

به نام

دانای آشکار و نهان



فصلنامه علمی- پژوهشی علوم و مهندسی خوردگی،

چاپ انجمن خوردگی ایران،

از کلیه اندیشمندان، صاحب نظران، پژوهشگران و دانشجویان گرامی

برای ارسال نتایج مطالعات خود دعوت به عمل می آورد.

مجله علمی - پژوهشی علوم و مهندسی خوردگی



سال دوم، شماره ۳، پاییز ۱۳۹۱، شماره پیاپی ۵، ISSN: ۲۲۵۱-۶۴۱۷

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 رسیده و با گواهینامه شماره ۹۱-۷۹۹-د مورخ ۹۱/۱۰/۲۶ در پایگاه استنادی علوم جهان اسلام نمایه سازی می شود.

صاحب امتیاز: انجمن خوردگی ایران

مدیر مسئول: دکتر جابر نشاطی

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 دهردی، دانشیار پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای ایران

دکتر چنگیز دهقانپان، 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 الزهراء (س)

دکتر جابر نشاطی، استادیار پژوهشگاه صنعت نفت

مشاورین (به ترتیب حروف الفبا):

مهندس احمد رضا بحرانی، مهندس جواد خسروی، دکتر هادی عادلخانی، دکتر آرش فتاح الحسینی، مهندس

علی فضلی نژاد، مهندس محمدرضا قدیمی، مهندس کاظم کوزه کنانی، دکتر ناصر گیوه چی، مهندس

داریوش ماسوری، مهندس محمدرضا نفری

سرپرست اجرایی و ویراستار: مهدی محمدی ثابت

طراح جلد: حجت عباسیان

همکاران اجرایی:

حبیب‌اله افشاری، عاطفه دانشور، نجمه سخنور، مجید شاه‌میرزالی، نجمه عظیم زاده، بهاره منصوری

سیاستهای فصلنامه:

فصلنامه علمی- پژوهشی علوم و مهندسی خوردگی همواره از دریافت مقالات اساتید، صاحب‌نظران و دانشجویان استقبال کرده و به ارتقاء سطح دانش و فناوری مهندسی خوردگی در کشور می‌اندیشد. مقالات ارسالی برای فصلنامه نباید قبلاً در نشریه‌ای چاپ شده و یا در حال بررسی برای چاپ باشد.

فصلنامه در ویرایش علمی و ادبی مقالات آزاد است. نظرات و دیدگاه‌های مطرح‌شده 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

مجله علمی - پژوهشی

علوم و مهندسی خوردگی

سال دوم، شماره ۳، پاییز ۱۳۹۱، شماره پیاپی ۵، ۶۴۱۷-۲۲۵۱: ISSN



عناوین مقاله‌ها و نویسندگان صفحه

- ۷ مطالعه پوشش نانوکامپوزیت پایه پلیمری پلی یورتان/ نانوروی/ نانوکلی با بررسی ریزساختار، مورفولوژی سطح و خواص الکتروشیمیایی
نسیم آرین پویا، محمدرضا شیشه ساز، مریم آرین پویا
- ۱۹ بررسی رفتار الکتروشیمیایی و خوردگی فولاد زنگ نزن 304L در فرایند سولفیران
جابر نشاطی، شمس الدین عابدی، مسیح حسینی جناب، خالد فرصت
- ۳۳ بررسی اثر SiO_2 در مقاومت به خوردگی پوشش گالوانیزه
نصراله اسلام زاده، محمد قربانی
- ۴۵ بررسی مکانیزم پیروی حساسیت برنج‌ها به خوردگی شکافی از میزان یون کلرید موجود در محیط
حسین سرمدی، مریم احتشام زاده، سهیل سروشیان
- ۵۷ بررسی اثر غلظت ذرات ساینده بر رفتار رفتگی- خوردگی آلیاژ آلومینیم ۵۰۵۲ در محلول ۳/۵ درصد وزنی NaCl
معبود منشی رودسری، حمیدرضا قاسمی منفرد راد، نسرین سادات آذریان
- ۶۷ مدل‌سازی رویین شدن فولاد زنگ‌نزن AISI 316L در محلول شبیه‌سازی بتن با روش طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی
امید ایمان طلب، آرش فتاح الحسینی
- ۸۱ بررسی و مقایسه رفتار خوردگی پوشش WC-20Cr-7Ni معمولی و نانو ساختار شده در محیط خورنده اسید سولفوریک
ندا فعال نوری، شاهین خامنه اصل، میرقاسم حسینی، مهدی عبدالملکی

مطالعه پوشش نانوکامپوزیت پایه پلیمری پلی یورتان/نانوروی/نانوکلای با بررسی ریزساختار، مورفولوژی سطح و خواص الکتروشیمیایی

نسیم آراین پویا^{۱*}، محمدرضا شیشه ساز^۲، مریم آراین پویا^۳

^۱ دانشجوی کارشناسی ارشد، دانشگاه صنعت نفت آبادان، گروه ایمنی و بازرسی فنی

^۲ استادیار، دانشگاه صنعت نفت آبادان، گروه ایمنی و بازرسی فنی

^۳ محقق، تهران، دانشگاه شریعتی، دانشکده فنی برق و الکترونیک

* نویسنده مسئول: Nasim.arianpouya@gmail.com

تاریخ دریافت: ۱۳۹۱/۰۳/۰۹ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۱/۱۰/۱۰

چکیده

در این پژوهش، نانوکامپوزیت های پلی یورتان/نانوروی/نانوکلای حاوی درصد های نانومواد ۱۰٪، نانوروی و ۵٪، ۱٪، ۵٪، ۱۰٪، ۲٪، نانوکلای مورد بررسی قرار گرفتند. آزمون های طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی، هدایت سنجی و مه نمکی به همراه اندازه گیری های ساختاری میکروسکوپ الکترونی عبوری و طیف سنجی اشعه ایکس و میکروسکوپ نیروی اتمی بر روی نمونه ها انجام گرفت. نتایج اندازه گیری های ریزساختار، میزان مناسب پخش شدگی نانو مواد در پوشش را تایید کرد. همچنین سائز و جنس نانو مواد و توپولوژی سطح با استفاده از آنالیزهای میکروسکوپی مشخص شد. نتایج آزمون های الکتروشیمیایی نشان داد، اضافه نمودن کلی مقاومت به خوردگی پوشش را بهبود می بخشد و بهترین عملکرد خوردگی برای نانوکامپوزیت حاوی ۲٪ نانوکلای به دست می آید که می توان این بهبود خواص مقاومت به خوردگی را ناشی از افزایش خاصیت ممانعت کنندگی پوشش، با نانولایه های کلی دانست. از طرفی میزان هدایت پوشش با افزایش درصد نانوکلای کاهش می یابد که شیب این روند کاهشی پس از ۲٪ نانوکلای رخ می دهد. لذا حصول درصد بهینه در خصوص مقاومترین پوشش نانوکامپوزیتی در مقابل خوردگی را می بایست ناشی از تاثیر متقابل دو خاصیت ممانعت کنندگی و هدایت در پوشش دانست.

کلمات کلیدی: پوشش های پلیمر، پوشش های غنی از روی، پلی یورتان، نانوروی، نانوکلای، مقاومت به خوردگی.

Analysis of Polymer-Base Nanocomposite Coating of Polyurethane/Zinc/Clay with Investigation of Structure, Surface Morphology and Electrochemical Properties

Nasim Arianpouya^{*1}, Mohamadreza Shishesaz², Maryam Arianpouya³

¹ M.Sc. Student, Technical Inspection Engineering Department, Petroleum University of Technology, Abadan

² Assistant Professor, Technical Inspection Engineering Department, Petroleum University of Technology, Abadan

³ Researcher, Electronic Engineering Department, Shariati University of Technology, Tehran

* Corresponding Author: Nasim.arianpouya@gmail.com

Submission: May 29, 2012 Acceptance: December 30, 2012

Abstract

In this study, polyurethane/zinc/clay nanocomposite containing nanomaterials percentenges 10wt% nanozinc and 0.5wt%, 1wt%, 1.5wt%, 2wt% nanoclay were analyzed. Electrochemical impedance spectroscopy, conductance and salt fog tests with structural measurements including Transmission Electron Microscopy, X-ray spectrometry and Atomic Force Microscopy were performed on the samples. The results of the microstructure measurements showed the appropriate dispersion of nanomaterials in the coatings. Also the size and type of nanomaterials and surface topology was determined using microscopic analysis. Electrochemical tests results showed that the addition of nanoclay improves corrosion resistance of the coatings and the best corrosion performance obtained for nonocomposite containing 2wt% nanoclay that this improvement may be due to increasing the barrier properties with nanoclay. The other hand, conductance of the coating decrease with nanoclay and decline of this decreasing path occurred after 2wt% nanoclay. Therefore the attainment of optimal corrosion resistant Nanocomposite coatings may be due to interface effect of two parameters: barrier effect and conductance effect.

Keywords: Polymer coatings, Zinc-Rich Coatings, Nanozinc, Nanoclay, Corrosion Resistance.

۱- مقدمه

امروزه به دلیل محدودیت های اجرایی پوشش های گالوانیزه گرم جهت پوشش دادن سازه های بزرگ و نصب آنها، پوشش غنی از گرد روی به عنوان جایگزین مناسبی برای این پوشش ها مورد استفاده قرار گرفته است و همچنین تحقیقات گسترده ای در جهت بهبود خواص این پوشش ها در حال انجام است [۱].

فلز روی موجود در پوشش غنی از روی، قابلیت هدایت الکتریکی فیلم خشک را به وسیله اتصال ذرات فلز روی به سطح فلز پایه برقرار می سازد و با ایفای نقش ماده فدا شونده می تواند سطح پایه را به روش حفاظت گالوانیکی از خورده شدن محافظت نماید [۲و۱]. هرچه مقدار فلز روی در فیلم خشک بیشتر باشد خواص فیلم شباهت بیشتری به پوشش های گالوانیزه گرم خواهد داشت. از طرفی با افزایش مقدار فلز در پوشش، خواص مربوط به چسبندگی و ایجاد فیلم ضعیف می شود. نتیجه مناسب با ۹۲ تا ۹۵ درصد وزنی روی در فیلم خشک به دست می آید [۳]، لذا از جمله مشکلات پوشش های غنی از روی درصد بالای گرد روی مورد نیاز جهت افزایش کارایی این پوشش می باشد [۴و۳].

اندازه ذرات نیز بر درصد گرد روی مورد نیاز بسیار موثر است [۶و۵]. لذا در این مقاله از نانو ذرات روی به منظور کاهش روی مصرفی مورد نیاز در پوشش استفاده شد.

در حین فرایند تولید پیگمنت های نانوروی، بخشی از روی مذاب در تماس با اکسیژن اکسید می شود و ما درواقع مخلوطی از روی و اکسیدروی خواهیم داشت [۷]. جگتاپ^۱ و همکاران دریافتند میزان مشخصی اکسید روی موجود در پوشش های غنی از روی به دلیل ایجاد خاصیت ممانعت کنندگی می تواند مقاومت به خوردگی پوشش غنی از روی را بهبود بخشد [۹-۷]. لذا به نظر می رسد افزودن پیگمنت های لایه ای به پوشش غنی از روی تاثیری مضاعف بر کارایی پوشش داشته باشد. لذا در این تحقیق به منظور مشاهده اثرات هم افزایی روی و رس، نانوسیلیکات های

ورقه ای مونت موریلونیت با درصد های متفاوت به پوشش غنی از روی افزوده و تاثیر آن مشاهده گردید.

۲- مواد و روش تحقیق

در این مطالعه، نانوکلای مونت موریلونیت اصلاح سطحی شده کلوزایت ۲۰A مورد استفاده قرار گرفت. پیگمنت های نانو زینک نیز از شرکت سیگما آلد ریچ تهیه گردید که مشخصات آنها در جداول ۱ و ۲ ذکر گردیده است. همچنین پلی یورتان مورد استفاده از واکنش دو جزء پلیمری؛ متیلن دی فنیلن دی ایزوسیانات و روغن کرچک به عنوان جزء پلی ال^۲ تهیه گردید.

۲-۱- دستگاه ها و آزمون ها:

برای انجام فرایند سونیکاسیون از دستگاه سونیکاسیون (UIP 1000hd) استفاده شد. برای بررسی میزان پخش شدگی پلی ال / روی / کلی و اثر فرایند سونیکاسیون بر جلوگیری از توده ای شدن لایه های کلی از میکروسکوپ الکترونی عبوری و طیف سنجی اشعه ایکس استفاده گردید. برای بررسی خواص خوردگی آزمایش امپدانس الکتروشیمیایی با دستگاه اتولب و آنالیزگر فرکانس^۳ با ولتاژ ۲۰ میلی ولت و فرکانس ۱۰۰ کیلوهرتز تا ۱ میلی هرتز انجام شد. برای انجام این آزمایش یک تیوب پلاستیکی^۴ با قطر داخلی ۴/۷ سانتی متر استفاده شد و نمونه به یک طرف آن با چسب سیلیکون متصل شد. با احتساب محل اتصال سطح نمونه ۱۷ سانتی متر مربع در الکتروود کاری بود. الکتروود رفرنس Ag/AgCl و یک الکتروود کمکی فولاد زنگ نزن نیز به کار گرفته شد. نمونه ها در محلول ۳/۵ wt% کلرید سدیم غوطه ور شدند. دیاگرام های امپدانس برای زمان های مختلف تا ۷۲ روز تهیه گردید و تفسیر داده های امپدانس با آنالیزگر فرکانسی انجام گرفت. پتانسیل مدار باز برای زمان های غوطه وری متفاوت در محلول ۳/۵ % سدیم کلرید اندازه گیری و نمودار آن ترسیم گردید. همچنین برای

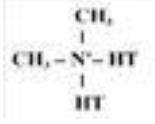
^۲. Castor oil polyol

^۳. Autolap PGSTAT 302N potentiostat/Galvanostat and Frequency Response Analyser (FRA)

^۴. PVC

^۱. R.N.Jagtap

جدول ۱: ویژگی های پیگمنت های نانوکلای کلوزایت A ۲۰

Organic modifier	Structural formula	Modifier concentration	Moisture content
Dimethyl dihydrogenated tallow, quaternary ammonium (2M2HT)		۹۵ meq/100 g clay	<۲٪
Particle size	color	Density	Relative hydrophobicity
< ۱۳ μm	Off-white	۱/۱۷ mg/l	Strongly hydrophobic

جدول ۲: ویژگی های پیگمنت های نانوروی

Name of nano powder	Powder shape	Average grain size	Apparent density
FZnN-۲۰	Sphericity	۲۰ nm	۰/۴ g/cm ³

اضافه گردید و مجدداً با همزن مکانیکی مخلوط گردید. حباب های ایجاد شده از فرایند اختلاط، توسط پمپ خلا به مدت ۵ دقیقه از بین برده شد و پوشش تهیه شده فوراً به وسیله یک اپلیکاتور فیلم نازک، روی نمونه ها اعمال گردید. برای نمونه ها نام های اختصاری PNC1^۱ (نمونه حاوی ۱۰ درصد نانوروی)، PNC2 (نمونه حاوی ۱۰ درصد نانوروی و ۰/۵ درصد نانوکلای)، PNC3 (نمونه حاوی ۱۰ درصد نانوروی و ۱ درصد نانوکلای)، PNC4 (نمونه حاوی ۱۰ درصد نانوروی و ۱/۵ درصد نانوکلای) و PNC5 (نمونه حاوی ۱۰ درصد نانوروی و ۲ درصد نانوکلای) انتخاب گردید. نمونه ها به مدت ۲ هفته در دمای ۶۰ °C نگهداری شدند تا کاملاً پخت صورت گیرد. ضخامت فیلم خشک با ضخامت سنج^۲ اندازه گیری و در حدود ۵۰-۳۰ μm مشاهده گردید.

۳- نتایج و بحث

در این پژوهش، اثر خاک رس اصلاح شده مونت موریلونیت بر مقاومت به خوردگی پوشش نانوکامپوزیتی غنی از روی با استفاده از میکروسکوپ الکترونی عبوری، طیف سنجی اشعه ایکس، میکروسکوپ نیروی اتمی و آزمون های هدایت سنجی، امپدانس الکتروشیمیایی و مه نمکی بررسی گردیده است که نتایج به صورت زیر می باشد:

سنجش تاثیر نانوکلای بر میزان هدایت پوشش، از آزمایش هدایت سنجی استفاده گردید.

۲-۲- آماده سازی نمونه ها

نمونه های مورد آزمایش قطعات فولاد کربنی ساده می باشد که در ابعاد ۶/۵× ۶/۵× ۰/۳ سانتی متر مکعب تهیه گردید [۱۰]. برای آماده سازی سطح نمونه ها جهت پوشش دهی، ابتدا با سنباده های ۴۰۰ تا ۱۰۰۰ سطح نمونه ها پولیش شد و در دسیکاتور قرار داده شدند و سپس در زمان مناسب قبل از پوشش دهی توسط تولوئن و استون تمیز گردیدند.

۲-۳- آماده سازی نانوکامپوزیت پلی اورتان /

نانوزینک/ نانوکلای:

پنج نمونه آزمایش محتوی ۱۰ wt% نانوزینک با درصدهای نانوکلای ۰ wt% و ۰/۵ wt% و ۱ wt% و ۱/۵ wt% و ۲ wt% به روش زیر تهیه شد:

وزن مطلوب از پلی ال و نانوروی و کلوزایت A ۲۰ در یک ظرف پلاستیکی ریخته و اندازه گیری شد و با همزن مکانیکی با دور ۱۲۰۰ rpm برای ۲ ساعت در ۶۰ °C مخلوط شد و سپس در دستگاه سونیکاسیون به مدت ۳۰ دقیقه در تحت امواج صوتی قرار گرفت. فرایند سونیکاسیون با فرکانس ۲۰ کیلوهرتز انجام شد و توان صوتی امواج ۱ W/ml بود. سپس مقادیر استوکیومتری MDI به هر نمونه

^۱. PNC: Polymer Nano Composite

^۲. Elcometer

داد. در خصوص پیک های کلی نیز مشاهده می گردد که با توجه به فاصله صفحات کلی پیش از سونیکاسیون، این فاصله افزایش پیدا کرده است و پراکندگی مناسب نانوکلی در زمینه پلیمری را نشان می دهد. همچنین سایز نانوذرات روی را می توان با استفاده از معادله شرر که در زیر آمده است با تقریب خوبی محاسبه کرد.

$$D = 0.9 \lambda / b \cos \theta$$

معادله شرر

در این معادله λ طول موج، b عرض کامل در نصف شدت در پیک موج، θ زاویه در الگوی XRD و D سایز ذرات می باشد. با استفاده از این معادله که نتایج محاسبات آن در جدول ۳ نیز ذکر گردیده است، $83/3\%$ از ذرات روی بین $40-60$ نانومتر و $16/7\%$ از ذرات بین $30-40$ نانومتر بوده اند. همچنین فاصله بین صفحات کلی حدود $4/5$ نانومتر (پس از سونیکاسیون) مشاهده شد.

۳-۳- نتایج میکروسکوپ نیروی اتمی

مورفولوژی و توپوگرافی سطح نمونه 2% کلی، به وسیله میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM) مورد بررسی قرار گرفت. شکل های ۴ و ۵ تصاویر به دست آمده را نشان می دهد. داده های مربوط به زبری سطح نمونه ها در جدول ۴ آورده شده است. بخش a تصویر مربوط به پلی یورتان خالص، یک سطح صاف و یکنواخت را نشان می دهد. زبری سطح حدود $4/87$ نانومتر مشاهده شد. مورفولوژی سطح نانوکامپوزیت های آماده شده تحت فرایند سونیکاسیون در بخش های b ، c و d نشان داده شده است. نتایج نشان می دهد در مقایسه با پلی یورتان خالص، ساختار سطح نامنظم می شود و زبری متوسط سطح به وسیله نانویپگمنت ها افزایش می یابد. به نظر می رسد صفحات نانوکلی و ذرات نانوروی، روی مورفولوژی سطح فیلم پلی یورتان اثر می گذارند.

همچنین از داده های جدول واضح است که زبری سطح با افزایش زمان سونیکاسیون تا 60 دقیقه کاهش می یابد که می تواند ناشی از کاهش سایز نانویپگمنت ها ناشی از فرایند سونیکاسیون باشد.

۳-۱- نتایج میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM)

میکروسکوپ الکترونی عبوری نوعی میکروسکوپ الکترونی است که قابلیت عکس برداری از ریزساختار مواد با بزرگنمایی بسیار بالا با قدرت تفکیکی در حد کوچک تر از 1 نانومتر را دارد. میکروسکوپ الکترونی عبوری همچنین توانایی آنالیز عنصری، تعیین ساختار و جهت کریستالی اجزایی به کوچکی 30 نانومتر را به صورت کیفی و کمی دارد [۱۱]. در این مطالعه، میزان پراکندگی نانویپگمنت ها در رزین پلی یورتان و سایز آنها با استفاده از میکروسکوپ الکترونی عبوری، در شکل ۱ نشان داده شده است.

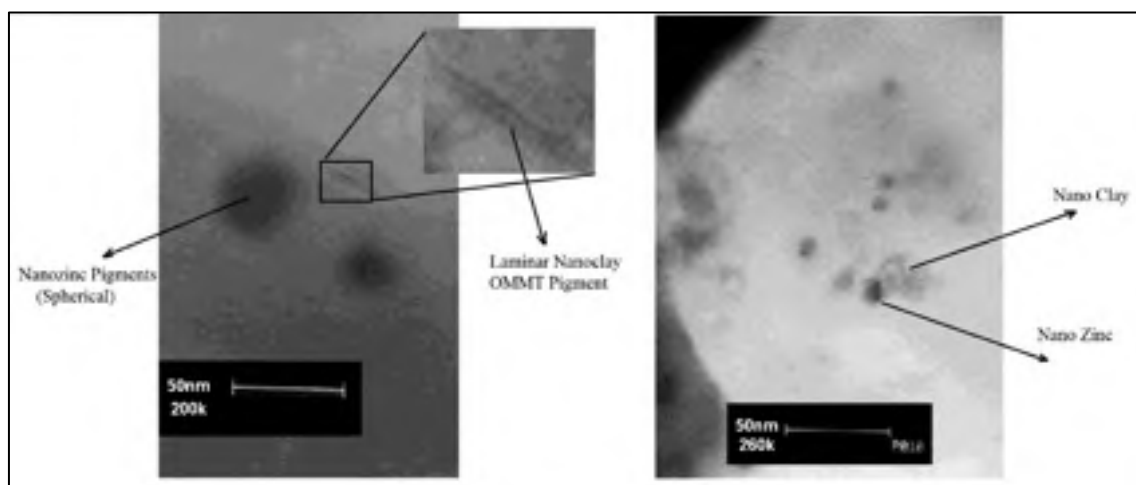
۳-۲- نتایج طیف سنجی اشعه ایکس

خواص نانوکامپوزیت های پلیمری و ترکیباتشان با استفاده از آنالیز طیف سنجی اشعه ایکس مورد مطالعه قرار می گیرند. سایز ذرات، توزیع و فاصله بین آنها، تشکیل فازها در ماتریس و تشکیل کامپوزیت از جمله نتایج این آنالیز است. از آنجایی که دقت الگوهای XRD از تصاویر TEM است، به همین دلیل به عنوان بررسی دوم در این تحقیق مورد استفاده قرار گرفته است.

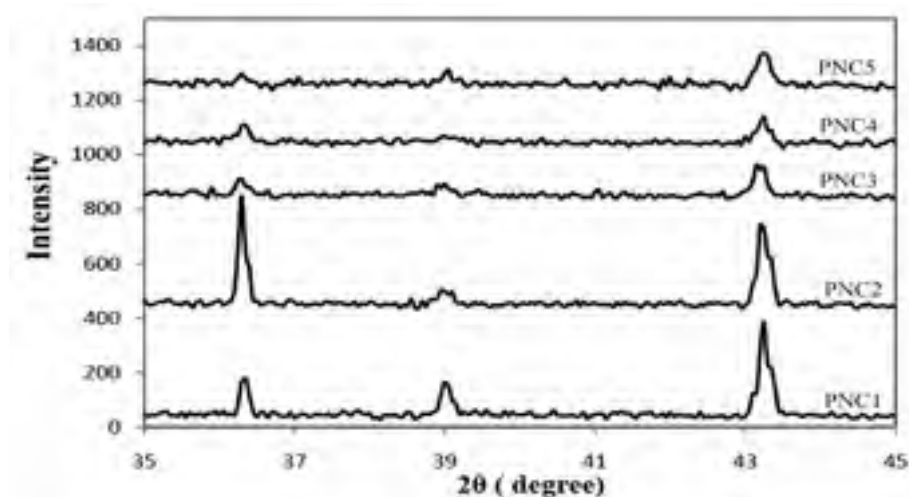
سایز نانوذرات روی با اشعه ایکس با زاویه کم و تشکیل فازها در نانوکامپوزیت با استفاده از اشعه ایکس با زاویه زیاد مشخص شد. در این آنالیز زاویه کم $10-0$ و زاویه زیاد $60-20$ و طول موج $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ مورد استفاده قرار گرفت. مشخصات دستگاه تفرق اشعه ایکس مورد استفاده قرار گرفته در این آنالیز به صورت زیر می باشد:

The pattern using X-Ray Diffractometer, Bruker, D8ADVANCE, Germany, Filter Ni with X-Ray Tube Anode Cu and $\text{CuK}\alpha$ radiation at $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$.

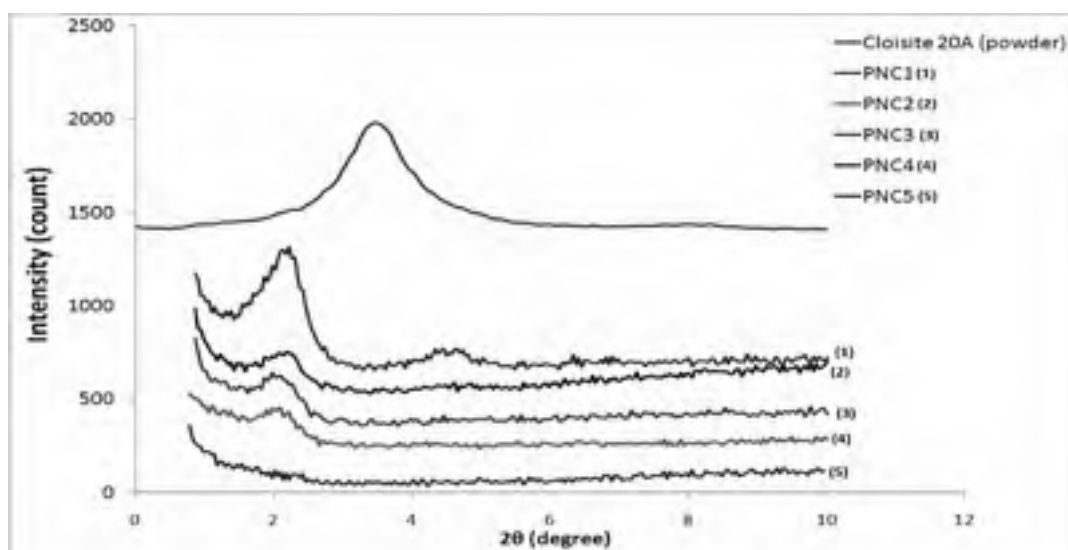
نتایج آنالیز در شکل های ۲ و ۳ نشان داده شده اند و در جدول ۳ ذکر گردیده اند. از نتایج این آنالیز، تشکیل نانوکامپوزیت استنباط می گردد (با توجه به تغییر نسبت به الگوی مشخصه روی خالص). همچنین یک تغییر در پیک های روی مشاهده می گردد که این تغییر را به نفوذ زنجیره های پلیمری به داخل شبکه hcp روی می توان نسبت



شکل ۱: تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM). نانوپیکمنت ها در تصویر مشخص شده اند.



شکل ۲: الگوهای به دست آمده از طیف سنجی اشعه ایکس با زاویه زیاد جهت سنجش پیکمنت های روی.



شکل ۳: الگوهای به دست آمده از طیف سنجی اشعه ایکس با زاویه کم جهت سنجش پیکمنت های کلسیم.

جدول ۳: نتایج به دست آمده از الگوهای آزمون طیف سنجی اشعه ایکس

Samples	Peaks for Zn (2θ)	Peaks for clay (2θ)	d-spacing clay layers (Å)	Size of zinc nano particles (Å)
PNC1	36.35 39.05 43.25	-	-	557.8, 563.7, 446.5
PNC2	36.15 38.9 43.2	1.98	45.3	557.8, 563.7, 427.7
PNC3	36.3 38.95 43.15	1.94	45.3	557.8, 422.8, 427.3
PNC4	36.35 39 43.25	2.14	40.5	418.3, 367.6, 427.3
PNC5	36.35 39.05 43.3	2.1, 4.46	40.5, 19.75	557.8, 422.8, 341.86

۳-۴- نتایج هدایت سنجی

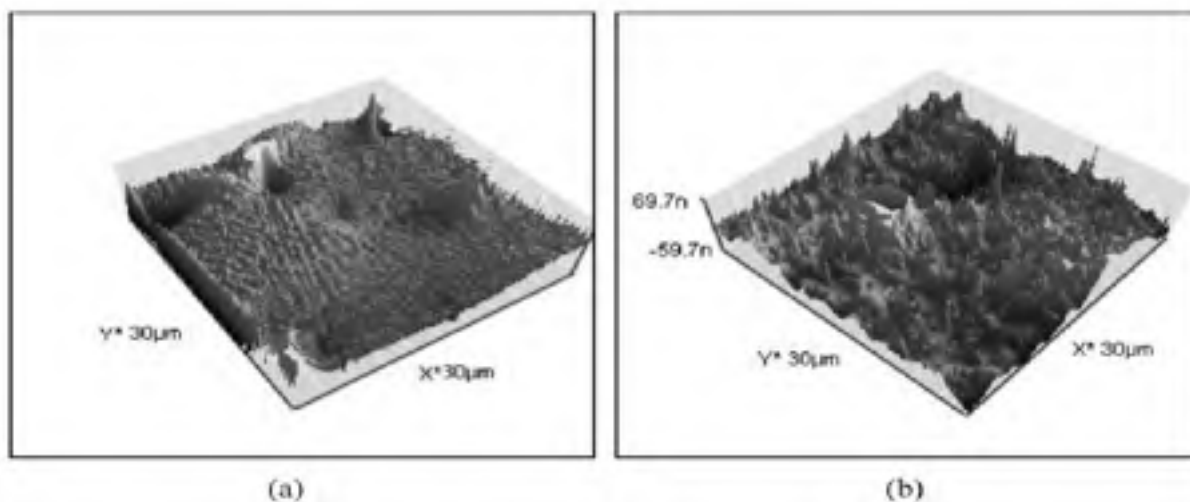
نتایج مربوط به آزمون هدایت در نمودار شکل ۶ نشان داده شده است. همانطور که مشاهده می شود میزان هدایت با افزایش نانوکلای کاهش می یابد که با توجه به نارسا بودن پیگمنت نانوکلای، این کاهش ناشی از افزایش مقاومت الکتریکی پوشش می باشد. همچنین مشاهده می گردد شیب این روند کاهشی در محدوده پس از ۲٪ نانوکلای رخ می دهد، لذا حصول درصد بهینه در خصوص مقاومترین پوشش نانوکامپوزیتی در مقابل خوردگی را می بایست به تقابل دو اثر ممانعت کنندگی و هدایت در پوشش دانست.

