیتانیوم توسط محلولی حاوی 40% حجمی اسید نیتریک، 10% حجمی اسید فلوئوریک و 50% حجمی آب شسته شدند و قطعات آلومینیومی نیز توسط محلول 1 مولار سود و 1 مولار اسید نیتریک شستشو شدند تا اکسیدهای سطحی از سطح آنها برطرف گردد و سپس توسط اولتراسونیک در استون چربی‌زدایی صورت گرفت. جهت انجام فرایند ذوب و

بار تکرار شده است. برای انجام این آزمایش پس از تنظیم پارامترها، دستگاه به طور خودکار پتانسیل مدار باز را خوانده و از 250 mV پایین پتانسیل مدار باز شروع به روبش پتانسیل می‌کند و تا 2000 mV نسبت به الکترومد مرجع کالومل ادامه می‌دهد. سرعت روبش پتانسیل در آزمایش‌ها 1 mV/sec است. سرعت خوردگی گزارش شده توسط نرم افزار SoftCorr و به روش تافل پس از وارد کردن داده‌های مربوط به هر نمونه، از جمله اکسی‌والان گرم نمونه، چگالی نمونه و سطح در تماس نمونه با محلول، محاسبه شده است. قبل از رسم هر منحنی ابتدا هر نمونه به مدت ۱ ساعت بدون اعمال جریان، در محلول مورد آزمایش قرار گرفته و هم‌زمان نمودار پتانسیل-زمان آن رسم گردید.

از الکترومد مرجع کالومل اشباع و الکترومد کمکی پلاتین در آزمایش‌ها استفاده شد و کلیه پتانسیل‌ها در این مقاله نسبت به الکترومد کالومل اشباع گزارش شده است. دمای محلول‌ها تنظیم نشده و برابر دمای آزمایشگاه می‌باشد.

از اسپکتروسکوپی امپدانس الکتروشیمیایی (EIS) پس از ۲ ساعت غوطه‌وری در محلول برای رسیدن به پایداری با اعمال ولتاژ متناوب 10 mV برای برهم زدن حالت پایدار سیستم استفاده شد. محدوده فرکانس AC آزمایش‌ها از 100 kHz تا 10 mHz متغیر بوده است. در انجام آزمایش‌های این پژوهش از دستگاه امپدانس مدل ۱۰۲۵ ساخت شرکت EG&G استفاده شد. از نرم‌افزار Power Suite برای اجرای آزمایش‌های امپدانس و از نرم‌افزار ZView برای تحلیل داده‌های امپدانس و ارائه مدار معادل استفاده شد.

۳- نتایج

۳-۱- آزمایش‌های الکتروشیمیایی

شکل ۱ نمودار آزمایش پتانسیل مدار باز- زمان را برای Ti_3Al در ۱۰۰۰ ثانیه اول پس از غوطه‌وری و در ۳ غلظت متفاوت پراکسید هیدروژن نشان می‌دهد. تغییرات پتانسیل بر حسب زمان در هر سه مورد به صورت نزولی ظاهر گردیده است. دلیل مقادیر بسیار منفی، وجود مقادیر آلومینیوم است که سطحی الکترواکتیو ایجاد می‌کند.

آلیاژسازی از کوره ذوب قوسی تحت خلأ^۱ (VAR) با الکترومد تنگستنی غیر مصرفی استفاده شد و آلیاژ تحت گاز اتمسفر (آرگون) در فشار 300 mmHg میلی بار در قالب مسی آب‌گرد ذوب گردید. جهت ایجاد ساختار یکنواخت، آلیاژها ۳ بار تحت عملیات ذوب مجدد قرار گرفتند.

جهت از بین بردن جدایش‌های میکروسکوپی، عملیات همگن سازی انجام شد. عملیات همگن سازی بر روی شمش‌ها تحت خلأ انجام گرفت. برای حفظ خلأ در اطراف نمونه هنگام عملیات حرارتی، شمش در لوله کوارتزی تحت خلأ 0.5 Torr قرار داده شد. همگن سازی در دمای 1100°C و به مدت ۷۰ ساعت صورت پذیرفت. ترکیب شمش‌ها توسط آنالیز XRF مشخص شد که در جدول ۱ آورده شده است.

جدول ۱: ترکیب نمونه‌ها (درصد اتمی) بدست آمده

از آنالیز XRF

ماده	Ti	Al
TiAl	۴۷/۶۴	۵۲/۳۶
TiAl ₃	۷۳/۲۶	۲۶/۷۴
Ti ₃ Al	۲۵/۳۱	۷۴/۶۹

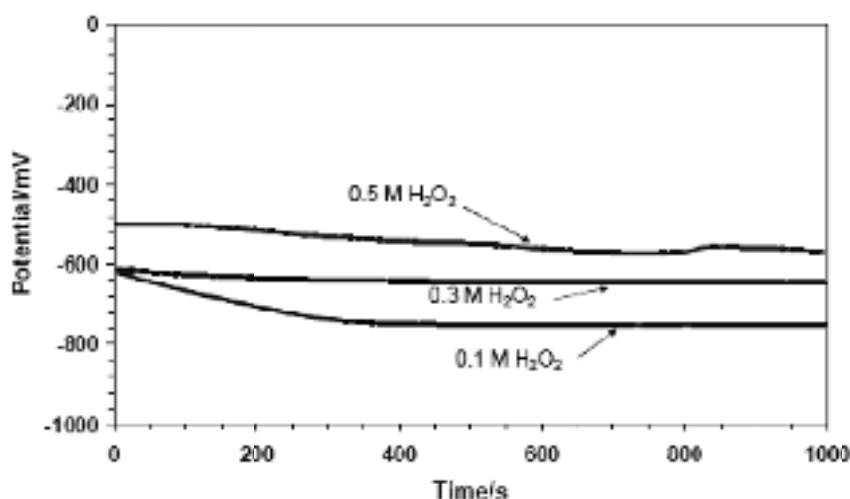
از محلول‌های ۰/۱، ۰/۳ و ۰/۵ مولار پراکسید هیدروژن برای انجام آزمایش‌های الکتروشیمیایی استفاده گردید. پس از تهیه محلول‌ها، pH آنها با استفاده از محلول اشباع از سود به میزان ۱۲/۵ رسید. محلول اشباع سود به صورت قطره قطره در حالی که محلول در حال به هم خوردن بود اضافه گردید و هم‌زمان pH توسط pH متر اندازه‌گیری شد تا میزان مشخص شده حاصل گردید. به دلیل ناپایداری نسبی آب اکسیژنه، محلول دقیقاً پیش از شروع هر آزمایش تهیه می‌شد و از محلول‌ها برای آزمایش‌های بعدی استفاده نمی‌شد.

برای بررسی رفتار خوردگی و حفره دارشدن نمونه‌ها از روش پلاریزاسیون پتانسیودینامیک استفاده شده است. برای اطمینان از تکرارپذیری نتایج، صحت نتایج هر آزمایش سه

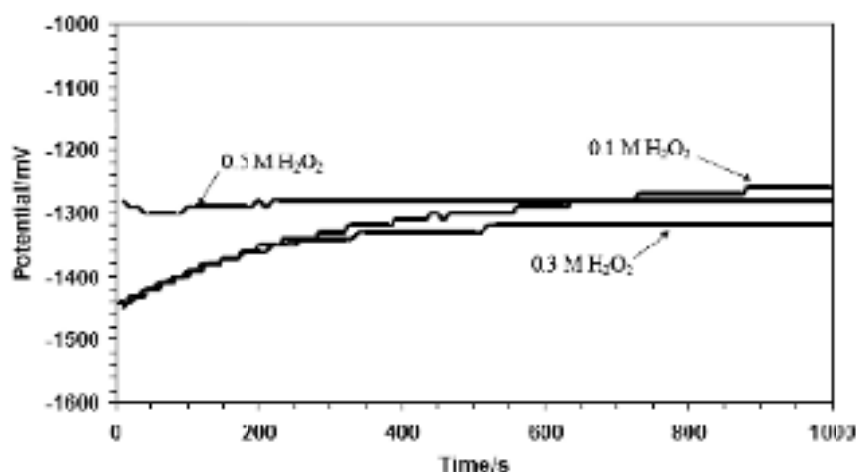
¹ Vacuum Arc Remelting

آلیاژ $TiAl$ نیز به منظور مقایسه دقیق‌تر آورده شده است. همان‌طور که مشخص است، رفتار این آلیاژ در غلظت‌های متفاوت پراکسید نیز همانند رفتار آلیاژ Ti_3Al و به صورت نزولی می‌باشد. مقادیر پتانسیل نیز مشابه مقادیر پتانسیل Ti_3Al می‌باشد، با این تفاوت که در غلظت بالای پراکسید (۰/۵ مولار)، میزان پتانسیل به شدت افت کرده است. این امر نیز می‌تواند به علت شکست پی در پی لایه محافظ روی سطح نمونه در اثر غلظت بالای پراکسید و همچنین کمتر بودن میزان آلومینیوم در نمونه نسبت به نمونه Ti_3Al باشد.

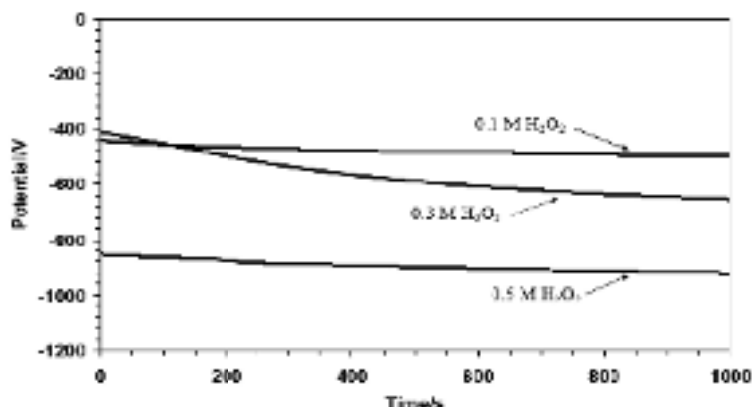
نزولی بودن نمودار را نیز به وسیله تضعیف و تخریب اکسیدهای محافظ سطح با گذشت زمان می‌توان توجیه نمود. در شکل ۲ نمودار پتانسیل-زمان آلیاژ $TiAl_3$ نشان داده شده است که برخلاف Ti_3Al روند تغییرات، صعودی است. این امر بیان‌گر کاهش تمایل ترمودینامیکی خوردگی است، اما مقادیر پتانسیل در اینجا بسیار منفی‌تر از Ti_3Al و در حدود ۱۳۰۰ میلی‌ولت نسبت به کالومل اشباع است که به دلیل مقدار بالای آلومینیوم محتوی است و به دلیل وجود شرایط خورنده، پتانسیل به مقادیر پتانسیل استاندارد آلومینیوم نزدیک شده است. در شکل ۳ نمودار پتانسیل-زمان برای



شکل ۱: نمودار پتانسیل مدار باز-زمان برای Ti_3Al در $pH=12/5$ و غلظت‌های متفاوت از پراکسید هیدروژن.



شکل ۲: نمودار پتانسیل مدار باز-زمان برای $TiAl_3$ در $pH=12/5$ و غلظت‌های متفاوت از پراکسید هیدروژن.



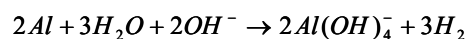
شکل ۳: نمودار پتانسیل مدار باز-زمان برای $TiAl$ در $pH=12/5$ و غلظت‌های متفاوت از پراکسید هیدروژن.

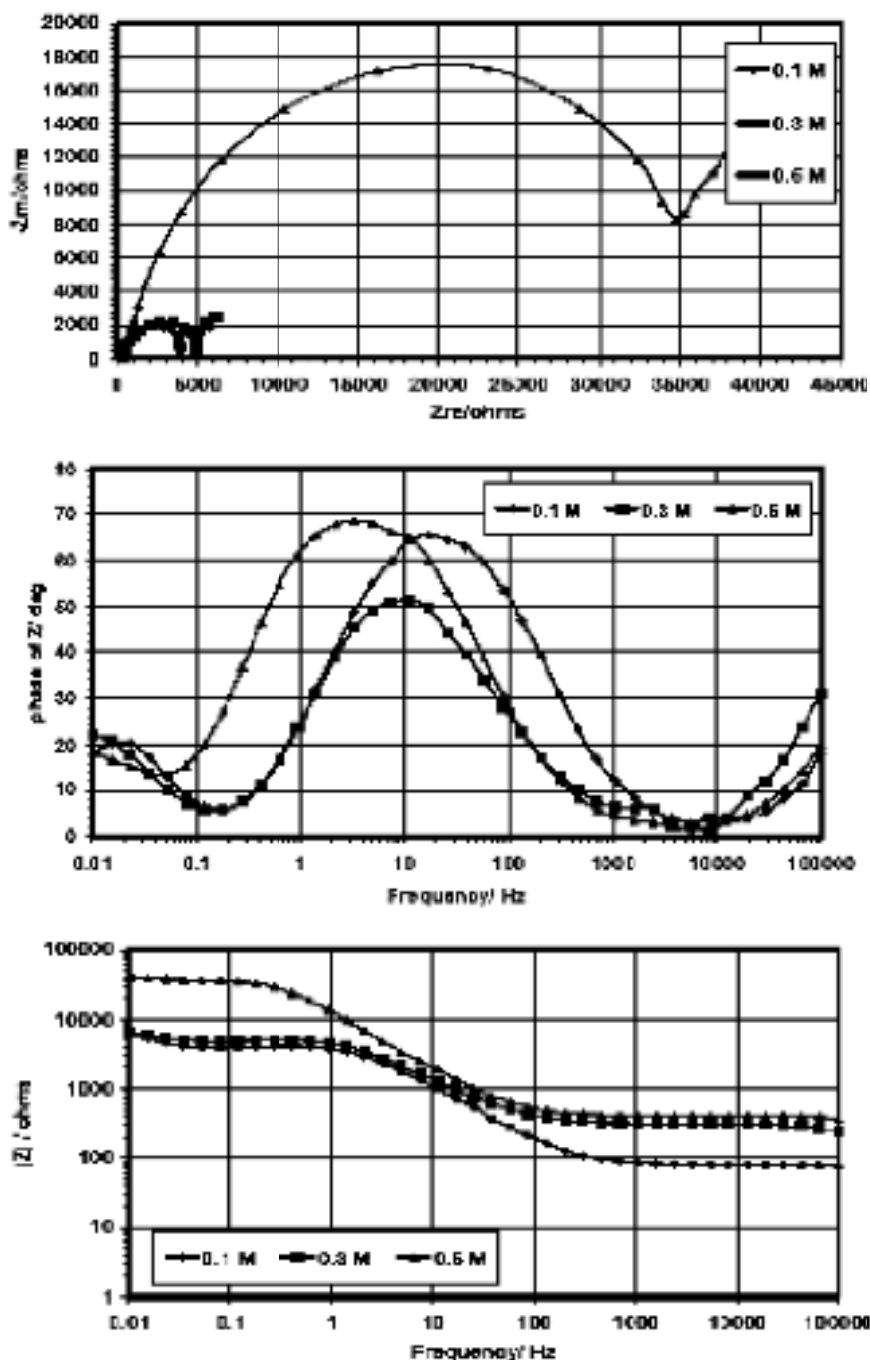
۳-۲- بررسی نمودارهای امپدانس الکتروشیمیایی

پس از بررسی رفتار پتانسیل نمونه‌ها با گذشت زمان، نوبت به بررسی امپدانس الکتروشیمیایی آلیاژها در غلظت‌های متفاوت پراکسید هیدروژن می‌رسد. شکل ۴ نمودارهای امپدانس نمونه Ti_3Al را در $pH=12/5$ و غلظت‌های متفاوت از هیدروژن پراکسید در پتانسیل مدار باز نشان می‌دهد. در غلظت‌های متفاوت از پراکسید هیدروژن در پتانسیل مدار باز با ملاحظه این نمودارها مشخص می‌شود که نمودار امپدانس نشان دهنده یک حالت دولایه‌ای است. در نمودار نایکوئیست، این اثر کاملاً مشخص و در نمودار بد فاز، پس از به قله رسیدن در فرکانس حدود ۵ تا ۵۰ هرتز، قله دیگری شروع به تشکیل می‌کند که در فرکانس ۰/۰۱ هرتز به اوج می‌رسد، اما روبش فرکانس برای کم شدن زاویه فاز کافی نیست. این اثر نشان‌گر ایجاد لایه ای بر روی سطح نمونه است. این پدیده را می‌توان با مشاهده سطح نمونه نیز تایید کرد، بدین صورت که پس از گذشت مدتی از در معرض قرار گرفتن نمونه با محلول خورنده یا پلاریزاسیون نمونه‌ها، سطح نمونه به قهوه‌ای تغییر رنگ می‌یابد. نکته جالب توجه برای این نمونه رابطه معکوس مقاومت با افزایش غلظت ماده اکسید کننده پراکسید هیدروژن است که امپدانس کل از ۸۰ هزار اهم به ۳۰۰ هزار اهم با افزایش غلظت از ۰/۱ مولار به ۰/۵ مولار، افزایش می‌یابد.

با مشاهده دقیق‌تر نمودار بد فاز می‌توان دریافت که یک ثابت زمانی دیگر نیز تشکیل شده و عملاً مدار معادل باید دارای دو

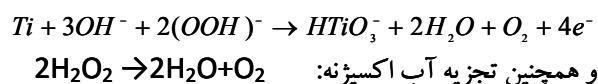
ثابت زمانی باشد. به علاوه، در نمودارهای امپدانس بین دو قله تشکیل شده یک حلقه نیز دیده می‌شود که مویده وجود عنصر القاگر در مدار است. بنابراین مدار نشان داده شده در جدول ۲ پیشنهاد شد که با داده‌های نمودارهای امپدانس تطابق قابل قبولی دارد. نتایج تطابق در همین جدول آورده شده است. شکل ۵ نیز تطابق مناسب منحنی امپدانس (در این شکل محلول ۰/۳ مولار) را نشان می‌دهد که در هر سه منحنی نایکوئیست، بد فاز و بد اندازه امپدانس تطابق دارد. مقادیر خطا نیز همگی کمتر از ۱۰٪ و اغلب کمتر از ۵٪ بود. به منظور تحلیل تاثیر غلظت پراکسید هیدروژن در نحوه خوردگی، داده‌های تطابق پذیری مورد مقایسه قرار می‌گیرد. ملاحظه می‌شود که با افزایش غلظت پراکسید، مقاومت الکتریکی محلول افزایش یافته است، در صورتی که به دلیل افزایش غلظت یونها انتظار می‌رود که مشابه نمودارهای قبلی، مقاومت کاهش یابد. این اثر را می‌توان به افزایش مقاومت فیلم اکسیدی نسبت داد، چرا که در اغلب نمودارهای امپدانس بر روی نمونه‌های پسیو شده یا دارای پوشش، افزایش مقاومت فیلم موجب تاثیر در میزان R_s حاصل از تطابق پذیری دارد. با دقت در نمودار نایکوئیست می‌توان دریافت که در اثر خوردگی شدید در غلظت‌های ۰/۱ و ۰/۳ مولار، به دلیل تصاعد گاز هیدروژن و نیز اکسیژن که ناشی از واکنش‌های



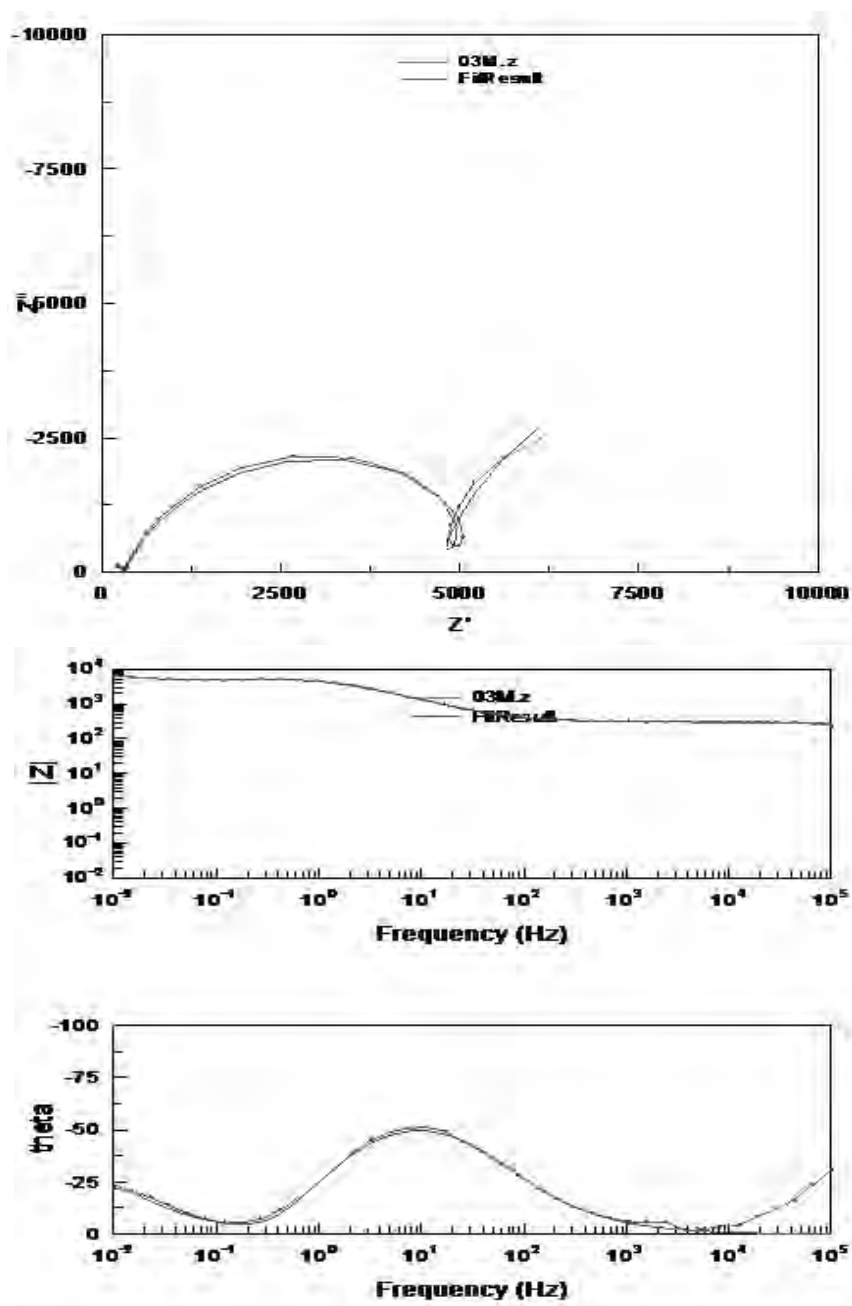


شکل ۴: نمودارهای امپدانس از نمونه Ti_3Al در $pH=12.5$ و غلظت‌های متفاوت از پراکسید هیدروژن در پتانسیل مدار باز.