۳-۵- نتایج آزمون امپدانس الکتروشیمیایی (EIS)

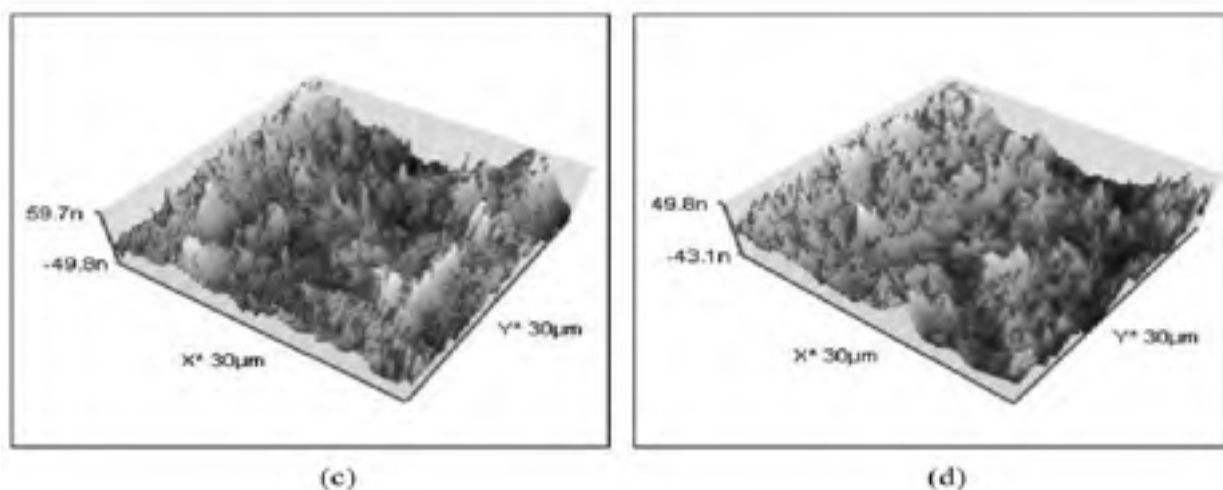
داده های آزمون امپدانس الکتروشیمیایی حاصل از ۱ روز غوطه وری نمونه های آزمایش در محلول ۳/۵ wt% (شکل ۷)، مقاومت بسیار بالایی برای پوشش نانوکامپوزیت نشان می دهد. همچنین نشان می دهد این پوشش به عنوان یک خازن کامل عمل می کند. مقاومت پوشش های نانوکامپوزیت PNC1، PNC2، PNC3، PNC4 و PNC5 به ترتیب با مقدارهای ۹۸، ۱۴۷، ۲۰۴، ۳۷۱ ($G\Omega cm^2$) تعیین شد. این نتایج نشان می دهد اضافه نمودن نانو لایه های کلی مقاومت پوشش را بهبود می بخشد و بهترین عملکرد خوردگی برای پوشش نانوکامپوزیت حاوی ۲ % clay با

مقاومت $371 G\Omega cm^2$ به دست آمد. پس از ۵ روز غوطه وری، همانطور که از نمودار نایکوئیست (شکل ۸) مشاهده می گردد، امپدانس نمونه پوشش داده شده با Zn ۱۰ % به $31 G\Omega cm^2$ کاهش می یابد. مقدار ظرفیت پوشش نانوکامپوزیتی Zn ۱۰ % از ۱/۱ به ۱/۵۶ (nF) افزایش یافت که با توجه به ثابت دی الکتریک بالاتر آب نسبت به پلیمر می توان این موضوع را به جذب آب ارتباط داد.

در مورد نمونه های با ۴۰ روز غوطه وری (شکل ۹) مقدار RC بسیار کمتر از مقاومت اولیه آن است. نمودار نایکوئیست برای همه نمونه ها بجز برای PNC5 نیم دایره مشخصه یک پیل رانلس- لایک را نشان می دهد که امپدانس بالای آن حتی پس از ۴۰ روز غوطه وری را نشان می دهد. پس از ۴۰ روز غوطه وری نمونه های پوشش داده شده با ۲ % clay خاصیت مانع شوندگی بهتری نسبت به درصدهای کمتر نشان دادند، زیرا مقدار بیشتر نانوکلای عوامل خورنده را مجبور می کند مسیر پر پیچ و خم تری را طی کنند تا به فلز پایه برسند. برای زمان های غوطه وری کوتاهتر فقط یک حلقه خازنی یافت می شود و اندازه حلقه با افزایش زمان غوطه وری کاهش می یابد. پس از ۷۲ روز غوطه وری، همانطور که در شکل ۱۰ مشاهده می شود، نمونه های پوشش داده شده با PNC1 و PNC2 و PNC3 دو نیم دایره متناظر



شکل ۴: نتایج به دست آمده آزمون میکروسکوپ نیروی اتمی برای پلی یورتان خالص (a) و پوشش ۲٪ نانوکل پس از ۱۵ دقیقه سونیکاسیون (b).



شکل ۵: نتایج به دست آمده آزمون میکروسکوپ نیروی اتمی برای پوشش ۲٪ نانوکل پس از ۳۰ دقیقه سونیکاسیون (c) پس از ۶۰ دقیقه سونیکاسیون (d).

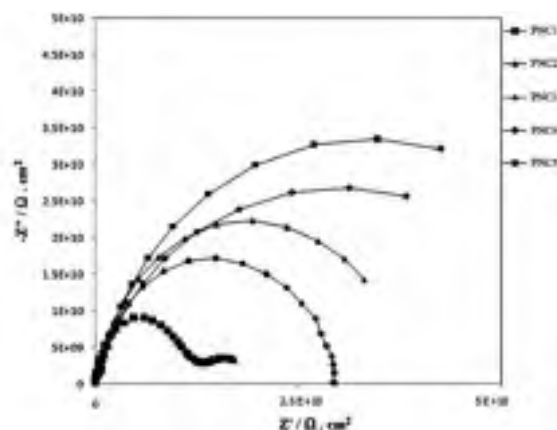
جدول ۴: مقادیر زبری سطح پلی یورتان خالص و فیلم های کامپوزیت ناشی از آزمون AFM

Sample	Pristine PU	3 wt% PU OMMT Composite		
		15 min sonication	30 min sonication	60 min sonication
Surface roughness (nm)	4.87	17.69	14.25	12.13

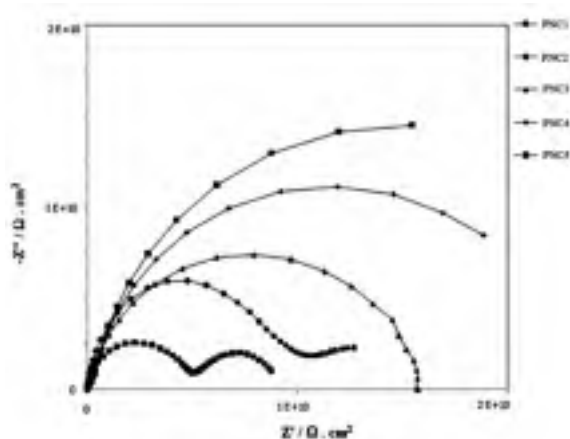
خوردگی آغاز نشده است، اما برای درصدهای کمتر از ۷۲ روز غوطه وری، مقادیر امپدانس که به دست آورده شد مقادیر با معنی کوچکتری برای همه بازه های فرکانسی بود که نشان می دهد حمله به فلز پایه آغاز شده است.

همچنین نمودار پتانسیل مدار باز برای ۵ نمونه مورد نظر ترسیم گردیده است (شکل ۱۱). همانطور که مشاهده می گردد تغییرات پتانسیل برای همه نمونه ها با گذشت زمان

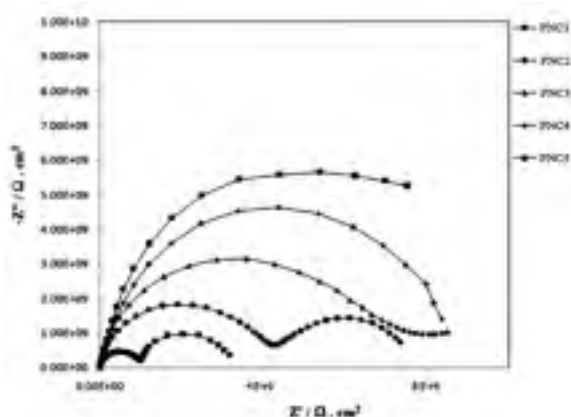
با دو ثابت زمانی خازنی نشان می دهند که این مسئله نشان می دهد آب درون پوشش نفوذ کرده است و خوردگی روی فلز پایه آغاز شده است. اما نمونه های پوشش داده شده با PNC4 و PNC5 تنها یک نیم دایره پس از ۷۲ روز غوطه وری در نمودار نایکوئیستشان دارند که نشان می دهد درصد بالاتر نانوکل خواص ممانعت کنندگی بیشتری ایجاد می کند و حتی پس از مدت زمان طولانی برای فلز پایه



شکل ۸: نتایج حاصل از آزمون طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی پس از ۵ روز غوطه وری در محلول ۳/۵٪ نمک.

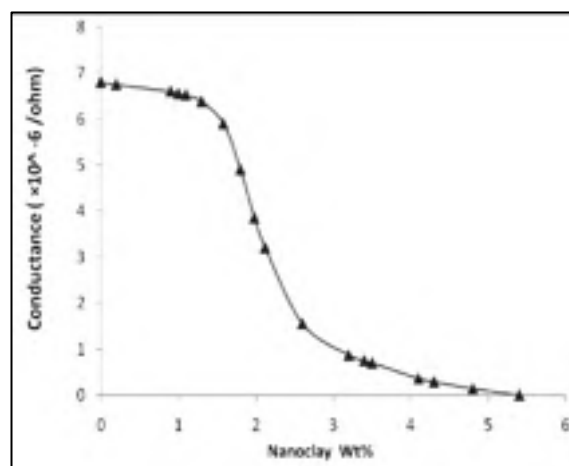


شکل ۹: نتایج حاصل از آزمون طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی پس از ۴۰ روز غوطه وری در محلول ۳/۵٪ نمک.

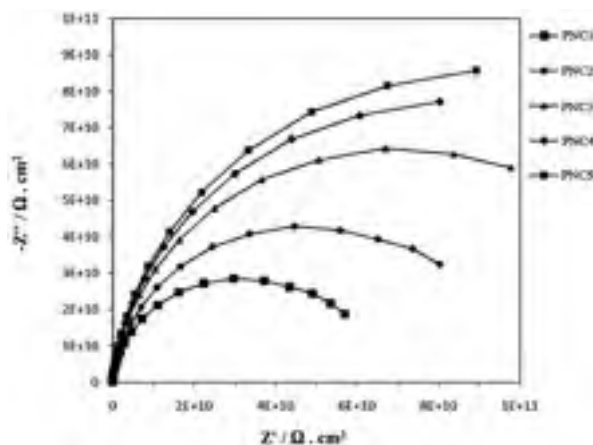


شکل ۱۰: نتایج حاصل از آزمون طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی پس از ۷۲ روز غوطه وری در محلول ۳/۵٪ نمک.

افزایش می یابد، اما این افزایش برای نمونه بدون کلس بسیار بیشتر از نمونه های حاوی کلس می باشد. درواقع افزایش پتانسیل ناشی از نفوذ آب می باشد لذا نمونه هایی که درصد کلس بیشتری دارند کمتر آب را به درون خود نفوذ داده اند و با گذشت زمان همچنان مقاومت بالایی خواهند داشت.



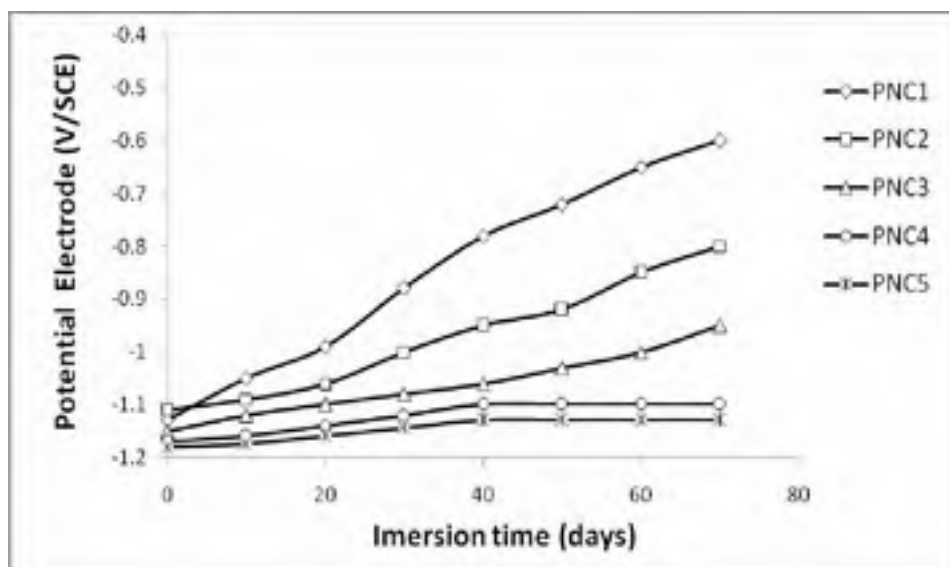
شکل ۶: نتایج حاصل از آزمون هدایت سنجی برای پوشش نانوکامپوزیتی با درصدهای مختلف نانو کلس.



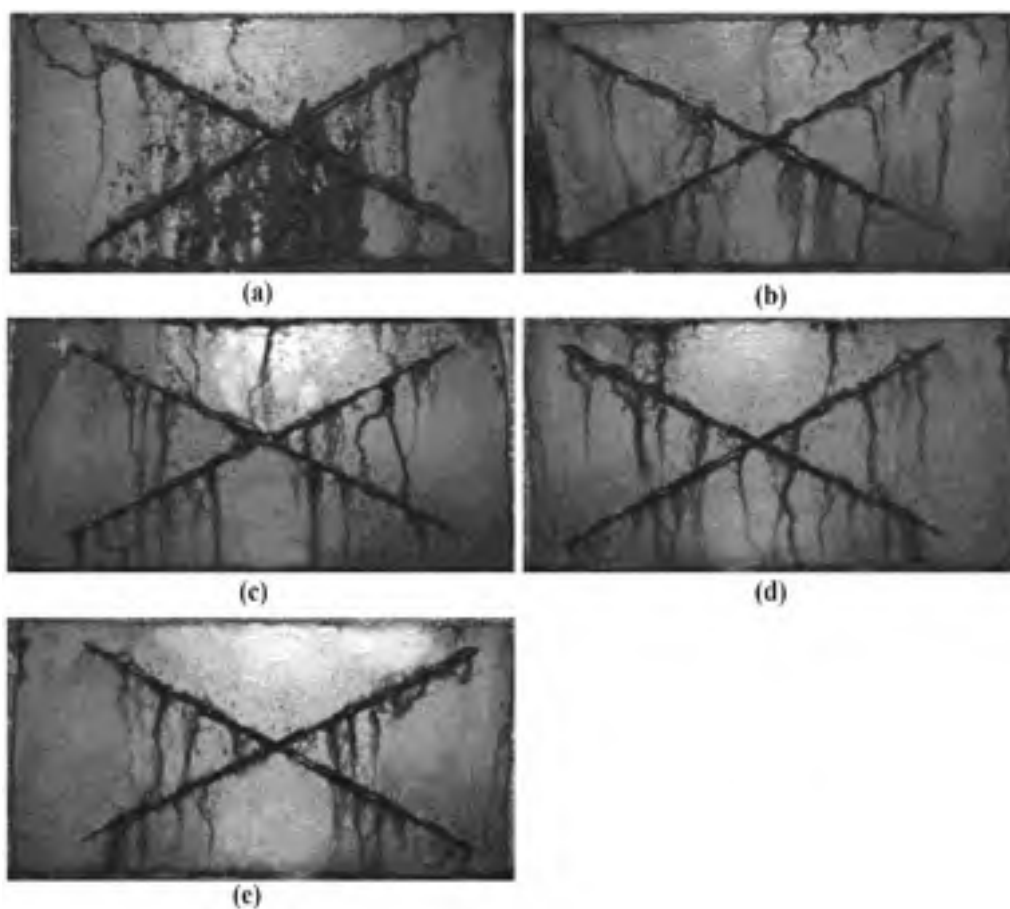
شکل ۷: نتایج حاصل از آزمون طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی پس از ۱ روز غوطه وری در محلول ۳/۵٪ نمک.

۳-۶ نتایج آزمون مه نمکی

آزمون مه نمکی به عنوان یک آزمون تسریع کننده خوردگی نمونه ها، جهت ارزیابی عملکرد خوردگی، شناخته شده است که تفسیر آن مطابق استاندارد ASTM B 117 انجام می شود [۱۲].



شکل ۱۱: نمودار پتانسیل مدار باز. افزایش پتانسیل برای نمونه بدون کلی بیشتر از نمونه های حاوی کلی می باشد. برای نمونه حاوی ۲ درصد کلی بهترین عملکرد مشاهده می شود.



شکل ۱۲: نتایج حاصل از آزمون مه نمکی: نمونه با پوشش روی خالص (a)، نمونه با پوشش ۰/۵٪ نانوکلی (b)، نمونه با پوشش ۱٪ نانوکلی (c)، نمونه با پوشش ۱/۵٪ نانوکلی (d) نمونه با پوشش ۲٪ نانوکلی (e).

پلی یورتان بررسی گردید. آزمون امپدانس الکتروشیمیایی (EIS) پس از گذشت ۷۲ روز نشان دهنده شروع خوردگی فلز پایه در همه پوشش ها بود در حالی که پوشش با ۲٪ نانورس کماکان مقاومت خوبی را از خود نشان می داد.

همچنین در آزمون مه نمکی میزان کاهش خوردگی و تاول های مشاهده شده نسبت مستقیمی با افزایش درصد نانو کلی در پوشش نشان می داد.

نتایج آزمون هدایت سنجی کاهش میزان هدایت پوشش را با افزایش درصد نانو کلی نشان می دهد. همچنین مشاهده می گردد شیب این روند کاهشی در محدوده پس از ۲٪ نانو کلی رخ می دهد، لذا حصول درصد بهینه در خصوص مقاومترین پوشش نانوکامپوزیتی در مقابل خوردگی را می بایست به تقابل دو اثر مانعیت کنندگی و هدایت در پوشش دانست.

به طور کلی نتایج نشان می دهند اضافه نمودن نانو کلی با افزایش خاصیت مانعیت کنندگی، سبب بهبود مقاومت به خوردگی پوشش می شود و بهترین خواص برای پوشش نانوکامپوزیتی غنی از روی با ۲ درصد نانو کلی به دست آمد.

همانطور که در شکل ۱۲ دیده می شود، پس از اینکه نمونه ها به مدت ۶۰۰ ساعت (۲۵ روز) در معرض مه نمکی در داخل کابین قرار گرفتند، تاول هایی در اطراف خراشها مشاهده گردید. همچنین یک محصول خوردگی قهوه ای رنگ (که مخلوطی از هیدروکسیدهای آهن است) در سطح تمامی نمونه ها مشاهده گردید. در نمونه های پوشش داده شده با نانوکلی هیچ تاولی مشاهده نشد، اما لایه لایه شدن و نفوذ آب در اطراف خراشها مشاهده شد که به ترتیب کاهشی به صورت $PNC5 < PNC4 < PNC3 < PNC2 < PNC1$ می باشند. افزایش مقاومت به خوردگی همه پوشش های نانوکامپوزیتی مورد بررسی می تواند ناشی از ماهیت طبیعی، شکل و سائز نانوپیکمنت ها باشد که تمام شیارها و خلل و فرج های پوشش پلیمری را پر می کنند و چسبندگی پوشش به زیر لایه را بهبود می بخشند. همانطور که قبلا اشاره گردید این نانوپیکمنت ها سبب می شوند مواد خورنده مسـیر پرپیچ و خمتری را برای رسیدن به زیر لایه طی کنند.

۴- نتیجه گیری

در این پژوهش، اثر افزودن نانو کلی مونت موریلونیت کلوزایت A ۲۰ بر پوشش نانوکامپوزیتی غنی از روی

مراجع

1. Subrahmanya Shreepathi, Priyansh Bajaj, B.P. Mallik. Electrochemical impedance spectroscopy investigations of epoxy zinc rich coatings: Role of Zn content on corrosion protection mechanism. *Electrochimica Acta* 55 (2010) 5129–5134.
2. Ole Oystein Knudsen, Unni Steinsmo, Marit Bjordal. Zinc-rich primers-Test performance and electrochemical properties. *Progress in Organic Coatings* 54 (2005) 224–229.
3. Ali Olad, Mohammad Barati, Hamidreza Shirmohammadi. Conductivity and anticorrosion performance of polyaniline/zinc composites Investigation of zinc particle size and distribution effect. *Progress in Organic Coatings* 72 (2011) 599–604.
4. Gul Ryu J., HyungSu K., polymer-clay nanocomposites prepared by power ultrasonic wave; synthesis and rheological properties, Sogang University, (2004) 478-486.
5. Hielscher T., Ultrasonic production of nano-size dispersions and emulsions, ENS'05 Paris, France, 14-16 December (2005) 287-294.
6. Renza H., Pathways targeting solvent-free PUR coatings, *Progress in organic coatings journal*, Elsevier Publication, (2001) 530-539.
7. Polymer nanocomposites: processing, characterization, application, Joseph H. Koo, McGraw-Hill Companies, United States of America, (2006) 193-202.

8. Wang J., Qin S., Study on the thermal and mechanical properties of epoxy–nanoclay composites: The effect of ultrasonic stirring time, University of Science and Technology, Beijing, (2007) 450-458.
9. Pohl M., Schubert H., Dispersion and deagglomeration of nanoparticles in aqueous solutions, Institute of Food Process Engineering, University of Karlsruhe, Germany, (2004) 128-137.
10. Strawhecker KE, Manias E. Structure and properties of poly(vinyl alcohol)/Na⁺-montmorillonite nanocomposites, Chem Mater, (2000) 413-421.
11. Okamoto M, Morita S, Taguchi H, Kim YH, Kotaka T, Tateyama H. Synthesis and structure of smectic clay/poly(methyl methacrylate) and clay polystyrene nanocomposites via in situ intercalative polymerization, Elsevier publication, Polymer (2000) 527-535.
12. Bandyopadhyay S, Giannelis EP. Thermal and thermomechanical properties of PMMA nanocomposites, Polymer Material and Science Engineering journal, (2000) 601-610.

بررسی رفتار الکتروشیمیایی و خوردگی فولاد زنگ نزن 304L در فرایند سولفیران

جابر نشاطی^{۱*}، شمس الدین عابدی^۲، مسیح حسینی جناب^۲، خالد فرصت^۲

^۱ استادیار، پژوهشکده حفاظت صنعتی، پژوهشگاه صنعت نفت

^۲ پژوهشگر، پژوهشگاه صنعت نفت

* نویسنده مسئول: neshatij@ripi.ir

تاریخ دریافت: ۱۳۹۱/۰۹/۱۰ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۱/۱۰/۲۰

چکیده

در این مقاله رفتار خوردگی فولاد زنگ نزن 304L در الکترولیت سولفیران به طریق آزمایشگاهی و پیلوتی مورد ارزیابی قرار گرفت. از تکنیکهای الکتروشیمیایی شامل منحنیهای تافل، منحنیهای پلاریزاسیون چرخه ای و اسپکتروسکوپی امپدانس (EIS) در بررسیهای آزمایشگاهی استفاده شد. آزمایشها در محدوده دمایی ۴۵-۳۵ درجه سانتی گراد انجام شد. بررسیهای آزمایشگاهی نشان داد نرخ خوردگی آلیاژ فولادهای زنگ نزن SS304L کمتر از 5 mpy در فرایند سولفیران پیشبینی می گردد. ضمناً بررسیها نشان داد علاوه بر خوردگی یکنواخت احتمال حفره زایی فولادهای زنگ نزن در محیط سولفیران وجود دارد. برای ارزیابی پیلوتی خوردگی آلیاژ مذکور روشهای کاهش وزن و پلاریزاسیون خطی (LPR) استفاده شد. نتایج حاصل با یافتههای آزمایشگاهی مطابقت داشت. علاوه بر این ارزیابیهای متالوگرافی و آنالیز سطح توسط تکنیکهای XRD، SEM و XRF انجام شد. نتایج بررسیهای متالورژیکی خوردگی آلیاژ مذکور، حاکی از خوردگی سطحی با مورفولوژی تشکیل حفرههای وسیع با دهانه پهن و خوردگی مرز بین دانه ای بود. عامل اصلی بروز این خوردگی سولفید هیدروژن مرطوب موجود در محیط می باشد. عامل ریشه ای در بروز خوردگی مذکور حساس شدن ساختار آلیاژ مورد بررسی می باشد. به نظر می رسد در حین ساخت و در طی فرایند سیکل سرد شدن مدت زمان زیادی در گستره حساس شدن باقی مانده به طوری که کاربیدهای کروم فرصت تشکیل در مرز دانه ها را یافته اند. خوردگی نیز از همین مرز دانه های حساس شده، آغاز شده و به درون لایه های سطحی راه یافته است. برای مبارزه با اثرات خوردگی پیشنهاد شد از آلیاژ SS304L حساس نشده استفاده شود و همچنین کنترل میزان دما ($T < 60^{\circ}\text{C}$) و حذف عامل مخرب یون کلرید صورت گیرد.

کلمات کلیدی: فرایند سولفیران، خوردگی، پلاریزاسیون، کاهش وزن، امپدانس الکتروشیمیایی، SEM.

Electrochemical and Corrosion Behavior of Stainless Steel 304L in SULFIRAN Process

Jaber Neshati^{*1}, Shamseddin Abedi², Masih Hosseini Jenab², Khaled Forsat²

¹ Assistant Professor, Research Institute of Petroleum Industry (RIPI)

² Researcher, Research Institute of Petroleum Industry (RIPI)

*Corresponding Author: neshatij@ripi.ir

Submission: November 30, 2012 Acceptance: January 09, 2013

Abstract

In this paper, Corrosion behavior of stainless steel 304L was evaluated in used catalyst solution in Sulfiran plant in temperature range 35-45°C. The electrochemical techniques consisted of polarization curves and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) were used in laboratory tests. It was found that the corrosion rate of S.S 304L alloy was predicted to be less than 5mpy. In the meantime, there is possibility of pitting corrosion on stainless steel 304L. The linear polarization resistance (LPR) and weight loss techniques were used for determination of corrosion rate in pilot test. In addition of surface analysis techniques such as XRD, XRF and SEM were applied in this research. The evaluations of metallurgical are carried too. Results of pilot tests confirmed founding's of laboratory tests. Investigation of metallurgical aspect of stainless steel 304L corrosion showed some corrosion in the from of wide shallow pits. Wet H₂S agent was main factor in corrosion induced damages because of sensitization of the investigated SS304L alloy .It seems the alloy has been sensitized during cooling down in solution annealing heat treatment. Corrosion was initiated from sensitized grain boundaries. Presences of O₂ in Sulfiran solution reduces corrosion of the alloy through repairment of iron oxide passive layer. For prevention and mitigation of resulted damage, unsensitized SS304L alloy should be used.

Keywords: Sulfiran Process, Corrosion, Polarization, Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS), Weight Loss, SEM.

۱- مقدمه

فرایندهای گوناگونی برای حذف گاز H_2S از گاز طبیعی توسط محققین ارائه شده است، از جمله می توان به موارد زیر اشاره کرد [۱]:

(الف) فرایند کلاوس^۱

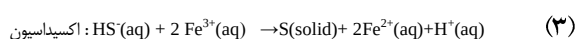
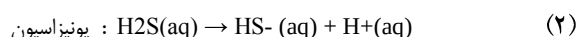
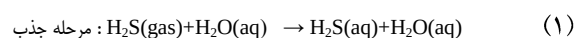
(ب) فرایند سلکتوکس^۲

(ج) فرایند کریستاسالف^۳

(د) فرایندهای اکسیداسیون - احیاء تر^۴

فرایند اکسیداسیون - احیاء تر یکی از فرایندهای مهم برای حذف سولفید هیدروژن از گاز محسوب می شود. این فرایند تحت عناوین سولفروکس^۵ و لوکات^۶ نیز معروف است و در کشور ایران تحت عنوان سولفیران^۷ آن را می شناسند. در فرایند مذکور از ترکیبات کمپلکس آهن (III) و وانادیوم در طی یک واکنش اکسیداسیون - احیاء درحضور اکسیژن جهت تبدیل سولفید هیدروژن به سولفور عنصری استفاده می شود [۲].

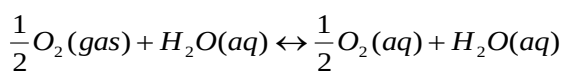
فرایند سولفیران در شکل ۱ نشان داده شده است. ستون جذب و احیاء دو بخش اصلی آن محسوب می شود. در ستون جذب، گاز سولفید هیدروژن موجود در گاز جذب محلول آبی کمپلکس $(EDTA/Fe^{3+})$ شده و یونیزه می شود (واکنشهای ۱ و ۲). در مرحله بعد عمل اکسیداسیون HS^- در حضور Fe^{3+} اتفاق می افتد (واکنش [۳-۷]).



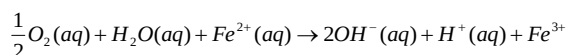
در واکنشهای فوق علامت aq نشان دهنده محیط آبی^۸ می باشد.

در ستون احیاء، هوا به داخل محلول آبی دمیده و جذب می شود تا آهن (II) را به آهن (III) اکسید می نماید (واکنشهای ۴ و ۵).

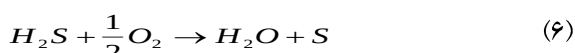
مرحله جذب اکسیژن (واکنش ۴):



مرحله اکسیداسیون (واکنش ۵):



بنابراین می توان واکنش کلی فرایند سولفیران را به صورت واکنش کلی (۶) نشان داد:



در این مقاله رفتار خوردگی آلیاژ فولادهای زنگ نزن 304L به طریق آزمایشگاهی و پایلوتی مورد بررسی قرار گرفت و از تکنیک های پیشرفته الکتروشیمیایی و آنالیز سطحی برای این منظور استفاده شد.

۲- مواد و روش تحقیق

با توجه به واکنش های شیمیایی کلی درگیر در فرایند سولفیران آزمایش های الکتروشیمیایی در شرایط زیر انجام گردید:

(الف) محلول کاتالیست حاوی Fe^{2+}/Fe^{3+} -EDTA همراه با هوادهی در دماهای ۴۵ ، ۴۰ ، ۳۵ درجه سانتی گراد و تعیین رفتار خوردگی آلیاژهای فولادهای زنگ نزن 304L.