القاگری است. در مقابل میزان مقاومت R_1 که ناشی از مقاومت انتقال بار از طریق فیلم پسیو است، حدود ۱۰ برابر بیشتر از غلظت‌های دیگر است. مقدار CPE2-T نیز نشان می‌دهد که فیلم اکسیدی در محلول غلیظ، ضخیم شده است و موجب کاهش مقدار ضریب خازنی گشته است.



است [۴، ۱۱]، عنصر القاگر به طور مشهود ظاهر می‌گردد. اما با افزایش غلظت به ۰/۵ مولار علی‌رغم اینکه انتظار می‌رود شدت واکنش‌های خوردگی افزایش یابد، به دلیل پسیو شدن سطح، میزان L به ۶۴۵۳ هنری و مقاومت R_L به ۱۰۱۷۰۰ اهم افزایش می‌یابد که به منزله افزایش شدید در خاصیت



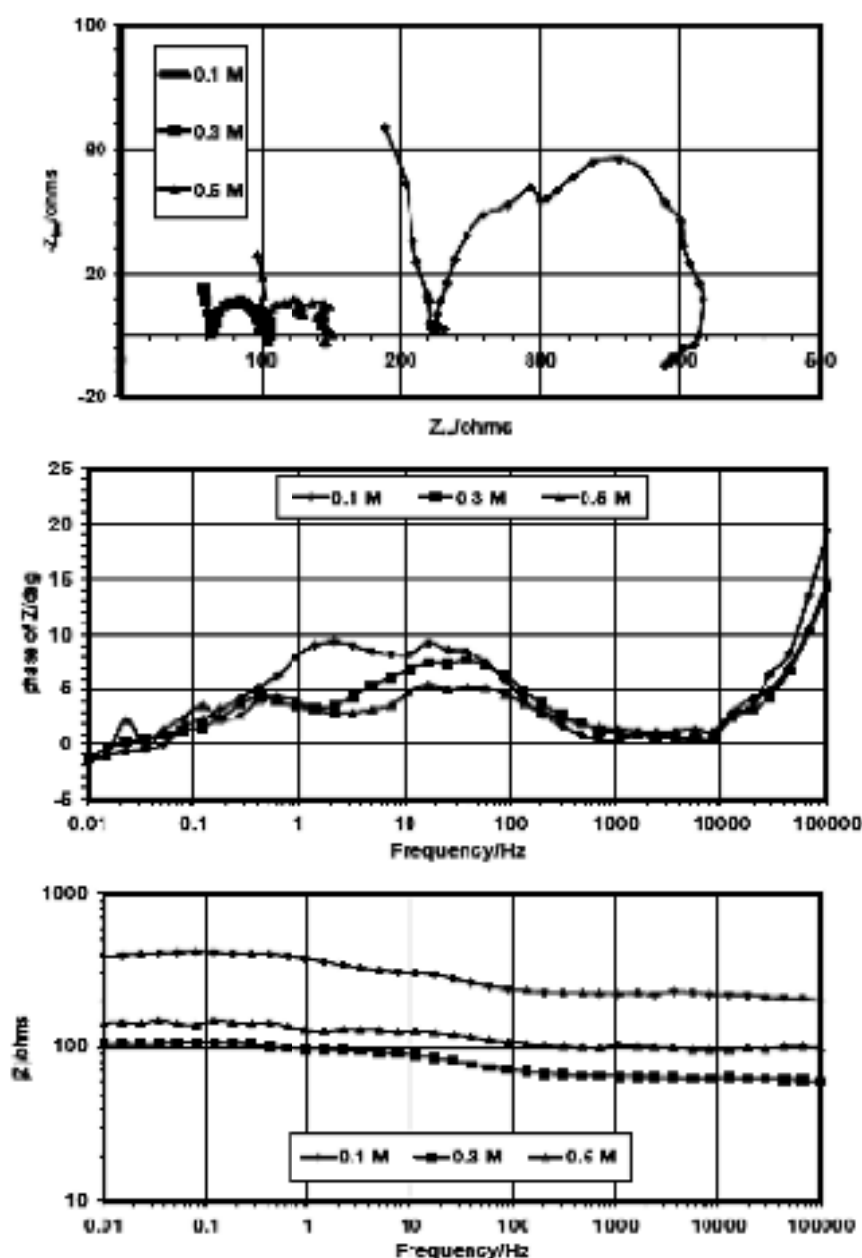
شکل ۵: نمایش تطابق مدار پیشنهادی برای نمودارهای امپدانس از نمونه Ti_3Al .

جدول ۲: داده های استخراج شده از نمودارهای امپدانس نمونه Ti_3Al

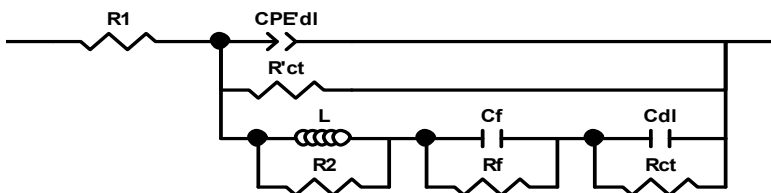
	R_s $(\Omega.cm)^2$	CPE_1-T $(\mu F.cm)^{-2}$	CPE_1-P	R_1 $(k\Omega.cm)^2$	CPE_2-T $(\mu F.cm)^{-2}$	CPE_2-P	R_2 $(k\Omega.cm)^2$	L (H)	R_L $(\Omega.cm)^2$
۰/۱ M	۷۸	۰/۲۵	۰/۸۶	۳/۶	۳۳۷۵	۰/۹۷	۴/۲	۶۰۹	۸۶۳
۰/۳ M	۲۹۸	۰/۳۰	۰/۷۹	۴/۵	۳۴۰۰	۰/۸۸	۱۰/۵	۵۳۱	۱۵۴۴
۰/۵ M	۳۹۸	۰/۱۵	۰/۸۶	۳۷/۱	۸۴۸	۰/۸۷	۱۰۱۷۰۰	۶۴۵۳	۱۲۱۷۴

یافته و همزمان میزان تصاعد گاز نیز کاهش می‌یابد. در شکل ۶ که مربوط به آلیاژ $TiAl_3$ است، به دلیل مقدار بسیار بالای آلومینیوم و مقادیر اندک تیتانیوم (۳۰٪ وزنی تیتانیوم و ۷۰٪ وزنی آلومینیوم) و به علت مقاومت ضعیف تیتانیوم به خوردگی در محلول‌های قلیایی، مقادیر امپدانس ثبت شده بسیار پایین‌تر از نمونه‌های دیگر است.

در حالت کلی و با مقایسه پارامترهای تطابق پذیری امپدانس می‌توان این‌گونه استنباط کرد که با افزایش غلظت از ۰/۱ مولار به ۰/۳ مولار و افزایش خاصیت اکسیدکنندگی محلول سرعت خوردگی افزایش می‌یابد و همزمان، گاز از روی سطح متصاعد می‌گردد، اما با افزایش غلظت به ۰/۵ مولار به دلیل ایجاد فیلم اکسیدی مقاوم بر روی سطح از وقوع واکنش‌های خوردگی جلوگیری شده و خوردگی کاهش



شکل ۶: نمودارهای امپدانس از نمونه $TiAl_3$ در $pH=12.5$ و غلظت‌های متفاوت از پراکسید هیدروژن در پتانسیل مدار باز.

جدول ۳: داده های استخراج شده از نمودارهای امپدانس نمونه $TiAl_3$


	R_1 ($\Omega \cdot cm^2$)	$CPE'dl-T$ ($\mu F \cdot cm^{-2}$)	$CPE'dl-P$	R'_{ct} ($\Omega \cdot cm^2$)	L (H)	R_2 ($\Omega \cdot cm^2$)	C_f ($mF \cdot cm^{-2}$)	R_f ($\Omega \cdot cm^2$)	C_{dl} ($m \cdot cm^{-2}$)	R_{ct} ($\Omega \cdot cm^2$)
۰/۱M	۲۱۹	۱۷۶	۰/۸۰	۶۸۳	۴۹۱	۱۳۵	۹۵۵	۱۲۴	۲۱	۱۰۶
۰/۳M	۴۳	۲/۳	۰/۷۲	۱۰۱	۰/۲۴۱	۳۰	۸۳۵۰	۹۶	۴	۷۱
۰/۵M	۹۵	۰/۶۶۳	۰/۷۰	۸۴	۰/۰۵۰	۹	۷۰۶۴۰	۷۹	۱۰	۳۳۹۶۰۰

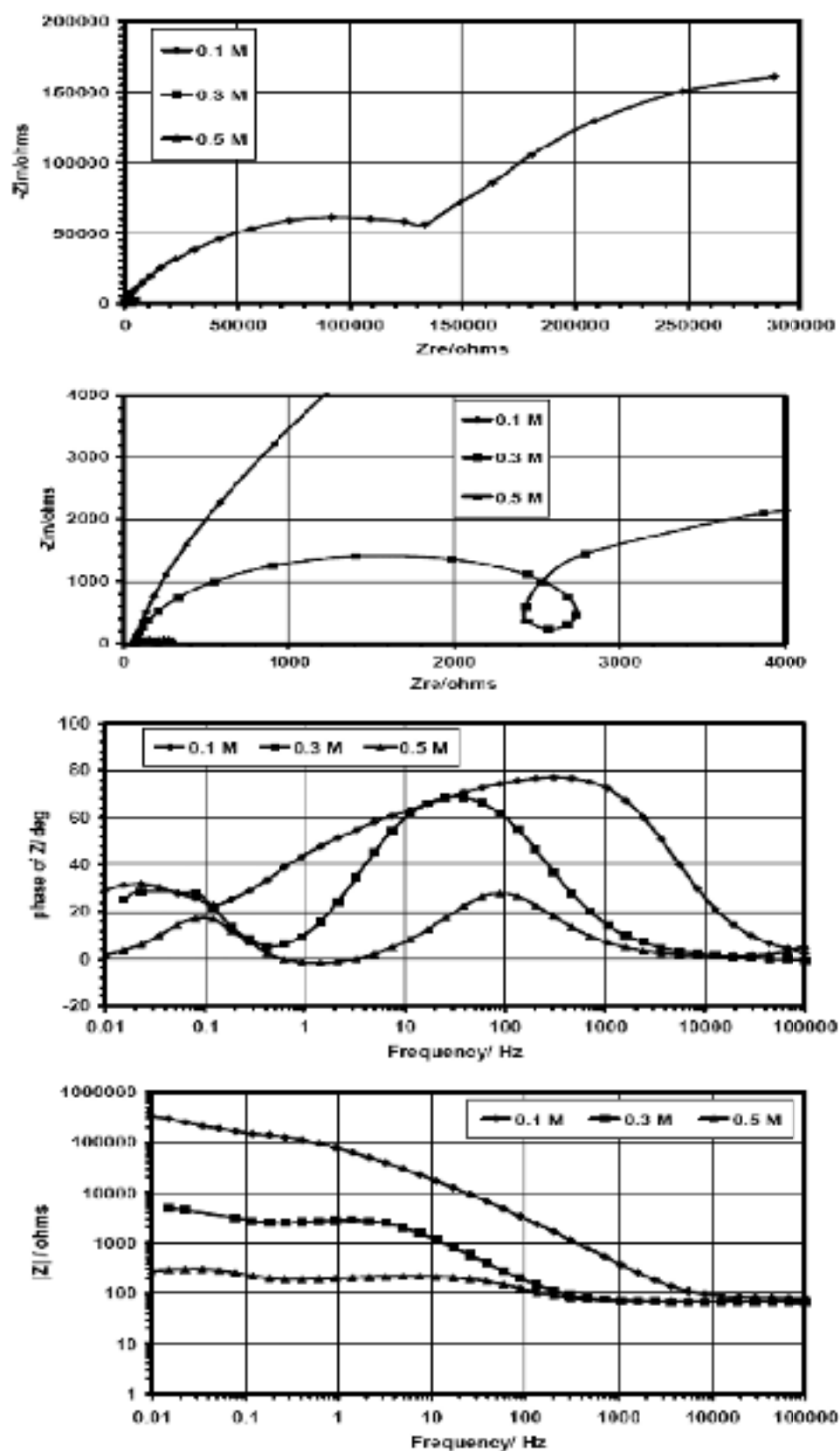
که با افزایش غلظت پراکسید هیدروژن همواره مقاومت فیلم اکسیدی کم شده، اما R_{ct} که بیان گر مقاومت انتقال بار در فصل مشترک محلول/فیلم اکسیدی است از غلظت ۰/۳ مولار به ۰/۵ مولار افزایش می یابد. دلیل این موضوع می تواند ناشی از سینتیک انتقال بار از فصل مشترک محلول/فیلم باشد. بدین صورت می توان تغییر اندک در کاهش خوردگی از ۰/۳ مولار به ۰/۵ مولار را توجیه کرد.

شکل ۷ منحنی های امپدانس را برای ترکیب $TiAl$ در پراکسید هیدروژن در $pH=12/5$ نشان می دهد. مشابه نمونه های قبلی در اینجا هم داده های امپدانس نمایان گر مکانیزمی پیچیده برای نحوه خوردگی گاما تیتانیوم آلومیناید در محلول های پراکسید قلیایی است. به دلیل تفاوت چشم گیر امپدانس ها برای غلظت ۰/۱ مولار پراکسید هیدروژن با دو غلظت دیگر (۰/۳ و ۰/۵ مولار) نمودار نایکوئیست در مقیاس دیگر هم برای مقایسه آورده شده است. همان طور که ملاحظه می گردد، نتایج آزمایش مشابهت بیشتری با ترکیبات Ti_3Al داشته و با $TiAl_3$ کاملاً متفاوت است. با این حال مدار قبلی برای تطابق داده های امپدانس Ti_3Al مناسب نبود. با دقت بر روی منحنی بد ملاحظه شد که چند ثابت زمانی برای مدار معادل لازم می باشد. همچنین دو القاگر، یکی در محدوده فرکانس های پایین و دیگری در فرکانس های بالا برای تحلیل داده ها لازم است. نهایتاً مدار معادل ارائه شده در جدول ۴ برای این منظور استفاده شد.

در اینجا خوردگی شدید همراه با مقاومت کم همراه با خاصیت القاگری مشهود است. با بررسی دقیق تر می توان چند ثابت زمانی را تشخیص داد. نهایتاً با بررسی مدارهای مختلف احتمالی و نیز مطالعه مقالات، مدار مورد استفاده در کار آقای باربوجی و همکارانش^۱ [۹] انتخاب شده که تطابق مناسبی نیز با نمودارهای امپدانس داشت. نتایج حاصل از تطابق در جدول ۳ ارائه شده است. در مدار پیشنهادی R_1 مقاومت الکترولیت، $CPE'dl$ ظرفیت خازنی لایه دوگانه در سطح آزاد اکسید، R'_{ct} مقاومت انتقال بار در سطح آزاد اکسید، L القای جذب O^{2-} ، R_2 مقاومت جذب O^{2-} ، C_f ظرفیت خازنی فیلم اکسیدی، R_f مقاومت فیلم اکسیدی، C_{dl} ظرفیت خازنی لایه دوگانه الکتروشیمیایی در فصل مشترک محلول/فیلم اکسیدی و R_{ct} مقاومت انتقال بار در فصل مشترک محلول/فیلم اکسیدی است.

به طور کلی، خوردگی با افزایش غلظت پراکسید هیدروژن از ۰/۱ مولار به ۰/۳ مولار تقریباً چند برابر شده، اما با افزایش مجدد غلظت به ۰/۵ مولار تغییر کمتری رخ داده است و در عمل به میزان اندکی کاسته شده است. این اثر را از مقادیر R'_{ct} و R_{ct} نیز می توان دریافت. علاوه بر این، میزان خصلت القایی در دو محلول غلیظ بسیار بیشتر از محلول ۰/۱ مولار است که ناشی از خوردگی بیشتر و در نتیجه کاهش مقاومت جذب یون اکسیژن می گردد. تغییرات مقادیر R_f نشان می دهد

^۱Barbucci



شکل ۷: نمودارهای امپدانس از نمونه TiAl در $\text{pH}=12/5$ و غلظت‌های متفاوت از پراکسید هیدروژن در پتانسیل مدار باز.

متخلخل است. در صورتی که مجموع مقاومت‌ها را به عنوان معیاری برای مقاومت به خوردگی در نظر بگیریم این میزان برای غلظت ۰/۱ مولار پراکسید برابر چندصد هزار و برای ۰/۳ چند هزار و برای ۰/۵ مولار تنها چند صد اهم می‌باشد که نشان‌دهنده تفاوت چشم‌گیر در میزان مقاومت لایه سطحی در برابر خوردگی است.

۳-۳- تحلیل نمودارهای پلاریزاسیون

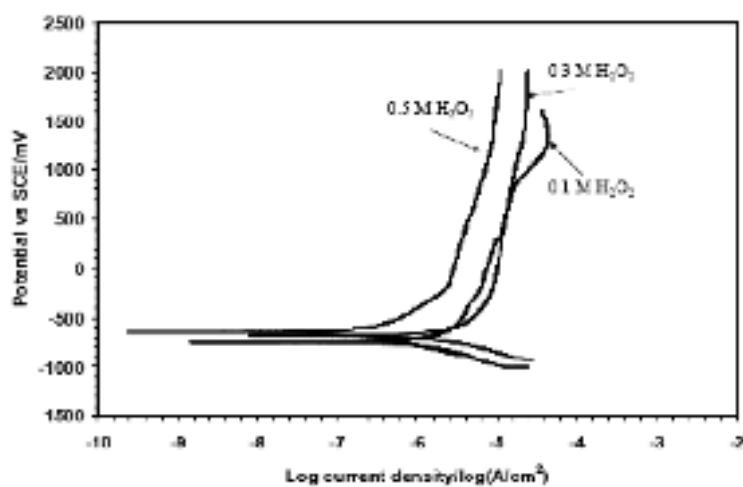
پس از بررسی نمودارهای امپدانس الکتروشیمیایی آلیاژها نوبت به بررسی نمودارهای پلاریزاسیون می‌رسد. این نمودارها رفتار عملی خوردگی نمونه‌ها را در غلظت‌های متفاوت ماده خورنده نشان می‌دهند و از روی آنها اطلاعاتی کاربردی را می‌توان استخراج نمود. اشکال ۸ تا ۱۰ نمودارهای پلاریزاسیون را برای نمونه‌ها در شرایط پیشین نشان می‌دهد. با مقایسه کلی هر سه نمودار ملاحظه می‌شود که با افزایش میزان آلومینیوم آلیاژ، جریان نمودار به سمت راست، یعنی مقادیر بیشتر جریان شیف‌ت می‌کند.

در هر سه نمونه منطقه‌ای شبیه حالت پسیو وجود دارد، اما رفتار نمونه‌ها با یکدیگر تفاوت‌هایی نیز دارد. در شکل ۹ مربوط به نمونه $TiAl_3$ نمونه‌ها پس از حدود ۵۰۰ میلی‌ولت پلاریزاسیون، به یک جریان نسبتاً ثابت می‌رسند که با افزایش پتانسیل با نرخ بسیار کمتری افزایش می‌یابند،

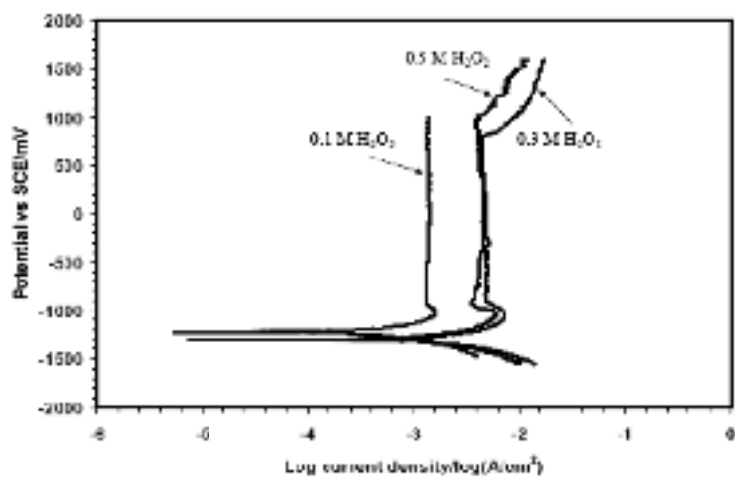
این مدار برای هر سه غلظت تطابق مناسبی با نمودارهای موجود نشان داد که میزان تطابق برای غلظت ۰/۱ و ۰/۳ مولار پراکسید هیدروژن بسیار عالی (خطای کمتر از ۵٪) است و برای غلظت ۰/۵ مولار قابل قبول (خطای کمتر از ۱۰٪) می‌باشد. تطابق ظاهری مناسب در هر سه نمودار بد فاز و اندازه امپدانس و نیز نایکوئیست در تمامی فرکانس‌ها وجود داشت. در این مدار معادل، القاگر اولی (L_1) مربوط به فرایندهای همراه با آزاد شدن گاز است که پیش از این توضیح داده شد و مقادیر آن در مقیاس نانو هانری است. در مقابل، القاگر دوم (L_2) مربوط به انباشتگی حامل‌های بار و عیوب از میان فیلم پسیو شکل گرفته بر سطح فلز می‌باشد [۱۳ و ۱۴] که این مقدار در حد کیلو هانری است. همان‌طور که ملاحظه می‌شود این مقدار با افزایش غلظت پراکسید و میزان اکسیدکنندگی محلول کاهش چشم‌گیری می‌یابد. این امر نشان می‌دهد که فیلم تشکیل شده در غلظت پایین پراکسید هیدروژن کاملاً در برابر خوردگی مقاوم بوده و مانع از انتقال راحت عیوب از میان فیلم می‌شود و در خوردگی و انحلال فیلم پسیو مانع ایجاد می‌کند، اما این فیلم قادر به حفظ مقاومت در مقابل افزایش خوردگی و اکسیدکنندگی محلول نیست و فیلم با افزایش غلظت پراکسید هیدروژن به تدریج تحلیل می‌رود. همچنین وجود خازن‌ها یا عناصر فاز ثابت متعدد که به جای خازن برای تطابق بهتر استفاده گردیده است، نشان دهنده ساختار پیچیده، چند لایه و نیز تا حدودی

جدول ۴: داده‌های استخراج شده از نمودارهای امپدانس نمونه $TiAl$

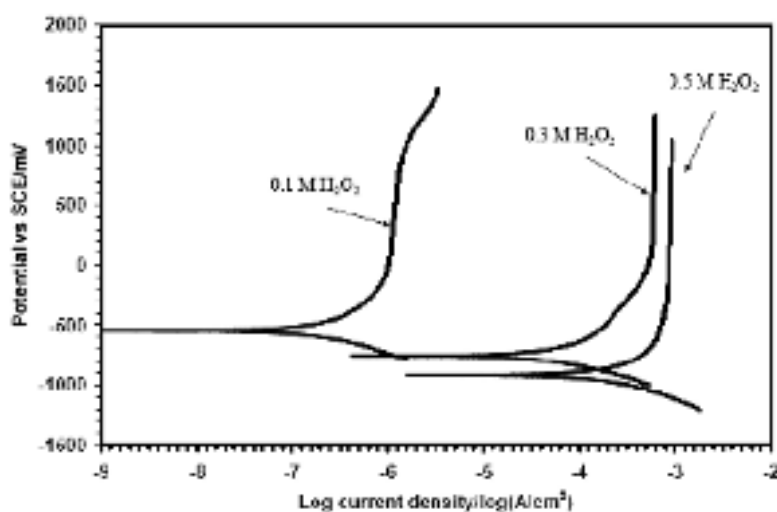
	L_1 (nH)	R_s ($\Omega.cm$)	CPE_1-T ($\mu F.cm^{-2}$)	CPE_1-P	R_1 ($\Omega.cm$)	C_1 ($\mu F.cm^{-2}$)	R_2 ($\Omega.cm$)	L_2 (kH)	R_3 ($k\Omega.cm$)	C_2 ($mF.cm^{-2}$)	R_4 ($k\Omega.cm$)
۰/۱ M	۵۷۰	۸۱	۳/۷۸	۰/۵۲	۰/۰۰۰۴	۰/۳۸۳	$2/43 \times 10^{-5}$	۴۰	۱۳۶	۰/۰۳۵	۳۲۸/۲
۰/۳ M	۱۱۳۳	۶۶	۱۵/۴۱	۰/۹۳	۱۴۰۸	۰/۳۴۴	۱۰۰۱	۰/۱۱	۰/۶۸	۱/۷۱۸	۴/۱۸۶
۰/۵ M	۰/۰۱۶	۷۰	۱۸/۱۹	۱	۹۱	۳۳/۹۷	۰/۰۰۶۳	۰/۰۱	۰/۰۵	۱۲/۵۴	۰/۱۴۱



شکل ۸: نمودارهای پلاریزاسیون پتانسیودینامیک از نمونه Ti_3Al در $\text{pH}=12.5$ و غلظت‌های متفاوت از پراکسید هیدروژن.



شکل ۹: نمودارهای پلاریزاسیون پتانسیودینامیک از نمونه TiAl_3 در $\text{pH}=12.5$ و غلظت‌های متفاوت از پراکسید هیدروژن.



شکل ۱۰: نمودارهای پلاریزاسیون پتانسیودینامیک از نمونه TiAl در $\text{pH}=12.5$ و غلظت‌های متفاوت از پراکسید هیدروژن.

مقادیر جریان خوردگی نمایانگر تفاوت فاحش خوردگی در سه نمونه و اثر میزان آلومینیوم بر آن است. نتایج در تایید داده‌های امپدانس و ثبت پتانسیل آزاد است. در این نتایج نیز روند معکوس سرعت خوردگی با افزایش غلظت پراکسید هیدروژن برای نمونه Ti_3Al نیز ملاحظه می‌گردد.

۴- نتیجه گیری

نمودارهای پتانسیل-زمان، امپدانس الکتروشیمیایی و پلاریزاسیون ترکیبات بین فلزی دو تایی از تیتانیوم و آلومینیوم $TiAl$ ، Ti_3Al و $TiAl_3$ در محلول پراکسید هیدروژن با غلظت‌های ۰/۱، ۰/۳ و ۰/۵ مولار در $pH=12/5$ مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان دادند که به صورت کلی با افزایش میزان آلومینیوم ترکیب مقاومت به خوردگی رو به کاهش رفته و سرعت خوردگی افزایش می‌یابد. نتایج حاصل از نمودارهای امپدانس حاکی از مکانیزمی پیچیده از خوردگی و تشکیل فیلم سطحی بود. وجود القاگر در فرکانس‌های بالا نشان داد که سیستم با آزاد شدن گاز همراه است و القاگر فرکانس پایین موید انباشتگی عیوب در فیلم پسیو بود. همچنین فیلم اکسید سطحی برای Ti_3Al حالتی دولایه و مقاوم را نشان داد، در حالی که برای $TiAl_3$ ، تعداد لایه‌ها بیشتر اما بدون مقاومت قابل توجهی بود. $TiAl$ نیز مکانیزم بینایی داشت که وابستگی شدیدتری را نسبت به غلظت پراکسید هیدروژن نشان داد، به نحوی که در غلظت ۰/۱ مولار بسیار مقاوم و در غلظت ۰/۵ مولار از H_2O_2 مقاومت به خوردگی پایین بود.

اما این مقدار چندان زیاد نیست و در حدود چند میکرو آمپر بر سانتی‌متر مربع می‌باشد. در شکل ۸ که مربوط به نمونه Ti_3Al است، حالت پسیو مشخص‌تری ملاحظه می‌گردد، اما مقادیر جریان خوردگی در این نمونه در حدود جریان مناطق مثبت‌تر در نمونه $TiAl$ است. شکل ۹ که مربوط به نمونه $TiAl_3$ است، ظاهری شبیه به پسیو دارد، اما با دقت به دانسیته‌های جریان ملاحظه می‌شود که این اثر به خاطر تشکیل فیلم اکسید محافظ نیست، چون دانسیته جریان‌ها بسیار بالاست. این اثر را می‌توان به تحت کنترل نفوذ در آمدن انتقال یون‌ها و پلاریزاسیون غلظتی در واکنش‌های آندی نسبت داد. در شکل ۱۰ نیز نمودارهای پلاریزاسیون نمونه $TiAl$ نشان داده شده است. در این منحنی‌ها، در پتانسیل‌های آندی جریان نمونه تقریباً روند ثابتی را با افزایش پتانسیل طی می‌کند. در میزان غلظت ۰/۱ مولار پراکسید هیدروژن مشاهده می‌شود که نمونه مقاومت بسیار خوبی را در مقابل خوردگی نشان می‌دهد، اما با افزایش غلظت پراکسید، نمودار به علت حضور بیشتر یون‌های خورنده و ایجاد مشکل در تشکیل لایه پسیو به سمت راست و جریان‌های بیشتر تغییر مکان داده است. جدول ۵ داده‌های استخراج شده از نمودارهای پلاریزاسیون را بر اساس محاسبات تئوری تافل نشان می‌دهد.

جدول ۵: داده‌های استخراج شده از نمودارهای

پلاریزاسیون

جریان خوردگی (μA)	$E(I=0)$ vs. SCE (mV)	سرعت خوردگی (mpy)	غلظت پراکسید هیدروژن (M)	نمونه
۰/۶	-۵۴۸	۰/۲۹	۰/۱	$TiAl$
۶۹/۹	-۷۵۶	۳۱/۳۵	۰/۳	
۱۵۰۰	-۹۱۷	۶۷۱/۱	۰/۵	
۳۷	-۷۴۷	۳/۰۹۱	۰/۱	Ti_3Al
۲۱/۶	-۶۸۵	۱/۸۰۷	۰/۳	
۱/۶	-۶۴۸	۰/۱۲۹	۰/۵	
۱۲۱۰	-۱۲۱۸	۲۶۳۵	۰/۱	$TiAl_3$
۴۲۴۰	-۱۳۰۰	۹۲۴۷	۰/۳	
۴۸۷۰	-۱۲۹۴	۹۵۸۷	۰/۵	

مراجع

1. Ramo J, Saarinen K, Sillanpää M. Uniform corrosion of titanium in alkaline hydrogen peroxide conditions: influence of transition metals and inhibitors calcium and silicate. *Materials and Corrosion*, Vol. 53, No 12, 2002, Pp 898-901.
2. Fonseca C, Barbosa MA. Corrosion behavior of titanium in bio fluids containing H_2O_2 studied by electrochemical impedance spectroscopy, *Corrosion Science*, Vol. 43, No. 3, 2001, Pp. 547-559.
3. Amy M, Katharine M, Stanley B, Joe P. Effects of Ca and H_2O_2 added to RPMI on the fretting corrosion of Ti_6Al_4V , *Journal of Biomedical Materials Research*, Vol. 32, No. 4, 1996, Pp. 519-526.
4. Been J, Tromans D. Titanium Corrosion in Alkaline Hydrogen Peroxide, *Corrosion*, Vol. 56, No. 8, 2000, Pp. 809-819.
5. Alvarado C.D, A study of the corrosion resistance of gamma titanium aluminide in Ringer's solution, 3.5wt% NaCl and seawater, University of Puerto Rico, 2005.
6. Alvarado C.D, Sundaram P.A. A study of the corrosion behavior of gamma titanium aluminide in 3.5 wt% NaCl solution and seawater, *Corrosion Science*. Vol. 49, 2007, Pp. 3732-3741.
7. Handbook of Corrosion Data. Ohio: Materials Park; Editor: B.D. Craig, D.S. Anderson 1995 p. 469.
8. Saffarian HM, Gan Q, Hadkar R, Warren GW. Corrosion Behavior of Binary Titanium Aluminide Intermetallics, *Corrosion*, Vol. 52, No. 8, 1996, Pp. 626-633.
9. Barbucci A, Bruzzzone G, Delucchi M, Panizza M, Cerisola G. Breakdown of passivity of aluminum alloys by intermetallic phases in neutral chloride solution, *Intermetallics*. Vol. 8, No. 3, 2000, Pp. 305-12.
10. Hasvold, Johansen KH, Mollestad, Forseth, Størkersen. The alkaline aluminum/hydrogen peroxide power source in the Hugin II unmanned underwater vehicle, *Journal of Power Sources*. Vol. 80, No. 1-2, 1999, Pp. 254-260.
11. Brodrecht DJ, Rusek JJ. Aluminum-hydrogen peroxide fuel-cell studies, *Applied Energy*. Vol. 74, No. 1-2, 2003, Pp. 113-124.
12. Popovich NA, Govind R. Studies of a granular aluminum anode in an alkaline fuel cell. *Journal of Power Sources*, Vol. 112, No. 1, 2002, Pp. 36-40.
13. Fattah-alhosseini A, Golozar M. A, Saatchi A, Raeissi K, Effect of solution concentration on semiconducting properties of passive films formed on austenitic stainless steel. *Corrosion Science*, Vol. 52, No. 1, 2010, Pp. 205-209.
14. Fattah-alhosseini A, Golozar M. A, Saatchi A, Raeissi K, The passivity of AISI 316L stainless steel in 0.05 M H_2SO_4 , *Journal of Applied Electrochemistry*, Vol. 40, No. 2, 2009, Pp. 457-461.

بررسی رفتار خوردگی منیزیوم خالص تجاری و آلیاژ منیزیوم-کلسیم به عنوان مواد کاشتنی زیست تجزیه پذیر در محلول های فیزیولوژیک

سروش عامری بدشتی^{۱*}، عبدالله افشار^۲، ناصر ورهرام^۳

^۱ دانش آموخته کارشناسی ارشد خوردگی و حفاظت مواد، دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه آزاد اسلامی واحد علوم و تحقیقات، تهران، ایران

^۲ استاد، دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی شریف، تهران، ایران

^۳ دانشیار، دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی شریف، تهران، ایران

* نویسنده مسئول: soroush_ameri@srbiau.ac.ir

تاریخ دریافت: ۱۳۹۰/۰۳/۰۱ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۰/۱۲/۲۱

چکیده

منیزیوم فلزی با زیست سازگاری بالا و ماده ای ضروری برای فرایندهای سوخت و ساز بدن انسان می باشد که به دلیل خواص مکانیکی مطلوبی که در مقایسه با پلیمرهای زیست تجزیه پذیر دارد، در سال های اخیر جهت ساخت مواد کاشتنی خود جذب شونده در بدن انسان مورد مطالعه قرار گرفته است. در این تحقیق، یک آلیاژ منیزیومی کلسیم دار ($Mg-1.74Ca$) به همراه منیزیوم خالص تجاری در شرایط کاملاً مشابه ریخته گری شده و ترکیب شیمیایی و فازهای موجود در آنها توسط دستگاه کوانتومتر، آنالیز XRD و میکروسکوپ نوری شناسایی شدند. سپس رفتار خوردگی این مواد در دو محلول فیزیولوژیک مختلف (محلول های SBF و هنک) توسط تکنیک پلاریزاسیون پتانسیودینامیک و مورفولوژی سطح مواد با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی مورد ارزیابی قرار گرفت. این تحقیق نشان داد افزودن کلسیم به منیزیوم به عنوان عنصر آلیاژی تمایل به تشکیل پوشش فسفات کلسیم-منیزیوم را در سطح آن افزایش می دهد و در نتیجه زیست سازگاری آلیاژ را افزایش خواهد داد، اما به دلیل تشکیل پیل های گالوانیک میکروسکوپی بین اتم های منیزیوم (کاتد) و اتم های کلسیم و همچنین فاز بین فلزی Mg_2Ca (آند)، سرعت خوردگی آلیاژ تشدید خواهد شد. همچنین مشاهده شد که رفتار خوردگی آلیاژهای منیزیومی کلسیم دار تا حد زیادی به نحوه پراکندگی فاز بین فلزی Mg_2Ca وابسته است.

کلمات کلیدی: خوردگی منیزیوم، آلیاژهای زیست تجزیه پذیر، آزمون پلاریزاسیون، پیل های گالوانیک میکروسکوپی.

Evaluation of corrosion Behavior of Commercially Pure Magnesium and Magnesium-Calcium Alloy as Biodegradable Magnesium Implant Materials in Physiological Solutions

Soroush Ameri Bedashti^{*1}, Abdollah Afshar², Naser Varahram³

¹. M.Sc. in Corrosion engineering of Material Science and Engineering Department, Islamic Azad University, Science and Research Branch, Tehran, Iran

². Professor, Department of Material Science and Engineering, Sharif University of Technology, Tehran, Iran

³. Associated Professor, Department of Material Science and Engineering, Sharif University of Technology, Tehran, Iran

* Corresponding Author: soroush_ameri@srbiau.ac.ir

Submission: May 23, 2011 Acceptance: March 11, 2012

Abstract

Magnesium is a metal with high biocompatibility and a necessary material for human body metabolism that because its desirable mechanical properties compared with Biodegradable polymers, has been studied at recent years for production of biodegradable materials at human body. In this study, calcium containing magnesium alloy and commercial pure magnesium was casting in the same terms and their chemical composition and phases was reconnoitered by Quantometer device, XRD analysis and optical microscopy. Then corrosion behavior of these materials was investigated by tafel polarization technique in two simulated body fluid solutions (SBF and Hank solutions) and the surface morphology of materials was studied with scanning electron microscopy. This research showed that adding calcium to magnesium as an alloying element increase the formation of calcium-magnesium phosphate layer but due to formation of microscopic galvanic cells between magnesium atoms (cathode) and calcium atoms and Mg_2Ca intermetallic phase (anode), the corrosion rate of alloy will be increased. Also observed that corrosion behavior of calcium containing magnesium alloys largely depended on dispersion mode of Mg_2Ca intermetallic phase.

Keywords: Corrosion of Magnesium, Biodegradable Alloys, Polarization Test, Microscopic Galvanic Cells.

۱- مقدمه

مواد فلزی همواره نقش اساسی را به عنوان بیومواد جهت کمک به ترمیم یا جایگزینی بافت های مختلف بدن ایفا نموده اند. فلزات، قابلیت بیشتری جهت تحمل تنش و نیرو را در مقایسه با سرامیک ها و مواد پلیمری دارا می باشند که این امر به سبب استحکام مکانیکی و چقرمگی^۱ شکست بالای آنها است. بیومواد های فلزی که استفاده از آنها رایج است اغلب از جنس فولادهای زنگ نزن، تیتانیوم، آلیاژ های کبالت-کروم و آلیاژ های نیکل-تیتانیوم می باشند. این مواد دارای محدودیت هایی برای کاربرد در بدن انسان هستند. نخستین محدودیت آنها دارا بودن قابلیت تولید و آزاد سازی یون های سمی یا ذرات جامد در بدن انسان به سبب فرایندهای خوردگی و سایش می باشد که موجب کاهش زیست سازگاری و از بین رفتن بافت خواهد شد. علاوه بر این، مدول الاستیک این دسته از بیوموادها با بافت بدن مطابقت ندارد که این امر موجب ایجاد اثرات حفاظت تنشی^۲ می گردد و می تواند کاهش تحریک رشد استخوانی و تغییر شکل آنها و کاهش پایداری ایمپلنت را به دنبال داشته باشد. از طرف دیگر، بیومواد های فلزی رایج که در محیط بدن استفاده می شوند، به اشکال مختلف مثل صفحات، پیچ ها و اتصالات به منظور حفاظت از شکست استخوان مورد استفاده قرار می گیرند. این مواد بایستی به سبب پایداری بودنشان توسط یک عمل جراحی ثانویه، بعد از آن که بافت به مقدار کافی بهبود یافت، خارج گردند. تکرار عمل جراحی، هزینه های درمان بیمار را افزایش داده، روند بهبود بیماری را کند می کند و آثار نامطلوب بعدی را نیز به دنبال خواهد داشت [۱-۳].

منیزیوم، فلزی استثنایی و منحصر به فرد می باشد که به سبب چگالی پایین و استحکام مطلوبی که دارد، مورد توجه در کاربردهای پزشکی است. منیزیوم به سبب غیرمغناطیسی بودن، قابلیت ماشین کاری بالا و قابلیت دسترسی در پرتوسنجی اتمی، فلزی مناسب برای کاربردهای پزشکی است. منیزیوم علاوه بر آنکه برای متابولیسم بدن ضروری

است، به طور طبیعی نیز در بافت استخوان یافت می شود. چهارمین کاتیون فراوان در بدن انسان، یون منیزیوم است که این امر غیرسمی بودن این فلز در بدن انسان را نشان می دهد. همچنین به سبب وجود منیزیوم در بافت استخوان، این فلز اثر تحریک کنندگی بر روی رشد یک بافت جدید استخوانی را دارد [۴ و ۵]. در مقایسه با سایر بیوموادها [۴] آلیاژ های منیزیومی مدول الاستیک پایین تری دارند، اما استحکام تسلیم آنها بالا می باشد که این آلیاژها را در مقابل تنش مقاوم نموده است. خواص مکانیکی منیزیوم نزدیک به خواص استخوان می باشد. نزدیک بودن این خواص مانع از ایجاد اثرات متقابل تنش مانند تمرکز تنش خواهد شد. این امر زمانی که از ایمپلنت های فلزی برای تقویت استخوان استفاده می شود رخ خواهد داد. همچنین در حین فرایند تجزیه شدن آلیاژ در بدن انسان، سطح آن با پوششی از کلسیم فسفات منیزیوم دار پوشیده می شود و بافت جدید استخوانی بر روی آن شروع به تشکیل می کند. این امر نشان دهنده زیست سازگاری بالای منیزیوم و آلیاژ های آن در بدن انسان است [۶].

علی رغم آنچه که گفته شد، سرعت خوردگی بالای منیزیوم و آلیاژ های آن در محیط های آبی به ویژه محیط هایی که حاوی یون کلر می باشند، مانند محلول های بدن انسان و پلاسما ی خون، استفاده از این فلز را جهت کاربردهای پزشکی محدود می نماید. نرخ بالای آزاد شدن گاز در سطح ایمپلنت و همچنین تجزیه زودتر از موعد آن موجب می شود که ایمپلنت قادر به انجام وظیفه خود در بدن نباشد و در بدن در اثر تنش های موجود شکسته شود. بنابراین می توان گفت مهم ترین مشکلی که در استفاده از منیزیوم و آلیاژ های آن در بدن انسان وجود دارد، نرخ خوردگی و زوال بیولوژیکی بالای آنها می باشد [۷]. همچنین به دلیل مدول الاستیک پایین منیزیوم خالص، استفاده از این ماده در محیط بدن به ویژه در کاربردهای ارتوپدی که ایمپلنت تحت تاثیر تنش می باشد در عمل امکان پذیر نیست. لذا بایستی عنصر یا عناصری به عنوان عناصر آلیاژی به منیزیوم اضافه شوند تا استحکام آن را افزایش دهند [۶].