(ب) محلول کاتالیست حاوی Fe^{2+}/Fe^{3+} -EDTA همراه با دمش گاز CO_2/H_2S در دماهای مذکور.

آزمایش های الکتروشیمیایی با دستگاه Potentiostat /Galvanostat Model 273A & SI 1255 (HF Frequency Response analyzer و نرم افزارهای M388 و M352 صورت گرفت. برای شبیه سازی منحنی های امپدانس از نرم افزار Zview استفاده شد. برای بررسی رفتار خوردگی آلیاژ از سه نوع تکنیک الکتروشیمی تحت شرایط زیر استفاده شد:

(الف) تکنیک منحنی های پلاریزاسیون (تافل)

بعد از استقرار تجهیزات آزمایش و رسیدن سیستم الکتروشیمیایی به یک حالت پایای نسبی منحنی های پلاریزاسیون در محدوده $\pm 300mV$ نسبت به پتانسیل مدار باز با سرعت $1mVSec^{-1}$ رسم شدند.

¹ Claus

² Selectox

³ Crystasulf

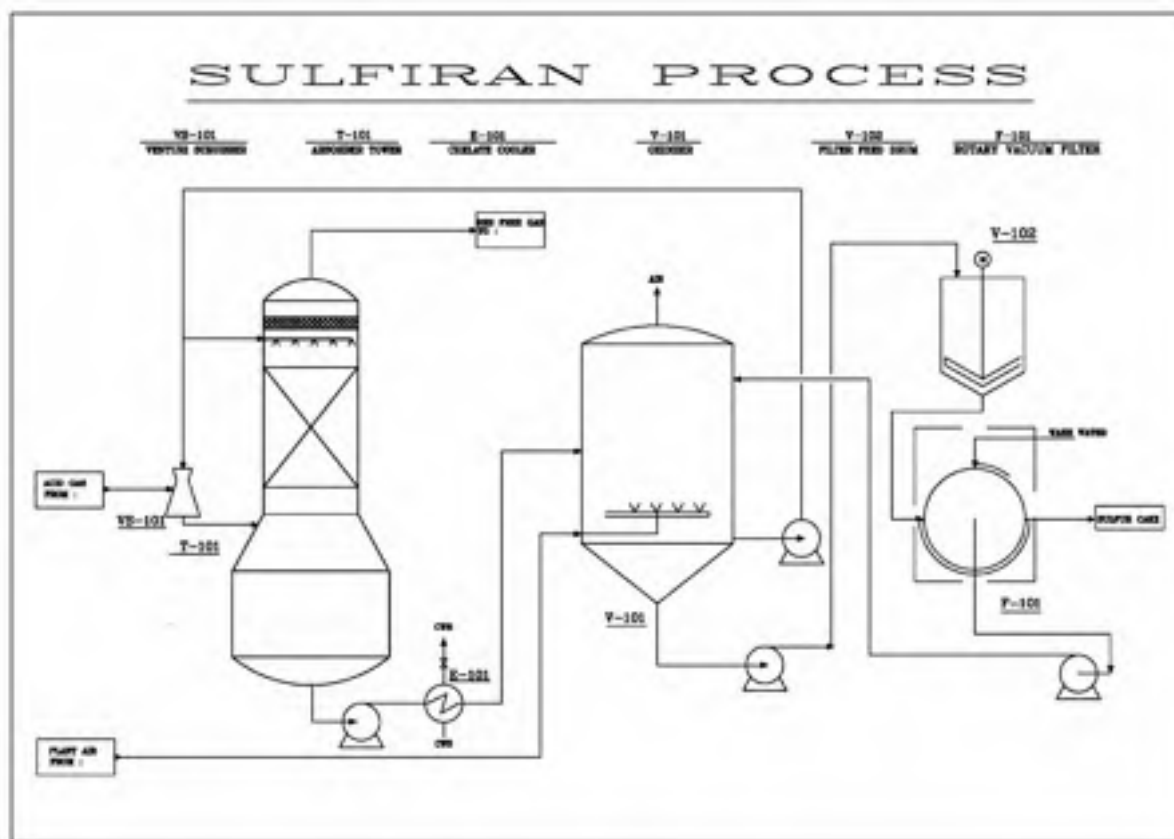
⁴ Wet oxidation (redox) process

⁵ Sulferox

⁶ Locat

⁷ Sulfiran

⁸ Aqueous



شکل ۱: شماتیک فرایند سولفیران.

از کاغذ سنباده با درجه ۸۰۰ صورت گرفت و با آب مقطر و استون چندین بار شستشو داده شدند. لازم به ذکر است pH محلول های آزمایش ۸ بود.

محلول کاتالیست به عنوان الکترولیت در آزمایش ها مورد استفاده قرار گرفت. گاز $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{S}$ به نسبت تقریبی ۸۰٪ به ۲۰٪ باهم ترکیب شده و در طول آزمایش ها به سیستم الکتروشیمی دمیده شدند و برای تنظیم دما از یک حمام آبی (LAUDA) استفاده شد. آزمایش ها در یک سل استاندارد (ASTM G5) انجام گرفت. آزمایش ها در محیط ساکن انجام شد و اثر چرخش محلول در آزمایش های پایلوتی مورد بررسی قرار گرفت.

برای بررسی های پایلوتی از پایلوت شیشه ای استفاده گردید، شماتیک آن در شکل ۲ نشان داده شده است. شکل موجود حاوی دو ستون شیشه ای جذب و اکسیداسیون می باشد گاز اسیدی حاوی ۳۵٪ سولفید هیدروژن و ۶۵٪ دی اکسید کربن از پائین وارد برج جذب می شود و با محلول کاتالیست ورودی

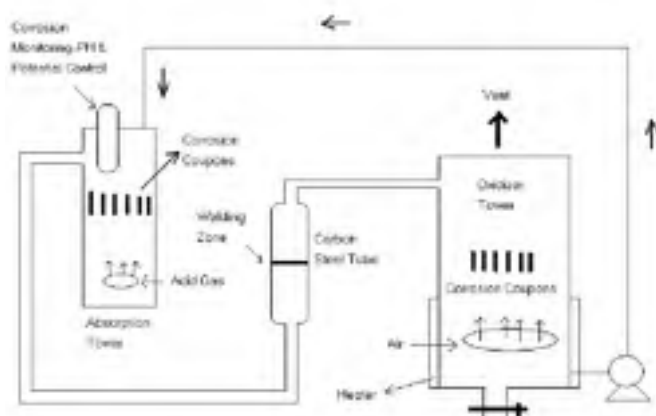
ب) تکنیک پلاریزاسیون چرخه ای

در این تکنیک بعد از رسیدن سیستم الکتروشیمیایی به یک حالت پایای نسبی و جهت رسیدن شاخه آندی منحنی های پلاریزاسیون به منطقه آزاد شدن اکسیژن، منحنی ها در محدوده حدود $800\text{mV} \pm$ نسبت به پتانسیل مدار باز با سرعت 1mVSec^{-1} رسم شدند.

ج) تکنیک اسپکتروسکوپی امپدانس

در این تکنیک، اندازه گیری های امپدانس در پتانسیل مدار باز با ولتاژ 5mV AC و در محدوده فرکانسی $0.01-10^4\text{Hz}$ رسم شدند.

در کلیه آزمایش های الکتروشیمیایی از الکترودهای میله ای گرافیت (دو عدد) به عنوان الکترود کمکی و از الکترود کالومل (SCE) به عنوان الکترود مرجع استفاده شد. الکترود کار آلیاژ S.S304L با سطح غوطه وری متفاوت بود که به تفکیک ارائه خواهد شد. آماده سازی الکترود کار با استفاده



شکل ۲: شماتیک پایلوت شیشه ای.

شده است. آنالیز منحنی‌ها در جدول ۲ آورده شده است. بررسی منحنی‌ها نشان می‌دهد H_2S عمدتاً شاخه آندی را به سمت جریان‌های بالاتر جابجا می‌کند. از طرف دیگر سرعت خوردگی عمومی آلیاژ فولاد زنگ نزن (304L) در دماهای مذکور بیشتر از حد مجاز (5 mpy) می‌باشد. نکته دیگر تغییرات نامنظم سرعت خوردگی با افزایش دماست. به نظر می‌رسد با تغییرات دما حلالیت گازهای CO_2/H_2S در محلول باعث تغییر سرعت خوردگی می‌گردد.

در شکل‌های زیر منحنی‌های نقطه چین محیط حاوی CO_2/H_2S و منحنی‌های توپر محیط هوادهی شده را نشان می‌دهند.

با توجه به احتمال حفره زایی آلیاژ S.S 304 L در سیستم مذکور منحنی‌های پلاریزاسیون چرخه ای در دمای ۴۰ درجه سانتی‌گراد برای هر دو محیط هوادهی شده و همراه با CO_2/H_2S رسم گردید. منحنی‌های حاصل در شکل ۴ نشان داده شده است.

آنالیز شکل ۴ در جدول ۳ داده شده است. بر این اساس در دو منطقه میزان شدت جریان در منحنی‌های رفت ثابت می‌ماند که دلیل بر تشکیل فیلم روی سطح می‌باشد، ولی با توجه به اینکه بر اساس پارامترهای جدول ۳، میزان شدت جریان فیلم (جریان روئین یا Passive) بزرگتر از شدت جریان خوردگی (I_{corr}) می‌باشد، بنابراین فیلم تشکیل شده نه تنها مانع از کاهش سرعت خوردگی نمی‌شود، بلکه سرعت خوردگی با تشکیل فیلم افزایش می‌یابد که ممکن است منجر

از بالای برج جذب تماس پیدا کرده و عمل جذب سولفید هیدروژن صورت می‌گیرد. سرعت ورود گاز اسیدی ۱ لیتر بر ساعت و محلول کاتالیست ۲/۵ لیتر بر دقیقه تنظیم گردید. با استفاده از یک المان حرارتی دمای محلول در طول آزمایش 42 ± 2 درجه سانتی‌گراد تنظیم گردید. جهت کنترل سرعت ورود گاز از pH متر استفاده شد به طوری که pH در محدوده 8.1 ± 0.2 در طول آزمایش ثبت گردید. مدت زمان آزمایش حدود ۱۹۰ ساعت بود. از محلول اسید اگزالیگ ۱۰ درصد مطابق استاندارد ASTM A262 به عنوان اچانت استفاده شد.

۳- نتایج و بحث

آنالیز شیمیایی لوله‌های فولاد زنگ نزن (304L) با روش کوانتومتری در جدول ۱ داده شده است. این نتایج با آلیاژ فولاد زنگ نزن 304L مطابقت می‌کند.

بعد از آنالیز لوله با برشکاری و مانت سرد، پروب‌های مناسب جهت آزمایش‌ها تهیه گردید. سطح الکتروود ۰/۴۸ سانتی‌متر مربع بود. بر اساس نتایج آنالیز شیمیایی و مطابق روش استاندارد ASTM G102 وزن اکسی‌والان آلیاژ مذکور ۲۵/۱۹ گرم و دانسیته آلیاژ براساس استاندارد ASTM G1 حدود ۷/۹۴ گرم بر سانتی‌متر مکعب در نظر گرفته شد.

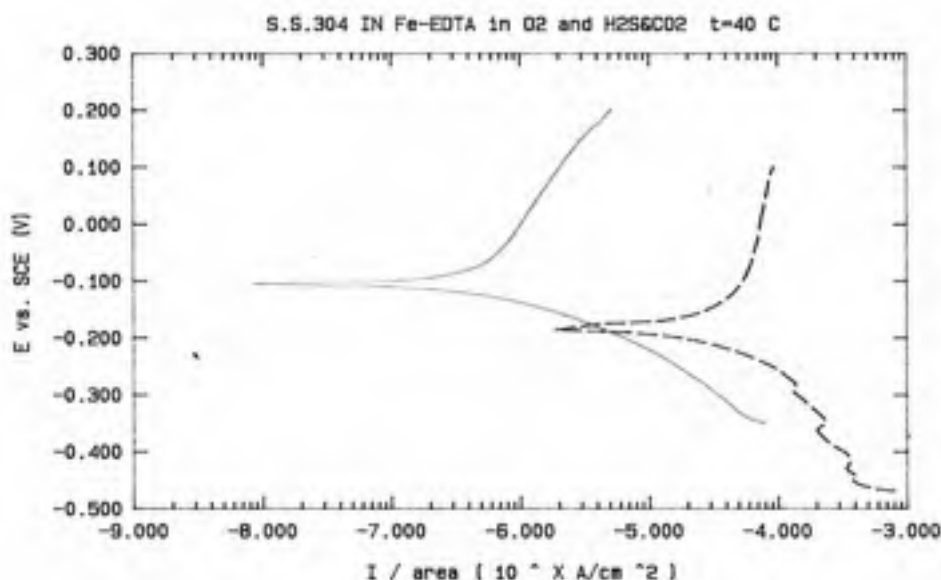
منحنی‌های پلاریزاسیون در محیط کاتالیست هوادهی شده و محیط حاوی CO_2/H_2S در دماهای مختلف رسم شد. منحنی پلاریزاسیون دمای ۴۰ درجه در شکل ۳ نشان داده

جدول ۱: آنالیز شیمیایی فلز پایه فولاد زنگ نزن 304 L

Fe	C	Si	Mn	P	Cr	Ni	Mo
68.1	0.0370	0.422	1.62	<0.005	18.6	10.2	0.372
Nb	Ti	V	W	S	Al	Co	Cu
0.0359	<0.005	0.0543	<0.005	0.005	0.0337	0.134	0.292

جدول ۲: نتایج آنالیز منحنی‌های پلاریزاسیون آلیاژ S.S.304 L در محیط ساکن کاتالیست در دماهای مختلف

دما (°C)	سیستم هوادهی شده					سیستم حاوی CO ₂ /H ₂ S				
	E _{corr} (mv)	I _{corr} (μA/cm ²)	β _a (v/decade)	β _c (v/decade)	C.R (mpy)	E _{corr} (mv)	I _{corr} (μA/cm ²)	β _a (v/decade)	β _c (v/decade)	C.R (mpy)
35	-326.2	0.4609	0.2469	0.01073	0.1882	-196.3	71.91	0.5253	0.4960	29.36
40	-222.1	1.472	0.2842	0.1337	0.6011	-182	49.44	0.9604	0.3167	25.5
45	-79	1.631	0.3226	0.1080	0.666	-184	77.60	0.5279	0.4773	31.68

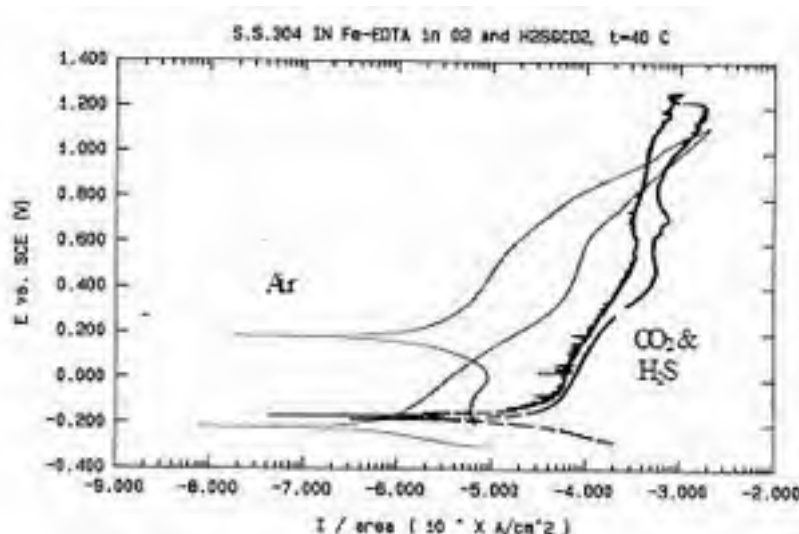
شکل ۳: منحنی‌های پلاریزاسیون آلیاژ S.S. 304L در محیط کاتالیست هوادهی شده و محیط حاوی CO₂/H₂S در دمای ۴۰ درجه سانتی‌گراد.

می‌کردند. در شکل ۵ منحنی‌های بود حاصل در دو محیط هوادهی شده و CO₂/H₂S در دمای ۴۰ درجه سانتی‌گراد آلیاژ S.S. 304L نشان داده شده است. بر این اساس سرعت خوردگی آلیاژ S.S. 304L محیط حاوی CO₂/H₂S نسبت به محیط هوادهی شده بیشتر می‌باشد، زیرا مقاومت آلیاژ در محیط CO₂/H₂S کمتر می‌باشد [۱۵-۱۰].

علاوه بر این منحنی‌های امپدانس با نرم افزار Z-view شبیه‌سازی شدند مدار معادل حاصل در این سیستم الکتروشیمیایی به صورت شکل ۶ ارائه می‌گردد با توجه به تخطل لایه‌های تشکیل شده یک ثابت زمانی با منحنی‌های حاصل تطابق بهتری نشان داد

به حفره‌زایی در نقاط تشکیل رسوب گردد. البته به علت عدم تشکیل فیلم محافظ احتمال حفره‌زایی کم است و نیاز به آزمایش‌های پایلوتی است. از طرف دیگر، هر چقدر E_{protection} زیاد باشد مقاومت آلیاژ نسبت به خوردگی حفره‌ای زیاد می‌شود [۸ و ۹]. بر این اساس مقاومت آلیاژ در برابر خوردگی حفره‌ای در محیط هوادهی شده بیشتر از محیط CO₂/H₂S می‌باشد.

از رسم منحنی‌های امپدانس هم برای بررسی سرعت و مکانیزم سیستم فوق استفاده گردید. لازم به ذکر است نتایج منحنی‌های امپدانس و پلاریزاسیون کاملاً همدیگر را تأیید

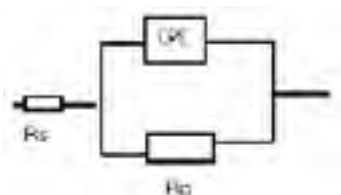


شکل ۴: منحنی‌های پلاریزاسیون چرخه ای آلیاژ S.S.304L در دمای 40°C برای محیط هوادهی شده و محیط حاوی CO₂/H₂S.

جدول ۳: پارامترهای حاصل از آنالیز منحنی‌های پلاریزاسیون چرخه ای در دمای ۴۰ درجه سانتی گراد آلیاژ S.S. 304 L

پارامتر	E_{corr} (mV vs SCE)	I_{corr} ($\mu A/cm^2$)	$I_{passive}^{(1)}$ ($\mu A/cm^2$)	$I_{passive}^{(2)}$ ($\mu A/cm^2$)	E_{pit} (mV vs SCE)	$E_{Protection}$ (mV vs SCE)
محیط هوادهی شده	-214.9	0.8452	2.5	79	659.6	82.7
محیط CO ₂ /H ₂ S	-173.9	41.68	50	527.2	960.0	-16.36

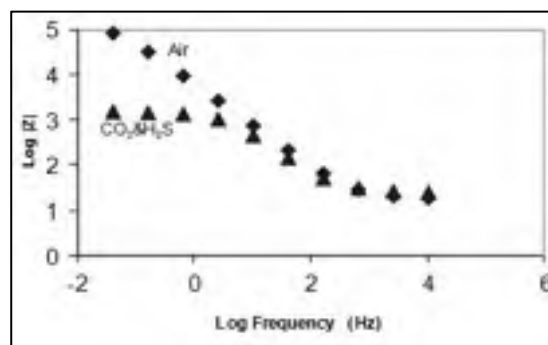
جهت اندازه‌گیری سرعت خوردگی متوسط آلیاژ فولاد زنگ‌نزن 304 L در برج جذب و هوادهی قرار داده شدند که بعد از اتمام آزمایش نتایج اندازه‌گیری شده در جدول ۵ ارائه شده است. لازم به ذکر است از هر آلیاژ ۲ عدد در هر ستون قرار داده شد.



شکل ۶: مدار معادل حاصل از شبیه‌سازی محیط کاتالیست ساکن هوادهی شده و محیط حاوی CO₂/H₂S برای آلیاژ S.S. 304 L

برای محاسبه خوردگی متوسط بر اساس از استاندارد ASTM G1 استفاده شد. با مقایسه جداول ۳ و ۵ در محیط حاوی گاز اسیدی به نظر می‌رسد در ابتدای غوطه‌وری سرعت خوردگی بالا می‌باشد، ولی بعد از تشکیل فیلم سرعت خوردگی متوسط کاهش می‌یابد.

نتایج حاصل از آنالیز و شبیه‌سازی منحنی‌های امپدانس در جدول ۴ ارائه شده است. همان‌طور که مشخص است با افزایش CO₂/H₂S به محیط کاتالیست R_p شدیداً افت می‌کند. این به مفهوم افزایش شدید شدت جریان خوردگی است. به نظر می‌رسد با افزایش دما ماهیت لایه‌های تشکیل‌شده تغییر می‌یابد و علیرغم انتظار برای افزایش سرعت خوردگی، مقدار آن کاهش می‌یابد.



شکل ۵: منحنی‌های امپدانس آلیاژ S.S. 304 L در محیط هوادهی شده و محیط حاوی CO₂/H₂S کاتالیست در دمای ۴۰ درجه سانتی گراد.

جدول ۴: نتایج حاصل از شبیه سازی منحنی های EIS آلیاژ S.S 304 L

محیط	R_s ($\Omega.cm^2$)	R_p ($\Omega.cm^2$)	CPE (Ω^{-1})	N
محیط کاتالیست هوادهی شده (35°C)	27.5	67500	4.5×10^{-5}	0.86
محیط کاتالیست حاوی CO_2/H_2S (35°C)	26.8	1618	6×10^{-5}	0.85
محیط کاتالیست هوادهی شده (40°C)	20	86500	3×10^{-5}	0.92
محیط کاتالیست حاوی CO_2/H_2S (40°C)	35	1700	5×10^{-5}	0.9
محیط کاتالیست هوادهی شده (45°C)	30	88000	2.75×10^{-5}	0.92
محیط کاتالیست حاوی CO_2/H_2S (45°C)	30	1850	4×10^{-5}	0.94

سولفیدی را کاهش می دهد. ضمناً ترکیبات کلر باعث ایجاد عمل حفره زایی در سطح آلیاژ می گردند.

تصاویر ریز ساختار نمونه های SS 304L مورد آزمایش پیلوتی در شکل ۷ ارائه شده است. یاد آوری می گردد نمونه دارای ناحیه جوش بود. ساختار مذکور آستینیتی بوده که رسوب ذرات کاربیدی در مرز دانه های فاز آستینیت قابل مشاهده می باشد. به نظر می رسد در حین ساخت آلیاژ عملیات آنیل انحلالی^۵ به خوبی صورت نگرفته یا سرعت سرد شدن به قدری آهسته بوده که به کاربیدها اجازه تشکیل شدن در مرز دانه ها را داده است، یا احتمالاً حین سرد شدن، آلیاژ در گستره دمایی حساس شدن زیاد مانده است (شکل ۷-الف).

جدول ۵: نتایج خوردگی متوسط حاصل از بررسی های

پیلوتی بر روی آلیاژهای S.S304

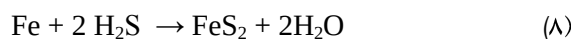
ستون	آلیاژ S.S 304 L	
	سطح آلیاژ (cm^2)	سرعت خوردگی متوسط (mpy)
ستون جذب	35.584	0.1157
	36.348	0.1635
ستون هوادهی	36.316	0.03148
	36.11	0.1203

در ناحیه HAZ به دلیل افزایش بالای دما و سریع سرد شدن آلیاژ، هیچ گونه ذره کاربیدی در مرز دانه های آستینیت ملاحظه نمی شود (شکل ۷-ج). علاوه بر این دو قلوئی های

رسوبات روی آلیاژ فولادهای زنگ نزن 304L قرار گرفته در ستون هوادهی، با تکنیک XRF عنصر گوگرد را در سطح آلیاژ نشان داد. در صورتیکه بررسی های XRD بر روی رسوبات آلیاژ 304L ستون هوادهی عناصر S، Fe، K، Ca، V، Mn، Cu، Cr و Zn مشاهده شد. تحقیقات آزمایشگاهی و میدانی نشان داده است محصول خوردگی سولفید هیدروژن بر روی آلیاژهای آهن عمدتاً تا دمای ۹۰ درجه سانتی گراد سولفید آهن به شکل آلتروپی مکیناویت^۱ می باشد. مکیناویت غیر استوکیومتری بوده و به شکل $FeS_{(1-x)}$ (اغلب مواقع به صورت Fe_9S_8) نشان داده می شود. واکنش کلی تشکیل آن به صورت زیر می باشد [۱۶]:

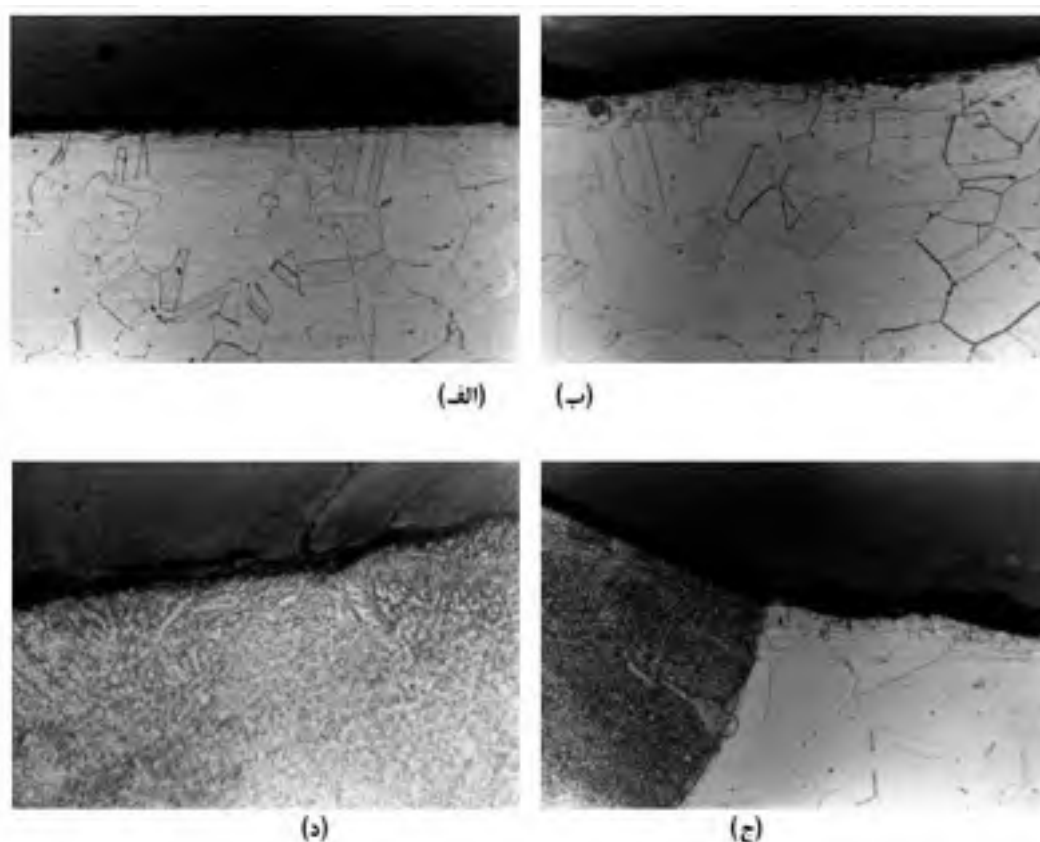
$$9Fe + 8H_2S \rightarrow Fe_9S_8 + 8H_2 \quad (7)$$

در دماهای بالاتر احتمال تشکیل ترولایت^۲ و پیروتیت^۳ وجود دارد (واکنش ۸):



از طرف دیگر بررسی ها نشان می دهد در محیط هایی که فقط H_2S حضور دارد فیلم های سطحی حاصل از عمل خوردگی ترکیبی از پیروتیت $[Fe_{(1-x)}S, (x=0-0.2)]$ و پیریت (FeS_2) می باشد. این محصولات نقش محافظتی خوب در برابر خوردگی آلیاژ دارند، ولی در حضور دی اکسید کربن و ترکیبات کلر نقش محافظتی محصول خوردگی (FeS : به شکل کانزیت^۴) کم می گردد. علاوه بر این، وجود تلاطم در سیال نقش حفاظتی فیلم های

^۱ Mackinawite^۲ Troilite^۳ Pyrrhotite^۴ Kansite^۵ Solution Annealing Treating



شکل ۷: تصاویر ریزساختار نمونه‌های فولاد زنگ نزن نوع 304L (الف) فلز پایه (۱۰۰x)، (ب) ناحیه فلز پایه + ناحیه HAZ (۱۰۰x)، (ج) ناحیه HAZ + جوش (weld) (۱۰۰x) و (د) نوک گرده جوش (۲۰۰x).

در شکل ۸ ملاحظه می‌شود که مقداری خوردگی با مورفولوژی حفره‌زنی در سطح آلیاژ واقع شده است. حفره‌های مذکور از نوع حفره‌های پهن و وسیع^۳ می‌باشند. در تصویر (۸- و) بروز یک ترک کوچک در مرز دانه چسبیده به ناحیه جوش مشاهده می‌شود. علاوه بر این یک میکرو ترک نیز در کف حفره حادث شده در ناحیه HAZ نمونه که در نزدیکی ترک مذکور قرار دارد، در شکل مذکور ملاحظه می‌شود. در مجموع خوردگی‌های حادث شده محدود به ضخامت چند دانه سطحی آلیاژ می‌باشد و اثراتی از خوردگی در نواحی مغز و حتی نواحی نزدیک به سطح ملاحظه نمی‌شود.

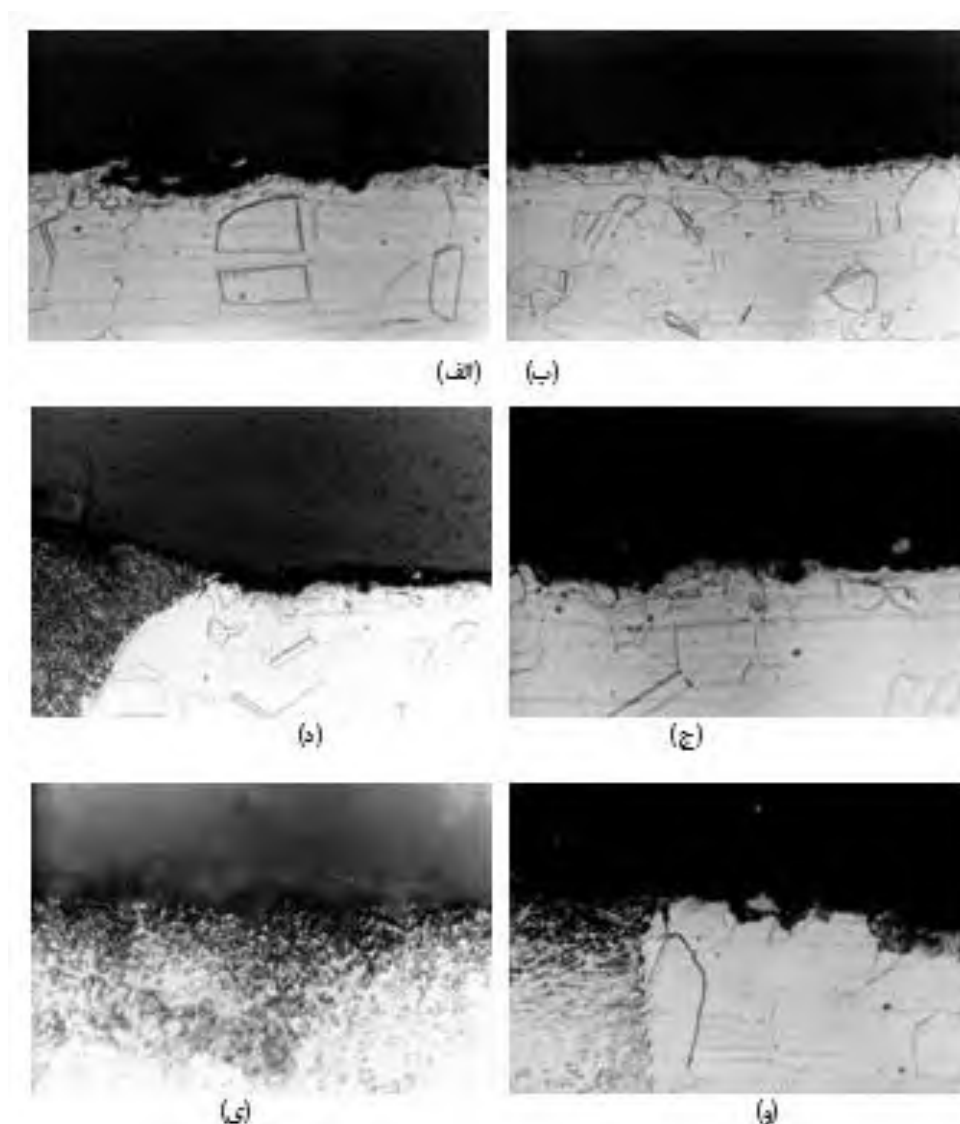
در شکل ۹ تصاویر تهیه شده از سطوح کوبین‌های کار گذاشته شده در ستون هوادهی ارائه شده است. ملاحظه می‌شود که بجز در ناحیه کناری گرده جوش (شکل ۹-د)

آنیلی و خطوط جریان^۱ ناشی از فرایند نورد نیز در زمینه ساختار دیده می‌شوند. در کل به نظر می‌رسد ساختار 304L مورد بررسی حالت حساس شده^۲ می‌باشد. تصاویر ارائه شده از ریز ساختار آلیاژ 304L در شکل ۷ برای قبل از در معرض قرار گرفتن آلیاژ با محیط‌های خورنده ستون جذب و هوادهی بوده و کلیه آنها از ناحیه لبه نمونه تهیه شده تا بعداً بتوان تأثیر محیط‌های خورنده ستون هوادهی را بر روی این نمونه‌ها، از طریق مقایسه تصاویر، ارزیابی نمود. ملاحظه می‌شود که به غیر از ناحیه HAZ در سایر نواحی فلز پایه و جوش، آلیاژ از صافی سطح خوبی برخوردار می‌باشد. تصاویر میکروسکوپی از مورفولوژی خوردگی حادث در مناطق مختلف کوبین‌های قرار داده شده در ستون جذب و ستون هوادهی به ترتیب در شکل‌های ۸ و ۹ ارائه شده است.

¹ Stream Line

² Sensitized

³ Wide Shallow Pits



شکل ۸: تصاویر میکروسکوپی از مورفولوژی خوردگی حادث شده بر روی کوپن‌های 304L کار گذاشته شده در ستون جذب (الف) فلز پایه (۲۰۰x)، (ب) فصل مشترک فلز پایه با ناحیه HAZ (۱۰۰x)، (ج) ناحیه HAZ (۲۰۰x)، (د) فصل مشترک ناحیه HAZ با جوش (Weld) (۱۰۰x)، (و) مجدداً فصل مشترک ناحیه HAZ با جوش در طرف دیگر نمونه (۲۰۰x) و (ی) کله گرد جوش (۲۰۰x).

گوگرد در طیف آنالیز این نواحی بخصوص در فلز پایه و HAZ می‌باشد.

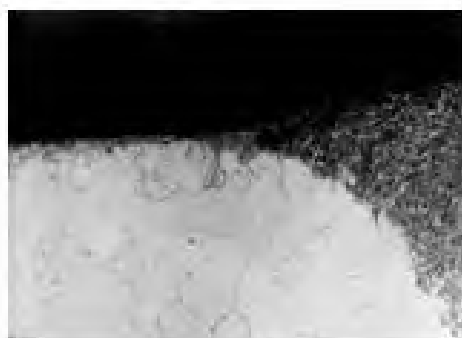
به منظور بررسی مورفولوژی خوردگی روی سطوح نمونه‌های کار گذاشته شده در ستون جذب، یکی از آنها را در محلول اسید کلریدریک ۶ نرمال حاوی ماده ممانعت‌کننده هگزامتیل تترآمین به صورت اولتراسونیک تمیزکاری سطحی کرده تا محصولات خوردگی از سطوح پاک شوند و به وسیله SEM از مورفولوژی سطوح

که به نظر دچار خوردگی حفره‌ای شده است، بقیه نواحی سطح آلیاژ سالم و عاری از هر گونه مورفولوژی خوردگی می‌باشند.

مورفولوژی محصولات خوردگی تشکیل شده بر روی نواحی فلز پایه، HAZ و جوش کوپن‌های کار گذاشته شده در ستون جذب به همراه آنالیز این محصولات به کمک آنالیزور EDAX میکروسکوپ SEM به ترتیب در شکل ۱۰ ارائه شده است. نکته قابل ملاحظه، مشاهده عنصر مخرب



(الف)



(ب)



(ج)



(د)



(ه)

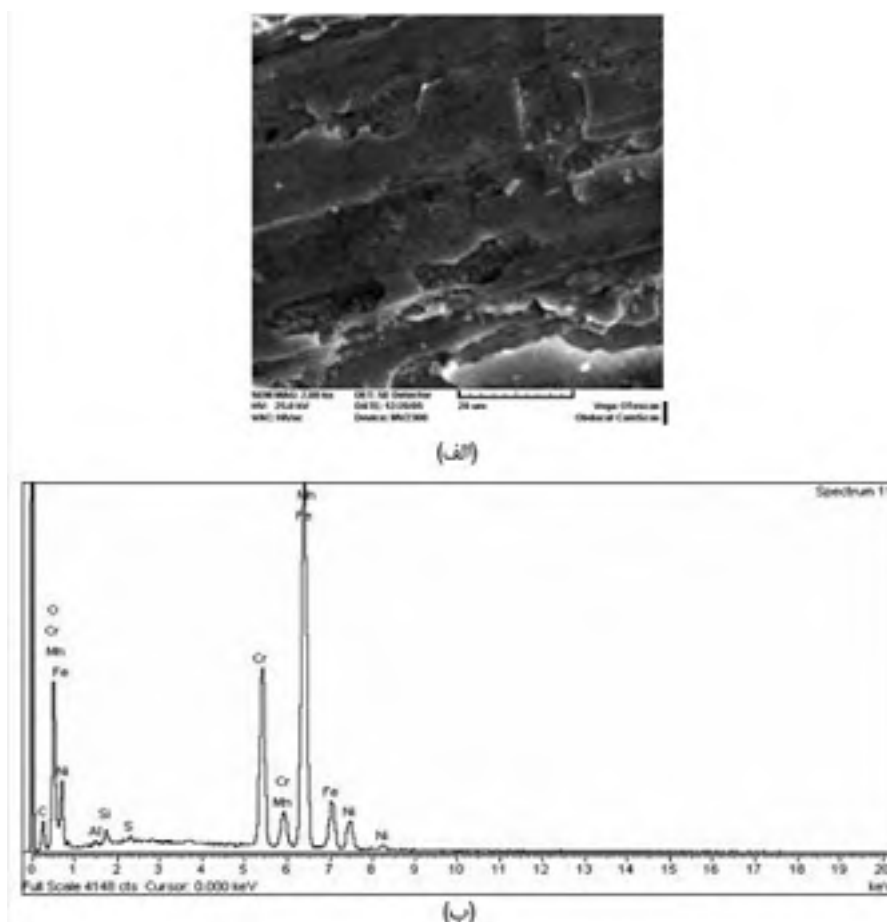
شکل ۹: تصاویر میکروسکوپی از مورفولوژی خوردگی حادث شده بر روی کوبین‌های 304L کار گذاشته شده در ستون هوادهی. (الف) ناحیه فلز پایه (۱۰۰x)، (ب) ناحیه HAZ (۲۰۰x)، (ج) فصل مشترک ناحیه HAZ با ناحیه جوش (۱۰۰x)، (د) ناحیه کنار جوش (۲۰۰x) و (ه) کله کرده جوش (۲۰۰x).

یکدیگر در حین پیشروی بدرون ساختار و تشکیل حفرات وسیعتر با دهانه پهن بوده است. در یک مورد هم خوردگی بین دانه ای پیش رونده ای در فصل مشترک جوش‌ها با زمینه (شکل ۸- و) به وجود آمده است.

۴- نتیجه گیری

نتایج حاصل از بررسی‌های آزمایشگاهی و پایلوتی آلیاژ فولاد زنگ‌نزن SS304L در محلول کاتالیست سولفیران

خورده شده عکس‌برداری گردید. تأثیر چاله‌های شیار مانند به وجود آمده توسط خوردگی تا حدودی روی سطوح فلز به خصوص در نواحی فلز پایه و HAZ قابل مشاهده می‌باشد. نتایج نشان داد مقداری خوردگی در سطوح در تماس نمونه‌های 304L، به خصوص بر روی سطح نمونه‌هایی که در ستون جذب قرار داشتند، رخ داد. عمده مورفولوژی خوردگی حادث شده نیز علاوه بر تشکیل کاربید کروم، تشکیل حفرات، رشد این حفرات و وصل شدن آنها به



شکل ۱۰: (الف) تصویر مورفولوژی محصولات خوردگی تشکیل شده در ناحیه HAZ کوپن‌های 304L کار گذاشته شده در ستون جذب به همراه، (ب) آنالیز ترکیب شیمیایی این محصولات.

پایلوتی آلیاژ تحت هیچ‌گونه تنش نمی‌باشد، لذا ترک خوردگی در نواحی جوش مشاهده نشد. البته کاربیدهای کروم قابل مشاهده بود. بنابراین در شرایط عملیاتی ممکن است ترک در ناحیه جوش‌ها به وجود آید.

نشان داد سرعت خوردگی آلیاژ فولاد زنگ نزن SS304L در این محیط کمتر از 5mpy پیش‌بینی می‌گردد. با وجود این، بررسی‌های متالورژیکی آلیاژ نشان داد خوردگی سطحی با مورفولوژی تشکیل حفره‌های وسیع با دهانه پهن در آلیاژ مشاهده می‌شود. به نظر می‌رسد با توجه به اینکه در محیط

مراجع

1. Reprinted from world oil. July 2001, pp102- 108.
2. "Process screening analysis of alternative Gas treating and sulfur removal for Gasification", revised final report, December 2002, www.sfapacific.com.
3. A.E. Chute, " Tailor sulfurs Plants to unusual Conditions, Hydrocarbon Processing, April 1977, pp119-124.
4. J.E. Johnson, oil & Gas Journal, Nov 22, 1993, pp101-112.
5. Dean Freeman, oil & Gas Journal, Oct 200, 2003, pp56-59.
6. "The state of iron- redox sulphur plant technology", Hydrocarbon Asia, SEPT/OCT 2004, pp 48-51.

7. "Process for H₂S removal from low-volume gas streams tested, oil & Gas Journal, Sept 13,1993, pp 70-72.
8. M. Gomez-Duran, D. D. Macdonald, Corrosion science, 48, 2006, pp1608-1622.
9. M. Gomez-Duran, D. D. Macdonald, Corrosion science, 45, 2003, pp145-152.
10. Bruce Craig, France, Metcorr “ Corrosion product analysis- a road Map to Corrosion in oil and Gas production., Material performance, August 2002,pp56-58.
11. Russel D. Kane, Richard. J. Horvath, Michael S. Cayard, Book of “wet H₂S Cracking of Carbon Steels and weldment ", page 591-601.
12. X.Jiang , Y.G.Zheng , w.ke , Corrosion science 47,2005,pp2636-2658.
13. D.A.Lopez , S.N.Simison , SR.de Sanches, Corrosion Science 47,2005,pp735-755.
14. Policarpo Galicia, Electrochimica Acta 50 , 2005, pp 4451-4460.
15. C.Sanches , Corrosion science 47,2005, pp735-755.
16. M. Gomez-Duran, D. D. Macdonald, Corrosion science, 49, 2007, pp3112-3117.

بررسی اثر SiO_2 در مقاومت به خوردگی پوشش گالوانیزه

نصراله اسلام زاده^{۱*}، محمد قربانی^۲

^۱ دانشجوی دکتری مواد، دانشکده مواد دانشگاه آزاد اسلامی واحد نجف آباد

^۲ استاد، دانشکده مهندسی و علم مواد دانشگاه صنعتی شریف

* نویسنده مسئول: neslamzadeh@yahoo.com

تاریخ دریافت: ۱۳۹۱/۰۷/۲۵ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۱/۱۱/۱۱

چکیده

در این تحقیق به منظور بررسی اثر SiO_2 بر مقاومت به خوردگی روی، پوشش های گالوانیزه کامپوزیتی Zn-SiO_2 به روش غوطه وری گرم در سطح فولاد کم کربن ایجاد و مورد بررسی قرار گرفت. در ابتدا شرایط ایجاد پوشش گالوانیزه مرغوب بر مبنای ایجاد یک پوشش با ضخامت مناسب تعیین و با استفاده از ذرات SiO_2 با ابعاد زیر ۵۰ میکرون پوشش های گالوانیزه کامپوزیتی تهیه شد. در مرحله فلاکسینگ ذرات SiO_2 در سطح فولاد قرار داده و سپس گالوانیزاسیون انجام شد. به منظور بررسی رفتار مقاومت به خوردگی پوشش های تهیه شده از آزمون های الکتروشیمیایی مختلف همچون اندازه گیری تغییرات پتانسیل نسبت به زمان، پلاریزاسیون آندی و آزمایش پاشش نمک استفاده شد. از میکروسکوپ الکترونی SEM و میکروسکوپ نوری جهت بررسی اثر SiO_2 بر مورفولوژی و ضخامت پوشش گالوانیزه استفاده شد. با توجه به نتایج حاصل از آزمون پاشش نمک، پوشش تهیه شده از محلول فلاکس حاوی ۰/۱ درصد SiO_2 در مقایسه با پوشش روی خالص به اندازه تقریباً ۵۸ درصد کاهش در سرعت خوردگی داشته است. با توجه به نتایج حاصل از این تحقیق کاهش ضخامت پوشش به اندازه ۳۴ درصد و بهبود ساختار فازی پوشش گالوانیزه از مهم ترین نتایج حضور ذرات SiO_2 در پوشش می باشد که باعث افزایش مقاومت به خوردگی پوشش شده است.

کلمات کلیدی: پوشش گالوانیزه کامپوزیتی Zn-SiO_2 ، ذرات SiO_2 ، مقاومت به خوردگی روی، ضخامت پوشش.

Investigation of the Effect of SiO_2 on Corrosion Resistance of Galvanized Coating

Nasrollah Eslamzadeh^{1*}, Mohammad Ghorbani²

¹ PhD Student, Materials Science and Engineering Department, Islamic Azad University
branch of Najafabad

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

*Corresponding Author: neslamzadeh@yahoo.com

Submission: October 16, 2012 Acceptance: January 30, 2013

Abstract

In the present work the effect of SiO_2 on corrosion resistance of hot dip galvanized coating on low carbon steel was studied. At first, conditions of forming a good galvanized coating with suitable thickness obtained and with use of SiO_2 particles of under 50 microns particle size, the composite galvanized coating formed. The SiO_2 particles added in fluxing step to flux bath and then galvanizing process was performed. To study the behavior of coatings, different electrochemical techniques such as open circuit potential measurements, anodic polarization and salt spray test used. The effect of SiO_2 on surface morphology and thickness of galvanized coating was studied using scanning electron microscopy and optical microscopy. According to results of salt spray test, corrosion rate of coating obtained from flux solution containing 0.1 percent SiO_2 particles, in compared with the pure zinc coating, decrease about 58 percent. According to result of this research, decrease in coating thickness about 34 percent and modification of phase structure of galvanized coating are the important results of presence of SiO_2 in coating that increase the corrosion resistance of coating.

Keywords: Zn- SiO_2 composite galvanized coating, SiO_2 particles, zinc corrosion resistance, coating thickness.

۱- مقدمه

پوشش های گالوانیزه روی در سطح فولاد با داشتن فازهای بین فلزی مختلف ازجمله فاز اتا که همراه با محلول جامد روی می باشد، فاز زتا با ترکیب شیمیایی FeZn_{13} که معمولاً در دماهای بالای ۴۹۰ درجه سانتی گراد وجود ندارد، فاز دلتا که در دمای اتاق پایدار بوده و به دو فرم نرده ای و چسبنده وجود دارد و فاز گاما که دارای گسترده حلالیت جامد است، را می توان جزء قدیمی ترین، ساده ترین و درعین حال ارزان ترین پوشش های فلزی مورد استفاده در صنایع مختلف و به ویژه در محیط های خورنده دانست که با توجه به نیازهای موجود مطالعات مختلفی جهت بهبود خصوصیات مورد نیاز آن انجام شده است. از جمله نتایج این مطالعات تولید پوشش های گالوانیزه کامپوزیتی می باشد که دارای خواص و کارایی مناسب تری می باشند؛ بدین صورت که تلفیق خواص فلزی زمینه همچون استحکام و چسبندگی مناسب، قابلیت تغییر فرم و غیره با خواص خاص ذرات تقویت کننده مختلف منجر به تولید پوشش هایی با خواص دلخواه می شود [۱و۲]. با توجه به تحقیقات انجام شده از ذرات تقویت کننده اکسیدی مختلفی جهت تولید پوشش های گالوانیزه کامپوزیتی استفاده شده است که در نتیجه در مقایسه با پوشش های گالوانیزه، پوششی با خصوصیات بهتر از لحاظ چسبندگی پوشش به زمینه، افزایش فشردگی و یکنواختی سطح پوشش و کاهش میکروترک ها در سطح پوشش حاصل که منجر به بهبود خصوصیات مقاومت به خوردگی و مقاومت به سایش و همچنین بهبود خصوصیات مکانیکی شده است [۳-۶].

سیلیس اکسیدی سفیدرنگ با دانسیته ۲-۲/۳ گرم بر سانتی متر مکعب از جمله ذرات تقویت کننده اکسیدی است که به خاطر برخی خصوصیات ویژه نظیر مقاومت به سایش بالا، استحکام مناسب و غیره جهت ایجاد پوشش های کامپوزیتی مختلف که کاربرد این نوع پوشش ها در زمینه های مختلف و متنوع می باشد، مورد استفاده قرار می گیرد؛ به گونه ای که حضور ۳ درصد از ذرات SiO_2 در زمینه برنز آلومینیوم منجر به ایجاد پوشش کامپوزیتی با مقاومت به خوردگی سایشی

بسیار بالا جهت کاربرد در صفحه کلاچ شده است [۴]. طی تحقیقات انجام شده از ذرات Fe_3O_4 ، TiO_2 ، ZnO ، ZrO و CuO و NiO به عنوان ذرات تقویت کننده در زمینه سیلیکاتی استفاده شده است. پوشش های کامپوزیتی SiO_2/CuO و SiO_2/NiO نیز از دیگر کامپوزیت های تولید شده در این زمینه می باشند که طبق نتایج حاصل، NiO در مقایسه با CuO اثر بهتری در افزایش مقاومت به خوردگی کامپوزیت حاصل داشته است [۶].

طی تحقیقی که توسط یان و همکارانش انجام شد [۷] از حضورهمزمان TiO_2 و SiO_2 جهت افزایش مقاومت به خوردگی پوشش های Al_2O_3 استفاده شد. طبق نتایج با حضور ۳ درصد SiO_2 و ۳ درصد TiO_2 در زمینه Al_2O_3 کامپوزیتی حاصل می شود که در آن میکروترک ها و تخلخل ها کاهش یافته و مقاومت به خوردگی پوشش افزایش می یابد. نانوذرات SiO_2 و CeO_2 در سطح پوششهای P-W-Ni باعث تشکیل پوشش کامپوزیتی با سطح یکنواخت و فشرده ای می شوند که علاوه بر افزایش میکروسختی و مقاومت به سایش پوشش، مقاومت به خوردگی داغ پوشش را نیز افزایش می دهند [۸].

ازجمله مشکلات موجود در تولید پوشش های گالوانیزه کامپوزیتی با استفاده از ذرات SiO_2 ، عدم غوطه وری این ذرات در مذاب روی می باشد. لذا در این تحقیق جهت بررسی اثر SiO_2 در مقاومت به خوردگی پوشش گالوانیزه، با استفاده از محلول فلاکس حاوی ذرات SiO_2 ، پوشش کامپوزیتی Zn-SiO_2 در سطح فولاد کم کربن به روش غوطه وری گرم تهیه شد و رفتار مقاومت به خوردگی آنها مورد بررسی قرار گرفت.

۲- مواد و روش تحقیق

۲-۱- انتخاب فولاد زمینه و آماده سازی

از ورقه های فولاد کم کربن با ابعاد $۳۰ \times ۵۰ \times ۱$ میلی متر به عنوان زمینه جهت پوشش کامپوزیتی Zn-SiO_2 استفاده شد و آماده سازی سطحی با استفاده از سنباده های کاغذی از شماره ۱۰۰ تا ۸۰۰ جهت حذف اکسیدهای سطحی انجام

آنها نیز به صورت عمودی و با سرعت یکنواخت انجام و در نهایت پوشش ایجاد شده در هوای محیط سرد شد.

۳-۲- بررسی خواص پوشش

به منظور بررسی اثر SiO_2 در ضخامت پوشش ضخامت سنجی پوشش مطابق با استاندارد ASTM B525 و همچنین با استفاده از مطالعات میکروسکوپ نوری در سطح مقطع انجام شد. سختی پوشش مطابق با استاندارد ASTM B 384-899 مورد بررسی قرار گرفت. از آزمایش خمش جهت بررسی چسبندگی پوشش گالوانیزه کامپوزیتی و مقایسه آن با پوشش روی خالص استفاده شد؛ بدین صورت که دو لبه نمونه پوشش دار خم شد تا به موازی هم برسد و سپس لبه ها به حالت اولیه برگردانده شد. سپس با استفاده از میکروسکوپ نوری سطح خم شده از لحاظ میزان ترک های ایجاد شده در پوشش مورد بررسی قرار گرفت. جهت بررسی اثر ذرات SiO_2 بر ریز ساختار و توزیع آنها در پوشش از میکروسکوپ نوری و الکترونی استفاده شد.

جهت بررسی تغییرات پتانسیل پوشش نسبت به زمان، تغییرات پتانسیل پوشش در یک دوره ۳۰ روزه در محلول کلرید سدیم با غلظت ۳/۵ درصد مورد بررسی قرار گرفت. همچنین مطالعات پلاریزاسیون آندی در سطح پوشش گالوانیزه کامپوزیتی و پوشش روی خالص با استفاده از دستگاه پلاریزاسیون پتانسیودینامیک مدل E G&G با دانسیته جریان اعمالی $150 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ و سرعت جاروب پتانسیل $10 \text{ mV}/\text{min}$ در محلول کلرید سدیم با غلظت ۳/۵ درصد انجام و با استفاده از نمودارهای پلاریزاسیون رفتار الکتروشیمیایی پوشش ها بررسی شد. به منظور بررسی مقاومت به خوردگی اتمسفری پوشش از آزمایش پاشش نمک مطابق با استاندارد ASTM B117 به مدت ۱۰ روز استفاده شد. از محلول کلرید آمونیم در دمای ۷۰ درجه سانتی گراد جهت زدودن محصولات خوردگی از سطح نمونه ها استفاده شد و با محاسبه میزان کاهش وزن هر پوشش در طی دوره ۱۰ روزه سرعت خوردگی بر حسب کاهش

شد. چربی گیری با استفاده از محلول استن به مدت ۱۰ ثانیه و اسید شویی به مدت ۲ دقیقه در محلول اسید کلریدریک ۵ درصد حاوی بازدارنده انجام شد.

۲-۲- تهیه پوشش گالوانیزه کامپوزیتی

با توجه به تحقیقات انجام شده در رابطه با افزودن ذرات اکسیدی به پوشش های گالوانیزه از طریق غوطه وری گرم، در اکثر این تحقیقات ذرات اکسیدی به مذاب روی اضافه شده و از این طریق همراه با روی در سطح فولاد قرار گرفته است. به دلیل عدم غوطه وری ذرات SiO_2 در مذاب روی، از طریق محلول فلاکس این ذرات در سطح فولاد قرار داده شد و سپس با غوطه وری نمونه ها در مذاب، این ذرات همراه با روی مذاب در سطح فولاد تشکیل پوشش کامپوزیتی Zn-SiO_2 داد. همچنین جهت جلوگیری از کلوخه ای شدن ذرات از سورفکتنت ستیل تری متیل آمونیوم برماید همراه با ذرات SiO_2 در محلول فلاکس استفاده شد [۹].

با توجه به استفاده از روش خشک جهت گالوانیزاسیون، از محلول فلاکس حاوی کلرور روی (غلظت ۵۰۰ گرم بر لیتر) و کلرور آمونیوم (غلظت ۳۰۰ گرم بر لیتر) با درجه بومه ۴۰ استفاده شد. در این مرحله ذرات SiO_2 به محلول فلاکس اضافه و به مدت ۵ دقیقه به هم زده شد تا ذرات به طور کامل در محلول پخش شوند. سپس نمونه ها به مدت ۱۰ دقیقه در محلول با دمای ۵۰ درجه سانتی گراد غوطه ور شد. هنگام خروج نمونه ها با هم زدن دوباره محلول به منظور پخش شدن ذرات در محلول نمونه به آرامی و با شیب ۴۵ درجه نسبت به خط افق از محلول خارج شد تا ذرات SiO_2 موجود در محلول به راحتی در سطح نمونه باقی بمانند.

در مرحله آخر، نمونه ها به مدت ۱۰ دقیقه در دمای ۱۵۰ درجه سانتی گراد نگهداری و بلافاصله عملیات غوطه وری در مذاب با دمای ۴۵۰ درجه سانتی گراد انجام شد. ورود نمونه ها به مذاب به صورت عمودی و با حداکثر سرعت و مدت زمان غوطه وری در مذاب ۲۰ ثانیه و خروج

۳-۲- بررسی توزیع SiO_2 در پوشش

تصاویر میکروسکوپ الکترونی و آنالیز انجام شده از سطح پوشش گالوانیزه کامپوزیتی در شکل ۴ نشان داده شده است. با توجه به شکل حضور ذرات SiO_2 در سطح پوشش قابل مشاهده است. همچنین در شکل ۵ آنالیز خطی در سطح مقطع پوشش گالوانیزه کامپوزیتی SiO_2 نشان داده شده است.

۳-۳- اثر SiO_2 در ضخامت پوشش

ضخامت پوشش تهیه شده تحت شرایط ۲۰ ثانیه غوطه وری در مذاب با دمای ۴۵۰ درجه سانتیگراد در جدول ۱ آورده شده است. با توجه به نتایج ملاحظه می شود که حضور SiO_2 در پوشش باعث کاهش ضخامت به اندازه تقریباً ۳۴ درصد شده است. مقایسه ضخامت های اندازه گیری شده توسط میکروسکوپ نوری نیز نشان دهنده کاهش ضخامت پوشش در اثر حضور ذرات SiO_2 در پوشش بود. بنابر نتایج دیگر تحقیقات انجام شده و با توجه به نتایج حاصل، می توان نتیجه گرفت که ذرات SiO_2 در سطح فولاد به هنگام غوطه وری نمونه در مذاب به عنوان یک سد بین روی مذاب و فولاد زمینه عمل کرده و نفوذ روی در حین فرایند گالوانیزاسیون را کاهش می دهد. لذا با کند کردن واکنش های بین روی و آهن باعث کاهش ضخامت پوشش می شود. این نظریه مورد توجه دیگر محققان در رابطه با ذرات V_2O_5 , ZnO , Al_2O_3 , TiO_2 در پوشش های گالوانیزه داغ می باشد [۱۰-۱۲].