¹. Toughness². Stress shielding

شدند. سپس عملیات چربی گیری در استون انجام شد و نمونه ها پس از شست و شو با اتانول، با دمش هوای گرم خشک شدند. محلول هایی که جهت انجام مطالعات خوردگی مورد استفاده قرار گرفتند، دو محلول فیزیولوژیک SBF و Hank بود که پس از ساخت و بافر کردن در pH بدن انسان (۷/۴)، ترکیب شیمیایی آنها مطابق جدول (۳) بود.

برای انجام آزمون های الکتروشیمیایی پلاریزاسیون، از یک سل با آرایش سه الکترودی استفاده شد. الکترو د مرجع در این آزمون، کالومل اشباع (SCE) بود و از یک میله پلاتینی به عنوان الکترو د کمکی استفاده شد. دمای محلول ها در تمامی آزمون ها در دمای 37 ± 1 درجه سانتی گراد مطابق با دمای بدن انسان ثابت نگاه داشته شد. حجم محلول در تمامی آزمون ها ۲۵۰ میلی لیتر بود. برای انجام آزمون ها از یک دستگاه پتانسیواستات/گالوانواستات ۲۷۳A ساخت شرکت EG&G استفاده شد. سرعت جاروب پتانسیل در آزمون پلاریزاسیون ۰/۵ میلی ولت بر ثانیه و محدوده پتانسیل ۲۵۰ میلی ولت در شاخه کاتدی و ۱ ولت در شاخه آندی بوده است. نتایج حاصل از آزمون پلاریزاسیون توسط نرم افزار Corview مورد مطالعه قرار گرفت.

به منظور بررسی مورفولوژی سطحی آلیاژها، آزمون غوطه وری برای هر دو نمونه انجام شد. نمونه ها به مدت ۱۲۰ ساعت در محلول SBF غوطه ور شدند. نسبت حجم نمونه های غوطه ور شده به حجم محلول ۰/۰۱ انتخاب شد.

پس از خارج کردن نمونه ها از محلول، لایه سطحی آنها توسط میکروسکوپ الکترونی ساخت شرکت LEO و آنالیز عنصری EDAX مورد مطالعه قرار گرفت. سپس به منظور مطالعه مورفولوژی خوردگی در سطح نمونه ها، لایه سطحی و محصولات خوردگی با استفاده از محلول $200 \text{ g/L CrO}_3 + 10 \text{ g/L AgNO}_3$ از سطح نمونه ها برداشته شد و نمونه ها توسط میکروسکوپ الکترونی ساخت شرکت Philips مدل XL30 و آنالیز عنصری EDAX بررسی شدند.

افزودن کلسیم به عنوان عنصر آلیاژی به منیزیوم با هر دو مکانیزم محلول جامد و رسوب سختی، استحکام منیزیوم را افزایش می دهد. همچنین این فلز می تواند به عنوان یک اصلاح کننده دانه عمل نماید و موجب افزایش استحکام شود. در آلیاژهای دوتایی Mg-Ca، فاز Mg_2Ca تشکیل می گردد که حضور این فاز در صورت عملیات حرارتی مناسب می تواند به افزایش استحکام آلیاژ منجر شود. کلسیم فراوان ترین ماده معدنی در بدن انسان است. این مقدار معادل یک تا ۱/۱ کیلوگرم از وزن هر انسان می باشد که این مقدار اساسا در استخوان ها و دندان ها ذخیره شده است. حد نرمال این عنصر در سرم خون $4/8 - 2/1$ میکروگرم در لیتر است و لذا احتمال مسمومیت بدن توسط یون های کلسیم بسیار اندک می باشد [۸].

۲- روش تحقیق

منیزیوم خالص تجاری و آلیاژ منیزیوم حاوی ۱/۷ درصد کلسیم توسط فرایند ریخته گری در قالب دائمی (فلزی) تولید شدند. ترکیب شیمیایی نمونه ها توسط دستگاه کوانتومتری آرون (ARUN) ساخت کشور انگلستان با گستره اندازه گیری ۹ عنصر بررسی شد که در جدول (۱) گزارش شده است. به منظور تعیین فازهای بوجود آمده در آلیاژ Mg-1.74Ca پس از ریخته گری، نمونه ها توسط دستگاه XRD ساخت شرکت STOE مدل STADI MP با لامپ $\text{CuK}\alpha$ و طول موج تابش $1/54056$ آنگستروم عمل کننده در ولتاژ ۴۰ kV و جریان ۳۰ mA آنالیز شدند. در این آزمون، روبش در محدوده 2θ از $10^\circ - 90^\circ$ و با اندازه گام $0/05^\circ$ درجه انجام شد. نتایج این آزمون با استفاده از نرم افزار Xpert آنالیز شد. همچنین ریزساختار نمونه ها توسط میکروسکوپ نوری ساخت شرکت Olympus مورد بررسی قرار گرفتند. محلول های اچ مورد استفاده در بررسی ریزساختاری در جدول (۲) آورده شده است.

به منظور انجام مطالعات خوردگی، نمونه ها توسط دستگاه برش با صفحه SiC بریده شده و تا سنباده شماره ۲۰۰۰ پولیش

جدول ۱: ترکیب شیمیایی نمونه های آزمایش

منیزیوم	آلومینیوم	روی	منگنز	کلسیم	مس	نیکل	برلیوم	سیلیسیوم
منیزیوم خالص تجاری	Balance	۰/۰۲۳۵	۰/۰۲۶۸	۰/۰۰۳۲	۰/۰۰۰۳	۰/۰۰۱	۰/۰۰۰۱	۰/۰۲۰۱
Mg-1.74Ca	Balance	۰/۰۲۲۱	۰/۰۶۷۴	۱/۷۴	۰/۰۳۵	۰/۰۰۱	۰/۰۰۰۱	۰/۰۴۷۱

جدول ۲: محلول های اچ مورد استفاده و ترکیب شیمیایی آنها

نام محلول	ترکیب
استیک اسید	۵ mL Acetic Acid, ۹۵ mL Water
استیک گلیکول	۱ mL HNO ₃ , ۲۰ mL Acetic Acid, ۶۰ mL Ethylene Glycol, ۱۹ mL Water

جدول ۳: غلظت یون ها در دو محلول فیزیولوژیک

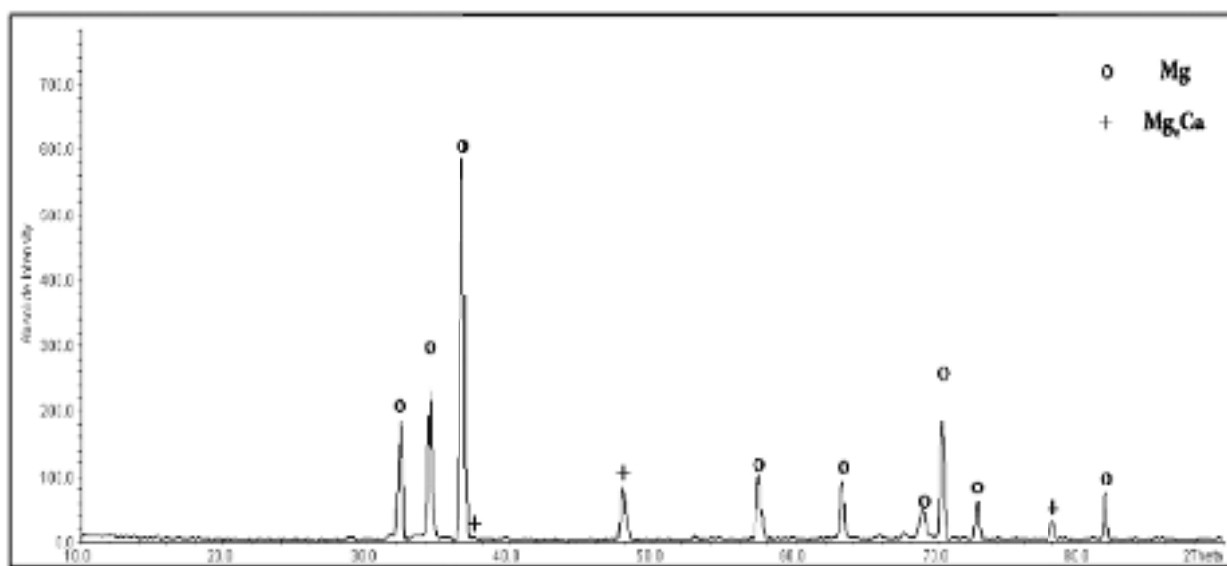
یون (میلی مول در لیتر)	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Cl ⁻	CO ₃ ²⁻	SO ₄ ²⁻	PO ₄ ³⁻
محلول Hank	۱۴۱/۶	۵/۳۷	۱/۲۶	۰/۸۷	۱۴۴/۶۲	۴/۱۷	۰/۸۷	۰/۷۸
محلول SBF	۱۴۲/۰۰	۵/۰۰	۲/۵۰	۱/۵۰	۱۴۷/۸۰	۴/۲۰	۰/۵	۱/۰۰

۳- نتایج و بحث

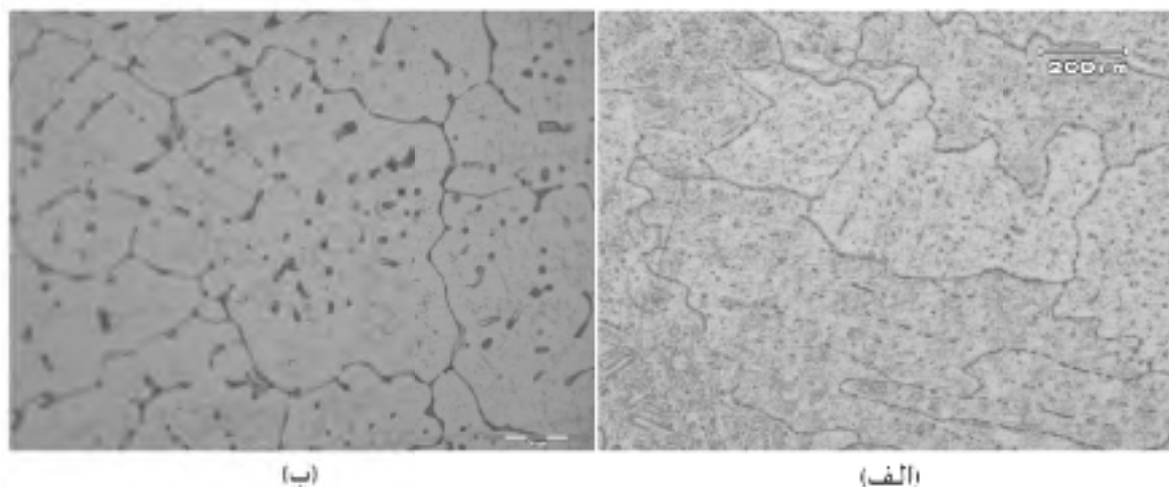
۳-۱- بررسی های ریز ساختاری

شکل (۱) آنالیز تفرق اشعه x آلیاژ Mg-1.74Ca را نشان می دهد. همان طور که در این شکل مشاهده می شود، آلیاژ Mg-1.74Ca ترکیبی از فاز محلول جامد منیزیومی و فاز بین فلزی Mg₂Ca می باشد. شکل (۲) نیز تصویر

میکروسکوپی از ریز ساختار منیزیوم خالص تجاری و آلیاژ Mg-1.74Ca را نشان می دهد. در شکل (۲) می توان دید که فاز Mg₂Ca در مرز دانه های آلیاژ Mg-1.74Ca راسب شده است.



شکل ۱: آنالیز XRD از آلیاژ Mg-1.74Ca.

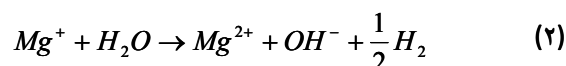


شکل ۲: ریز ساختار نمونه های آزمایش، الف) منیزیوم خالص تجاری (اچ شده در محلول استیک اسید)، ب) آلیاژ Mg-1.74Ca (اچ شده در محلول استیک گلیکول).

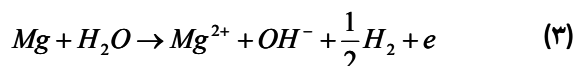
۲-۳- زیست سازگاری و مکانیزم خوردگی مواد

زمانی که منیزیوم یا آلیاژهای آن در محیط آبی قرار می گیرند، بعد از گذشت مدت زمانی بر روی آنها یک لایه محافظ ایجاد خواهد شد. منیزیوم، فلزی فعال می باشد و در pH حدود ۷/۴ که همان pH بدن انسان است خورده می شود. زمانی که کمتر از یک ساعت از غوطه وری منیزیوم در محیط خورنده می گذرد، واکنش های زیر اتفاق می افتند [۹-۱۱]:

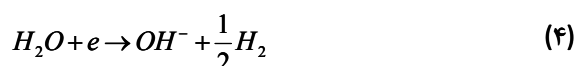
در آند، دو واکنش (۱) و (۲) اتفاق خواهند افتاد:



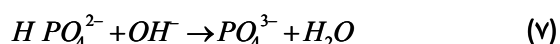
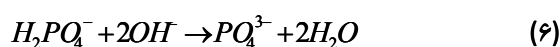
یون Mg^{+} یک یون نیمه پایدار است. این یون به آسانی به Mg^{2+} اکسید می شود که این واکنش اکسایش با آزاد شدن گاز هیدروژن همراه می باشد. به طور کلی واکنش آندی کل مطابق واکنش (۳) است. نکته مهم پدیده آزاد شدن آندی گاز هیدروژن است که این پدیده تنها مخصوص منیزیوم و آلیاژهای آن می باشد [۹ و ۱۱].



در نواحی کاتدی، واکنش (۴) رخ خواهد داد و واکنش (۵) واکنش کلی را بیان می نماید. بنابراین منیزیوم فلزی به لایه $Mg(OH)_2$ تبدیل خواهد شد.



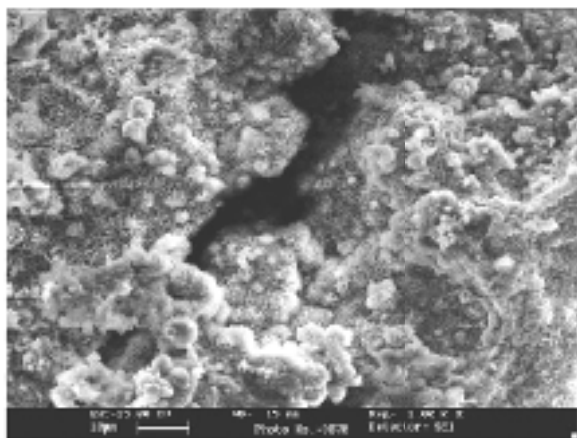
در محلول های فیزیولوژیک و به طور کلی محیط بدن انسان، $Mg(OH)_2$ به تعدادی از مولکول های آب متصل می گردد تا ایجاد هیدروکسید منیزیوم آب دار یا $Mg(OH)_2.nH_2O$ نماید. انحلال منیزیوم فلزی همراه با واکنش آزاد شدن هیدروژن و افزایش pH در مجاورت محل کاشت ایمپلنت می باشد. اساساً غلظت OH^{-} در مجاورت سطح زیر لایه افزایش پیدا می کند. سپس واکنش های (۶) و (۷) اتفاق خواهند افتاد.



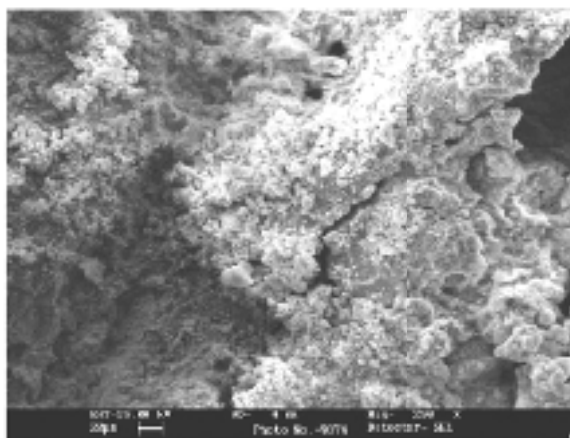
ثابت حلالیت (K_{sp}) کلسیم فسفات $(Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2)$ و منیزیوم فسفات $(Mg_3(PO_4)_2)$ به ترتیب 1.6×10^{-58} و 1.04×10^{-24} است که بسیار کمتر از K_{sp} سایر محصولات ایجاد شده می باشد. بنابراین PO_4^{3-} به طور ترجیحی با Ca^{2+} و Mg^{2+} اتصال برقرار کرده و ترکیب سفید رنگی از $Mg_3(PO_4)_2$ و $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ تشکیل خواهد شد. سپس ترکیبات سفید رنگ به سطح لایه $Mg(OH)_2$ می چسبند. تشکیل این لایه و چسبیدن ذرات به سطح منیزیوم و آلیاژهای منیزیومی را به وضوح می توان در شکل (۳) که پس از ۱۲۰ ساعت غوطه وری نمونه منیزیوم خالص تجاری و

جدول (۳) آنالیز عنصری (EDAX) مربوط به سطح نمونه ها (شکل (۳)) پس از ۱۲۰ ساعت غوطه وری در محلول SBF را نشان می دهد. نتایج این آزمون از این لایه نشان می دهد که لایه مذکور، آپاتایت منیزیوم دار است که طی مدت ۱۲۰ ساعت در سطح منیزیوم فلزی راسب شده است. بالابودن غلظت کلر در سطح نمونه منیزیومی و لایه راسب شده در سطح آن به دلیل این است که نمونه ها پس از خارج شدن از محلول قابل شست و شو نبودند، زیرا در این صورت حجم زیادی از پوشش راسب شده در سطح آنها از بین می رفت.

آلیاژ Mg-1.74Ca در محلول SBF توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی از آن تهیه شده است، مشاهده نمود. در آغاز غوطه وری، نمونه ها در نواحی خاصی (مانند عیوب سطحی و مرزهای دانه) به طور ترجیحی شروع به حل شدن می کنند و فیلم $Mg(OH)_2$ را ایجاد می نمایند. بنابراین در سطح فلز یک سری حفرات ایجاد شده و ذرات سفید رنگ در این حفرات قرار می گیرند. تشکیل این رسوبات در سطح منیزیوم خالص تجاری و آلیاژ Mg-1.74Ca در شکل (۳) نشان داده شده است.

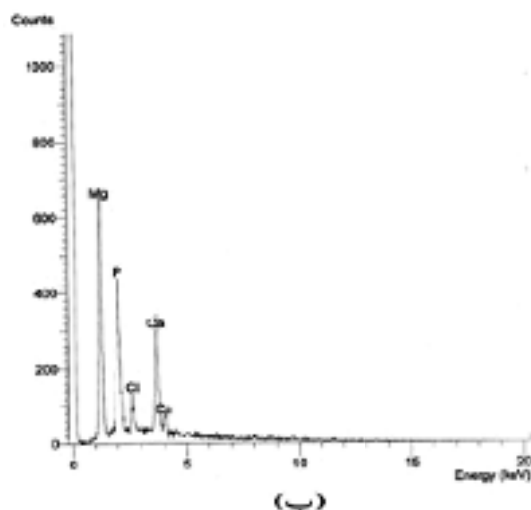


(ب)

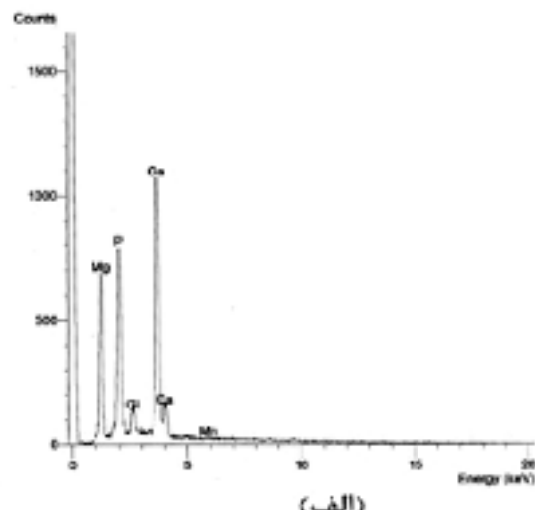


(الف)

شکل ۳: تصویر SEM از لایه فسفات کلسیم-منیزیوم راسب شده در سطح نمونه های آزمایش پس از ۱۲۰ ساعت غوطه وری در محلول SBF، (الف) منیزیوم خالص تجاری، (ب) آلیاژ Mg-1.74Ca.



(ب)



(الف)

شکل ۴: آنالیز EDS از سطح نمونه های منیزیومی پس از غوطه وری در محلول SBF به مدت ۱۲۰ ساعت، (الف) منیزیوم خالص تجاری، (ب) آلیاژ Mg-1.74Ca.