جدول ۱: ضخامت پوشش تهیه شده تحت شرایط ۲۰ ثانیه غوطه وری در مذاب با دمای ۴۵۰ درجه سانتیگراد

نمونه	ضخامت (μ)
شاهد	۴۹/۰۳
Zn-0.1 SiO_2	۳۳/۳

۳-۴- اثر SiO_2 بر سختی پوشش

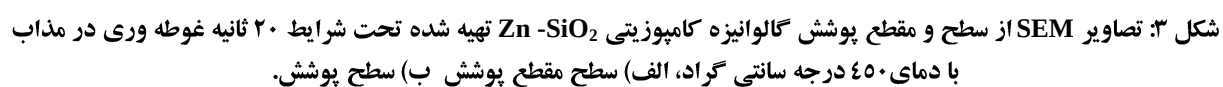
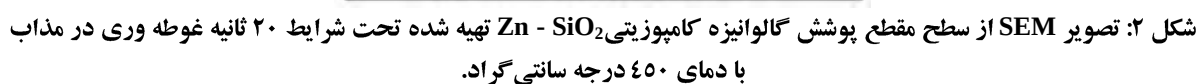
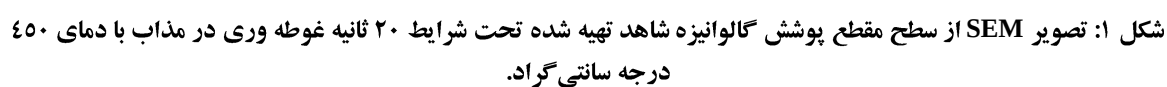
نتایج حاصل از سختی سنجی در جدول ۲ آورده شده است. با توجه به نتایج، سختی پوشش کامپوزیتی در مقایسه با

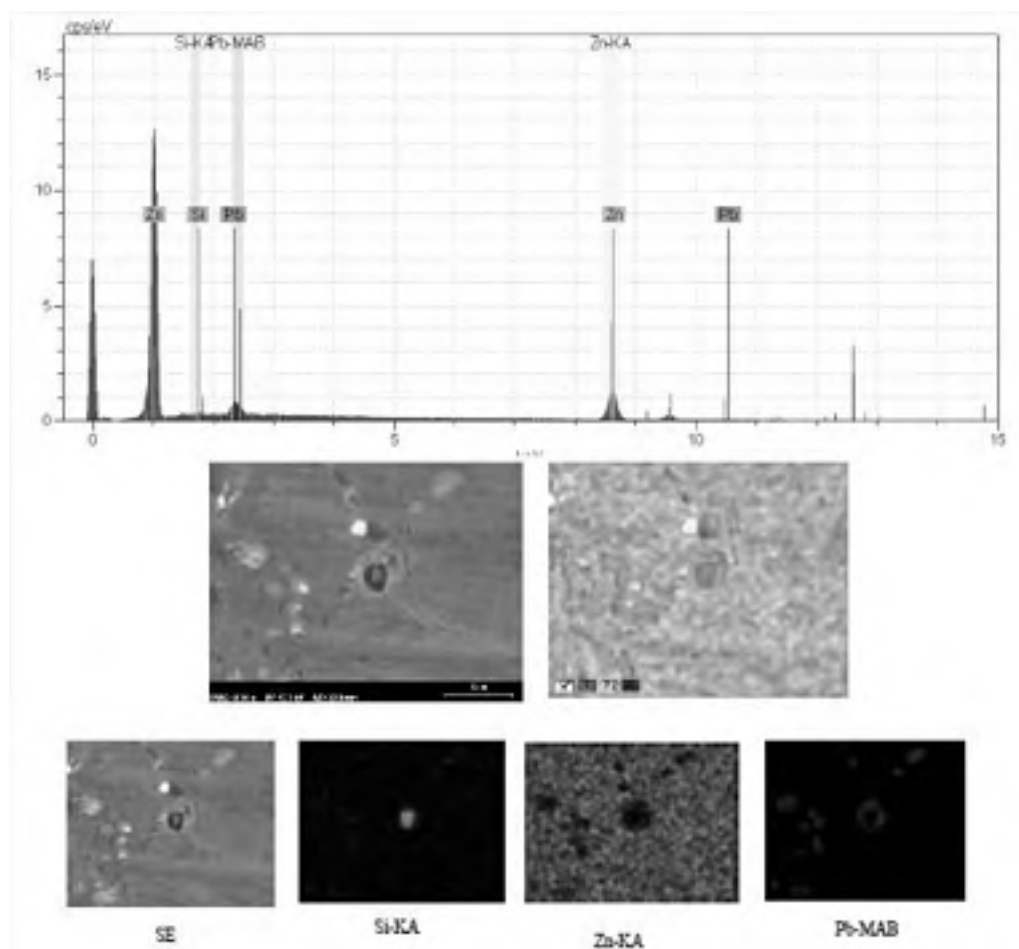
وزن محاسبه شد. به منظور بررسی سختی پوشش مطابق با استاندارد ASTM B 384-899 سختی پوشش های حاوی درصد های مختلف از SiO_2 و نمونه شاهد بر حسب ویکرز در ۵ نقطه از سطح گرفته شده و مورد بررسی قرار گرفت. بار اعمالی در این روش 50gf و مدت زمان نگهداری ۱۲ ثانیه انتخاب شد.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- اثر SiO_2 بر فازهای تشکیل دهنده پوشش

در شکل ۱ تصویر SEM از سطح مقطع پوشش گالوانیزه شاهد و در شکل ۲ سطح مقطع پوشش گالوانیزه کامپوزیتی Zn-SiO_2 نشان داده شده است. با افزودن ذرات SiO_2 به پوشش روی، رشد فاز گاما کاهش یافته و لایه های دلتا و اتا باریک تر شده اند. همچنین لایه زتا افزایش ضخامت داشته و فشردگی لایه های زتا افزایش یافته است. به طور کلی رشد فاز گاما در زمان های کوتاه غوطه وری و با سرعت آهسته به طرف فولاد انجام می شود. در تحقیق حاضر حضور ذرات SiO_2 در سطح فولاد قبل از ورود نمونه به مذاب روی را می توان به عنوان مانعی جهت نفوذ روی به سمت فولاد و رشد لایه گاما دانست که با توجه به شرایط ذکر شده برای رشد این فاز، این ذرات مانع از رشد آن شده و رشد کمتری داشته است. فاز دلتا در پوشش کامپوزیتی نسبت به پوشش شاهد تقریباً ۳۰ درصد و فاز اتا در حدود ۵۷ درصد کاهش رشد داشته است. همچنین فاز زتا به اندازه تقریباً ۲۰ درصد افزایش رشد داشته است. این افزایش ضخامت با توجه به شکل ۲ همراه با افزایش فشردگی و یکنواختی پوشش بوده است که این افزایش فشردگی در مورد فاز دلتا نیز قابل مشاهده است. لذا با توجه به شکل می توان افزایش فشردگی فازهای پوشش را از جمله اثرات حضور SiO_2 در پوشش روی دانست که طبق نتایج دیگر تحقیقات انجام شده این اثر برای مقاومت به خوردگی پوشش بسیار مفید خواهد بود [۱۱و۱۰]. در شکل ۳ تصاویر SEM از سطح و مقطع پوشش گالوانیزه کامپوزیتی نشان داده شده است. در این تصاویر SiO_2 با علامت پیکان نشان داده شده است.





شکل ۴: آنالیز و تصاویر MAP از سطح پوشش گالوانیزه کامپوزیتی Zn-SiO₂ تهیه شده تحت شرایط ۲۰ ثانیه غوطه وری در مذاب با دمای ۴۵۰ درجه سانتی گراد.

کامپوزیتی حضور فاز سخت SiO_2 در پوشش و در سطح آن و ایجاد یک لایه کامپوزیتی را می توان از دیگر عوامل مهم در افزایش سختی پوشش کامپوزیتی دانست.

جدول ۲: نتایج حاصل از سختی سنجی

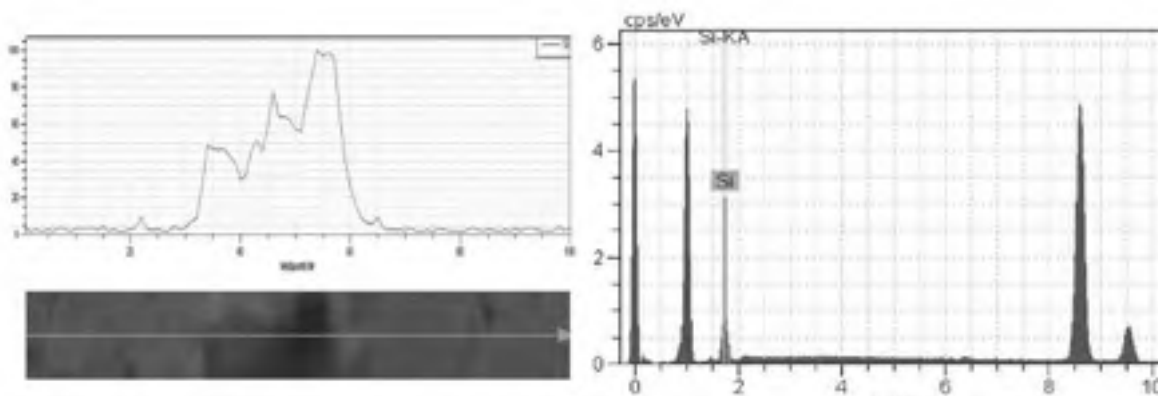
نمونه	سختی میانگین (HVN)
شاهد	۶۸/۲۲
Zn-0.1 SiO ₂	۸۷/۲۴

۵-۳- اثر SiO_2 بر چسبندگی پوشش کامپوزیتی

با توجه به نتایج آزمون چسبندگی و مقایسه میزان ترک خوردن پوشش در سطح نمونه کاهش دانسیته ترک در پوشش کامپوزیتی

پوشش روی خالص نزدیک به ۲۸ درصد افزایش یافته است. این نتیجه مشابه با نتایج حضور دیگر ذرات اکسیدی در پوشش گالوانیزه می باشد [۱۱،۱۰،۲]. در اثر حضور ذرات SiO_2 در پوشش میزان فازهای دلتا و گاما کاهش و فاز زتا افزایش یافته است. همچنین فشردگی فاز زتا نیز بیشتر شده است.

از آنجا که فاز اتا یک فاز نرم است با کاهش آن در پوشش های کامپوزیتی می توان فرض نمود که یک فاز نرم از سطح کمتر شده است و لذا فاز اتا سهم بیشتری در استحکام پوشش داشته است. از طرفی فشردگی فاز زتا نیز افزایش یافته است که می تواند دلیلی بر افزایش استحکام باشد. لذا این دو تغییر ایجاد شده در فازهای پوشش می تواند علتی بر افزایش سختی شود. از طرف دیگر در پوشش های



شکل ۵: آنالیز خطی در سطح مقطع پوشش گالوانیزه کامپوزیتی Zn-SiO_2 تهیه شده تحت شرایط ۲۰ ثانیه غوطه وری در مذاب با دمای ۴۵۰ درجه سانتی گراد.

با توجه اینکه فاز اتا در پوشش‌های کامپوزیتی نازک تر شده است، لذا زودتر از بین می رود و بعد از آن فاز زتا در معرض خوردگی خواهد بود. با توجه به فشردگی بالاتر فاز زتا و افزایش ضخامت آن انتظار می رود که این فاز به صورت یک مانع در برابر عبور یون‌های خورنده عمل نموده و بنابراین علاوه بر محافظت فولاد بصورت گالوانیکی به صورت فیزیکی نیز مقاومت به خوردگی را افزایش دهد و این می تواند یکی از دلایل افزایش مقاومت به خوردگی پوشش‌های گالوانیزه کامپوزیتی در مقایسه با پوشش گالوانیزه باشد.

نتیجه می شود که می توان آن را به افزایش چسبندگی بین پوشش وزمینه در پوشش‌های گالوانیزه کامپوزیتی در مقایسه با پوشش روی خالص نسبت داد. در واقع افزایش میزان فاز زتا و در نتیجه کاهش لایه آلیاژی در پوشش، حضور ذرات SiO_2 در پوشش به صورت سدی در برابر رشد ترک و کاهش ضخامت پوشش و در نتیجه کاهش تنش‌های سه بعدی را می توان مهم ترین عوامل مؤثر در میزان چسبندگی پوشش دانست [۱۰ و ۱۱].

جدول ۳: اطلاعات مربوط به نمونه‌های مورد بررسی در آزمون پاشش نمک

نمونه	وزن اولیه (گرم)	وزن نهایی (گرم)	کاهش وزن (گرم)	MPY
شاهد	۴۲/۸۱	۴۱/۷۵	۱/۰۶	۲۴/۹
Zn-0.1 SiO_2	۴۲/۱۵	۴۱/۷۳	۰/۴۲	۱۰/۳۴

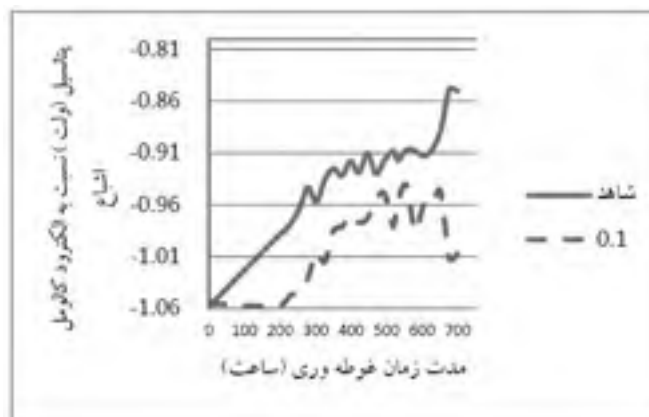
۳-۶-۲-آزمایش تغییرات پتانسیل نسبت به زمان

نتایج حاصل از تغییرات پتانسیل نمونه‌ها نسبت به زمان به صورت نمودار در شکل ۶ نشان داده شده است. با توجه به نمودار ملاحظه می شود که بالاترین تغییرات پتانسیل به سمت

۳-۶-آزمون‌های الکتروشیمیایی

۳-۶-۱-آزمون پاشش نمک

اولین نشانه‌های زنگ سفید بعد از گذشت ۴۸ ساعت در سطح پوشش شاهد و بعد از ۷۲ ساعت بر روی پوشش کامپوزیتی قابل مشاهده بود. در جدول ۳ نتایج حاصل نشان داده شده است. با توجه به نتایج سرعت خوردگی پوشش گالوانیزه کامپوزیتی در مقایسه با پوشش شاهد ۵۸ درصد کاهش داشته است. در ابتدای قرارگیری پوشش گالوانیزه در محیط خورنده فاز اتا در سطح به صورت فدا شونده عمل نموده و محافظت را انجام می دهد، لذا بعد از گذشت زمان این فاز از بین رفته و فازهای زیرین نقش محافظت از خوردگی پوشش را بر عهده دارند.



شکل ۶: تغییرات پتانسیل پوشش کامپوزیتی در مقایسه با پوشش شاهد نسبت به زمان.

همچنین با توجه به شیب منحنی آندی دیده می شود که نمونه شاهد دارای شیب تافل بسیار بالاتری نسبت به پوشش های کامپوزیتی می باشد که نشان دهنده تمایل به انحلال بیشتر این پوشش است. در پوشش کامپوزیتی شیب منحنی آندی کمتر می باشد که می توان گفت وجود ذرات SiO_2 در پوشش باعث تقویت پوشش و استحکام پیوند پوشش شده و لذا انحلال پوشش کمتر و مقاومت به خوردگی آن افزایش یافته است.

۴- نتیجه گیری

✓ با توجه به عدم غوطه وری ذرات SiO_2 در مذاب روی، با استفاده از محلول فلاکس حاوی ذرات SiO_2 ، پوشش کامپوزیتی Zn-SiO_2 در سطح فولاد کم کربن به روش غوطه وری گرم تهیه شد و رفتار مقاومت به خوردگی آنها مورد بررسی قرار گرفت.

✓ پوشش تهیه شده از محلول فلاکس حاوی ۰/۱ درصد SiO_2 به عنوان بهترین حالت تعیین شد و این پوشش گالوانیزه کامپوزیتی در مقایسه با پوشش شاهد خصوصیات فیزیکی، شیمیایی و الکتروشیمیایی بهتری را داشت.

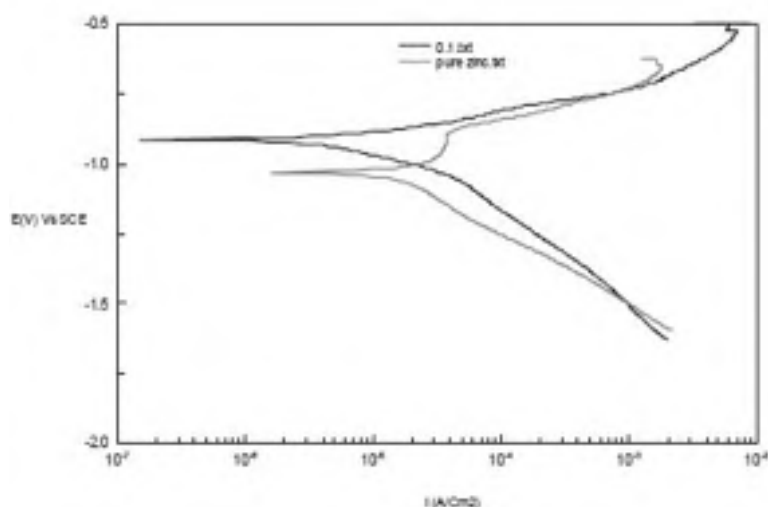
✓ ضخامت پوشش گالوانیزه کامپوزیتی در مقایسه با نمونه شاهد به اندازه ۳۴ درصد کاهش داشته است.

✓ سختی پوشش گالوانیزه کامپوزیتی در مقایسه با نمونه شاهد ۲۸ درصد افزایش یافته است.

مقادیر آندی مربوط به نمونه شاهد می باشد و پوشش Zn-0.1 SiO_2 در مقایسه با دیگر پوشش ها میزان تغییرات پتانسیل کمتری را دارد که در نتیجه بالاترین مقاومت به خوردگی پوشش را می توان به آن نسبت داد. با توجه به نتایج حاصل از دیگر تحقیقات مشابه در این زمینه [۱۱و۱۰] وجود ساختار فشرده در پوشش کامپوزیتی در مقایسه با نمونه شاهد مهم ترین علت افزایش مقاومت به خوردگی این پوشش ها می باشد.

۳-۶-۳- پلاریزاسیون

نتایج حاصل از آزمایش پلاریزاسیون با استفاده از نرم افزار Corrview بررسی و مقادیر شیب تافل آندی و کاندی، جریان خوردگی و پتانسیل خوردگی آن محاسبه شد. در شکل ۷ نمودارهای پلاریزاسیون هر کدام از نمونه ها و نتایج حاصل در جدول ۴ آورده شده است. با توجه به نتایج حاصل حضور ذرات SiO_2 در پوشش باعث کاهش جریان خوردگی در مقایسه با نمونه شاهد شده است. با توجه به اینکه حضور ذرات SiO_2 در پوشش باعث افزایش فاز انعطاف پذیر زتا و کاهش فاز شکننده دلتا شده است و از طرفی فشرده گی فاز زتا نیز افزایش یافته است، بنابراین ترک های موجود در پوشش کمتر شده است و لذا کانال های نفوذ یون خورنده کاهش و انحلال پوشش کمتر شده است، در نتیجه مقاومت به خوردگی آن افزایش یافته است.



شکل ۷: مقایسه نمودارهای پلاریزاسیون پوشش های کامپوزیتی با نمونه شاهد در الکترولیت NaCl با غلظت ۳/۵ درصد.

جدول ۴: نتایج حاصل از آزمایش پلاریزاسیون پوشش کامپوزیتی و شاهد

MPY	E_{corr} (mV) Vs SCE	I_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	شیب تافل کاتدی (mV/Decade)	شیب تافل آنودی (mV/Decade)	نمونه
۳۴/۷	-۱۰۳۱	۹۶	۱۱۱۷	۱۲۴۵	شاهد
۱/۹	-۹۱۲	۵	۱۵۳	۷۸	Zn-0.1 SiO_2

مقادیر مثبت آنودی را داشته است و پوشش گالوانیزه کامپوزیتی Zn- SiO_2 در مقایسه با نمونه شاهد تغییرات اندکی را در پتانسیل داشته است.

✓ آزمایش های پلاریزاسیون بر روی نمونه ها نشان داد که حضور SiO_2 در پوشش باعث افزایش مقاومت به خوردگی شده است و جریان خوردگی آن در مقایسه با جریان خوردگی نمونه شاهد بسیار کاهش یافته است.

✓ با توجه به نتایج حاصل از مطالعات میکروسکوپی از سطح مقطع و سطح پوشش های گالوانیزه کامپوزیتی و پوشش شاهد، حضور SiO_2 در پوشش باعث کاهش فازهای گاما، دلتا و اتا و افزایش فاز زتا شده است. همچنین فشردگی فازهای زتا و دلتا نیز افزایش یافته است و این تغییرات باعث بهبود رفتار خوردگی پوشش شده است.

✓ با اندازه گیری تغییرات پتانسیل نسبت به زمان مشخص شد که نمونه شاهد بالاترین میزان تغییرات پتانسیل به سمت

مراجع

۱. م. قربانی، پوشش دادن فلزات، ۱۳۸۵، تهران، انتشارات دانشگاه صنعتی شریف.
2. S. M. A. Shibli, F.Chacko, Development of nano CeO_2 -incorporated high performance hot-dip zinc coating, Surface & Coatings Technology, vol 202, 2008, Pp.4971-4975.
3. H. H. Huang, Y.S. Liu, Y.M. Chen, M.C. Huang, M.C. Wang, Effect of oxygen pressure on the microstructure and properties of the Al_2O_3 - SiO_2 thin films deposited by E-beam evaporation. , Surface & Coatings Technology, vol 200, 2006, Pp. 3309.
4. Kh. A. Ragab, R. Abdel-Karim, S. Farag, S. M. El-Raghy, H. A. Ahmed, Influence of SiC, SiO_2 and graphite on corrosive wear of bronze composites Subjected to acid rain, Tribology International, 2008, Pp.1.

5. S. M. A. Shibli, V.S. Dilimon, S.P. Antony, R. Manu, Incorporation of TiO_2 in hot dip zinc coating for efficient resistance to biogrowth, *Surface & Coatings Technology*, vol 200, 2006, Pp.4791.
6. Q.Yu, X. Ma, M. Wang, Ch. Yu, T. Bai, , Influence of embedded particles on microstructure, corrosion resistance and thermal conductivity of CuO/SiO_2 and NiO/SiO_2 nanocomposite coatings, *Applied Surface Science*, vol 254,2008, Pp. 5089–5094.
7. Dianran Yan, Jining He, Xiangzhi Li, Yangaia Liu, Jianxin Zhang, Huili Ding, An investigation of the corrosion behavior of Al_2O_3 based ceramic composite coatings in dilute HCl solution, *Surface and Coatings Technology* , vol 141, 2001, Pp.1-6.
8. XU Rui-dong, WANG Jun-li, GUO Zhong-cheng, WANG Hua, High-temperature oxidation behavior of $\text{CeO}_2\text{-SiO}_2/\text{Ni-W-P}$ composites, *Trans nonferrous met soc, china*, 2009. Pp. 1190-1195.
9. J. Ning, J. Zhang, Y. Pan, J. Guo, Surfactants assisted processing of carbon nanotube-reinforced SiO_2 matrix composites, *Ceramics International*, vol 30, 2004, Pp.63-67.
- 10.S.M.A. Shibli , R. Manu, S. Beegum, Studies on the influence of metal oxides on the galvanic characteristics of hot-dip zinc coating ,*Surface & Coatings Technology*, vol 202, 2008, Pp. 1733–1737.
11. S. M. A. Shibli, A. C. Jayalekshmi, R. Remya, Electrochemical and structural characterization of the mixed oxides-reinforced hot-dip zinc coating ,*Surface & Coatings Technology*, vol 201, 2007, Pp.7560–7565.
12. S. M .A. Shibli, V.S. Dilimon, S.P. Antony, R. Manu, Incorporation of TiO_2 in hot dip zinc coating for efficient resistance to biogrowth, *Surface & Coatings Technology*, vol 200, 2006, Pp.4791.

بررسی مکانیزم پیروی حساسیت برنج ها به خوردگی شکافی از میزان یون کلرید موجود در محیط

حسین سرمدی^۱، مریم احتشام زاده^{۲*}، سهیل سروشیان^۳

^۱ کارشناس ارشد، بخش مهندسی مواد دانشکده فنی و مهندسی دانشگاه شهید باهنر کرمان و

مرکز بین المللی علوم و تکنولوژی پیشرفته و علوم محیطی

^۲ دانشیار، بخش مهندسی مواد دانشکده فنی و مهندسی دانشگاه شهید باهنر کرمان و

مرکز بین المللی علوم و تکنولوژی پیشرفته و علوم محیطی

^۳ مربی، بخش مهندسی مواد دانشکده فنی و مهندسی دانشگاه شهید باهنر کرمان و

مرکز بین المللی علوم و تکنولوژی پیشرفته و علوم محیطی

* نویسنده مسئول: ehtesham@uk.ac.ir

تاریخ دریافت: ۱۳۹۱/۰۴/۱۲ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۱/۱۱/۱۱

چکیده

در این تحقیق حساسیت به خوردگی شکافی چهار نوع برنج حاوی ۱۵، ۳۰، ۳۵ و ۳۷٪ روی با استفاده از تکنیک های پلاریزاسیون چرخه ای پتانسیودینامیک و طیف نگاری امپدانس الکتروشیمیایی و آزمون غوطه وری و به کارگیری یک عدسی شیشه ای به منظور ایجاد شکاف ارزیابی شد. جهت بررسی تاثیر غلظت یون کلرید موجود در محیط از محلول آبی کلرید سدیم ۲، ۳/۵ و ۵٪ استفاده شد. نتایج نشان داد با افزایش درصد روی در برنج ها حساسیت آنها به خوردگی شکافی، افزایش یافت. همچنین، با افزایش غلظت یون کلرید موجود در محیط از ۲ به ۳/۵٪، حساسیت به خوردگی شکافی در تمامی برنج های مورد تحقیق، کاهش یافت؛ حال آنکه با افزایش بیشتر غلظت یون کلرید در محیط از ۳/۵ به ۵٪ این حساسیت به شدت افزایش یافت. همچنین نشان داده شد یک ناحیه مرزی به فاصله d (عمق شکاف بحرانی) از دهانه شکاف روی هر نمونه وجود دارد که در آن می توان ارتفاع شکاف از سطح عدسی را محاسبه و به عنوان ارتفاع شکاف بحرانی (y) برای آلیاژ مورد نظر در غلظت کلرید مربوطه گزارش نمود. محاسبات انجام شده نشان داد افزایش میزان روی در آلیاژهای برنج، می تواند مقدار y را به عنوان معیار حساسیت به خوردگی شکافی به شدت تغییر و از $13/39 \mu m$ تا $17/40 \mu m$ افزایش دهد.

کلمات کلیدی: برنج، یون کلرید، خوردگی شکافی.

Investigation of the Susceptibility of Brasses to Crevice Corrosion by Immersion and Electrochemical Methods

Hossein Sarmadi¹, Maryam Ehteshamzadeh^{*2}, Soheil Soroushian³

¹ M. Sc, Department of Materials science and Engineering, Shahid Bahonar University of Kerman & International center for Science and High Technology and Environmental Sciences

² Associate Professor, Department of Materials science and Engineering, Shahid Bahonar University of Kerman & International center for Science and High Technology and Environmental Sciences

³ Lecturer, Department of Materials science and Engineering, Shahid Bahonar University of Kerman & International center for Science and High Technology and Environmental Sciences

*Corresponding Author: ehtesham@uk.ac.ir

Submission: July 02, 2012 Acceptance: January 30, 2013

Abstract

Susceptibility of the brasses containing 15, 30, 35 and 37 wt.% zinc to crevice corrosion was studied using cyclic potentiodynamic polarization and electrochemical impedance spectroscopy techniques and immersion tests in which a glass lens was designed for providing a crevice. NaCl aqueous solutions containing 2, 3.5 and 5% NaCl supplied media of different concentrations of chloride ions. The results showed Increasing of zinc content in the brasses decreased their susceptibility to crevice corrosion. Increasing of chloride ion concentration in the media from 2 to %3.5 caused decreasing of the susceptibility, however more increasing of chloride ion concentration from 3.5 to %5 caused severe attack in the brasses. Also, it was found that there is a boundary layer at a distance (d) far off the gap opening on each specimen in which the height of gap from the lens surface could be calculated and reported as a critical gap (y) for the alloy in the related chloride. Calculations showed that with increasing zinc content in the brasses alloys, y as the susceptibility criterion increased from 13.39-17.40μm, considerably.

Keywords: Brass, Chloride ion, Crevice corrosion.

۱- مقدمه

در سال های اخیر تکنیک های الکتروشیمیایی مختلفی برای ارزیابی فرایند خوردگی شکافی به کار گرفته شده اند [۵-۱] و اثرات متغیرهایی از قبیل دما، ماده تشکیل دهنده شکاف و عنصر شیمیایی آلیاژ بر روی خوردگی شکافی مطالعه شده است [۸-۶]. همچنین از مدل های ریاضی و شبیه سازی برای توصیف خوردگی شکافی و سینتیک واکنش های درون شکاف استفاده شده است [۱۲-۹]. شایان ذکر است ابعاد ورودی شکاف، تأثیر زیادی روی شروع و گسترش خوردگی شکافی دارد. ناگانوما و همکارانش با به کارگیری یک روش مولتی کانال با مقادیر متفاوت اندازه دهانه شکاف نشان دادند که در داخل شکاف فرایند قلیایی شدن رخ می دهد و نرخ قلیایی شدن با کاهش اندازه دهانه شکاف کاهش می یابد و خوردگی در شکاف هایی بزرگتر از ارتفاع شکاف بحرانی متوقف می شود [۱۳]. همچنین، برنج های حاوی بیش از ۱۵٪ روی، مستعد به زدایش روی می باشند که در اثر این پدیده یک لایه متخلخل و ضعیف مس و اکسید مس بر سطح قطعه ایجاد و خوردگی به طور طبیعی در لایه های سطحی اولیه ادامه می یابد و به تدریج مس متخلخل جایگزین برنج سالم می شود. سرانجام، آلیاژزدایی متوقف و ساختار آلیاژ ضعیف می شود و مایعات و گازها اجازه می یابند تا در ساختار جرم متخلخل باقیمانده نفوذ یابند [۱۴ و ۱۵]. در بسیاری از آلیاژهای مس، خوردگی شدید شکافی کاملاً نزدیک به دهانه شکاف و به سمت بیرون شکاف و به علت تشکیل پیل های غلظتی یون فلزی رخ می دهد. تشکیل پیل موضعی همچنین می تواند نتیجه تشکیل لایه نفوذپذیر و یا متراکم ناهموار محصول خوردگی روی سطح آلیاژ باشد [۱۶]. خوردگی شکافی کلاسیک که نتیجه تخلیه اکسیژن و حمله به داخل شکاف است کمتر در آلیاژهای مس، رایج است.

در این تحقیق، تأثیر غلظت یون کلر موجود در محیط بر ارتفاع و عمق بحرانی شکاف در برنج ها مورد بررسی قرار گرفت و نیز اثر میزان روی موجود در برنج، بر حساسیت آنها به خوردگی شکافی ارزیابی شد.

۲- مواد و روش تحقیق

از ورق های برنج نورد سرد شده تولیدی شرکت صنایع مس شهید باهنر حاوی مقادیر ۱۵، ۳۰، ۳۵ و ۳۷٪ روی با ترکیب شیمیایی مندرج در جدول ۱ استفاده شد. نمونه ها برای انجام آزمون ها به ابعاد $5 \times 5 \text{ cm}^2$ بریده و در دمای 70°C به مدت یک ساعت مورد عملیات حرارتی آنیل قرار گرفتند و سپس از کوره خارج و در هوای آزاد سرد شدند [۱۸]. پس از انجام اتصال الکتروشیمیایی، برای پولیش کاری مکانیکی از کاغذ سنباده های شماره ۲۲۰ تا ۴۰۰۰ و سپس خمیر الماس با اندازه ذرات ساینده یک میکرون استفاده و هر نمونه پس از پولیش کاری با آب و سپس با استون شسته و خشک شد. سه نوع محلول آبی حاوی ۲، ۳/۵ و ۵٪ کلرید سدیم جهت فراهم نمودن غلظت های مختلف کلرید تهیه شد. جهت اچ نمونه ها از محلول حاوی ۱۰ گرم کلرید فریک (FeCl_3) + ۱۲۰ میلی لیتر اتانول ۱۰۰٪ + ۵۰ میلی لیتر اسید کلریدریک (۳۷٪ HCl) استفاده شد [۱۹]. ریزساختار نمونه های اچ شده با ثبت تصاویر میکروسکوپ الکترونی (SEM, CAMSCAN 2300MV) و آنالیزعنصری به کمک EDS (energy dispersive x-ray spectrometer) مشخصه اشعه ۲۵ kV انجام شد. آنالیز فازها نیز توسط دستگاه تفرق اشعه ایکس (XRD (Philips) دارای اشعه Cu K_α و اندازه گام ۰/۰۲ درجه در محدوده ۲۰ تا ۸۰ درجه انجام شد.