جدول ۳: آنالیز عنصری از سطح نمونه منیزیومی پس از

غوطه وری در محلول SBF به مدت ۱۲۰ ساعت

سطح مورد بررسی	نام عنصر	درصد وزنی	درصد اتمی
منیزیوم خالص تجاری	منیزیوم	۴۴/۰۳	۵۳/۰۹
	کلسیم	۲۴/۹۲	۱۸/۲۲
	فسفر	۲۵/۳۰	۲۳/۹۴
	کلر	۵/۷۵	۴/۷۵
آلیاژ Mg-1.74Ca	منیزیوم	۲۸/۸۷	۳۶/۵۵
	کلسیم	۴۳/۸۱	۳۴/۸۵
	فسفر	۲۴/۰۴	۲۴/۷۴
	کلر	۴/۲۸	۳/۸۵

لذا نمونه ها پس از خروج از محلول به طور مستقیم با دماش هوای گرم خشک شدند و کلر موجود در سطح آنها به دلیل درصد بالای حضور این یون در محلول SBF می باشد. لازم به ذکر است حضور یون کلر نشان دهنده راسب شدن نمک NaCl در سطح نمونه ها نمی باشد، زیرا آنالیز EDS حضور عنصر سدیم را در سطح آلیاژ نشان نداد. کلر به صورت ترکیب $MgCl_2$ در لایه سطحی وجود دارد. با مقایسه ترکیب لایه تشکیل شده در سطح منیزیوم خالص تجاری و آلیاژ Mg-1.74Ca می توان دریافت که حضور کلسیم به عنوان عنصر آلیاژی در منیزیوم، می تواند تشکیل لایه کلسیم فسفات در سطح ایمپلنت منیزیومی در محیط فیزیولوژیک را تسریع نماید. با توجه به این نکته که تمامی پارامترهای آزمایش از قبیل مشخصات محلول، نسبت حجم آلیاژ به محلول، زمان غوطه وری و... برای هر دو نمونه کاملاً یکسان بوده است می توان گفت افزودن کلسیم به آلیاژهای منیزیومی، تمایل به تشکیل لایه رسوبات کلسیم فسفات را در سطح ایمپلنت افزایش می دهد. همچنین از مقایسه درصد فسفر در سطح دو نمونه می توان دریافت که در سطح آلیاژ منیزیوم-کلسیم حجم بیشتری از لایه فسفات کلسیم-منیزیوم راسب شده است، زیرا فسفر تنها به صورت ترکیب فسفات کلسیم یا منیزیوم در لایه راسب شده وجود دارد و پیک مربوط به عنصری دیگر که با فسفر تشکیل ترکیب سوم را بدهد در

آنالیز دیده نشده است. بنابراین می توان گفت افزودن کلسیم به منیزیوم به عنوان عنصر آلیاژی، تشکیل لایه فسفات کلسیم-منیزیوم را در سطح فلز در محیط های فیزیولوژیک تسریع نموده و مقدار تشکیل این لایه را نیز در مقایسه با منیزیوم خالص تجاری بیشتر می کند.

۳-۳- مورفولوژی خوردگی مواد

۳-۳-۱- منیزیوم خالص تجاری

لایه هیدروکسید منیزیوم در سطح ایمپلنت طی سه مرحله رشد خواهد نمود:

مرحله اول: Mg^{2+} در فصل مشترک زیر لایه و لایه، به داخل لایه نفوذ کرده تا در سطح خارجی آن تشکیل $Mg(OH)_2$ را بدهد.

مرحله دوم: الکترولیت (محلول SBF) به داخل لایه محافظ نفوذ کرده تا در سطح داخلی لایه تشکیل $Mg(OH)_2$ را بدهد.

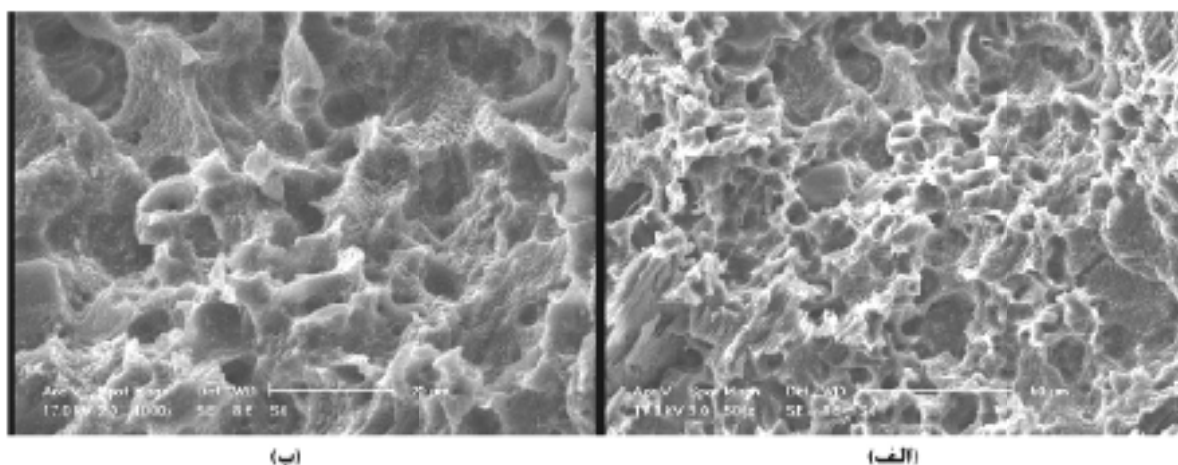
مرحله سوم: Mg^{2+} به سمت سطح خارجی لایه نفوذ کرده و در این ضمن، الکترولیت به سمت سطح داخلی لایه نفوذ می کند.

Mg^{2+} و الکترولیت زمانی که در داخل لایه به هم می رسند، درون لایه سطحی تشکیل $Mg(OH)_2$ را می دهند. طی این فرایند، مقدار pH در مجاورت فیلم سطحی افزایش پیدا کرده که در نتیجه آن، ذرات سفید رنگ بیشتری راسب خواهند شد. در این مرحله رشد فیلم آهسته خواهد بود، زیرا پدیده نفوذ به آهستگی صورت می گیرد. با افزایش زمان غوطه وری، لایه سطحی متراکم تر و نفوذ یون ها در داخل فیلم محدود می گردد. در نتیجه فیلم نمی تواند مجدداً رشد کند. انحلال و تشکیل لایه سطحی، تعادل دینامیکی را در این مرحله حفظ خواهد نمود. با افزایش بیشتر زمان غوطه وری، عوامل خورنده بیشتری مانند Cl^- بر روی سطح فیلم تجمع نموده تا تعادل دینامیکی آن را بر هم بزنند. در این حالت واکنشی که انجام آن ممکن به نظر می رسد عبارت است از [۱۲]:

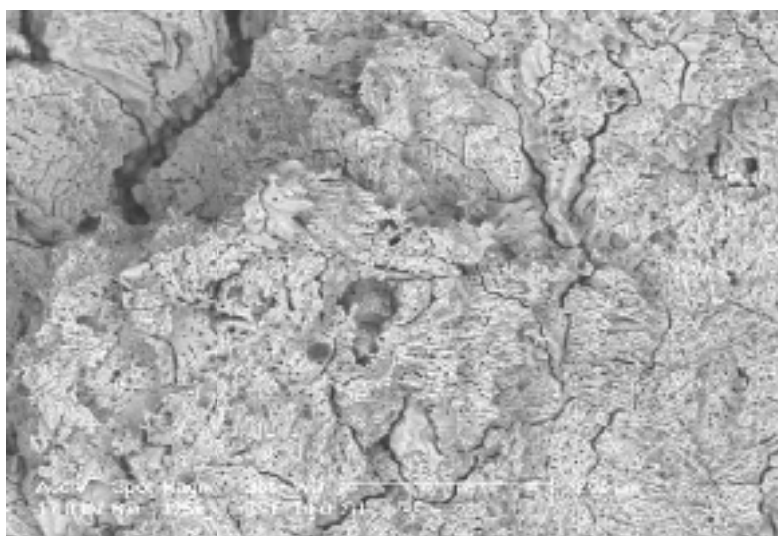


در جایی که غلظت یون کلر در محلول بدن از ۱۵۰ میلی مول در لیتر فراتر رود اجتناب ناپذیر است. بنابراین می توان نتیجه گرفت حضور یون کلر در محلول خورنده موجب خوردگی های موضعی، به خصوص خوردگی حفره ای در منیزیوم خالص خواهد شد. شکل (۵) مورفولوژی خوردگی سطح منیزیوم خالص را پس از ۵ روز غوطه وری در محلول SBF نشان می دهد. این تصویر که توسط الکترون های ثانویه به ترتیب در بزرگنمایی های ۵۰۰ (الف) و ۱۰۰۰ (ب) از سطح نمونه منیزیومی گرفته شده است، حفرات خوردگی را در سطح به وضوح نشان می دهد.

در این زمان، سرعت انحلال فیلم از سرعت تشکیل آن سریع تر می باشد و به تدریج از ضخامت فیلم کاسته خواهد شد. در مراحل ابتدایی، ذرات فسفات فراوانی در مناطقی که منیزیوم به طور ترجیحی حل شده است راسب می شوند. محیط خورنده، سطح آلیاژ را به طور ترجیحی مورد تهاجم قرار می دهد تا باعث ایجاد حفرات خوردگی شود. سرانجام، آلیاژ منیزیوم زیرلایه به تدریج با افزایش زمان غوطه وری تجزیه می شود [۹-۱۱]. زمانی که غلظت یون کلر در محیط از ۳۰ میلی مول در لیتر فراتر رود، هیدروکسید منیزیوم شروع به تبدیل شدن به منیزیوم کلراید می کند. بنابراین خوردگی حفره ای ایمپلنت های منیزیومی که در بدن کاشته می شوند،



شکل ۵: تصویر SEM از حفرات خوردگی در سطح منیزیوم خالص تجاری پس از ۱۲ ساعت غوطه وری در محلول SBF.



شکل ۶: تصویر SEM از مورفولوژی خوردگی در سطح آلیاژ Mg-1.74Ca پس از ۵ روز غوطه وری در محلول SBF.

۲-۳-۳-آلیاژ Mg-1.74Ca

شکل (۶) تصویر گرفته شده توسط الکترون های ثانویه از سطح خورده شده آلیاژ Mg-1.74Ca را نشان می دهد. همان طور که در این شکل مشاهده می شود، خوردگی در مرز دانه های آلیاژ Mg-1.74Ca در مقایسه با خود دانه ها با شدت بیشتری رخ داده است. همچنین مرز دانه ها در اثر خوردگی دچار تخریب شده اند، در حالی این تخریب در درون دانه ها جزئی تر است. همچنین آثار خوردگی حفره ای به طور وسیع مانند آنچه در منیزیوم خالص تجاری رخ داده بود (شکل (۵)) مشاهده نمی شود. بنابراین می توان گفت افزودن کلسیم به منیزیوم به عنوان عنصر آلیاژی، آن را مستعد به خوردگی مرز دانه ای می کند. اما به منظور یافتن دلیل این امر، بایستی مقایسه ای میان شکل های (۲ ب) و (۶) انجام داد. در شکل (۲ ب) می توان مشاهده نمود که به دلیل فرایند انجماد آلیاژ، مرزهای دانه در آلیاژ Mg-1.74Ca غنی از فاز بین فلزی Mg₂Ca می باشد. این فاز به طور پیوسته در سرتاسر مرز دانه ها در آلیاژ تشکیل شده است. همچنین با بررسی شکل (۶) نیز مشخص شد که در طی مدت ۱۲۰ ساعت غوطه وری آلیاژ Mg-1.74Ca در محلول SBF، این مرز دانه ها در آلیاژ بودند که با شدت بیشتری خورده شده اند. لذا می توان گفت خوردگی مرز دانه ای در آلیاژ Mg-1.74Ca ارتباط مستقیمی با حضور این فاز در مرز دانه ها و پیل های گالوانیکی موضعی دارد.

حال این سوال مطرح می شود که فاز Mg₂Ca خود در محلول فیزیولوژیک انحلال یافته و خورده شده است، یا اینکه خوردگی فاز محلول جامد فلزی در اطراف این فاز موجب خروج آن از مرز دانه های فلز شده است. نتایج مطالعات انجام شده نشان داد بر طبق آزمایش های صورت گرفته توسط جانگ و سایرین، فاز Mg₂Ca در مقایسه با فاز زمینه منیزیومی در محلول فیزیولوژیک تمایل بیشتری برای خورده شدن دارد، اما وی در مورد پتانسیل الکتروشیمیایی این فاز نسبت به منیزیوم گزارشی بیان نکرده است [۱۳]. در تحقیقی دیگر که توسط سادھولز و دیگران انجام شد، وی به طور دقیق و با اندازه گیری های الکتروشیمیایی نشان داد که

پتانسیل الکتروشیمیایی فاز Mg₂Ca در مقایسه با منیزیوم آندی تر بوده و Mg₂Ca از لحاظ الکتروشیمیایی فازی فعال تر نسبت به منیزیوم است [۱۴]. وی گزارش کرد پتانسیل خوردگی فاز بین فلزی Mg₂Ca در محلول یک مولار نمک سدیم کلراید (۱/۷۵- ولت نسبت به الکترو د مرجع کالومل اشباع) از پتانسیل خوردگی منیزیوم خالص در همین محلول (۱/۶۵- ولت نسبت به الکترو د مرجع کالومل اشباع) آندی تر است [۱۳]. لذا با توجه به این نتایج می توان گفت علت خوردگی مرز دانه ای در آلیاژ منیزیوم-کلسیم در این تحقیق، ابتدا راسب شدن فاز فعال تر Mg₂Ca در مرز دانه ها طی فرایند انجماد و سپس، تشکیل پیل های گالوانیک با زمینه فلزی دانه های اطراف خود است که در این پیل ها فلز Mg₂Ca (مرز دانه) نقش آند را ایفا نموده و با سرعت بیشتری خورده می شود. لذا می توان گفت زمانی که آلیاژ Mg-1.74Ca در محیط فیزیولوژیک قرار گیرد، فاز Mg₂Ca که در مرز دانه ها قرار دارد، با شدت و سرعت بیشتری در مقایسه با فاز زمینه منیزیومی دچار خوردگی می شود و در نتیجه آلیاژ دچار خوردگی مرز دانه ای خواهد شد.

برای جلوگیری از این امر بایستی آلیاژ مطابق با یک دستورالعمل مشخص تحت عملیات حرارتی قرار گیرد تا پراکندگی فاز Mg₂Ca در زمینه آلیاژ به نحو دلخواه و مطلوبی اصلاح شود. بنابر آنچه گفته شد، به طور کلی می توان نتیجه گرفت زمانی که آلیاژ منیزیوم-کلسیم در محیط فیزیولوژیک قرار می گیرد، کلسیم به عنوان عنصری که از لحاظ الکتروشیمیایی از منیزیوم فعال تر است، از سطح آلیاژ خارج خواهد شد. به منظور درک بهتر این موضوع می توان به شکل (۷) و جدول (۴) توجه نمود. نتایج آنالیز عنصری از سطح خورده شده آلیاژ Mg-1.74Ca در این شکل و جدول نشان داده شده است. همان طور که مشاهده می شود سطح خورده شده آلیاژ منیزیومی حاوی ۱/۷۴ درصد کلسیم پس از مدت زمان ۱۲۰ ساعت غوطه وری تنها دارای ۰/۶۷ درصد کلسیم است که مشخص نیست همین مقدار کلسیم به چه صورتی در سطح وجود دارد. طبق نتایج گزارش شده از تحقیق جانگ و سایرین، زمانی که آلیاژ منیزیوم-کلسیم در

به دلیل حضور غلظت بالای یون کلر، واکنش (۸) با سرعت بیشتری در سطح فلز در مقایسه با محلول هنک رخ می دهد. بنابراین انحلال لایه هیدروکسیدی در سطح منیزیم در محلول SBF با نرخ سریعتری در مقایسه با محلول هنک رخ می دهد.

درواقع می توان علت کمتر بودن سرعت خوردگی منیزیم را در محلول هنک در مقایسه با محلول SBF در تفاوت میان غلظت آنیون های مهاجم به ویژه یون کلر در دو محلول دانست. جدول (۵) مشخصه های خوردگی الکتروشیمیایی منیزیم خالص تجاری که از منحنی های پلاریزاسیون پتانسیودینامیک این ماده استخراج شده است را نشان می دهد. نقطه pp همان نقطه زانویی است. همان طور که در این جدول مشخص است، افزایش آنیون های مهاجم به ویژه یون کلر در محلول خورنده، قدرت حفاظت کنندگی لایه هیدروکسیدی را با حل کردن این لایه کاهش می دهد که این امر در منحنی های پلاریزاسیون با کاهش در β_a قابل مشاهده است.

همچنین با مشاهده شکل (۸) می توان دریافت که به طور کلی سرعت خوردگی آلیاژ Mg-1.74Ca در هر دو محلول فیزیولوژیک SBF و هنک از سرعت خوردگی منیزیم خالص تجاری بیشتر می باشد. در واقع می توان گفت افزودن کلسیم به منیزیم خالص تجاری باعث شده است تا نرخ خوردگی آن افزایش پیدا کند. علت این امر تشکیل پیل های میکروسکوپی گالوانیک است که تشکیل این پیل ها موجب تسریع در نرخ خورده شدن عناصر آلیاژی و سپس فلز پایه شده و در نتیجه خوردگی الکتروشیمیایی آلیاژ را تسریع می نماید. همچنین همان طور که در این دو شکل می توان ملاحظه نمود، پتانسیل خوردگی (E_{corr}) آلیاژ Mg-1.74Ca نسبت به منیزیم خالص تجاری در هر دو محلول فیزیولوژیک، مقادیر فعال تری دارد که این امر به دلیل حضور عنصر فعال کلسیم به عنوان عنصر آلیاژی در زمینه فلزی منیزیم است. حضور این عنصر باعث شده است تا پتانسیل خوردگی آلیاژ به سمت مقادیر فعال تر انتقال داده شود. به منظور ارزیابی بهتر رفتار خوردگی آلیاژ Mg-1.74Ca،

مجاورت محلول فیزیولوژیک قرار می گیرد، مقداری از کلسیم عنصری صرف تشکیل فاز CaO در سطح خواهد شد و بنابراین نمی توان با قاطعیت عنوان کرد که تمامی این ۰/۶۷ درصد کلسیم گزارش شده، به صورت آلیاژی در زمینه فلزی قرار دارد. بنابراین آنچه که می توان از نتایج گزارش شده در شکل (۷) و جدول (۴) بدان پی برد، تخلیه سطح آلیاژ از عنصر کلسیم به مرور زمان است که علت این امر را بایستی در تشکیل پیل های گالوانیکی موضعی دانست.

۴-۳- مطالعات الکتروشیمیایی خوردگی

شکل های (۸) و (۹) منحنی های پلاریزاسیون منیزیم خالص تجاری و آلیاژ Mg-1.74Ca را به ترتیب در محلول های فیزیولوژیک SBF و هنک نشان می دهد. همان طور که در این شکل مشخص است، رفتار خوردگی هر دو نمونه در دو محلول SBF و هنک متفاوت می باشد. در محلول SBF خوردگی نمونه منیزیم خالص به صورت یکنواخت است و اثری از تشکیل لایه های سطحی در آن دیده نمی شود، اما در محلول هنک، یک نقطه زانویی^۱ در شاخه آندی منحنی پلاریزاسیون به وضوح مشخص می باشد. همان طور که مشاهده می شود در این نقطه چگالی جریان خارج شده از سطح به یکباره افزایش پیدا کرده و شیب شاخه آندی به شدت کاهش می یابد. اگر به شکل شاخه آندی قبل از رسیدن به پتانسیل زانویی (E_{pp}) دقت شود، می توان فهمید که در سطح فلز قبل از رسیدن به این نقطه یک لایه نیمه پایا و شبه روین^۲ تشکیل می شود و نقطه زانویی در واقع نقطه شکست این لایه می باشد.

ماهیت لایه مذکور همان هیدروکسید منیزیم آب دار است که در قسمت های قبلی به چگونگی تشکیل آن اشاره شد. با نگاه مجدد به جدول (۱) می توان به دلیل این تفاوت رفتار پی برد. همان طور که نشان داده شد، غلظت یون کلر در محلول SBF بیشتر از محلول هنک است و بنابراین هنگامی که لایه $Mg(OH)_2$ در سطح ماده در این محلول تشکیل می شود،

^۱ . Knee Point

^۲ . Plateau passive

باعث تسریع در تشکیل لایه مذکور در سطح فلز شده و طول عمر آن را نیز بالا ببرد. بنابراین احتمالا باید گفت علت تشکیل شدن این لایه در سطح آلیاژ منیزیم-کلسیم و تشکیل نشدن آن را در سطح منیزیم خالص تجاری، افزایش غلظت یون کلسیم در محلول به سبب وارد شدن یون های کلسیم ناشی از خوردگی آلیاژ می باشد. با بررسی رفتار منحنی های پلاریزاسیون مربوط به آلیاژ Mg-1.74Ca و منیزیم خالص تجاری در محلول هنک مشاهده می شود منیزیم خالص تجاری که در نقطه زانویی، لایه شبه روپین آن تخریب شده و چگالی جریان خارج شده به یکباره افزایش پیدا می کند، اما زمانی که پتانسیل آلیاژ Mg-1.74Ca از پتانسیل شکست لایه سطحی فراتر می رود (نقطه زانویی)، نرخ چگالی جریان خروجی از آن دستخوش تغییر ناگهانی نخواهد شد و شیب شاخه آندی پس از عبور از نقطه زانویی تغییر آنچنانی نمی کند.