جدول ۱: ترکیب شیمیایی برنج های مورد تحقیق

	Cu	Zn	Fe	Mn	Pb
Cu-۱۵/Zn	۸۵/۰۶	۱۴/۶۶	۰/۰۱	۰/۰۰۸	۰/۰۱
Cu-۳۰/Zn	۶۹/۸۴	۲۹/۸۴	۰/۰۳	۰/۰۰۴	۰/۰۲
Cu-۳۵/Zn	۶۴/۹۲	۳۴/۶۹	۰/۰۷	۰/۰۰۴	۰/۰۳
Cu-۳۷/Zn	۶۲/۴۸	۳۷/۱۲	۰/۰۸	۰/۰۰۵	۰/۰۲

کلیات آزمون های الکتروشیمیایی طبق دستورالعمل استاندارد ASTM G3 انجام و پس از یک ساعت غوطه وری نمونه ها در محلول ها جهت رسیدن به حالت پایدار، ثبت رفتار الکتروشیمیایی نمونه ها انجام شد. آزمون های طیف نگاری

در محیط مربوطه گزارش شد. یکی از مزایای استفاده از عدسی، ایجاد شکاف هایی با دهانه مختلف بر روی نمونه بود که با دور شدن از دهانه شکاف به سمت مرکز نمونه، ارتفاع شکاف کاهش می یافت که این روند کاهشی از معادله زیر پیروی می نماید:

$$y = R - \sqrt{(R^2 - x^2)} \quad (1)$$

که R شعاع انحناء خارجی عدسی، x فاصله مرکز نمونه تا مرز بحرانی درون شکاف و y ارتفاع شکاف در نقطه x عمود بر سطح عدسی است.

۳- نتایج و بحث

در شکل ۲ نتایج حاصل از تفرق اشعه X برنج های مختلف مشاهده می شود. در برنج های با ۳۵ و ۳۷٪ روی، فاز $Fe_{0.3}Zn_{10}$ یافت شد که از این لحاظ با دو نوع برنج دیگر متفاوت می باشد. وجود این فاز تأثیر زیادی روی مقاومت به خوردگی برنج می گذارد. با افزایش روی، احتمال رسوب فازهای بین فلزی در برنج بیشتر می شود که در اینجا مشخص است که با افزایش میزان روی از مقدار $CuZn$ زمینه کاسته شده است. این نظر با نتایج تصویر SEM و آنالیز EDS نقطه ای نشان داده شده در شکل ۳ برای برنج با ۳۷٪ روی تطابق دارد. شکل ۳ نمونه ای از آنالیز عنصری این فاز را در داخل دانه و نواحی مرز دانه نشان می دهد.

در شکل ۴ منحنی های نایکوئیست، بدوید - فاز برنج ها در محلول $3/5\% NaCl$ و در اشکال ۵ و ۶ به ترتیب مدار معادل پیشنهادی به همراه نمونه ای از تطابق داده های تجربی و مدل سازی شده نشان داده شده است. نمونه برنج حاوی ۱۵٪ روی بیشترین مقاومت پلاریزاسیون و امپدانس کل را نسبت به سایر برنج ها در این محلول نشان داد. در جداول ۴-۲ مقادیر اجزاء الکتریکی مدارهای پیشنهادی که با نرم افزار Nova 1.5 به دست آمده اند، درج شده است. مشاهده می شود که با افزایش میزان روی، مقاومت انتقال بار در لایه دوگانه الکتریکی در سطح الکتروود کاهش می یابد.

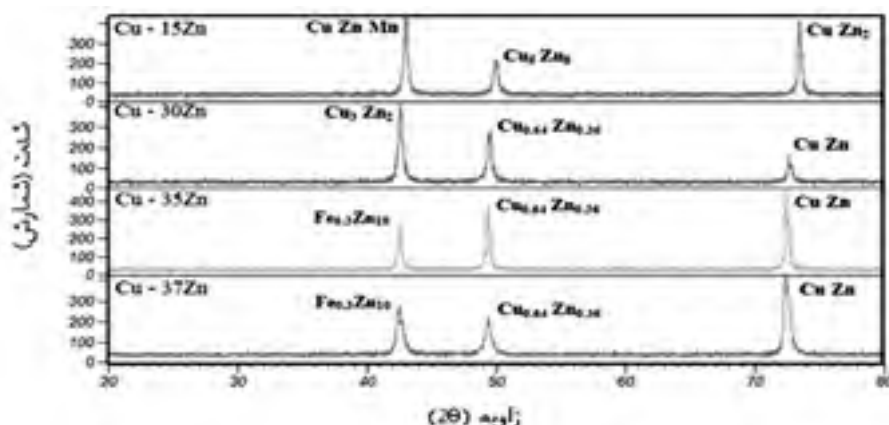
مقاومت انتقال بار در تمامی برنج ها با افزایش غلظت یون کلرید موجو در محیط از ۲ به ۳/۵٪ افزایش یافت، اما افزایش

امپدانس الکتروشیمیایی در دامنه فرکانس $100 kHz$ تا $100 mHz$ با دامنه ۱۰ میلی ولت حول OCP و آزمون پلاریزاسیون پتانسیودینامیک چرخه ای با نرخ روبش پتانسیل $12 mV/min$ انجام و از تکرارپذیری نتایج اطمینان حاصل شد. از الکتروود کالومل اشباع به عنوان الکتروود مرجع و از یک صفحه گرافیتی به عنوان الکتروود کمکی استفاده شد و دما در تمام آزمون ها در $24 \pm 1^\circ C$ کنترل شد. ایجاد شکاف به کمک یک عدسی شیشه ای [۲۰] که قسمتی از یک کره (عرقچین) به شعاع انحناء بیرونی $16 m$ و قطر سطح مقطع $5 cm$ بود انجام و عدسی بر سطح نمونه های مانت شده آلیاژ به شکل مربعی به مساحت $5 \times 5 cm^2$ با نوارهای غیرجاذب الرطوبه ثابت شد (شکل ۱).

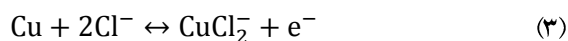


شکل ۱: طرحواره ای از نمونه الکتروشیمیایی مانت شده و عدسی که چگونگی محاسبه ارتفاع شکاف را نشان می دهد.

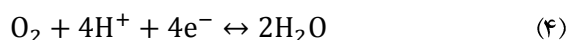
آزمون های غوطه وری طبق استاندارد ASTM G31 و ASTM G78 با مدت زمان غوطه وری ۲۴۰ ساعت انجام شدند. پس از طی این دوره، نمونه ها از محلول خارج و سطح آنها با آب شسته و سپس با دمش هوا خشک شدند. مشاهدات نشان داد که یک ناحیه مرزی روی هر نمونه وجود دارد که در صورت وقوع خوردگی شکافی از لبه این مرز به سمت داخل شکاف، خوردگی شیاری و از لبه این مرز به سمت خارج شکاف، خوردگی یکنواخت یا جدایش انتخابی رخ می دهد. این فاصله بحرانی (d) از لبه نمونه در غلظت های مختلف یون کلر، با کولیس دیجیتال اندازه گیری و ارتفاع شکاف (y) از سطح عدسی در آن نقطه مطابق با شکل ۱ و به عنوان ارتفاع شکاف بحرانی برای آلیاژ مورد نظر



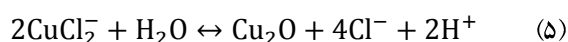
شکل ۲: الگوی تفرق اشعه X آلیاژهای برنج حاوی مقادیر مختلف روی.



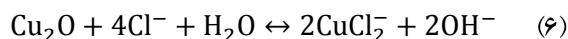
در واقع در این آلیاژها انحلال آندی مس صورت می گیرد و آنیون کلرید مس تشکیل می شود. واکنش احیا در pH کمتر از هفت در داخل شکاف قبل از شروع خوردگی شکافی، واکنش احیا اکسیژن و به صورت زیر است:



با ادامه انحلال مس، در فیلم متخلخل، اکسید مس تشکیل می شود، اما این اکسید قادر به پسیو کردن سطح نمی باشد و در فیلم متخلخل به صورت مخلوط با آنیون کلرید مس به وجود می آید:



از این مرحله به بعد خوردگی شکافی در زیر عدسی و سطح آلیاژ شروع می شود:



وجود یون هیدروکسید در این واکنش بیانگر آن است که در ابتدای مرحله شروع خوردگی شکافی، این یون با کاهش pH مقابله می کند، اما با گسترش خوردگی شکافی، اسیدیته داخل شکاف افزایش می یابد و pH در آنجا کاهش می یابد و انحلال یون های روی همزمان با احیای یون های هیدروژن رخ می دهد:

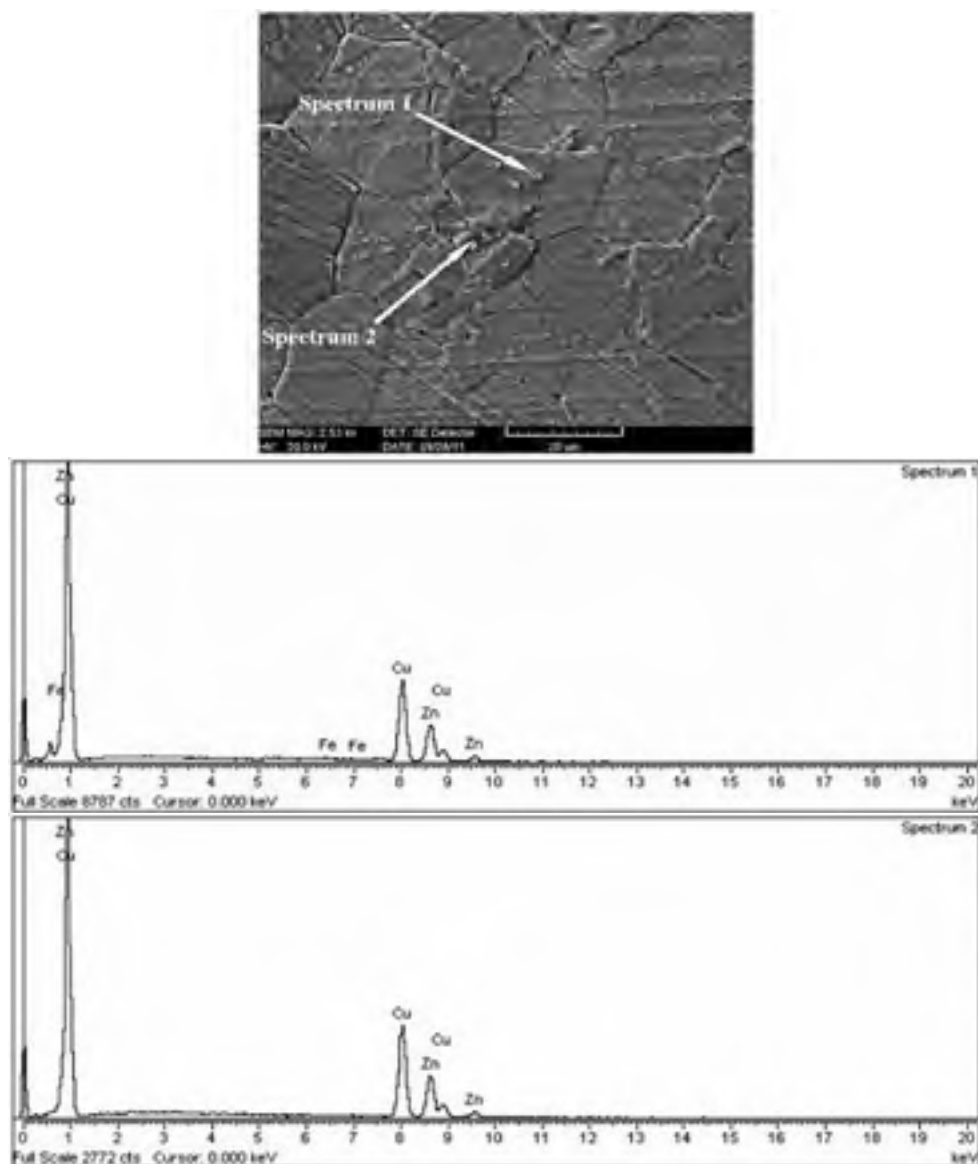


بیشتر غلظت یون کلرید موجب کاهش مقاومت آلیاژها در برابر خوردگی شد. همچنین، شکل ۴ بیانگر وجود حاکمیت کنترل نفوذ در مکانیزم واکنش های الکتروشیمیایی خوردگی شکافی برنج ها در محیط حاوی یون کلرید می باشد. دلیل رفتار نفوذی را می توان به تخلخل لایه سطحی در زیر عدسی (شکاف) نسبت داد [۱۷] که دیواره این تخلخل دارای یک رفتار ظرفیتی می باشد. در چنین سیستم هایی زاویه فاز در فرکانس های پایین بین حداکثر $\pi/4$ و حداقل $\pi/8$ متغیر است (منحنی بد - فاز). در فرکانس های به اندازه کافی بالا طول نفوذ بسیار بزرگتر از عمق نفوذ PD^1 در فیلم متخلخل است زیرا مقدار فیلم تشکیل شده بسیار ناچیز است، اما در فرکانس های به اندازه کافی پایین طول نفوذ بسیار کوچکتر از عمق نفوذ می شود و سطح الکترود یک حالت شبه صفحه ای پیدا می کند. با توجه به رابطه ۲ میزان امپدانس با افزایش عمق نفوذ افزایش می یابد:

$$\text{PD} = \left(\frac{Z}{R}\right)^{1/2} \quad (۲)$$

که در آن، PD عمق نفوذ، Z امپدانس و R مقاومت می باشد. با افزایش حجم لایه متخلخل، رفتار ظرفیتی افزایش در فرکانس های پایین، زاویه فاز افزایش می یابد که بیانگر تغییر رفتار سیستم الکترود از حالت محدود به حالت نیمه نامحدود می باشد [۲۱]. واکنش زیر در مرحله نهفتگی خوردگی شکافی روی سطح الکترود هم در داخل و هم در خارج شکاف رخ می دهد:

¹ Penetration Depth



شکل ۳: تصویر SEM و آنالیز EDX نقطه‌ای برنج حاوی ۳۷٪ روی.

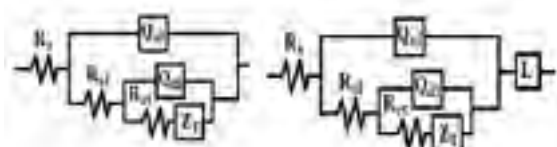
مقاومت محلول در بیرون فیلم، منجر به افزایش افت IR_s در زیر عدسی می‌شود.

بیشترین مقاومت پلاریزاسیون و امپدانس کل متعلق به برنج حاوی ۱۵٪ روی می‌باشد، اما بیشترین افت زاویه فاز برای نمونه ۳۷٪ روی است. با افزایش غلظت یون کلر در محیط از ۲ به ۳/۵، همچنان در مرحله نهفتگی خوردگی، واکنش تولید آنیون کلرید مس انجام می‌شود، اما به نظر می‌رسد با افزایش غلظت یون کلرید مقدار بیشتری از این آنیون تشکیل و بر سطح الکتروود مطابق واکنش زیر جذب می‌شود:



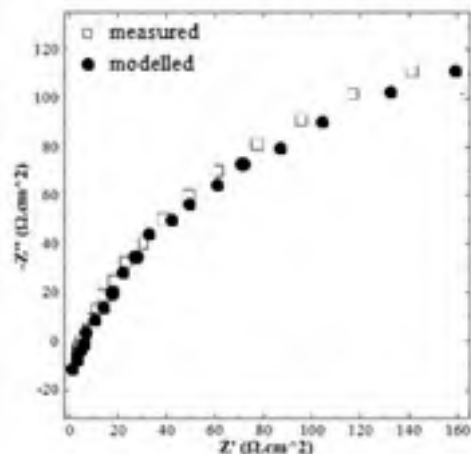
این واکنش‌ها توسط نی و همکارانش [۲۲] و الفتازی و همکارانش [۱۷] تایید شده‌اند. وجود حباب‌های هیدروژن در زیر عدسی تایید کننده وجود واکنش احیاء هیدروژن درون شکاف است. کاتیون ZnCl^+ نیز در ساختار فیلم متخلخل جای می‌گیرد. میزان تشکیل اکسید مس و آنیون کلرید مس تابع میزان مس در آلیاژ می‌باشد و با افزایش میزان روی در برنج‌ها، انحلال روی در آنها تقویت می‌شود. در نتیجه غلظت کاتیون کلرید روی افزایش می‌یابد. از طرفی وجود یونهای Fe^{2+} در ساختار فیلم برنج‌های ۳۵ و ۳۷٪ روی به کاهش مقاومت در برابر خوردگی شکافی کمک می‌کند. افزایش

افزایش غلظت یون کلرید به ۳/۵٪، امپدانس نفوذ افزایش یافته است که این روند می تواند گویای وجود فرایند جذب در سطح الکترواست.

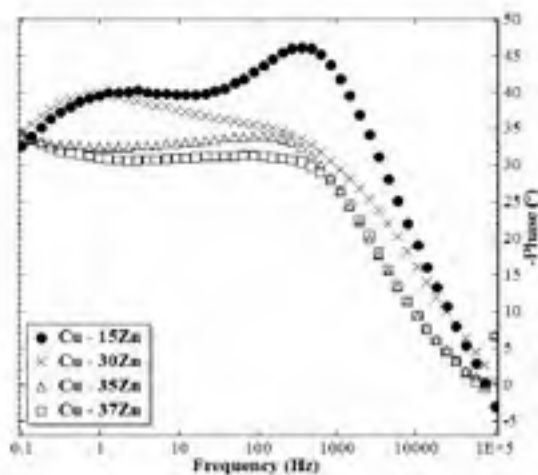
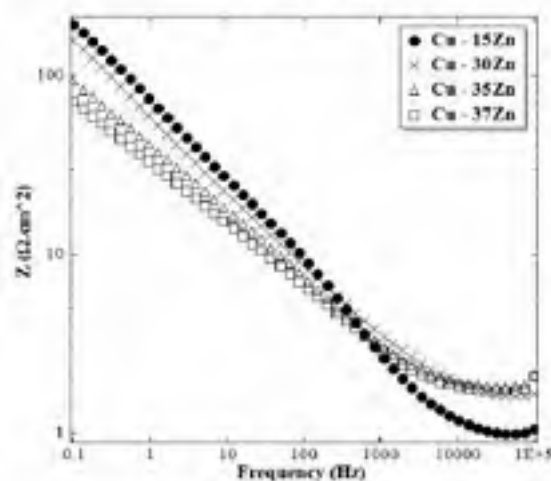
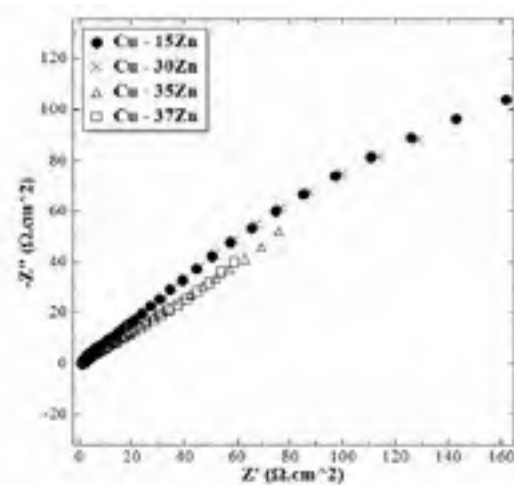


شکل ۵: مدارهای معادل پیشنهادی جهت مدلسازی داده های امپدانس الکتروشیمیایی.

با توجه به منحنی های نایکوئیست شکل ۴ مشاهده می شود که با افزایش غلظت یون کلرید از ۲ به ۳/۵٪، شعاع انحنای منحنی ها برای تمامی آلیاژها افزایش یافته است؛ به عبارت دیگر، مقاومت به خوردگی افزایش یافته است. کاهش مقاومت به خوردگی و کاهش امپدانس کل با افزایش میزان روی در برنج ها در محلول های حاوی غلظت مختلف کلرید مشاهده می شود (منحنی های بد). همچنین در فرکانس های بسیار بالا، زاویه فاز منفی وجود دارد که این مطلب نشان دهنده رفتار شبه القایی است (جذب). با این حال، سوق یافتن زاویه فاز به سمت مقادیر مثبت و بالاتر بیانگر آن است که همزمان با شروع خوردگی شکافی، این لایه جذب سطحی شده شروع به از بین رفتن می کند (واجذب).



شکل ۶: نمونه ای از تطابق داده های تجربی با مقادیر حاصل از مدلسازی برای برنج حاوی ۱۵٪ روی.



شکل ۴: منحنی های نایکوئیست (بالا)، بد (وسط) و بد-فاز (پایین) برنج ها در محلول ۳/۵٪ NaCl

وجود فیلم جذب شده آنیون کلرید مس، مقاومت پلاریزاسیون را افزایش می دهد. این مطلب را با مراجعه به جدول ۳ به سادگی می توان دریافت. از سوی دیگر، با

جدول ۲: مقادیر اجزاء مدار معادل الکتریکی نمونه ها در محلول ۲٪ NaCl

	R_s (Ω)	$Y_0 Q_{sf}$ ($m\Omega^{-1}s^n$)	n_1	R_{sf} (Ω)	$Y_0 Q_{dl}$ ($m\Omega^{-1}s^n$)	n_2	R_{ct} (Ω)	$Y_0 Z_T$ ($m\Omega^{-1}s^{-1/2}$)	B
Cu - ۱۵٪ Zn	۲/۰۷	۳۶۶	۰/۷۵	۳۱۸	۰/۶۷	۰/۰۴	۱۴۷۰	۱/۲۳	۲/۶۵
Cu - ۳۰٪ Zn	۱/۲۹	۳۲۷	۰/۷۷	۵۶۱	۰/۹۹	۰/۰۱	۶۹۱	۱/۳۱	۲/۳۳
Cu - ۳۵٪ Zn	۲/۳۳	۵۳۵	۰/۷۲	۴۸۴	۱/۴۴	۰/۰۷	۴۸۳	۲/۴۵	۲/۵۳
Cu - ۳۷٪ Zn	۱/۹۷	۳۶۷	۰/۷۵	۱۳۱	۲/۱۵	۰/۰۵	۳۲۵	۲/۹۱	۱/۹۱

جدول ۳: مقادیر اجزاء مدار معادل الکتریکی نمونه ها در محلول ۳٪ NaCl

	L (nH)	R_s (Ω)	$Y_0 Q_{sf}$ ($m\Omega^{-1}s^n$)	n_1	R_{sf} (Ω)	$Y_0 Q_{dl}$ ($m\Omega^{-1}s^n$)	n_2	R_{ct} (Ω)	$Y_0 Z_T$ ($m\Omega^{-1}s^{-1/2}$)	B
Cu - ۱۵٪ Zn	۴۴۲	۱/۶۳	۱/۱۶	۰/۶۲	۶۹۹	۰/۸۰	۰/۰۴	۴۱۸۰	۰/۱۶	۰/۰۶
Cu - ۳۰٪ Zn	۱۶۱	۱/۲۴	۰/۳۲	۰/۸۱	۱۴۲	۲/۴۹	۰/۰۴	۸۵۱	۱/۲۳	۲/۷۴
Cu - ۳۵٪ Zn	۱۲۷	۰/۹۸	۰/۶۲	۰/۷۵	۲۶	۲/۷۲	۰/۰۶	۵۴۱	۲/۲۵	۲/۵۸
Cu - ۳۷٪ Zn	۷۴	۱/۳۹	۰/۳۶	۰/۷۶	۱۰۵	۳/۳۱	۰/۰۳	۳۶۰	۲/۴۸	۲/۵۵

جدول ۴: مقادیر اجزاء مدار معادل الکتریکی نمونه ها در محلول ۵٪ NaCl

	L (nH)	R_s (Ω)	$Y_0 Q_{sf}$ ($m\Omega^{-1}s^n$)	n_1	R_{sf} (Ω)	$Y_0 Q_{dl}$ ($m\Omega^{-1}s^n$)	n_2	R_{ct} (Ω)	$Y_0 Z_T$ ($m\Omega^{-1}s^{-1/2}$)	B
Cu - ۱۵٪ Zn	۵۵۳	۰/۷۲	۰/۰۷	۰/۹۵	۳۵۱	۱/۳۷	۰/۶۵	۴۶۷	۱/۷۸	۱/۴۹
Cu - ۳۰٪ Zn	۴۶۵	۰/۷۴	۰/۴۱	۰/۷۹	۳۲	۲/۵۶	۰/۱۶	۸۸	۲/۷۵	۳/۵۲
Cu - ۳۵٪ Zn	۳۱۸	۰/۶۶	۰/۳۰	۰/۸۵	۵۱	۲/۳۳	۰/۱	۵۹	۲/۷۲	۲/۷۵
Cu - ۳۷٪ Zn	۲۱۷	۰/۶۳	۰/۶۶	۰/۷۵	۱۳	۲/۱۴	۰/۳	۳۷	۳/۴۱	۲/۶۶

Q حالتی از CPE^1 است که عنصر فاز ثابت می باشد و بیان گر رفتار RC که همراه با ثابت زمانی است، می باشد. امیدانس معادل این جزء به صورت زیر تعریف می شود:

$$Z_{CPE} = \frac{1}{Y_0(j\omega)^n} \quad (۱۲)$$

$Y_0 = \frac{1}{|Z|}$ در $\omega=1$ آدیمیتانس $Y_0 = C_{dl} [\frac{1}{R_s} + \frac{1}{R_{ct}}]^{1-n}$ است و Q_{dl} عنصر فاز ثابت در لایه دوگانه، R_{ct} مقاومت انتقال بار، C_{dl} ظرفیت خازنی لایه دوگانه الکتریکی، Q_{sf} عنصر فاز ثابت در فیلم سطحی، R_{sf} مقاومت فیلم سطحی، n ضریب خشنی سطح یا ضریب پراکندگی فرکانس که ۱ برای رفتار خازن خالص، صفر برای رفتار مقاومت خالص و ۱- برای رفتار القاگر خالص است.

اگر $0 < n < 1$ باشد عنصر فاز ثابت رفتار RC دارد. $2\pi f\omega$ فرکانس زاویه ای و $j = \sqrt{-1}$ جزء موهومی در اعداد مختلط است. T عنصر واربرگ در فضای نفوذی

همچنین با افزایش روی در آلیاژها از میزان جذب آنیون محافظ در سطح کاسته می شود که این امر می تواند به دلیل کاهش میزان مس در آلیاژ باشد. افزایش غلظت یون کلرید موجود در محیط از ۲ به ۳/۵٪، منجر به افزایش تشکیل $ZnCl^+$ در ساختار فیلم متخلخل می شود. به نظر می رسد با پیشروی خوردگی شکافی و افزایش اسیدیته درون شکاف، تخلخل کمتری در فیلم متخلخل سطحی ایجاد می شود که این مسئله به مقاومت به خوردگی شکافی آلیاژ برنج کمک می کند و می توان گفت به همین دلیل، تمامی برنج ها در غلظت یون کلرید ۳/۵٪، مقاومت به خوردگی شکافی بیشتری نسبت به محلول حاوی ۲٪ یون کلرید نشان دادند. R_s مقاومت محلول است که امیدانس معادل عنصر مقاومت خالص به صورت زیر تعریف می شود:

$$Z_R = R \quad (۱۱)$$

¹. Constant Phase Element

اکسیژن در سطح فلز یا آلیاژ است و معمولاً در آلیاژهایی رخ می‌دهد که دیواره شکاف در آنها حین خوردگی شکافی پسیو نمی‌شود [۱۲].

این منحنی ها نشان دهنده خوردگی شکافی بدون وجود حفره‌ای شدن در شکاف می باشند [۲۳]. در واقع در این آلیاژها در محلول های مذکور خوردگی شکافی فوری رخ می‌دهد و خوردگی بدون تخلیه کامل اکسیژن از شکاف رخ می‌دهد. در جدول ۶ مقادیر حاصل از اکستراپولاسیون تافل و مشخص کردن عددی پتانسیل های نمونه ها، در محلول ۳/۵٪ NaCl دیده می‌شوند. با توجه به جدول در هیچ نمونه‌ای در این محلول رفتار پسیو با افت جریان آندی مشاهده نمی‌شود. E_p نماد پتانسیل حفاظت است؛ پتانسیلی که در روبش برگشت منحنی آندی را قطع می‌کند، E_v پتانسیل اوج قله است؛ پتانسیلی از پیش تعیین شده که در آن جهت روبش برعکس می‌شود و E_{rr} پتانسیل تکرار استراحت است؛ پتانسیلی که در روبش برگشت جریان در آن به صفر می‌رسد. هرچه اختلاف بین E_v و E_{rr} بیشتر باشد، میزان حساسیت به خوردگی شکافی بیشتر است. رابطه بین دانسته جریان خوردگی و مقاومت پلاریزاسیون به صورت زیر تعریف می‌شود:

$$i_{corr} = \frac{\beta_a \beta_c}{2.3 R_p (\beta_a + \beta_c)} = \frac{B}{R_p} \quad (۸)$$

به‌طوریکه β_a شیب شاخه آندی در ناحیه خطی تافل، β_c شیب شاخه کاتدی در ناحیه خطی تافل و R_p مقاومت پلاریزاسیون است. جداول ۵ و ۷ نیز پارامترهای پلاریزاسیون منحنی های تجربی برنج ها را به ترتیب در محلول های ۲٪ NaCl و ۵٪ NaCl نشان می‌دهند.