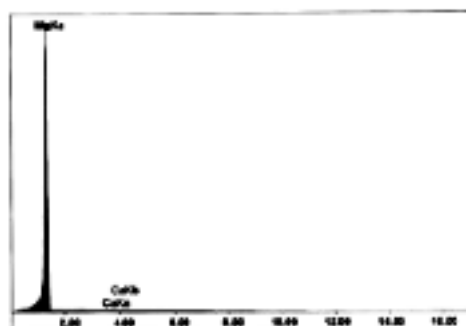
مشخصه های خوردگی الکتروشیمیایی آن در جدول (۵) آورده شده است. همان طور که در شکل (۸) مشخص است، در محلول SBF، در سطح آلیاژ Mg-1.74Ca برخلاف منیزیم خالص تجاری یک لایه نیمه پایا و شبه روپین تشکیل می شود. علت تشکیل این لایه را احتمالا می توان به آزاد شدن نرخ بالایی از یون های Ca^{2+} مربوط دانست که منجر به از بین رفتن تعادل این یون در محلول شده و تشکیل لایه فسفات منیزیم-کلسیم را در سطح آلیاژ تسریع می کند. سانگ و دیگران در مطالعات خود نشان دادند که تشکیل و طول عمر آن به سه عامل بستگی دارد [۱۱]:

۱. غلظت یون آنیون های مهاجم به ویژه یون کلر

۲. pH محلول

۳. نرخ تشکیل لایه $Mg_3Ca_3(PO_4)_4$ در سطح

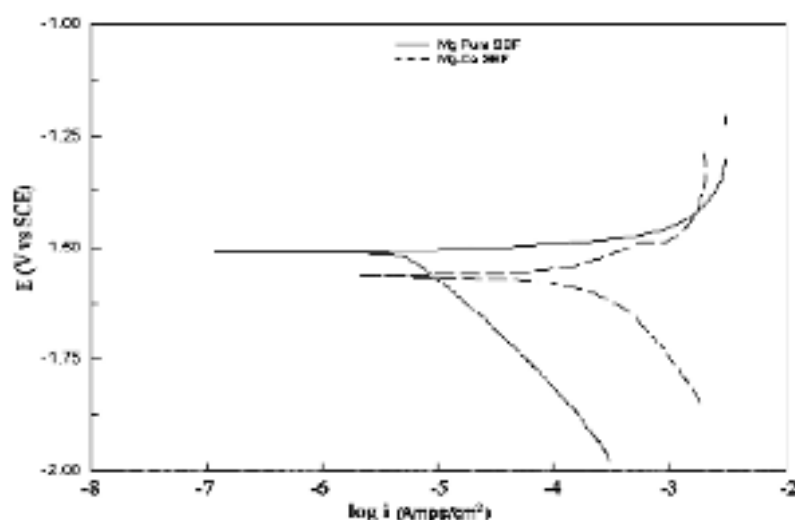
برهم خوردن تعادل یون کلسیم در محلول فیزیولوژیک اگر به صورت افزایش غلظت این یون در محلول باشد، می تواند



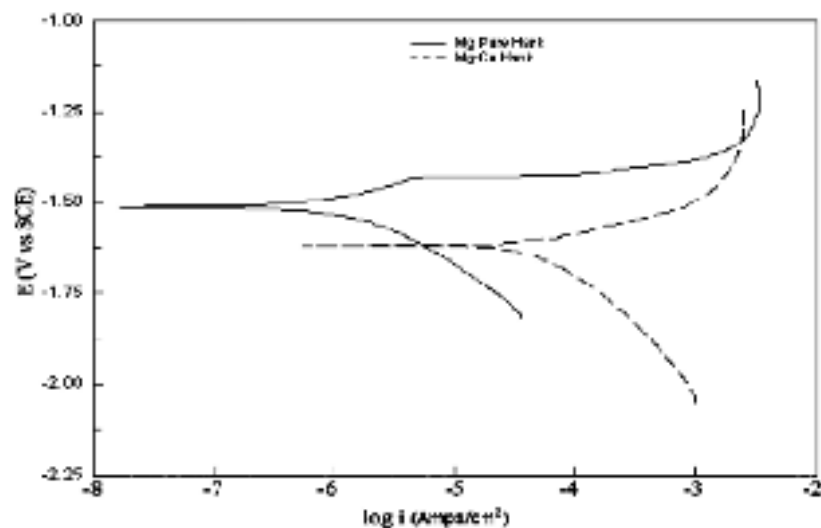
جدول ۴: نتایج بدست آمده از آنالیز عنصری EDAX در مقطعی از سطح خورده شده در شکل (۶)

نام عنصر	درصد وزنی	درصد اتمی
منیزیم	۹۹.۴۳	۹۹.۵۵۹
کلسیم	۰.۵۷	۰.۴۴۱

شکل ۷: آنالیز عنصری EDS از مقطعی از سطح خورده شده در شکل (۶)



شکل ۸: منحنی های پلاریزاسیون منیزیم خالص تجاری و آلیاژ Mg-1.74Ca در محلول فیزیولوژیک SBF.



شکل ۹: منحنی های پلاریزاسیون منیزیوم خالص تجاری و آلیاژ Mg-1.74Ca در محلول فیزیولوژیک Hank.

جدول ۵: نتایج حاصل از منحنی های پلاریزاسیون منیزیوم خالص تجاری و آلیاژ Mg-1.74Ca در دو محلول فیزیولوژیک

نمونه	نام محلول	E_{corr} (V)	β_a (mV/dec)	β_c (mV/dec)	i_{corr} (A.cm ⁻²)	C.R (mpy)	I_{pp} (A.cm ⁻²)	E_{pp} (V)
منیزیوم خالص تجاری	SBF	-۱/۵۱۰۶	۱۵/۸۳۱	-۱۷۹/۹	$۴/۶۶۲ \times 10^{-6}$	۸/۴۰	-	-
	Hank	-۱/۵۱۴۳	۵۴/۱۳	-۴۷/۴۱۸	$۳/۵۰۶۵ \times 10^{-7}$	۰/۶۳	$۴/۵۶ \times 10^{-6}$	-۱/۴۳۳۰
Mg-1.74Ca	SBF	-۱/۵۵۹۲	۷۶/۲۲۷	-۱۱۲/۰۶	$۹/۰۲۷۴ \times 10^{-5}$	۱۶۲	$۱/۸۸ \times 10^{-4}$	-۱/۴۸۸
	Hank	-۱/۶۲۱۹	۵۶/۰۱۱	-۱۱۴/۱۲	$۲/۶۰۸ \times 10^{-5}$	۴۷	$۲/۰۲ \times 10^{-4}$	-۱/۵۶۲۵

محلول فیزیولوژیک می توان گفت که سرعت خوردگی این آلیاژ در محلول SBF، ۳/۴۵ برابر سرعت خوردگی همین آلیاژ در محلول هنک می باشد. علت این امر به تفاوت غلظت یون ها بخصوص آنیون Cl^- در دو محلول می باشد. به دلیل حضور غلظت بالاتر یون کلر در محلول SBF لایه سطحی که شامل هیدروکسید منیزیوم و همچنین فسفات کلسیم- منیزیوم است با سرعت بالاتری حل می شود و در نتیجه فلز زیر لایه بیشتر در معرض محلول خورنده قرار می گیرد.

۴- نتیجه گیری

الف) افزودن کلسیم به منیزیوم به عنوان عنصر آلیاژی باعث افزایش سرعت خوردگی آن در محیط های فیزیولوژیک خواهد شد که میزان تسریع خوردگی آلیاژ رابطه مستقیمی با

این امر ممکن است به این دلیل باشد که لایه سطحی در آلیاژ Mg-1.74Ca ماهیت مقاوم تری در برابر انحلال در محلول فیزیولوژیک دارد و به یکباره دچار شکست در مقیاس وسیع نمی شود.

همان طور که گفته شد، سرعت خوردگی منیزیوم خالص تجاری در محلول SBF از محلول هنک بیشتر است. سرعت خوردگی منیزیوم خالص تجاری در محلول SBF، ۱۳/۳ برابر سرعت خوردگی همین ماده در محلول هنک بود. با مقایسه منحنی های پلاریزاسیون آلیاژ Mg-1.74Ca در دو محلول SBF و هنک و همچنین اطلاعات استخراج شده از این منحنی ها در جدول (۵) مشاهده می شود این مسئله در مورد آلیاژ Mg-1.74Ca نیز مشابه منیزیوم خالص تجاری است، با این تفاوت که شدت آن کمتر از منیزیوم خالص است. با مقایسه سرعت های خوردگی آلیاژ Mg-1.74Ca در دو

نحوه پراکندگی فازهای بین فلزی و ترکیب شیمیایی محلول فیزیولوژیک دارد.

ب) در محلول های حاوی آنیون های مهاجم و خورنده مانند یون کلر در غلظت های بالاتر، اثر پیل های گالوانیکی میکروسکوپی که در واقع عامل تسریع خوردگی آلیاژ حاوی کلسیم در مقایسه با منیزیوم خالص تجاری هستند، نمود بیشتری پیدا می کند و با افزایش غلظت یون کلر در محلول، خوردگی گالوانیک میکروسکوپی در سطح آلیاژ تسریع خواهد شد.

ج) راسب شدن فاز Mg_2Ca در مرز دانه های آلیاژ منیزیوم-کلسیم می تواند عامل وقوع خوردگی مرزدانه ای در آلیاژ باشد.

مراجع

1. Y. H. Yun, Zh. Dong, Biodegradable Mg Corrosion and Osteoblast Cell Culture Studies, Vol 29, No. 6, 2009, pp. 1814-1821.
2. B. Denkena, A. Lucas, "Biocompatible Magnesium Alloys as Absorbable Implant Materials-Adjusted Surface and Subsurface Properties by Machining Processes", Annals of the CIRP (56), 2007, pp 113-116.
3. H. X. Wang, L. G. Wang, "In vitro degradation and mechanical integrity of Mg-Zn-Ca alloy coated with Ca-deficient hydroxyapatite by the pulse electrodeposition process", Acta Biomaterialia (6), 2010, pp1743-1748.
4. M.P. Staiger, A. M. Pietak, "Magnesium and its Alloys as Orthopedic Biomaterials: A Review", Biomaterials, 2006, pp 1728-1734.
5. W. He, K. Yang, "Effect of Y on the bio-corrosion behavior of extruded Mg-Zn-Mn alloy in Hank's solution", Material Science and Engineering (30), 2010, pp 167-174.
6. M.P. Staiger, A. M. Pietak, "Magnesium and its Alloys as Orthopedic Biomaterials: A Review", Biomaterials, 2006, pp 1728-1734.
7. F. Witte, F. Beckmann, "In vivo corrosion and corrosion protection of magnesium alloy LAE442", Acta Biomaterialia, Vol 6, No. 5, 2010, pp 1792-1799.
8. F. Witte, N. Hort, "Degradable biomaterials based on magnesium corrosion", Current Opinion in Solid State and Materials Science, Vol 12, No. 3, 2008, pp 63-72.
9. Y. Song, D. Shan, "Biodegradable behaviors of AZ31 magnesium alloy in simulated body fluid", Materials Science and Engineering, Vol 29, No. 3, 2009, pp. 1039-1045.
10. Y. Wang, M. Wei, "Corrosion process of pure magnesium in simulated body fluid", Materials Letters, Vol 62, No. 14, 2008, pp 2181-2184.
11. W. D. Mueller, M. L. Nascimento, "Critical discussion of the results from different corrosion studies of Mg and Mg alloys for biomaterial applications", Acta Biomaterialia (6), 2010, pp 1749-1755.
12. F. Witte, T. Calliess, "Degradable synthetische Implantat materialien", 2008.
13. Jung J. Y., Ahn J. P., "TEM study of in-vitro corrosion on biodegradable Mg-10%Ca binary alloy", 2nd Symposium on Biodegradable Metals, 2010, pp 131-136.
14. Sudholz A. D., Birbilis N., "Electrochemical Properties of Intermetallic Phases and Common Impurity Elements in Magnesium Alloys", Electrochemical and Solid-State Letters 14(2), 2011, pp C5-C7.

بررسی مورفولوژی و ترکیب شیمیایی محصولات خوردگی تشکیل شده در سطح آلیاژهای فولاد زنگ نزن آستنیتی 304L، 316L و فولاد کربنی A516 grade 70 در محیط اسیدی حاوی H_2S

محسن بابایی^{۱*}، محمود پاکشیر^۲

^۱ دانشجوی دکتری مهندسی مواد، دانشگاه شیراز

^۲ دانشیار، دانشگاه شیراز

* نویسنده مسئول: Babaiee.mohsen@gmail.com

تاریخ دریافت: ۱۳۹۰/۱۰/۲۳ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۰/۱۲/۲۷

چکیده

وجود گاز سولفید هیدروژن در نفت و گاز ترش از عوامل عمده بروز خوردگی و تخریب در تجهیزات صنایع نفت و گاز به شمار می‌رود. از این رو در پژوهش حاضر، خوردگی فولادهای مورد استفاده در این صنایع نظیر فولادهای زنگ نزن آستنیتی 304L، 316L و فولاد کربنی A516 grade70 در محیط اسیدی حاوی H_2S بررسی شده و از نظر محصولات خوردگی تشکیل شده در سطح آلیاژها مورد مطالعه قرار گرفتند. جهت بررسی ترکیب شیمیایی محصولات خوردگی تشکیل شده در سطح هر آلیاژ، از آزمون XRD و نمودارهای پوربه مربوط به هر یک از عناصر تشکیل دهنده آلیاژها در شرایط محلول مورد آزمایش و در حضور H_2S استفاده گردید. همچنین جهت بررسی مورفولوژی محصولات خوردگی تشکیل شده در سطح آلیاژها، از تصاویر SEM استفاده شد. نتایج حاصله حاکی از تفاوت لایه سطحی ناشی از محصولات خوردگی تشکیل شده در سطح هر آلیاژ و اهمیت لایه سطحی در تفاوت در میزان مقاومت به خوردگی آلیاژهای مورد بررسی در این محیط بود. بررسی‌ها بیان‌گر تشکیل لایه متراکم و یکنواخت‌تر از $FeS_2 + MoS_2$ در سطح فولاد زنگ نزن 316L نسبت به لایه متخلخل FeS_2 در سطح آلیاژ 304L و فولاد کربنی بود.

کلمات کلیدی: فولاد زنگ نزن آستنیتی 304L، 316L، فولاد کربنی A516 grade70، خوردگی H_2S ، مورفولوژی، گاز ترش.

The study of Morphology and Chemical Composition of Corrosion Products Formed on the Surface of Austenitic Stainless Steels 316L, 304L, and A516 grade 70 Carbon Steel Alloys in the Acidic Environment Containing H₂S

Mohsen Babaiee^{1*}, Mahmood Pakshir²

¹. Ph.D. Student in Material Science and Engineering, Shiraz University

². Associate Professor, Shiraz University

* Corresponding Author: Babaiee.mohsen@gmail.com

Submission: January 23, 2012

Acceptance: March 17, 2012

Abstract

The presence of hydrogen sulfide in sour gas and oil is the major factor in the occurrence of corrosion and damage to equipment in gas and oil industries. Hence, the corrosion of steels used in these industries, such as austenitic stainless steel 304L, 316L and, carbon steel A516 grade 70 were evaluated from the corrosion products formed in the alloys studied in the acidic environment containing H₂S. XRD test and Pourbaix diagrams related to each element of the alloys in terms of test solution conditions and the presence of H₂S were used to investigate chemical composition of the corrosion products formed on the surface of each alloy. Also the SEM images were used to investigate the morphology of formed corrosion products. Obtained results indicate difference in the surface layer of formed corrosion products on the surface of each alloy and significance of the surface layer in different resistances to corrosion of investigated alloys in this environment. The investigations show that FeS₂+MoS₂ layer on the surface of stainless steel 316L is more uniform and compact than the porous layer of FeS₂ on the surface of 304L alloy and carbon steel.

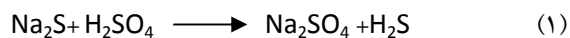
Keywords: 304L, 316L, A516 grade70, H₂S Corrosion, Morphology of corrosion product

۱- مقدمه

در بسیاری از صنایع، بالاخص صنایع مربوط به استخراج و پالایش نفت و گاز ترش، مسئله خوردگی توسط آنیون های احیاء کننده حاوی سولفور همانند $S_2O_3^{2-}$ ، SO_3^{2-} ، $S_2O_4^{2-}$ و همچنین گاز H_2S وجود دارد [۱]. دراین میان سولفید هیدروژن H_2S ترکیبی است بسیار سمی و کشنده، که در صنایع مربوط به شیرین سازی نفت و گاز ترش، به عنوان عامل تسریع کننده خوردندگی و تخریب کننده تجهیزات، محسوب می شود. از این رو به دلیل خوردندگی بالای محیط های حاوی H_2S در این صنایع، از فولادهای کربنی ویژه و مقاوم به خوردگی و همچنین آلیاژهای فولاد زنگ نزن آستنیتی استفاده می گردد [۷-۱]. اگرچه بررسی خوردگی آلیاژهای مختلف در محیط های حاوی H_2S امری ضروری به نظر می رسد، اما به دلیل اثرات بسیار سمی و کشنده این ترکیب گازی، تحقیقات انجام شده تنها در آزمایشگاه های بسیار مجهز از نظر ایمنی و تنها بر روی فولادهای کربنی صورت گرفته است [۸-۱۲]. به علاوه، تحقیقات محدودی نیز بر شیه سازی و تولید آزمایشگاهی مقادیر اندک سولفید هیدروژن و بررسی اثر آن بر خوردگی گزارش شده است [۱۳-۱۵]. در تحقیقات مذکور سعی شده تا با ایجاد محیطی اسیدی، با H_2S با روشی کم خطر و بدون نیاز به تجهیزات ایمنی بسیار پیچیده در محیط آزمایشگاه تولید و رفتار خوردگی آلیاژهای ذکر شده از نقطه نظر نوع و مورفولوژی محصولات خوردگی تشکیل شده در سطح، مورد بررسی قرار گیرد.

۲- روش تحقیق

جهت ساخت محلول الکترولیت حاوی H_2S ، از محلول پایه Na_2SO_4 1M استفاده و به منظور کنترل pH=3 از H_2SO_4 استفاده شد. محلول بافر حاصل قبل از انجام آزمایش به مدت ۱۵ دقیقه تحت دمش گاز آرگون جهت اکسیژن زدایی قرار گرفته و سپس حجم معینی از Na_2S جهت تولید مقادیر مشخص H_2S ، به آن اضافه گردید. مطابق واکنش زیر، Na_2S در محیط اسیدی به H_2S تبدیل می گردد [۱۳-۱۵]:



آلیاژهای مورد استفاده در پژوهش حاضر از میله های فولادهای زنگ نزن 304L و 316L و فولاد کربنی A516 grade70 مورد استفاده در صنعت و به قطر ۱ cm و به ضخامت ۰/۵ cm تهیه شد. کلیه نمونه ها توسط کاغذهای سنباده ۶۰۰، ۸۰۰، ۱۰۰۰، و ۲۰۰۰ سائیده شده و سپس پولیش و سطح آنها آئینه ای گردید. آنالیز ترکیب شیمیایی آلیاژهای مورد استفاده در جدول ۱ آمده است.

جهت انجام آزمایش های خوردگی، تغییرات پتانسیل مدار باز (OCP) نمونه در محلول به مدت ۹۰۰ ثانیه ثبت و سپس آزمون پلاریزاسیون خطی (LPR) در محدوده پتانسیل $\pm 10\text{mV}$ نسبت به OCP و با سرعت ۱ mV/s انجام گرفت.

در شرایط کلیه تست ها، نمونه های شاهد برای بررسی های مورفولوژی و ترکیب شیمیایی در محلول قرار داده شد. کلیه تست های خوردگی الکتروشیمیایی توسط دستگاه IVUM و با استفاده از الکتروود مرجع کالومل (SCE) و الکتروود کمکی پلاتینی صورت گرفت. آزمایش ها در محلول با دمای ۶۰ درجه سانتی گراد و غلظت های سولفید هیدروژن معادل ۰، ۵، ۱۰ و ۱۵ ppm در مدت زمان ۱ ساعت انجام شد.

همچنین جهت ممانعت از ورود اکسیژن عمل دمش گاز آرگون در فواصل معین زمانی صورت پذیرفت. همچنین جهت ترسیم نمودارهای پوربه عناصر تشکیل دهنده هر آلیاژ در محیط مورد آزمایش، از نرم افزار MEDUSA (Make Equilibrium Diagram Using Sophisticated Algorithms) استفاده شده است.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- بررسی پتانسیل مدار باز

نخستین آزمون خوردگی بررسی تغییرات OCP نمونه ها در هر محلول بود. برای این منظور، پس از این که مرحله تولید H_2S در محلول به اتمام رسید، نمونه داخل محلول قرار داده شد و تغییرات پتانسیل مدار باز تا ثابت شدن ثبت گردید.

جدول ۱: ترکیب شیمیایی آلیاژهای مورد استفاده

آلیاژ	C	S	Mn	Mo	Si	Cr	Ni	P	Cu	Fe
304L	۰/۰۲	۰/۰۲	۱/۶۲	۰/۳	۰/۴۶	۱۸/۱۳	۸/۷	۰/۰۳	-	Bal.
316L	۰/۰۲	۰/۰۲	۱/۷۱	۲/۳	۰/۴۹	۱۸/۱۶	۸/۲	۰/۰۲	-	Bal.
A516	۰/۲۱	۰/۰۴	۱/۴	۰/۰۸	۰/۶	۰/۳	۰/۳	۰/۰۳	۰/۳	Bal.

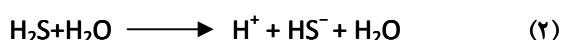
است که در شرایط حاد خوردگی (محلول با دمای ۶۰ درجه سانتی گراد و ۱۵ ppm H₂S)، از اختلاف در مقاومت به خوردگی سه آلیاژ کاسته می‌شود.

۲-۳- آزمون پلاریزاسیون خطی (LPR)

پس از به ثبات رسیدن پتانسیل مدار باز هر نمونه در محلول و تعیین آن، آزمون LPR صورت گرفت. در بررسی نتایج حاصل از تست LPR (شکل ۲)، بایستی به این نکته توجه کرد که نحوه تغییرات مقاومت پلاریزاسیون (R_p) مربوط به آلیاژهای مورد بررسی در شرایط مختلف غلظت H₂S محلول، بسیار شبیه به تغییرات OCP می‌باشد.

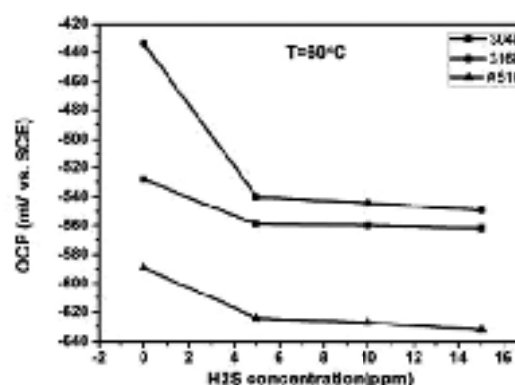
در اینجا نیز بزرگترین مقادیر R_p مربوط به آلیاژ 316L و کمترین مقادیر R_p مربوط به فولاد کربنی A516 است. طبق رابطه استرن - گری میزان دانسیته جریان خوردگی با مقادیر R_p رابطه عکس دارد. از این رو آلیاژ 316L با دارا بودن مقادیر بزرگتر R_p، بیشترین مقاومت به خوردگی را در بین سه آلیاژ دارا می‌باشد.

همان‌طور که در شکل ۲ مشخص است بزرگترین مقادیر R_p در هر سه آلیاژ مربوط به محلول بدون H₂S می‌باشد. تولید H₂S محلول منجر به کاهش شدید در مقدار R_p می‌گردد. روند کاهش R_p در دو آلیاژ زنگ نزن آستنیتی 304L و 316L با افزایش بیشتر غلظت H₂S، با شیب کمتر ادامه می‌یابد، در صورتی که در فولاد کربنی A516 افزایش غلظت H₂S از ۵ به ۱۵ ppm موجب افزایش اندکی در مقادیر R_p می‌گردد. کاهش مقادیر R_p با افزایش غلظت H₂S می‌تواند به دلیل تأثیر حضور H₂S و افزایش نرخ واکنش کاتدی احیاء هیدروژن از طریق واکنش‌های زیر (۴-۲) باشد:



معیار تغییرات کمتر از ± ۲ میلی ولت برای ثابت شدن OCP در نظر گرفته شد. در شکل ۱ نتایج حاصل از تست OCP برحسب تغییرات میزان غلظت H₂S محلول با دمای ۶۰ درجه سانتی گراد گزارش شده است.

با توجه به شکل ۱، افزایش غلظت H₂S محلول منجر به کاهش و یا منفی‌تر شدن میزان OCP در هر سه آلیاژ مورد بررسی می‌گردد. منفی‌تر شدن میزان OCP حاکی از افزایش فعالیت سطحی آلیاژها است.



شکل ۱: تغییرات پتانسیل مدار باز (OCP) سه آلیاژ مورد بررسی در دمای ۶۰ درجه سانتی گراد برحسب تغییرات غلظت H₂S محلول.

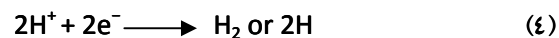
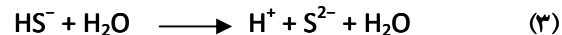
همچنین در تمامی غلظت‌های H₂S محلول، میزان OCP مربوط به آلیاژ 316L از دو آلیاژ دیگر مثبت‌تر بوده و منفی‌ترین میزان OCP مربوط به فولاد کربنی A516 می‌باشد. این مهم بیان‌گر بالاترین مقاومت به خوردگی در آلیاژ 316L و کمترین مقاومت به خوردگی در فولاد A516 در محیط اسیدی حاوی H₂S می‌باشد. با افزایش میزان خوردگی محلول، مقادیر OCP مربوط به آلیاژها به یکدیگر نزدیک شده و از اختلاف آنها کاسته می‌شود. این امر حاکی از آن

آلیاژها (کروم، آهن، نیکل و مولیبدن) در محلول حاوی H_2S ترسیم و رفتار هر عنصر تشکیل دهنده آلیاژ از نقطه نظر بروز خوردگی و یا تشکیل لایه محافظ سطحی مورد بررسی قرار گرفت. در این تحقیق به علت تفاوت اندک نمودارهای پوربه ترسیم شده در غلظت‌های مختلف H_2S ، تنها نمودار مربوط به بیشترین غلظت H_2S محلول ارائه شده است. همان‌طور که مشخص است در محلول حاوی H_2S با شرایط $pH=3$ ، از میان عناصر تشکیل دهنده آلیاژها تنها آهن و مولیبدن تشکیل لایه سطحی می‌دهند و سایر عناصر در این محیط، حل شده و در تشکیل لایه سطحی نقشی ندارند.

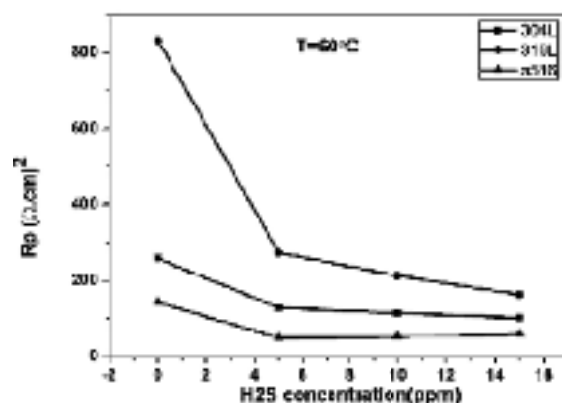
از آنجا که آهن عنصر پایه‌ای تشکیل دهنده هر سه آلیاژ مورد بررسی است، شرایط برای هر سه آلیاژ یکسان خواهد بود و تنها آلیاژ 316L به علت دارا بودن عنصر مولیبدن، لایه سطحی تشکیل شده از محصولات خوردگی متفاوتی خواهد داشت. نتایج نمودارهای پوربه، حاکی از تشکیل لایه سطحی FeS_2 در سطح آلیاژهای فولاد کربنی و فولاد زنگ نزن 304L و همچنین ایجاد لایه‌ای از جنس FeS_2 به همراه MoS_2 در سطح آلیاژ 316L است. با توجه به این نتایج، علت مقاومت به خوردگی بالاتر آلیاژ 316L را می‌توان در کمک عنصر مولیبدن در ایجاد لایه محافظ سطحی دانست. برای نتیجه‌گیری دقیق‌تر به بررسی ترکیب شیمیایی لایه سطحی تشکیل شده در سطح آلیاژها به کمک آزمون XRD پرداخته شد.

۳-۴- آزمون پراش اشعه ایکس

نتایج آزمون XRD لایه سطحی تشکیل شده بر روی سطح هر یک از نمونه‌های 304L، 316L و A516 grade70 در شکل‌های ۷-۹ آورده شده است. جهت انجام این آزمون، به علت ضخامت کم لایه سطحی، هر یک از نمونه‌ها به همراه لایه سطحی تشکیل شده بر روی آن مورد بررسی قرار گرفت. بررسی نتایج حاکی از تشکیل لایه سولفیدی $Fe_{1-x}S$ بر روی فولاد کربنی است. لایه سطحی در فولاد زنگ نزن آستنیتی 304L نیز از جنس $Fe_{1-x}S$ بوده و در شرایط $pH=3$ ، امکان تشکیل لایه سولفید نیکل و یا اکسید کروم وجود ندارد.



افزایش نرخ انجام شدن واکنش کاتدی، موجب افزایش واکنش انحلال آندی گردیده و بالطبع مقادیر R_p کاهش می‌یابد. در مورد فولاد کربنی که با افزایش بیشتر غلظت H_2S به میزان اندکی مقدار R_p زیاد می‌گردد، می‌توان تأثیر افزایش H_2S را در تشکیل لایه سطحی تقریباً مقاوم و یکنواخت تر مرتبط دانست.



شکل ۲: تغییرات مقاومت پلاریزاسیون (LPR) سه آلیاژ مورد بررسی در دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد برحسب تغییرات غلظت H_2S محلول.

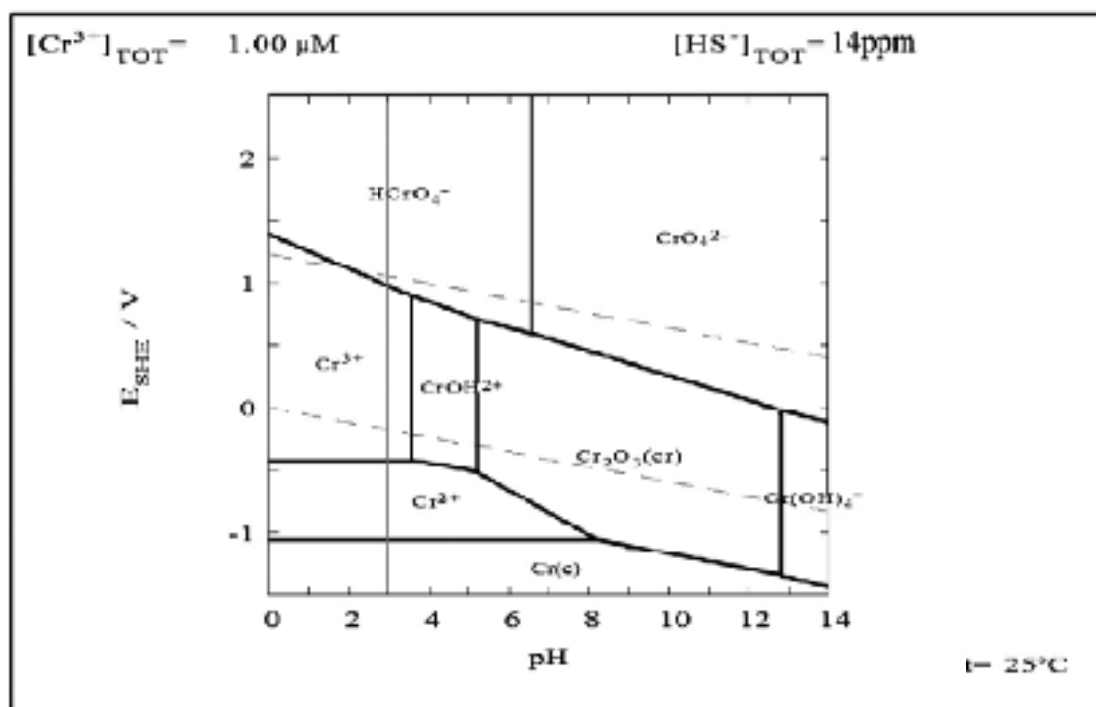
معادله واکنش‌های مربوط به انحلال آهن در محیط حاوی H_2S به شرح زیر است:



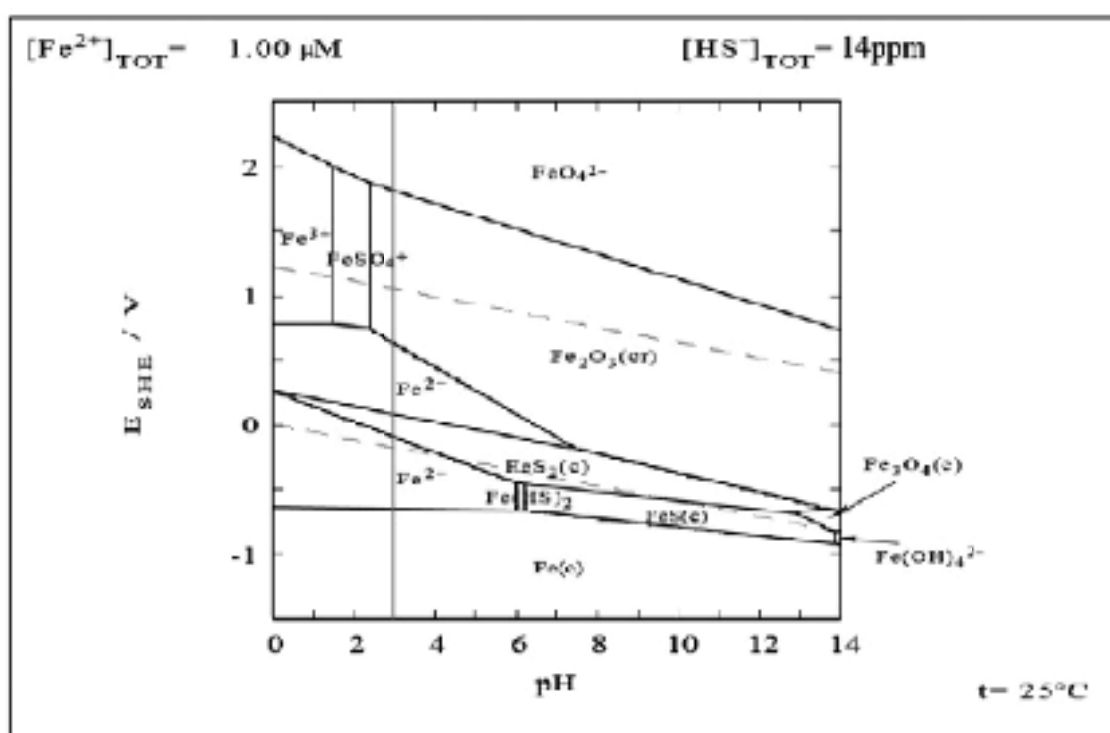
با توجه به نتایج مربوط به آزمون‌های خوردگی صورت گرفته، بروز رفتار خوردگی متفاوت در آلیاژهای مورد بررسی را می‌توان در تفاوت ترکیب شیمیایی آلیاژها و تفاوت در مورفولوژی محصولات خوردگی تشکیل شده در سطح هر آلیاژ دانست.

۳-۳- بررسی دی‌گرام‌های پوربه

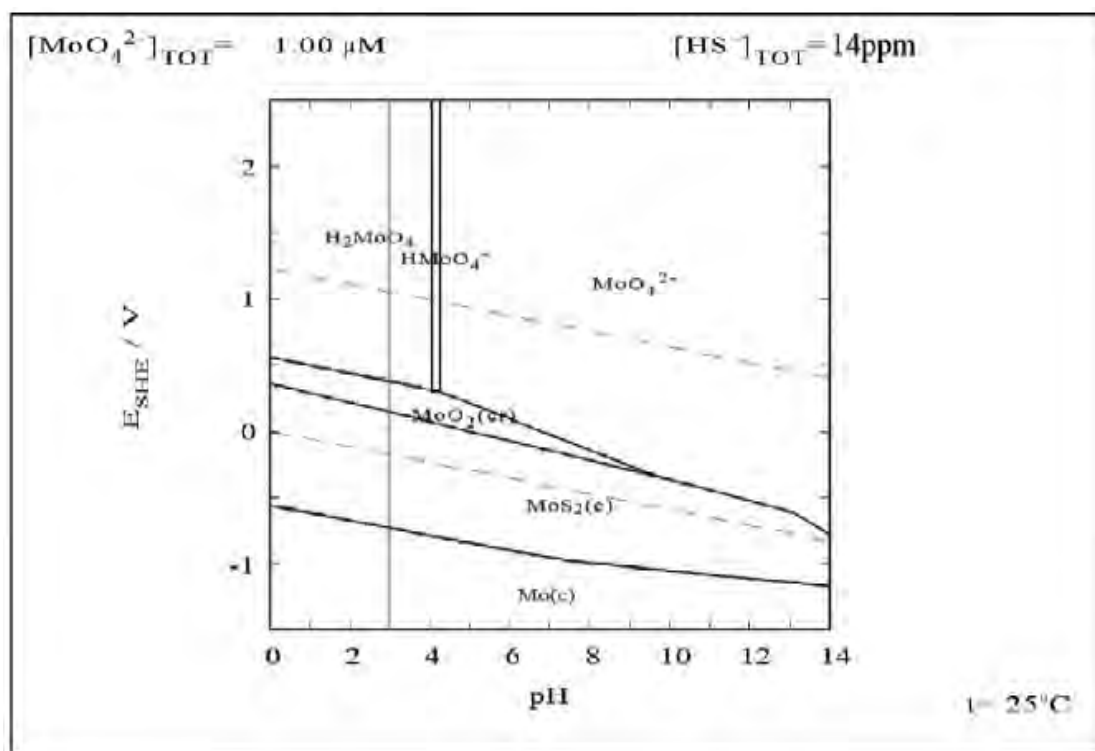
جهت بررسی محصولات خوردگی تشکیل شده در سطح از نمودار پوربه مربوط به عناصر تشکیل دهنده هر یک از



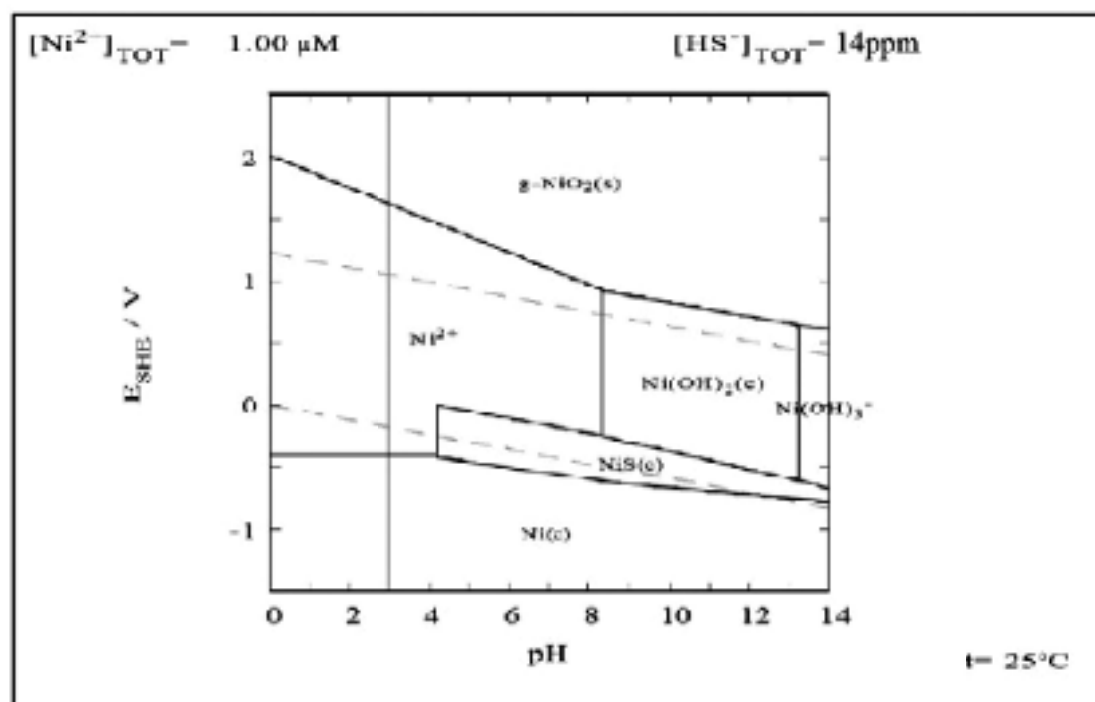
شکل ۳: نمودار پوره کروم در غلظت H_2S ۱۵ ppm.



شکل ۴: نمودار پوره آهن در غلظت H_2S ۱۵ ppm.



شکل ۵: نمودار پوربه مولیبدن در غلظت H_2S ۱۵ ppm.



شکل ۶: نمودار پوربه نیکل در غلظت H_2S ۱۵ ppm.

لایه سطحی آلیاژ 316L نیز حاوی FeS، $Fe_{1-x}S$ و MoS_2 می باشد. این نتایج پیش بینی های مربوط به دیگرام های پوربه عناصر سازنده هر آلیاژ را در این محیط تایید می کند.

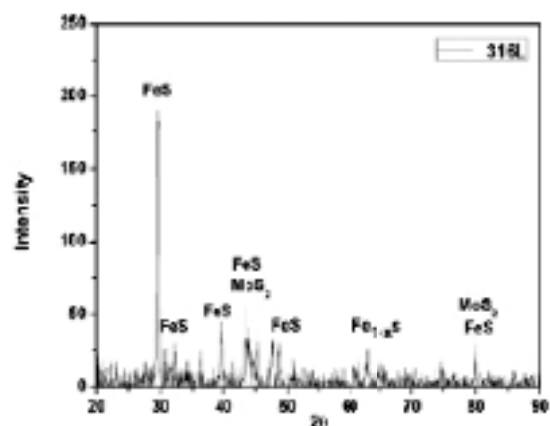
۵-۳- بررسی مورفولوژی لایه ها به کمک SEM

از آنجا که علاوه بر ترکیب شیمیایی لایه سطحی، شکل و مورفولوژی آن نیز در ایفای نقش یک لایه محافظ و ممانعت کننده از خوردگی حائز اهمیت است، به بررسی مورفولوژی لایه سطحی محصولات خوردگی با کمک تصاویر SEM پرداخته شد. نتایج تصاویر SEM در شکل های ۱۰-۱۲ آورده شده است.

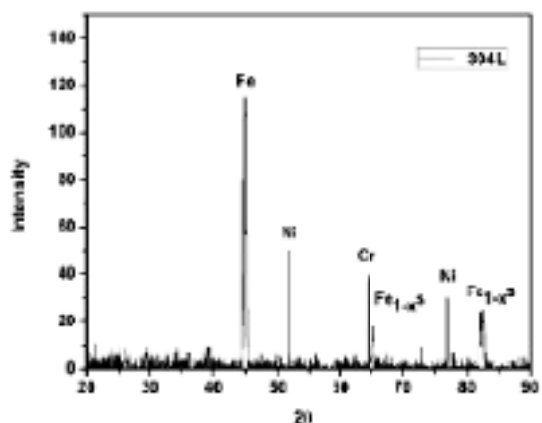
با توجه به تصاویر SEM لایه تشکیل شده از محصولات خوردگی در سطح آلیاژ فولاد زنگ نزن 316L نسبت به لایه تشکیل شده در سطح دو آلیاژ دیگر فشرده تر و یکنواخت تر و با تخلخل بسیار کمتر می باشد. علت را می توان با توجه به نتایج مربوط به بررسی ترکیب لایه سطحی در این آلیاژ، در نقش کمکی عنصر مولیبدن در ایجاد لایه سطحی حاوی MoS_2 دانست. در این صورت لایه سطحی در سطح این آلیاژ با یکنواختی بالا و تخلخل کمتر تشکیل می شود که توانایی بالایی در ممانعت از خوردگی در این محیط خواهد داشت.