مشاهدات انجام شده بر سطح نمونه ها پس از غوطه وری نشان داد که با افزایش درصد روی در آلیاژ، میزان این خوردگی افزایش می‌یابد. پس از پایان آزمون‌های غوطه‌وری، عمق شکاف بحرانی به‌صورت منطقه مرزی از دهانه شکاف و ارتفاع شکاف بحرانی در این منطقه اندازه‌گیری شد که در جدول ۸ این مقادیر ثبت شده اند. در این جدول، y ارتفاع دهانه شکاف، d فاصله مرز بحرانی از دهانه شکاف و x فاصله مرکز نمونه از مرز بحرانی درون

محدود است. امپدانس معادل این جزء به صورت زیر تعریف می‌شود:

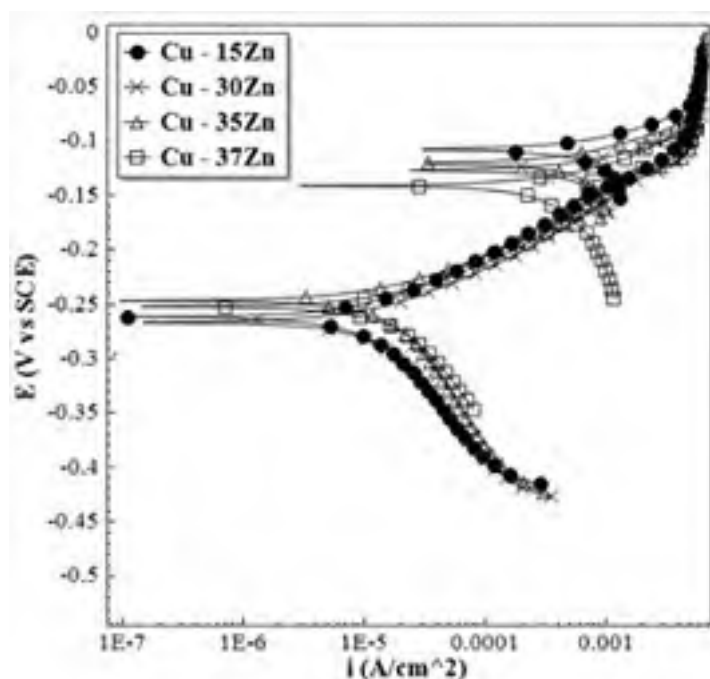
$$Z_T = \frac{1}{Y_0 \sqrt{j\omega}} \coth(B\sqrt{j\omega}) \quad (۱۳)$$

که $B = \frac{l}{\sqrt{D}}$ ضریب نفوذ محدود، l طول منطقه نفوذ و $\bar{D}$ ضریب نفوذ در خود است. با افزایش B ، $Z_T = Z_W$ می‌شود و در واقع طول منطقه نفوذی افزایش می‌یابد که وجود این عنصر در مدار نشان دهنده فرایند جذب و واجذب در سطح می‌باشد. امپدانس معادل Z_L عنصر شبه القایی، نیز به صورت زیر می‌باشد:

$$Z_L = j\omega L \quad (۱۴)$$

در جدول ۴، مقادیر کمی عناصر الکتریکی مدار معادل طیف‌های امپدانس برنج ها در محلول ۵٪ NaCl درج شده است. بیشترین مقاومت پلاریزاسیون و امپدانس کل متعلق به نمونه ۱۵٪ روی است. با تغییر غلظت یون کلرید از ۳/۵ به ۵٪، میزان جذب آنیون کلرید مس در برنج ها افزایش و مقدار عنصر شبه القایی که نماینده فرایند جذب است، در محلول افزایش یافته است. از طرفی امپدانس نفوذ نسبت به محلول ۳/۵٪ کاهش یافته است. همچنین، مقاومت انتقال بار در لایه دوگانه الکتریکی نیز نسبت به دو محلول قبل کاهش شدیدی نشان می‌دهد. به نظر می‌رسد با افزایش غلظت یون کلرید محلول از ۳/۵ به ۵٪، فرایند جذب در سطح برنج ها افزایش می‌یابد، اما با افزایش فرکانس و شروع خوردگی شکافی مقدار بیشتری از آنیون های جذب شده از سطح الکتروود جدا می‌شوند. حذف آنیون کلرید مس از سطح الکتروود و وجود غلظت بالای کلر در سطح الکتروود قبل از شروع خوردگی شکافی و میزان فزاینده آن بعد از شروع خوردگی شکافی، همه عواملی هستند که منجر به کاهش مقاومت پلاریزاسیون و افت مقاومت به خوردگی برنج ها در محلول ۵٪ NaCl می‌شود.

در شکل ۷ منحنی‌های پلاریزاسیون چرخه‌ای پتانسیودینامیک برنج ها در محلول ۲٪ NaCl دیده می‌شود. در شاخه های آندی نشانه ای از منطقه پسیو وجود ندارد و یک شیب کم در پلاریزاسیون آندی مشاهده می‌شود. برگشت شاخه آندی از پشت نمودار پلاریزاسیون چرخه‌ای، بیان گر تصاعد گاز



شکل ۷: منحنی‌های پلاریزاسیون چرخه‌ای پتانسیودینامیک برنج‌ها در محلول ۳/۵٪ NaCl.

جدول ۵: نتایج حاصل از منحنی‌های پلاریزاسیون چرخه‌ای نمونه‌ها در محلول ۲٪ NaCl

	$i_{corr}(\mu A/cm^2)$	$E_{corr}(V)$	$E_p(V)$	$E_{rr}(V)$	$E_v(V)$	$E_v-E_{rr}(V)$	$R_p(\Omega)$
Cu - ۱۵%Zn	۴/۲۲	-۰/۲۴۲	-۰/۰۵۳	-	-۰/۰۳۴	۰/۰۱۸	۱۳۳۹/۳
Cu - ۳۰%Zn	۵/۴۲	-۰/۲۴۸	-۰/۰۶۰	-	-۰/۰۴۵	۰/۰۱۵	۸۰۰
Cu - ۳۵%Zn	۸/۲۵	-۰/۲۵۵	-۰/۱۶۹	-	-۰/۰۳۸	۰/۱۳۱	۷۲۰/۶
Cu - ۳۷%Zn	۱۰/۴۸	-۰/۲۴۹	-	-۰/۱۵۸	-۰/۰۲۷	۰/۱۳۱	۶۸۰/۶

جدول ۶: نتایج حاصل از منحنی‌های پلاریزاسیون چرخه‌ای پتانسیودینامیک نمونه‌ها در محلول ۳/۵٪ NaCl

	$i_{corr}(\mu A/cm^2)$	$E_{corr}(V)$	$E_p(V)$	$E_{rr}(V)$	$E_v(V)$	$E_v-E_{rr}(V)$	$R_p(\Omega)$
Cu - ۱۵%Zn	۲/۷۸	-۰/۲۷۰	-	-۰/۲۰۹	-۰/۰۷۶	-۰/۱۳۲	۷۶۱/۶
Cu - ۳۰%Zn	۳/۳۰	-۰/۲۵۷	-۰/۰۷۴	-	-۰/۰۵۲	-۰/۰۲۱	۶۶۱/۵
Cu - ۳۵%Zn	۴/۰۵	-۰/۲۶۵	-	-۰/۱۹۸	-۰/۰۴۶	۰/۱۵۴	۵۲۹/۹
Cu - ۳۷%Zn	۷/۷۳	-۰/۲۶۹	-۰/۲۲۷	-	-۰/۱۰۸	۰/۱۱۸	۴۳۷/۴

جدول ۷: نتایج حاصل از منحنی‌های پلاریزاسیون چرخه‌ای پتانسیودینامیک نمونه‌ها در محلول ۵٪ NaCl

	$i_{corr}(\mu A/cm^2)$	$E_{corr}(V)$	$E_p(V)$	$E_{rr}(V)$	$E_v(V)$	$E_v-E_{rr}(V)$	$R_p(\Omega)$
Cu - ۱۵%Zn	۶/۷۷	-۰/۲۸۷	-	-۰/۱۹۰	-۰/۰۲۶	۰/۱۶۴	۱۸۴۹/۷
Cu - ۳۰%Zn	۱۳/۴۷	-۰/۳۰۱	-	-۰/۱۷۴	-۰/۰۲۶	۰/۱۴۷	۱۰۸۹/۸
Cu - ۳۵%Zn	۱۵/۹۷	-۰/۳۰۳	-	-۰/۲۲۷	-۰/۰۹۴	۰/۱۳۲	۹۶۳/۹
Cu - ۳۷%Zn	۱۶/۱۴	-۰/۳۰۸	-	-۰/۳۱۸	-۰/۱۰۲	۰/۲۱۶	۶۰۰/۶

جدول ۸: مقادیر عددی عمق شکاف بحرانی از دهانه شکاف و ارتفاع شکاف بحرانی در محیط کلریدی

	d (mm)	x(25-d)(mm)	y (μm)
Cu - ۱۵ %Zn (۲%/NaCl)	۳/۸	۲۱/۲	۱۴/۰۴
Cu - ۱۵ %Zn (۳/۵%/NaCl)	۴/۳	۲۰/۷	۱۳/۳۹
Cu - ۱۵ %Zn (۵%/NaCl)	۲/۹	۲۲/۱	۱۵/۲۶
Cu - ۳۰ %Zn (۲%/NaCl)	۳/۶	۲۱/۴	۱۴/۳۱
Cu - ۳۰ %Zn (۳/۵%/NaCl)	۴/۱	۲۰/۹	۱۳/۶۵
Cu - ۳۰ %Zn (۵%/NaCl)	۱/۸	۲۳/۲	۱۶/۸۲
Cu - ۳۵ %Zn (۲%/NaCl)	۲/۶	۲۲/۴	۱۵/۶۸
Cu - ۳۵ %Zn (۳/۵%/NaCl)	۳/۹	۲۱/۱	۱۳/۹۱
Cu - ۳۵ %Zn (۵%/NaCl)	۱/۴	۲۳/۶	۱۷/۴۰
Cu - ۳۷ %Zn (۲%/NaCl)	۲/۳	۲۲/۷	۱۶/۱۰
Cu - ۳۷ %Zn (۳/۵%/NaCl)	۲/۸	۲۲/۲	۱۵/۴۰
Cu - ۳۷ %Zn (۵%/NaCl)	۱/۴	۲۳/۶	۱۷/۴۰

خوردگی شکافی در تمامی آلیاژها کاهش یافت که این پدیده را می توان به افزایش جذب آنیون CuCl بر سطح منطقه شکاف و به دنبال آن افزایش تخلخل نسبت داد.

✓ مطالعات پلاریزاسیون و طیف نگاری امپدانس الکتروشیمیایی نشان داد که هیچ یک از آلیاژهای برنج مورد تحقیق در محلول های کلریدی حاوی غلظت های مختلف کلرید، پسیو نمی شوند.

✓ عمق بحرانی شکاف محاسبه شده در برنج های حاوی ۳۵ و ۳۷٪ روی در تمامی غلظت های کلریدی کوچکتر از برنج های حاوی ۱۵ و ۳۰٪ روی بود که می توان این عمق را به عنوان معیاری از حساسیت به خوردگی شکافی معرفی نمود و در نتیجه با افزایش غلظت روی حساسیت به خوردگی شکافی افزایش می یابد.

۵- تشکر

از معاونت پژوهشی مرکز بین المللی علوم و تکنولوژی پیشرفته و علوم محیطی که در انجام این تحقیق نویسندگان را حمایت نمودند و نیز از شرکت صنایع مس شهید باهنر کرمان به واسطه تأمین آلیاژها تشکر و قدردانی می شود.

شکاف است. با استفاده از رابطه ۱، ارتفاع شکاف در منطقه مرزی بحرانی روی دیواره شکاف محاسبه شد. با توجه به جدول ۸ می توان دریافت هرچه فاصله از دهانه شکاف تا عمق بحرانی (d) بیشتر باشد نشان دهنده آن است که حساسیت به خوردگی شکافی در آلیاژ مورد نظر کمتر است. و بر عکس، کوچک بودن مقدار d نشان دهنده این است که حتی در ارتفاع شکاف های بزرگتر نیز خوردگی شکافی رخ می دهد. برنج های ۱۵ و ۳۰٪ روی در محیط های کلریدی حساسیت به خوردگی شکافی کمتری نشان می دهند، اما برنج های ۳۵ و ۳۷٪ روی در این محیط ها حساسیت به خوردگی شکافی بیشتری نشان دادند.

۴- نتیجه گیری

✓ در تمامی آلیاژهای برنج مورد تحقیق، با افزایش غلظت یون کلرید در محیط از ۲ به ۳/۵٪، مقاومت به خوردگی افزایش یافت که با توجه به کاهش نفوذپذیری فیلم سطحی، می توان نتیجه گرفت که تخلخل فیلم تشکیل شده بر سطح منطقه شکاف در غلظت ۳/۵٪ کلرید کمتر از مقدار مربوطه در غلظت ۲٪ کلرید می باشد. از سوی دیگر، با افزایش غلظت یون کلرید در محیط از ۳/۵ به ۵٪، مقاومت به

مراجع

1. X. Shan, H. Ha, J.H. Payer, Comparison of crevice corrosion of Fe-based amorphous metal and crystalline Ni-Cr-Mo Alloy, Metall. Mat. Trans. A: Phys. Metall. Mat. Sci, Vol. 40, 2009, Pp. 1324-1333.
2. R. B. Rebak, Stifling of crevice corrosion in alloy 22 during constant potential tests, J. Pressure Vessel Technol. Vol. 131, 2009, Pp. 1-7.
3. S. Nagarajan, N. Rajendran, Crevice corrosion behavior of superaustenitic stainless steels: Dynamic electrochemical impedance spectroscopy and atomic force microscopy studies. Corrosion Science, Vol. 51, 2009, Pp. 217-224.
4. X. Shan, J.H. Payer, Effect of Crevice Former on the Evolution of Crevice Damage, Corrosion, 08, NACE International, New Orleans, LO, 2008 (Paper No.08575).
5. R. M. Carranza, The crevice corrosion of alloy 22 in the Yucca mountain nuclear waste repository, JOM, Vol. 60, 2008, Pp. 58-65.
6. X. He, T. Mintz, Localized Corrosion of Alloy 22 in the potential yucca mountain repository environment, JOM, Vol. 60, 2008, Pp. 44-51.
7. L. Zheng, A. Neville, G. Andrew, J. David, Investigation into the Corrosion Behavior of Stainless Steel 316L in Hydraulic Fluids for Subsea Applications, Corrosion, 08, NACE International, New Orleans, LO, 2008 (Paper No. 08236).
8. L. Zheng, A. Neville, G. Andrew, J. David, An experimental study of the corrosion behavior of nickel tungsten carbide in some water-glycol hydraulic fluids for subsea applications, J. Mater. Eng. Perform, Vol. 19, 2010, Pp. 90-98.
9. F. M. Song, A mathematical model developed to predict the chemistry and corrosion rate in a crevice of variable gap. Electrochimica Acta, Vol. 56, 2011, Pp. 6789-6803.
10. G. F. Kennell, R.W. Evitts, Crevice corrosion cathodic reactions and crevice scaling laws. Electrochimica Acta, Vol. 54, 2009, Pp. 4696-4703.
11. G. F. Kennell, R.W. Evitts, Kevin L. Heppner. A critical crevice solution and IR drop crevice corrosion model. Corrosion Science, Vol. 50, 2008, Pp. 1716-1725.
12. "Standard Test Method for Conducting Cyclic Potentiodynamic Polarization Measurements to Determine the Corrosion Susceptibility of Small Implant Devices," F2129, Annual Book of ASTM Standards, American Society for Testing and Materials.
13. A. Naganuma, K. Fushima, K. Azumi, H. Habazaki, H. Konno, Application of the multichannel electrode method to monitoring of corrosion of steel in an artificial crevice, Corros. Sci, Vol. 52, 2010, Pp. 1179-1186.
14. M.G. Fontana, Corrosion Engineering, McGraw-Hill, 3rd, 1986.
15. ASM Handbook, Vol.13, "Corrosion", ASM Internationals. Material Park, Ohio, 1990.
16. J.A. Wharton, K.R. Stokes, The influence of nickel-aluminum bronze microstructure and crevice solution on the initiation of crevice corrosion, Electrochimica Acta, Vol. 53, 2008, Pp. 2463-2473.
17. A.M. Alfantazi, T.M. Ahmed, D. Tromans, Corrosion behavior of copper alloys in chloride media, Materials and Design, Vol. 30, 2009, Pp. 2425-2430.
18. ASM HandBook, Vol.4, "Heat Treating", ASM Internationals. Material Park Ohio, 1990.
19. Standard Practice for Microetching Metals and Alloys," E 407, Annual Book of ASTM Standards, American Society for Testing and Materials.
20. S. N. Simison, S. R. Desanckez, D. Y. Schiffrin, Corrosion, Vol. 45, 1989, 967.
21. Digby D. Macdonald, Reflections on the history of electrochemical impedance spectroscopy, Electrochimica Acta, Vol. 51, 2006, Pp. 1376-1388.
22. D.R. Ni, B.L. Xiao, Z.Y. Ma, Y.X. Qiaob,c, Y.G. Zheng. Corrosion properties of friction-stir processed cast NiAl bronze. Corrosion Science, Vol. 52, 2010, Pp. 1610-1617.
23. S. Frangini, N. De Cristofaro, Analysis of the galvanostatic polarization method for determining reliable pitting potentials on stainless steels in crevice-free conditions. Corrosion Science, Vol. 45, 2003, Pp. 2769-2786.

بررسی اثر غلظت ذرات ساینده بر رفتار رفتگی - خوردگی آلیاژ آلومینیم ۵۰۵۲ در محلول ۳/۵ درصد وزنی NaCl

معبود منشی رودسری^۱، حمیدرضا قاسمی منفرد راد^{۲*}، نسرين سادات آذریان^۳

^۱ کارشناس ارشد مهندسی مواد

^۲ استاد، دانشکده مهندسی متالورژی و مواد، دانشگاه تهران

^۳ دانشجوی کارشناسی ارشد، دانشکده مهندسی متالورژی و مواد، دانشگاه تهران

* نویسنده مسئول: hghasemi@ut.ac.ir

تاریخ دریافت: ۱۳۹۱/۰۷/۲۲ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۱/۱۱/۱۴

چکیده

در این تحقیق اثر غلظت ذرات ساینده بر رفتار رفتگی - خوردگی آلیاژ آلومینیم ۵۰۵۲ در محلول ۳/۵ درصد وزنی NaCl حاوی ذرات ساینده سیلیس با اندازه ذره در محدوده ۵۰۰-۲۵۰ μm مورد بررسی قرار گرفت. آزمون‌ها توسط دستگاه جت برخوردی و در سرعت ۶/۵ m/s، زاویه برخورد ۳۰ درجه و در سه غلظت ذرات ساینده ۳۰، ۶۰ و ۹۰ گرم بر لیتر انجام شد و اثر هم‌افزایی بین رفتگی و خوردگی طبق استاندارد ASTM G119-09 محاسبه شد. نتایج نشان داد که با افزایش غلظت ذرات ساینده نرخ رفتگی خالص و رفتگی - خوردگی افزایش می‌یابد، اما در غلظت‌های بالا شیب افزایش نرخ رفتگی و رفتگی - خوردگی کاهش می‌یابد. این موضوع را می‌توان به افزایش کارسختی سطح در اثر افزایش تعداد ذرات برخوردی و در نتیجه مقاومت بیشتر سطح در برابر برخورد ذرات نسبت داد. نتایج همچنین نشان دهنده هم‌افزایی منفی در تمامی غلظت‌ها است. دلیل این موضوع می‌تواند تشکیل لایه محافظ در نمونه‌های رفتگی - خوردگی باشد که می‌تواند عاملی برای کمتر بودن میزان کاهش جرم در نمونه‌های رفتگی - خوردگی نسبت به نمونه‌های رفتگی باشد.

کلمات کلیدی: رفتگی - خوردگی، آلیاژ آلومینیم ۵۰۵۲، غلظت ذرات ساینده، کارسختی سطح، هم‌افزایی منفی.

Effect of Sand Concentration on the Erosion-Corrosion Behavior of AA5052 Aluminum Alloy in 3.5 wt.% NaCl solution

Mabood Monshi Roudsari¹, Hamidreza Ghasemi*², Nasrin Sadat Azarian³

¹ M.Sc. in Materials Engineering

² Professor, School of Metallurgy and Materials Engineering, University of Tehran

³ M.Sc. Student, School of Metallurgy and Materials Engineering, University of Tehran

*Corresponding Author: hghasemi@ut.ac.ir

Submission: October 13, 2012 Acceptance: February 02, 2013

Abstract

The effect of particle concentration on erosion-corrosion behavior of AA5052 aluminum alloy has been investigated in 3.5 wt. % NaCl solution containing 250-500 μm SiO_2 erosive particles. The tests were conducted using a jet impingement rig at a jet velocity of 6.5 m/s, an impingement angle of 30° and three sand concentrations of 30, 60 and 90 g/l. Synergistic effect between erosion and corrosion was calculated in accordance with ASTM G119-09. Results showed that the pure erosion and erosion-corrosion rates increased as the sand concentration increased to 60 g/l. However, the rate of increase in both the erosion and the erosion-corrosion rates were decreased at concentration above 60 g/l that could be due to higher work hardening of the surface at higher sand concentration. Results also showed that at the sand concentrations tested synergy was negative. This could be due to formation of protective layer on erosion-corrosion samples that resulted in lower rates during erosion-corrosion tests.

Keywords: Erosion-corrosion, AA 5052 aluminum alloy, Erosive particle concentration, Work hardening, Negative synergism

۱- مقدمه

یکی از مشکلات مهم که در صنایع مختلف می‌تواند باعث تخریب مواد مهندسی شود پدیده رفتگی - خوردگی^۱ است. این پدیده که به دلیل اثر همزمان رفتگی مکانیکی و خوردگی الکتروشیمیایی اثر تشدیدکنندگی^۲ دارد می‌تواند باعث تخریب تجهیزات در مدت زمانی کوتاه‌تر از آنچه که توسط محاسبات و با در نظر گرفتن اثر خوردگی یا رفتگی خالص پیش‌بینی می‌شود، گردد؛ در واقع رفتگی - خوردگی عبارت است از تغییر در نرخ رفتگی به دلیل حضور عامل خوردنده یا بالعکس. این تغییر در نرخ برداشت مواد نسبت به رفتگی یا خوردگی خالص به عنوان اثر هم‌افزایی شناخته می‌شود که باعث غیرقابل پیش‌بینی شدن پدیده رفتگی - خوردگی می‌شود. اثر هم‌افزایی به صورت اثر خوردگی بر نرخ رفتگی یا اثر رفتگی بر نرخ خوردگی تعریف می‌شود [۱ و ۲].

به طور کلی مقدار کاهش جرم در این نوع تخریب از رابطه ۱ به دست می‌آید:

$$T = C + W + S \quad (1)$$

در رابطه ۱، T نرخ کاهش جرم در اثر رفتگی - خوردگی، W نرخ رفتگی خالص (نرخ کاهش جرم هنگامی که اثرات خوردگی وجود نداشته باشد)، C به عنوان نرخ کاهش جرم در اثر خوردگی، هنگامی که رفتگی وجود نداشته باشد و S نیز به عنوان اثر هم‌افزایی تعریف می‌شود. واحد تمامی پارامترهای بیان شده به صورت کاهش وزن نمونه بر واحد سطح رفته شده در واحد زمان ($\text{mg}/\text{cm}^2 \cdot \text{h}$) می‌باشد. T از آزمایش کاهش جرم برای نمونه‌ای که تحت رفتگی - خوردگی قرار گرفته است به دست می‌آید. W از آزمایش کاهش جرم، هنگامی که نمونه در حالت حفاظت کاتدی باشد یا محلول، محلول خوردنده نباشد به دست می‌آید. برای به دست آوردن مقدار C از محلولی که حاوی ذرات ساینده نباشد استفاده می‌شود و با استفاده از آزمایش کاهش جرم یا پلاریزاسیون تافل می‌توان نرخ خوردگی را به دست آورد [۳ و ۴].

رفتگی - خوردگی یکی از عوامل مهم در تخریب مواد در بسیاری از صنایع از جمله صنایع نفت و گاز، صنایع دریایی، توربین‌های آبی و کلیه تجهیزاتی که در تماس با دوغاب‌های خورنده متحرک هستند، محسوب می‌شود [۲]. برای بررسی تخریب ناشی از رفتگی - خوردگی باید پارامترهایی را که بر رفتگی و خوردگی اثر می‌گذارند در نظر گرفت. این پارامترها را می‌توان به سه دسته پارامترهای مربوط به ماده، پارامترهای مربوط به ذرات ساینده و پارامترهای محیطی تقسیم کرد. از جمله پارامترهای مربوط به ماده می‌توان به سختی، استحکام، چقرمگی، عناصر آلیاژی و فازهای موجود در آن اشاره کرد. همچنین سختی، شکل، اندازه و چگالی ذرات از جمله پارامترهای مربوط به ذره ساینده است که بر نرخ رفتگی - خوردگی اثر می‌گذارد. از عوامل مربوط به پارامترهای محیطی نیز می‌توان به دما، خوردندگی محیط، pH، ویسکوزیته، سرعت و غلظت ذرات ساینده اشاره کرد [۵ و ۶].

غلظت ذرات ساینده از جمله عواملی است که اثر مهمی بر نرخ رفتگی - خوردگی مواد دارد. افزایش غلظت ذرات در محلول معمولاً باعث افزایش نرخ رفتگی می‌شود [۷ و ۸]. رابطه مقدار ماده جدا شده از سطح بر حسب سختی ماده تحت رفتگی و غلظت ذرات ساینده به صورت رابطه ۲ می‌باشد:

$$K_p m U^2 / 2H = \text{مقدار ماده جدا شده از سطح} \quad (2)$$

در رابطه ۲، H سختی (Hv)، ρ دانسیته ماده تحت رفتگی - خوردگی (g/cm^3)، U سرعت حرکت ذرات ساینده (m/s)، m جرم ذرات ساینده (mg) و K یک فاکتور بدون بعد می‌باشند. رابطه ۲ نشان می‌دهد که مقدار ماده جدا شده از سطح متناسب با مقدار ماده‌ای است که به سطح برخورد می‌کند [۹]. در تحقیقی که توسط کریمی و همکاران [۱۰] انجام شده است اثر غلظت ذرات ساینده بر رفتار رفتگی - خوردگی پوشش الکتروکاتولیک - فسفر بررسی شده است. نتایج نشان داد که با افزایش غلظت ذرات ساینده نرخ رفتگی و نرخ رفتگی - خوردگی به صورت خطی افزایش می‌یابد. دلیلی که برای این افزایش نرخ بیان شده

¹ Erosion-Corrosion² Synergistic Effect

است افزایش تعداد برخورد با افزایش غلظت ذرات ساینده است. با افزایش غلظت ذرات ساینده تغییر شکل پلاستیک بیشتری روی سطح اتفاق می افتد. همچنین لبه های برشی بیشتری روی سطح ایجاد می شود، اما از طرف دیگر به دلیل افزایش تعداد ذرات برخوردی، نرخ برداشت این لبه ها نیز افزایش یافته و در نتیجه نرخ رفتگی و رفتگی - خوردگی افزایش می یابد.

آلیاژهای آلومینیم، به دلیل داشتن خواصی مانند نسبت استحکام به وزن بسیار خوب، چقرمگی مناسب، خواص شکل پذیری خوب و مقاومت عالی به خوردگی اتمسفری و خوردگی در محیط دریایی، کاربردهای زیادی در صنایع ساختمانی، پل های متحرک، تانک های ذخیره مواد، صنایع کشتی سازی، تجهیزات حفاری، مخازن نگهداری نفت و فراورده های آن، شناورها، سکوها کنار دریا و صنعت خودرو دارند [۱۱، ۶ و ۱۲]. در این میان، آلیاژ آلومینیم ۵۰۵۲ با داشتن عناصر آلیاژی مانند منیزیم و کروم و با توجه به مقاومت عالی به خوردگی حفره ای در محیط های دریایی، کاربرد زیادی در این محیط ها پیدا کرده است [۶ و ۱۳]. یکی از این کاربردها انتقال سیال به منظور خنک کردن تجهیزاتی است که در نزدیکی یا داخل دریا کار می کنند که این مسئله باعث می شود این آلیاژ در معرض پدیده رفتگی - خوردگی باشد.

هدف از این پژوهش، بررسی اثر غلظت ذرات ساینده بر رفتار رفتگی - خوردگی آلیاژ آلومینیم ۵۰۵۲ در محیط ۳/۵ درصد وزنی NaCl و همچنین تعیین مقدار هم افزایی در شرایط مذکور می باشد.

۲- مواد و روش تحقیق

در این تحقیق از نمونه های مکعبی آلیاژ آلومینیم ۵۰۵۲ با طول ۵ میلی متر (سطح مقطع برابر با ۰/۲۵ سانتی متر مربع) استفاده شد. ترکیب شیمیایی این آلیاژ توسط روش آنالیز OES^۱ تعیین شد که در جدول ۱ ارائه شده است. قبل از انجام آزمایش، سطحی از نمونه ها که باید تحت رفتگی و

رفتگی - خوردگی قرار گیرد، تا سنباده شماره ۱۲۰۰ پرداخت شد. نمونه ها در حمام استون با استفاده از دستگاه اولتراسونیک چربی زدایی شدند و سپس جرم اولیه نمونه ها با استفاده از ترازوی دیجیتال با دقت ۰/۱ میلی گرم به دست آمد. برای به دست آوردن سرعت خوردگی ساکن، نمونه آلومینیمی در محلول ۳/۵ درصد وزنی NaCl غوطه ور شد. پس از برقراری تعادل الکتروشیمیایی آزمون پلاریزاسیون تافل در محدوده پتانسیل ± 600 میلی ولت نسبت به پتانسیل مدار باز (OCP^2) و با سرعت روبش سه میلی ولت بر ثانیه انجام شد و پس از به دست آوردن منحنی پلاریزاسیون، با استفاده از استاندارد ASTM G102-89 [۱۴] سرعت خوردگی بر حسب $mg/cm^2.h$ به دست آمد.

برای انجام آزمون های رفتگی خالص و رفتگی - خوردگی از دستگاه جت برخوردی که توانایی پمپ کردن محلول را با سرعت ها و غلظت های مختلف ذرات ساینده دارد استفاده شد. شکل ۱ شماتیک دستگاه رفتگی - خوردگی را نشان می دهد.

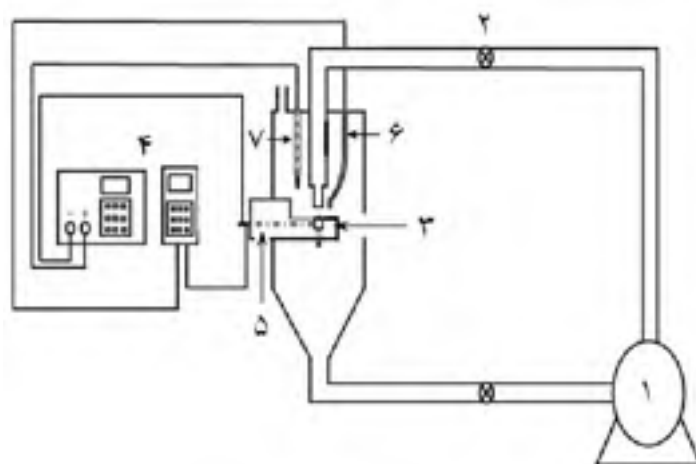
برای انجام آزمون های رفتگی خالص و رفتگی - خوردگی از محلول ۳/۵ درصد وزنی NaCl حاوی ذرات ساینده سیلیس با اندازه ذره در محدوده $500\mu m - 250\mu m$ استفاده شد. آزمون ها در سرعت سیال $6/5 m/s$ ، زاویه برخورد 30° درجه، غلظت ذرات ساینده ۳۰، ۶۰ و ۹۰ گرم بر لیتر و به مدت ۴۵ دقیقه انجام شدند. برای انجام آزمون های رفتگی خالص، جهت حذف اثرات خوردگی، مطابق استاندارد ASTM G119-09، از حفاظت کاتدی در حین آزمایش استفاده شد [۳]. پس از اتمام آزمایش، نمونه ها به روش ذکر شده تمیز و توزین شدند تا کاهش وزن آنها به دست آید. بعد از انجام آزمون های رفتگی - خوردگی، رفتگی خالص، خوردگی ساکن و به دست آوردن نرخ ها، مقدار هم افزایی (S) مطابق با استاندارد ASTM G119-09 [۳] و با استفاده از رابطه ۱ به دست آمد. همچنین برای بررسی مکانیزم برداشت ماده و مقایسه نمونه های رفتگی خالص و

² Open Circuit Potential

¹ Optical Emission Spectroscopy

جدول ۱: ترکیب شیمیایی آلیاژ آلومینیم ۵۰۵۲ استفاده شده در این تحقیق

عنصر	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Zn	Ti	Cr	Ni	Pb	Al
درصد وزنی	۰/۱۳	۰/۵۱	۰/۰۲	۰/۱۶	۲/۰۲	۰/۰۳	۰/۰۰۷	۰/۰۰۳	۰/۰۰۵	۰/۰۱	Balance



شکل ۱: تصویر شماتیک دستگاه آزمایش رفتگی-خوردگی: ۱- پمپ ۲- شیر تنظیم دبی ۳- نمونه ۴- سیستم اعمال پتانسیل جهت حفاظت کاتدی ۵- اتصال الکتریکی ۶- الکترود مرجع Ag/AgCl به همراه پل نمکی ۷- الکترود کمکی گرافیت.