همچنین با مقایسه لایه تشکیل شده در سطح دو آلیاژ دیگر مشاهده شد که با وجود ترکیب شیمیایی یکسان، لایه سطحی تشکیل شده در آلیاژ فولاد کربنی بسیار متخلخل بوده و توانایی کمی در کاهش میزان خوردگی به نسبت لایه تشکیل شده بر سطح آلیاژ 304L از خود بروز می دهد.

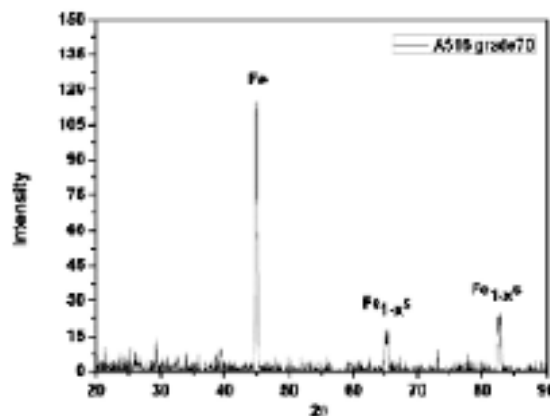
علت تفاوت مورفولوژی لایه سطحی تشکیل شده در سطح این دو آلیاژ را می توان به تفاوت ریزساختار هر آلیاژ نسبت داد. ریزساختار فولاد کربنی A516 شامل بسته های پرلیتی در یک زمینه فریتی می باشد. وجود همین ریزساختار غیریکنواخت در آلیاژ فولاد کربنی A516 منجر به خوردگی غیر یکنواخت و در نتیجه تشکیل لایه سطحی از محصولات خوردگی به صورت غیریکنواخت و متخلخل می شود.



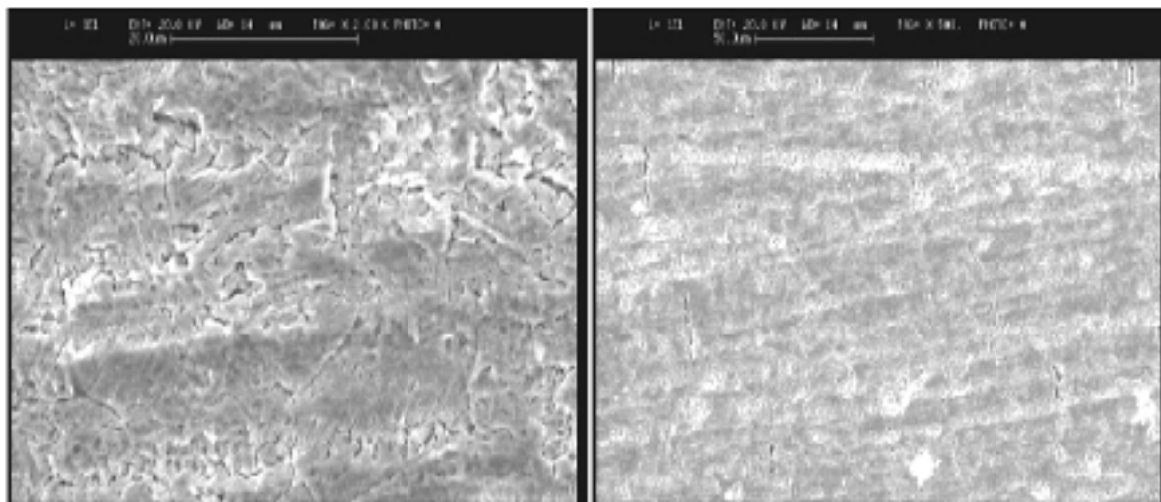
شکل ۷: نتایج تست XRD مربوط به لایه سطحی فولاد زنگ نزن آستنیتی 316L



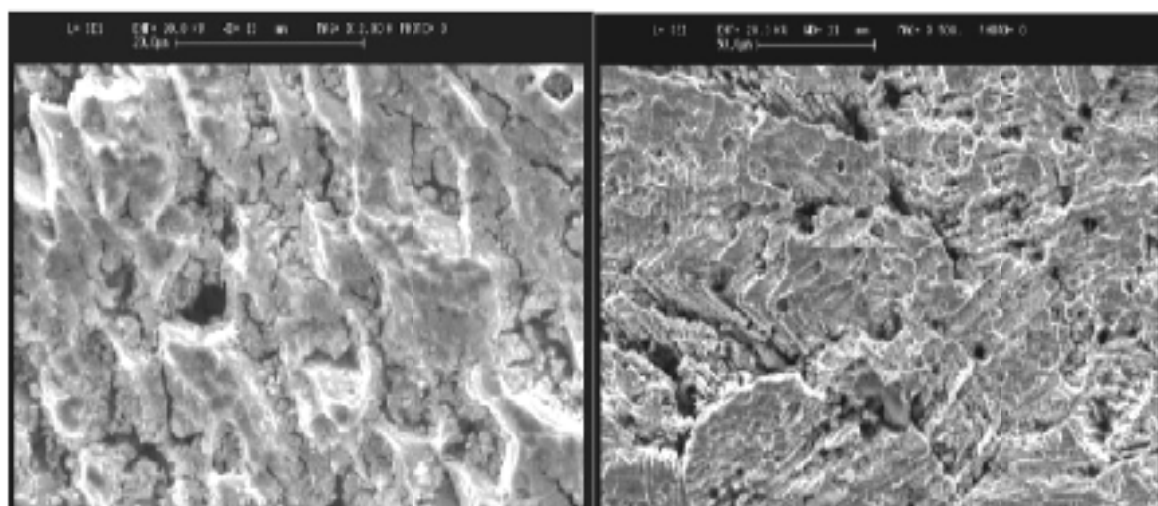
شکل ۸: نتایج تست XRD مربوط به لایه سطحی فولاد زنگ نزن آستنیتی 304L



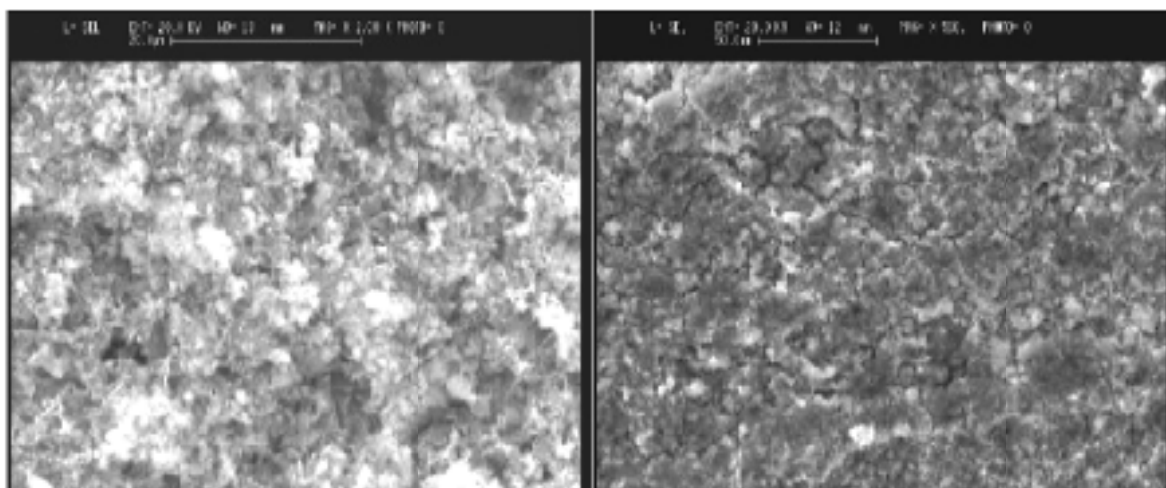
شکل ۹: نتایج تست XRD مربوط به لایه سطحی فولاد کربنی A516 grade70



شکل ۱۰: تصاویر مربوط به محصولات خوردگی تشکیل شده بر سطح آلیاژ 316L.



شکل ۱۱: تصاویر مربوط به محصولات خوردگی تشکیل شده بر سطح آلیاژ 304L.



شکل ۱۲: تصاویر مربوط به محصولات خوردگی تشکیل شده بر سطح فولاد کربنی A516 grade 70.

۴- نتیجه گیری

✓ بررسی ترکیب شیمیایی و مورفولوژی لایه سطحی تشکیل شده در هر آلیاژ، حاکی از تشکیل لایه‌ای یکنواخت و متراکم از جنس FeS به همراه MoS₂ در سطح آلیاژ 316L است. همچنین لایه تشکیل شده در سطح هر یک از دو آلیاژ دیگر (304L و A516)، مشابه هم و از جنس FeS می باشد.

✓ علت تفاوت در میزان خوردگی آلیاژهای 304L و فولاد کربنی را می توان در تشکیل لایه یکنواخت تر و با تخلخل کمتر بر سطح آلیاژ 304L با ریزساختار آستنیتی نسبت به آلیاژ فولاد کربنی A516 با ریز ساختار پرلیتی- فریتی دانست.

نتایج مربوط به بررسی خوردگی هر یک از آلیاژها در غلظت‌های مختلف H₂S محلول در زیر آورده شده است:

✓ نتایج حاکی از بیشترین مقاومت به خوردگی در آلیاژ فولاد زنگ نزن 316L و کمترین مقاومت خوردگی در آلیاژ فولاد کربنی A516 grade70 می باشد.

✓ نتایج حاکی از تفاوت رفتار خوردگی آلیاژها با افزایش غلظت H₂S محلول می باشد. در دو آلیاژ فولاد زنگ نزن با افزایش غلظت H₂S محلول، میزان خوردگی با شدت کمتری افزایش یافته و در آلیاژ فولاد کربنی ثبات و کاهش در نرخ خوردگی به میزان اندک قابل مشاهده است. تنها علت بروز این امر در خاصیت ممانعت کنندگی لایه سطحی تشکیل شده از محصولات خوردگی است.

مراجع

1. "Corrosion Resistant Alloys for Oil and Gas Production: Guidance on General Requirements and Test Methods for H₂S", Published for the European Federation of Corrosion Maney Publishing on behalf of The Institute of Materials, 2002.
2. C. Ren, D. Liu, Z. Bai and T. Li, Corrosion behavior of oil tube steel in simulant solution with hydrogen sulfide and carbon dioxide, Materials Chemistry and Physics, Vol. 93, 2005, Pp. 305-309.
3. K.L.J. Lee, S. Nesic, The Effect of Trace Amount of H₂S on CO₂ Corrosion Investigated by Using the EIS technique, NACE proceedings 2005, Paper No. 05630.
4. J. Banas, U. Lelek-Borkowski, B. Mazurkiewicz, W. SolarSKI, Effect of CO₂ and H₂S on the composition and stability of passive film on iron alloys in geothermal water, Electrochimica Acta, Vol. 52, 2007, Pp. 5704-5714.
5. T. Hemmingsen, F. Fusek, E. Skavas, Monitoring of the Corrosion Process on Sulphide Film Formation with Electrochemical and Optical Measurements, Electrochimica Acta, Vol. 51, 2006, Pp. 2919-2925.
6. C. Carvalho Silva, J. Pereira Farias, H. Batista de Santana, Evaluation of AISI 316L Stainless Steel Welded Plates in Heavy Petroleum Environment, Materials and Design, Vol. 3, 2009, Pp 1581-1587.
7. W. He O. Knudsen, S. Diplas, Corrosion of Stainless Steel 316L in Simulated Formation Water Environment with CO₂-H₂S-Cl⁻, Corrosion Science, 2009, in press.
8. W. Sun, S. Nesic, A Mechanistic Model of H₂S Corrosion of Mild Steel, NACE proceedings, 2007, Paper No. 07655.
9. W. Sun, S. Nesic, Kinetics of Iron Sulfide and Mixed Iron Sulfide/Carbonate Scale Precipitation in CO₂/H₂S Corrosion, NACE proceedings, 2006, Paper No. 06644.
10. B. Brown, S. Nesic, CO₂/H₂S Corrosion under Scale Forming Conditions, NACE proceedings 2005, Paper No. 05625.
11. H. H. Huang, J.T. Lee, Wen-Ta Tsai, Effect of H₂S on the electrochemical behavior of steel weld in acidic chloride solutions, Materials Chemistry and Physics, Vol. 58, 1999, Pp. 177-181.

12. A. Fragi, S. Serna, R. Pérez, Electrochemical study of two microalloyed pipeline steels in H₂S environments, International Journal of Hydrogen Energy, Vol. 30, 2005, Pp. 1303-1309.
13. H. Ma, X. Cheng, G. Li, S. Chen, Z. Quan, S. Zhao, L. Niu, The Influence of Hydrogen Sulfide on Corrosion of Iron under Different Conditions , Corrosion Science, Vol. 42, 2000, Pp. 1669-1683.
14. X. Cheng, H. Ma, S. Chen, X. Chen, Z. Yao, Corrosion of nickel in acid solutions with hydrogen sulfide, Corrosion Science, Vol. 42, 2000, Pp. 299-311.
15. X. Cheng, H. Ma, S. Chen, L. Niu, S. Lei, R. Yu, d Z. Yao, Electrochemical behaviour of chromium in acid solutions with H₂S, Corrosion Science, Vol. 41, 1999, Pp. 662-677.
16. P. Marcus, Corrosion Mechanisms In Theory And Practice, Second Edition, 2002, CRC Press.

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 ۳-۲ صفحه و با رعایت کلیه اصول مقاله‌نویسی، نگاشته می‌شود.

۲- قوانین چاپ

- ✓ مقاله ارسالی به این فصلنامه نباید قبلاً در نشریه‌ای چاپ شده و یا در حال بررسی برای چاپ باشد. البته، مقالاتی که بصورت چکیده در همایشهای دیگر پذیرفته شده باشند، در این فصلنامه قابل ارزیابی و چاپ هستند.
- ✓ تنها مقالات فارسی در این فصلنامه قابل چاپ هستند؛ هرچند، چکیده مقاله به زبان انگلیسی نیز باید ارائه شود.
- ✓ مسئولیت صحت مطالب چاپ‌شده به‌عهده نویسندگان بوده و لزوماً بیانگر نظرات هیئت تحریریه فصلنامه نیست.
- ✓ در متن مقاله باید تا حد امکان از بکارگیری لغات بیگانه احتراز شده و به رعایت دستور زبان فارسی توجه کافی شود.
- ✓ ویراستاران فصلنامه در ویرایش ادبی مقالات دارای اختیار کامل بوده و لذا کسب مجوز از نویسندگان الزام نخواهد بود.
- ✓ صدورتاییدیه چاپ مقاله در فصلنامه و ارسال آن برای نویسنده به‌منزله 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، دو 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 به‌صورت یک خط در میان (Double-spaced) بر یک روی کاغذ A4 تایپ شود. برای عنوان فارسی مقاله از قلم (Zar, Bold, 16)، برای عناوین نویسندگان و مشخصات آنها به فارسی از قلم (Zar, Regular, 12)، برای چکیده فارسی از قلم (Zar, Regular, 13)، برای متن مقاله از قلم (Zar, Regular, 14)، برای تیتراها از قلم (Zar, Bold, 14)، برای مراجع انگلیسی، چکیده انگلیسی و هر لغت انگلیسی که در متن مقاله ظاهر می‌شود از قلم (Calibri, Regular, 12)، برای عنوان انگلیسی از قلم (Calibri, Bold, 14) و برای عناوین نویسندگان و مشخصات آنها به انگلیسی از قلم (Calibri, Regular, 10) استفاده شده و فاصله متن از لبه صفحه بر روی ۲،۵ سانتیمتر تنظیم شود. متن کامل مقاله به‌همراه چکیده‌های انگلیسی و فارسی نباید از ۱۵ صفحه تجاوز نماید.

- ✓ مقالات ارسالی باید دارای عنوان مقاله به فارسی و انگلیسی، چکیده مقاله به فارسی و انگلیسی، مقدمه، روش تحقیق، نتایج و بحث، نتیجه گیری و مراجع باشد. قراردادن 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، نمابر 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 ۲۵۰-۱۵۰ 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 و زیرنویس (برای شکلها) و بالانویس (برای جداول) 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. تاکید می شود که فصلنامه از دریافت مقالاتی با تصاویر و شکلهای بی کیفیت و مبهم معذور است.
- ✓ 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- ارسال مقالات

نویسندگان محترم برای ارسال مقاله خود لازم است به نشانی www.isj.iup.ir (سامانه نشر مجلات علمی-پژوهشی کشور (سنم)) مراجعه کرده و پس از انتخاب نام فصلنامه "علوم و مهندسی خوردگی" از فهرست صفحه اول این پایگاه، نسبت به ورود به سامانه و ثبت نام در آن اقدام نمایند. پس از ثبت نام در سامانه و تایید و تکمیل ثبت نام از طریق مراجعه به پست الکترونیکی که نویسنده معرفی می کند، وارد صفحه خانگی خود شده و با انتخاب "نویسنده" از منوی سمت چپ، نقش خود را مشخص و سپس با استفاده از لینک "ارسال مقاله جدید" و پیگیری دقیق مراحل ارسال مقاله، نسبت به ارسال مقاله خود اقدام می نماید. نویسندگان باید کلیه مراحل دریافت نامه های مربوطه، دریافت نظرات داوران مقاله، اصلاح و ارسال مقاله اصلاح شده و سایر امور مربوط به چاپ مقاله را از طریق همین سامانه پیگیری کنند. تاکید می شود که ارسال مقاله توسط نویسندگان فقط از طریق همین سامانه مورد قبول است.

۵- فرآیند 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. شایان ذکر است مقالات استخراج شده از رساله کارشناسی ارشد یا دکتری تخصصی در اولویت داوری قرار می گیرند.

۶- اطلاعات تماس

نشانی دفتر فصلنامه: تهران، خیابان انقلاب، خیابان شهید عباس موسوی (فرست)، کوچه بهبهان، پلاک ۱۱، واحد ۳

تلفن: ۸۸۳۴۴۲۸۷ و ۸۸۳۲۷۳۲۴

نمابر: ۸۸۳۴۷۷۴۹

پست الکترونیک: corrosionengineering@ica.ir

Titles & Authors	Page
Investigation of pH Effect on the Anticorrosion Behavior of Smart Nanocoating Based on the Epoxy Ester/Nanopolyaniline Particles <i>Reza Arefinia, Akbar Shojaei, Homeyra Shariat panahi, Jaber Neshati</i>	7
The Effect of Solution pH on Morphology and Anti-corrosion Properties of Hexafluorozirconic Acid Based Conversion Coating <i>Hossein Eivaz Mohammadloo, Ali Asghar Sarabi, Mahmoud Kasiriha, Ali Asghar Sabbagh Alvani, Hassan Sameie, Reza Salimi</i>	17
Evaluation of Corrosion Resistance and Weldability of Dissimilar Joint Between Duplex Stainless Steel SAF 2205 and Austenitic Stainless Steel AISI 316L Welded by GTAW Process Using Welding Wires with Codes ER 347 and ER 309L <i>Abolfazl Moteshakker, Iman Danaee, Mahmoud Peikari, Ali Ashrafi</i>	29
Atmospheric Corrosion and Tarnishing of Pd-Ag Alloy (Using Taguchi Design of Experiment) <i>Aida Hosseiniyan, Mohammad Mahdi Hadavi, Hamid Omidvar, Hadi Tabaian</i>	41
Corrosion Behaviour of TiAl, Ti₃Al and TiAl₃ Intermetallics in Alkaline H₂O₂ Solution <i>Ehsan Saebnoori, Taghi Shahrabi, Vahid Hasan Naeimi</i>	53
Evaluation of corrosion Behavior of Commercially Pure Magnesium and Magnesium-Calcium Alloy as Biodegradable Magnesium Implant Materials in Physiological Solutions <i>Soroush Ameri Bedashti, Abdollah Afshar, Naser Varahram</i>	69
The study of morphology and chemical composition of corrosion products formed on the surface of austenitic stainless steel 316L, 304L, and A516 grade 70 carbon steel alloys in the acidic environment containing H₂S <i>Mohsen Babaiee, Mahmood Pakshir</i>	83

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, PhD

Editorial Board (In Persian alphabetical order):

Habib Ashassi Sorkhabi, Prof.,

Faculty of Chemistry, University of Tabriz

Mir Ghasem Hosseini, PhD,

Associate Prof., Faculty of Chemistry, University of Tabriz

Ebrahim Heshmat Dehkordi, PhD,

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

Changiz Dehghanian, Prof.,

Faculty of Metallurgy & Materials, University of Tehran

Ahmad Saatchi, Prof.,

Faculty of Materials Science & Eng., Isfahan University of Technology

Rouha Kasra Kermanshahi, Prof.,

Faculty of Microbiology, Al-zahra University

Jaber Neshati, PhD,

Assistant Prof., Research Institute of Petroleum Industry.

Consultants:

Dr. A. A. Sarabi, Eng. S. Seyf, Eng. A. Fazli Nejad, Eng. M. Kasiriha, Eng. K.

Kuzeh Kanani, Eng. D. Masouri, Eng. M. Nafari

Executive Supervisor, Editor: Mehdi Mohammadi Sabet

Cover Design: Hojjat Abbasian

Executive Staff: Nahid Amouzegar, Habib Afshari, Farzaneh Akvan, Najmeh Sokhanvar,

Majid Shah Mirzalou, Najmeh Azimzadeh, Bahareh Mansouri, Akbar Honarmand

**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: 2500 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.