در شکل ۳ نمودار تغییرات نرخ رفتگی و رفتگی- خوردگی بر حسب غلظت در سرعت ۶/۵ m/s آورده شده است. همچنان که دیده می شود با افزایش غلظت نرخ رفتگی و رفتگی- خوردگی افزایش می یابد، اما در غلظت های بالاتر، این افزایش به صورت خطی نیست. با افزایش غلظت از ۳۰ به ۶۰ g/l تعداد ذرات برخوردی به سطح دو برابر می شود که این مسئله می تواند باعث افزایش نرخ برداشت ماده از روی سطح شود، اما با افزایش غلظت از ۶۰ به ۹۰ g/l نرخ رفتگی و رفتگی- خوردگی با شیب کمتر افزایش می یابند که دلیل این مسئله می تواند افزایش کارسختی سطح در اثر افزایش تعداد ذرات برخوردی باشد. افزایش تعداد ذرات برخوردی باعث افزایش کارسختی سطح و در نتیجه افزایش مقاومت ماده در برابر برخورد ذرات بیشتر می شود.

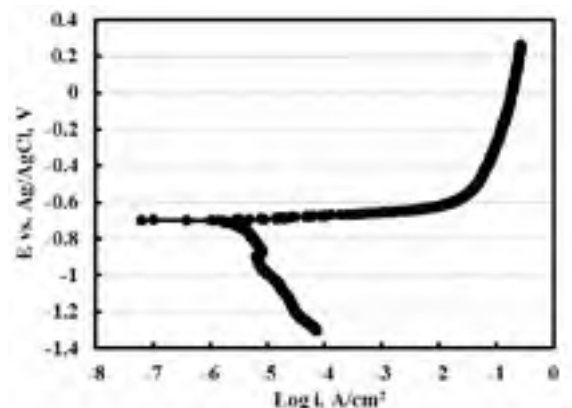
رفتگی- خوردگی سطح نمونه های آزمون با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی مورد بررسی قرار گرفت.

۳- نتایج و بحث

شکل ۲ نمودار پلاریزاسیون حاصل از خوردگی ساکن نمونه آلومینیمی را نشان می دهد. با توجه به شکل دیده می شود که در پتانسیل های مثبت، منحنی وارد منطقه پسیو می شود که می تواند نشان دهنده تشکیل لایه محافظ $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$ روی سطح باشد [۱۵]. تشکیل این لایه دلیل اصلی مقاومت این آلیاژ در برابر محیط خورنده به ویژه آب دریا است. با توجه به نمودار پلاریزاسیون و استفاده از شیب خطوط تافل، دانسیته جریان خوردگی برابر با $10^{-5.5} A/cm^2$ به دست می آید. همچنین با استفاده از استاندارد ASTM G102-89 [۱۴]، کاهش جرم ناشی از خوردگی برابر با ۰/۰۰۱ میلی گرم و سرعت خوردگی برابر با $10^{-3} mg/cm^2.h$ به دست می آید.

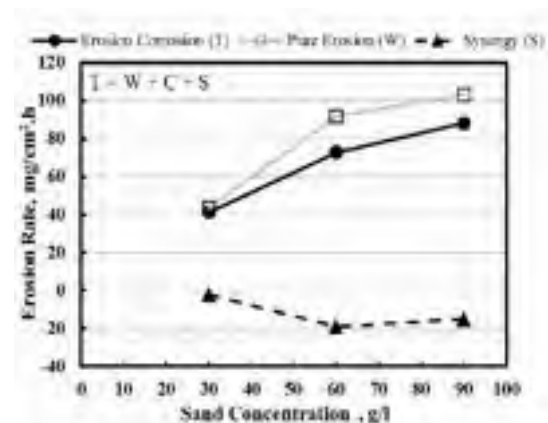
با SEM نیز قابل مشاهده نبوده است. در تحقیقی که توسط باریک^۱ و همکاران [۱۶] بر رفتار رفتگی- خوردگی آلیاژ نیکل-آلومینیم- برنز انجام شد ضخامت لایه کارسخت شده در حالت رفتگی در حدود ۱۰۰ nm به دست آمد. در هر حال آلیاژهای آلومینیم و آلیاژ AA5052 کارسخت پذیر بوده و نشان داده شده است که آلومینیم در آزمایش‌های رفتگی کارسخت شده و این مسئله می‌تواند باعث کاهش نرخ برداشت مواد شود [۱۷].

با توجه به نمودار شکل ۳، همچنین دیده می‌شود که نرخ رفتگی در تمامی غلظت‌ها بیشتر از نرخ رفتگی- خوردگی است که باعث ایجاد نرخ هم‌افزایی منفی می‌شود. دلیل این موضوع می‌تواند تشکیل لایه محافظ روی سطح در حالت رفتگی- خوردگی باشد. تشکیل لایه محافظ روی سطح، که معمولاً لایه‌ای با سختی بالاست، حتی اگر به طور کامل سطح را نپوشاند می‌تواند باعث کمتر شدن نرخ رفتگی- خوردگی نسبت به نرخ رفتگی شود. این لایه محافظ معمولاً در مناطقی که زمان کافی برای تشکیل وجود داشته باشد ایجاد می‌شود. معمولاً زیر لایه‌های برشی که در اثر برخورد ذرات ساینده ایجاد می‌شوند، قبل از اینکه لایه‌ها در اثر برخوردهای بعدی جدا شوند، مکان مناسبی برای تشکیل این لایه یا فیلم محافظ می‌باشد [۱۸]. هنگامی که این لایه تشکیل شد، اگر لایه‌های برشی در اثر برخوردهای بعدی جدا شوند ذرات بعدی به جای برخورد با فلز با لایه اکسیدی هیدراته که معمولاً ترکیب $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$ است برخورد می‌کنند [۱۵]. این لایه نسبتاً بادوام می‌تواند مانع از کاهش جرم بیشتر در هنگام رفتگی- خوردگی شود. این مسئله باعث منفی شدن مقادیر هم‌افزایی در شکل ۳ می‌شود. از طرف دیگر دیده می‌شود که بعد از غلظت ۶۰ g/l مقدار هم‌افزایی ثابت می‌ماند. به نظر می‌رسد تغییر شکل سطح در غلظت‌های ۶۰ و ۹۰ گرم بر لیتر به یک حالت تعادل رسیده و نرخ رفتگی و رفتگی- خوردگی در شکل ۳ با یک شیب افزایش پیدا کرده‌اند و در نتیجه مقدار هم‌افزایی برای این دو غلظت تقریباً ثابت مانده است. در شکل ۴ تصاویر SEM سطوح رفتگی و رفتگی- خوردگی



شکل ۲: نمودار پلاریزاسیون نمونه آلومینیم ۵۰۵۲ تحت خوردگی ساکن.

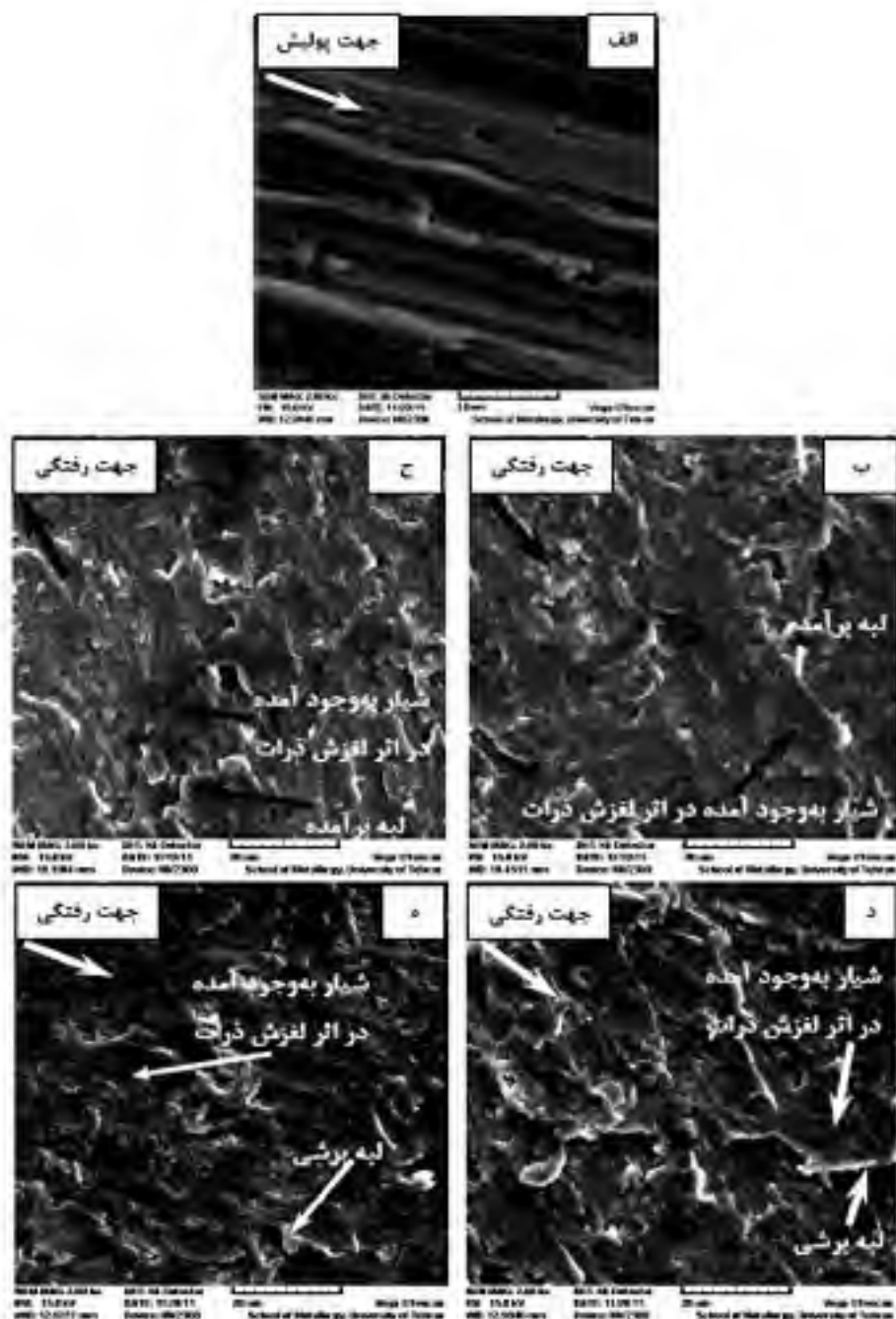
همچنین دیده می‌شود که با دو یا سه برابر شدن غلظت، نرخ رفتگی- خوردگی دو یا سه برابر نمی‌شود که دلیل این مسئله می‌تواند تشکیل لایه محافظ روی سطح باشد. با افزایش تعداد ذرات برخوردی به سطح مقدار کارسختی سطح افزایش یافته و اولاً تمایل الکتروشیمیایی برای تشکیل لایه محافظ افزایش یافته و ثانیاً دوام و پایداری لایه روی سطح با استحکام بالاتر، بیشتر می‌شود که این مسئله می‌تواند باعث کم شدن شیب نمودار در غلظت‌های بالاتر شود.



شکل ۳: نمودار نرخ رفتگی- خوردگی (T)، رفتگی خالص (W) و هم‌افزایی (S) بر حسب غلظت ذرات ساینده در سرعت سیال ۶/۵ m/s و زاویه برخورد ۳۰ درجه.

قابل ذکر است که سطح مقطع نمونه‌ها جهت میکروسختی مورد آزمایش قرار گرفت، اما تغییری در سختی لایه نزدیک به سطح مشاهده نگردید. این مسئله می‌تواند به دلیل بسیار نازک کارسخت شده (شاید در حد چندین نانومتر) باشد که

¹ Barik



شکل ۴: تصاویر مربوط به سطح نمونه تهیه شده با SEM، (الف) قبل از آزمایش؛

تحت آزمایش رفتگی در سرعت ۵/۶ m/s، زاویه برخورد ۳۰° و غلظت (ب) ۳۰ g/l و (ج) ۹۰ g/l؛ تحت آزمایش رفتگی - خوردگی در سرعت ۵/۶ m/s، زاویه برخورد ۳۰° و در غلظت (د) ۳۰ g/l و (ه) ۹۰ g/l.

مورفولوژی نمونه اولیه تقریباً یکنواخت و عاری از هر گونه حفره و عیوب اولیه است. ضمناً خطوطی هم‌جهت روی سطح وجود دارند که در اثر فرایند سنباده زنی ایجاد شده‌اند. در شکل ۴ همچنین دیده می‌شود که به دلیل زاویه برخورد

در غلظت‌های ۳۰ و ۹۰ گرم بر لیتر آورده شده است. همچنین جهت مقایسه تصویر SEM نمونه اولیه (قبل از انجام آزمون رفتگی - خوردگی) نیز در شکل ۴-الف آورده شده است. همان‌طور که در شکل ۴-الف مشخص است،

مقاومت ماده در برابر تغییر شکل پلاستیک افزایش می‌یابد که این مسئله می‌تواند باعث کم شدن مشخصه‌های سطحی در غلظت ۹۰ g/l نسبت به غلظت ۳۰ g/l شود.

۴- نتیجه گیری

✓ با افزایش غلظت در سرعت ثابت، نرخ رفتگی و رفتگی - خوردگی افزایش می‌یابد، اما به دلیل کارسختی این افزایش با غلظت به صورت خطی نیست.

✓ در تمامی غلظت‌ها مقدار نرخ رفتگی - خوردگی کمتر از نرخ رفتگی خالص است. این نشان دهنده اثر هم‌افزایی منفی به دلیل ایجاد لایه محافظ و تأثیرات کارسختی زمینه می‌باشد.

✓ در زاویه برخورد ۳۰ درجه روی سطح مشخصه‌هایی مانند شیارهای به وجود آمده در اثر لغزش ذرات، لبه‌های برشی برآمده و فرورفتگی ناشی از برخورد ذرات ایجاد می‌شوند.

ذرات کم و در حدود ۳۰ درجه، مشخصه‌های سطحی مانند شیارهای به وجود آمده در اثر لغزش ذرات بر روی سطح و لبه‌های برآمده روی نمونه ایجاد می‌شوند. مشخصه‌های سطحی مشاهده شده با نتایج تحقیقات دیگر همخوانی دارد [۱۹ و ۲۰].

با توجه به شکل ۴ دیده می‌شود که با افزایش غلظت مشخصات سطحی در غلظت ۹۰ g/l کمتر می‌شود. به دلیل ثابت بودن سرعت برخورد، انرژی ذرات ثابت است که این مسئله باعث می‌شود میزان فرورفتگی در نمونه‌های رفتگی و رفتگی - خوردگی تقریباً یکسان باشد. همچنین با توجه به ثابت بودن زاویه برخورد، شیارهای به وجود آمده در اثر لغزش ذرات و لبه‌های برآمده تقریباً یک شکل ایجاد شده‌اند. با افزایش غلظت تنها تغییری که ایجاد می‌شود افزایش تعداد برخورد است که این مسئله می‌تواند روی مقدار کارسختی سطح اثر بگذارد. با افزایش میزان کارسختی در سطح،

مراجع

1. E. Bardal, Corrosion and Protection, Springer, U.S.A., 2005.
2. M. G. Fontana, Corrosion Engineering, McGraw Hill, U.S.A., 1987.
3. ASTM Standard G 119-09, Standard guide for determining synergism between wear and corrosion, ASTM International, U.S.A., 2009.
4. H. M. Ghasemi, M. Karimi, A. Pasha, M. Abedini, "Erosion-corrosion behavior of 316-stainless steel in seawater simulated environment at various impingement angles", Regional Tribology Conference, Bayview Hotel, Langkawi Island, Malaysia, November 2011, pp. 22-24.
5. Y. Li, G. T. Burstein, I. M. Hutchings, "Influence of environmental composition and electrochemical potential on the slurry erosion-corrosion of aluminum", Wear, 1995, Vol. 181-183, pp. 70-90.
۶. معبود منشی رودسری، حمیدرضا قاسمی منفرد راد، نسرین سادات آذریان، "بررسی اثر سرعت حرکت سیال بر رفتار رفتگی - خوردگی آلیاژ ۵۰۵۲ آلومینیم در محلول ۳/۵ درصد وزنی NaCl"، سیزدهمین کنگره ملی خوردگی، دانشگاه تبریز، ۲۶ و ۲۷ اردیبهشت ۱۳۹۱.
7. M. S. Patil, E. R. Deore, R. S. Jahagirdar, S. V. Patil, "Study of the parameters affecting erosion wear of ductile material in solid-liquid mixture", Proceedings of the World Congress on Engineering, London, U.K., July, 2011.
8. S. Turenne, M. Fiset, J. Masounave, "The effect of sand concentration on the erosion of materials by a slurry jet", Wear, 1989, Vol. 133, pp. 95-106.
9. I. M. Hutchings, Tribology: Friction and Wear of Engineering Materials, Edward Arnold, U.K., 1992.
۱۰. مرتضی کریمی، پایان نامه کارشناسی ارشد، دانشکده فنی دانشگاه تهران، ۱۳۸۰.

11. J. G. Kaufman, Introduction to Aluminum Alloys and Tempers, ASM International, U.S.A., 2000.
12. J. G. Kaufman, E. L. Rooy, Aluminum Alloy Castings, ASM International, U.S.A., 2004.
13. E. Ghali, Corrosion Resistance of Aluminum and Magnesium Alloys, Wiley, U.S.A., 2010.
14. ASTM Standard G 102-89, Standard practice for calculation of corrosion rates and related information from electrochemical measurements, ASTM International, U.S.A., 2004.
15. D. Talbot, J. Talbot, Corrosion Science and Technology, CRC Press, U.S.A., 1998.
16. R. C. Barik, J. A. Wharton, R. J. K. Wood, K. R. Stokes, "Electro-mechanical interactions during erosion-corrosion", Wear, 2009, Vol. 267, pp. 1900-1908.
17. G. W. Stachowiak, A. W. Batchelor, Engineering Tribology, Elsevier, U.S.A., 2005.
18. R. J. K. Wood, J. A. Wharton, A. J. Speyer, K. S. Tan, "Investigation of erosion-corrosion processes using electrochemical noise measurements", Tribology International, 2002, Vol. 35, pp. 631-641.
19. S. S. Rajahram, T. J. Harvey, R. J. K. Wood, "Full factorial investigation on the erosion-corrosion resistance of UNS S31603", Tribology International, 2010, Vol. 43, pp. 2072-2083.
20. G. A. Zhang, L. Y. Xu, Y. F. Cheng, "Investigation of erosion-corrosion of 3003 aluminum Alloy in ethylene glycol-water solution by impingement jet system", Corrosion Science, 2009, Vol. 51, pp. 283-290.

مدل سازی رویین شدن فولاد زنگ نزن AISI 316L در محلول شبیه سازی بتن با روش طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی

امید ایمان طلب^{۱*}، آرش فتاح الحسینی^۲

^۱ دانشجوی کارشناسی ارشد، گروه مهندسی مواد، دانشکده مهندسی، دانشگاه بوعلی سینا

^۲ استادیار، گروه مهندسی مواد، دانشکده مهندسی، دانشگاه بوعلی سینا

* نویسنده مسئول: Omid.imantalab@gmail.com

تاریخ دریافت: ۱۳۹۱/۰۹/۰۷ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۱/۱۰/۱۱

چکیده

در این تحقیق، مقاومت به خوردگی فولاد زنگ نزن AISI 316L در محلول شبیه سازی بتن از نظر pH (۰/۱ مولار هیدروکسید سدیم + ۰/۱ مولار هیدروکسید پتاسیم) با استفاده از پلاریزاسیون پتانسیودینامیک و طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی بررسی شد. برای این منظور، لایه های رویین در پتانسیل مدار باز در مدت زمان های ۱ تا ۱۲ ساعت تشکیل و سپس آزمون های پلاریزاسیون پتانسیودینامیک و طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی انجام شدند. برای انجام آزمون های طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی، از پتانسیل تحریک ۱۰ میلی ولت و دامنه فرکانسی ۱۰۰ کیلوهرتز تا ۱۰ میلی هرتز استفاده شد. منحنی های پلاریزاسیون نشان دادند که فولاد زنگ نزن AISI 316L در محلول شبیه سازی بتن رفتار رویین قابل قبولی را ارائه می دهد. نتایج آزمون های طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی نشان داد که بهترین مدار معادل دارای دو ثابت زمانی است: ثابت زمانی اول مربوط به فرکانس های بالا و میانی، به فرایند انتقال بار مرتبط است در حالی که ثابت زمانی دوم مربوط به فرکانس های کم، به فرایندهای ردوکس که در سطح لایه اتفاق می افتند، مرتبط می شود. همچنین نتایج طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی آشکار ساخت که با افزایش زمان تشکیل لایه رویین از ۱ به ۱۲ ساعت، مقاومت لایه رویین و مقاومت انتقال بار و در نتیجه مقاومت پلاریزاسیون افزایش می یابند که به واسطه افزایش ضخامت لایه رویین است.

کلمات کلیدی: فولاد زنگ نزن AISI 316L، طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی، محلول شبیه سازی بتن.

Passivation Model of AISI 316L Stainless Steel in a Simulated Concrete Solution by Electrochemical Impedance Spectroscopy

Omid Imantalab^{1*}, Arash Fattah-alhosseini²

¹ M.Sc. Student, Faculty of Engineering, Bu-Ali Sina University

² Assistant Professor, Faculty of Engineering, Bu-Ali Sina University

*Corresponding Author: Omid.imantalab@gmail.com

Submission: November 27, 2012

Acceptance: December 31, 2012

Abstract

In this study, the corrosion resistance of AISI 316L stainless steel in a simulated concrete solution (0.1 M NaOH + 0.1 M KOH) has been examined using potentiodynamic polarization and electrochemical impedance spectroscopy (EIS). For this purpose, passive films were formed at open circuit potential for 1 until 12 hours and then potentiodynamic polarization and EIS measurements were done. For EIS measurements, an excitation voltage of 10 mV and an applied frequency ranging from 100 kHz to 10 mHz have been used. The polarization curves suggested that AISI 316L stainless steel showed comparable passive behaviour in a simulated concrete solution. EIS results showed that the best electrical equivalent circuit presents two time constants: The high medium-frequencies time constant can be correlated with the charge transfer process and the low frequencies time constant has been associated with the redox processes taking place in the surface film. Also, EIS results showed that passive film and charge transfer resistance and therefore polarization resistance increase with formation time from 1 until 12 hours, due to the thickening of passive film.

Keywords: AISI 316L stainless steel, EIS, Simulated concrete solution.

۱- مقدمه

طبیعت قلیایی بتن، که با فازهای مختلفی مشخص شده و pH آن به‌طور معمول بین ۱۲/۵ تا ۱۳/۵ می‌باشد، باعث ایجاد یک لایه محافظ روی سطح و در نتیجه محافظت انواع فولادهای کم کربن و دیگر فولادها در بتن‌های مستحکم شده می‌شود. این در حالی است که حضور اکسیژن و آب و مقدار مناسبی از یون کلر و یا دی اکسید کربن، می‌تواند باعث تخریب لایه محافظ و وقوع خوردگی شود [۴-۱]. برای کاهش خوردگی، راه‌حل‌های مختلفی ارائه شده که در این میان استفاده از میلگردهایی از جنس فولاد زنگ‌زن یکی از بهترین راه‌حل‌ها است و استفاده از آنها به سبب مقاومت به خوردگی بالا در محیط‌های قلیایی در حال افزایش است [۸-۵].

جایگزینی فولادهای کم کربن با فولادهای زنگ‌زن، کاهش بیش از ۵۰ درصد هزینه‌های نگهداری همراه با افزایش عمر کاری تا بیش از ۱۰۰ سال، حتی در محیط‌های خورنده‌تر را نشان می‌دهد. در تحقیقات سال‌های اخیر کاربرد فولادهای زنگ‌زن در بتن‌های مسلح در درجه اول روی فولاد زنگ‌زن آستنیتی (که به‌طور گسترده در دسترس می‌باشند) و سپس دیگر انواع این فولادها متمرکز شده است [۹-۷].

مقاومت به خوردگی فولادهای زنگ‌زن، ناشی از وجود لایه رویین است که ضخامتی در حدود ۱ تا ۴ نانومتر دارد. رفتار الکتروشیمیایی این لایه‌ها، عامل مهمی است که رویین شدن و در نتیجه مقاومت به خوردگی را کنترل می‌کند. این رفتار به چندین متغیر وابسته است که شامل ترکیب شیمیایی فولاد، دمای محیط، زمان غوطه‌وری، pH و ترکیب شیمیایی الکترولیت می‌باشد [۱۳-۹].

به‌طور کلی ساختار لایه رویین در تمامی محلول‌های اسیدی، خنثی یا قلیایی، دولایه است و رفتار لایه رویین به این ساختار پیچیده مربوط می‌شود که شامل لایه داخلی غنی از هیدروکسید و اکسید کروم و لایه خارجی غنی از اکسید آهن است [۱۳-۹].

با توجه به این‌که مقاومت به خوردگی عالی فولادهای زنگ‌زن به خواص محافظتی لایه‌های رویین بستگی دارد،

بیشتر تحقیقات بر شناخت این لایه‌ها متمرکز شده است [۱۴ و ۱۵]. در این میان طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی روشی توانا برای بررسی مکانیزم رویین شدن است. به‌طور کلی یک پدیده الکتروشیمیایی را می‌توان با به‌دست آوردن معادله امپدانس آن مطالعه کرد. به‌طور نوعی، طیف امپدانس به‌کمک مدار معادل آن مدلسازی و سپس طیف تجربی مورد نظر با آن تطبیق داده می‌شود و به این ترتیب مقادیر المان‌های مدار معادل به‌دست می‌آید. سپس این مقادیر به پدیده‌ای شیمیایی- فیزیکی ارتباط داده می‌شود تا ثابت شود که مدار معادل حاصله، نمایش قابل قبولی از پدیده‌های در حال اتفاق است.

تحقیقات گوناگونی در مورد رویین شدن فولادها در محلول شبیه‌سازی بتن انجام شده است، در حالی‌که در مورد تاثیر زمان بر رویین شدن این فولادها پژوهش‌ها بسیار اندک است [۲۰-۱۶]. با توجه به‌دقت بالای طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی در تحلیل مکانیزم‌های الکتروشیمیایی، هدف از این تحقیق بررسی تاثیر زمان بر رشد لایه رویین فولاد زنگ‌زن AISI 316L در محلول شبیه‌سازی بتن و بر المان‌های مدار معادل الکتریکی حاصل در شرایط پتانسیل مدار باز است. دلیل انتخاب پتانسیل مدار باز، آن است که فرآیند واقعی رویین شدن را شبیه‌سازی می‌کند [۸ و ۶].

۲- مواد و روش تحقیق

ترکیب شیمیایی فولاد زنگ‌زن AISI 316L، که به‌عنوان الکترود کار با مساحت ۱ سانتی‌متر مربع در این پژوهش مورد استفاده قرار گرفت، با استفاده از دستگاه اسپکتروفوتومتر ARUN مدل ۲۵۰۰ با دقت ۰/۰۱ درصد وزنی تعیین شد که در جدول ۱ نشان داده شده است.

برای انجام آزمون‌های الکتروشیمیایی، پس از اتصال سیم مسی روکش‌دار به نمونه‌ها و مانت، عملیات سنباده‌زنی تر تا سنباده ۱۰۰۰ و عملیات چربی‌زدایی انجام شد. سپس نمونه‌ها با آب دوبار تقطیر و پس از آن با اتانول شسته و پس از خشک کردن با دمش هوا، به‌سرعت تحت آزمون‌ها قرار گرفتند.

جدول ۱: ترکیب شیمیایی الکتروکد کار از جنس فولاد زنگ‌زن AISI 316L

عنصر آلیاژی	C	Cr	Ni	Mo	Mn	Si	P	S	V	Ti	Fe
درصد وزنی	۰/۰۳	۱۹/۱	۱۱/۲	۲/۴۳	۱/۶۶	۰/۴۵	۰/۰۳	۰/۰۲	۰/۱۱	۰/۰۹	باقیمانده

تمامی آزمون‌ها با استفاده از سل استاندارد سه الکترودی که شامل یک عدد الکتروکد کار، یک عدد الکتروکد پلاتین به عنوان الکتروکد کمکی و الکتروکد نقره/کلرید نقره به عنوان الکتروکد مرجع انجام شدند. برای انجام تمامی آزمون‌های الکتروشیمیایی، از محلول ۰/۱ مولار هیدروکسید سدیم + ۰/۱ مولار هیدروکسید پتاسیم، به عنوان محلول شبیه‌سازی بتن استفاده شد [۶، ۱۹ و ۲۰].

به منظور ارزیابی رفتار خوردگی و بررسی تاثیر زمان بر تشکیل لایه رویین فولاد زنگ‌زن AISI 316L در محلول شبیه‌سازی بتن و المان‌های مدار معادل الکتریکی، ابتدا هر نمونه در پتانسیل مدار باز به مدت زمان‌های ۱، ۳، ۶، ۹ و ۱۲ ساعت نگه‌داری شد. سپس آزمون‌های پلاریزاسیون پتانسیودینامیک (با نرخ روبش ۱ میلی‌ولت بر ثانیه [۵، ۲۱ و ۲۲]) و همچنین طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی در پتانسیل مدار باز و در محدوده فرکانسی ۱۰۰ کیلوهرتز تا ۱۰ میلی‌هرتز با دامنه طول موج ۱۰ میلی‌ولت انجام شد [۴-۲]. برای انجام آزمون‌های الکتروشیمیایی، از دستگاه پتانسیواستات/گالوانواستات μ autolab و نرم‌افزار NOVA استفاده شد و برای اطمینان از نتایج، هر آزمون الکتروشیمیایی سه بار تکرار شد.

۳- نتایج و بحث

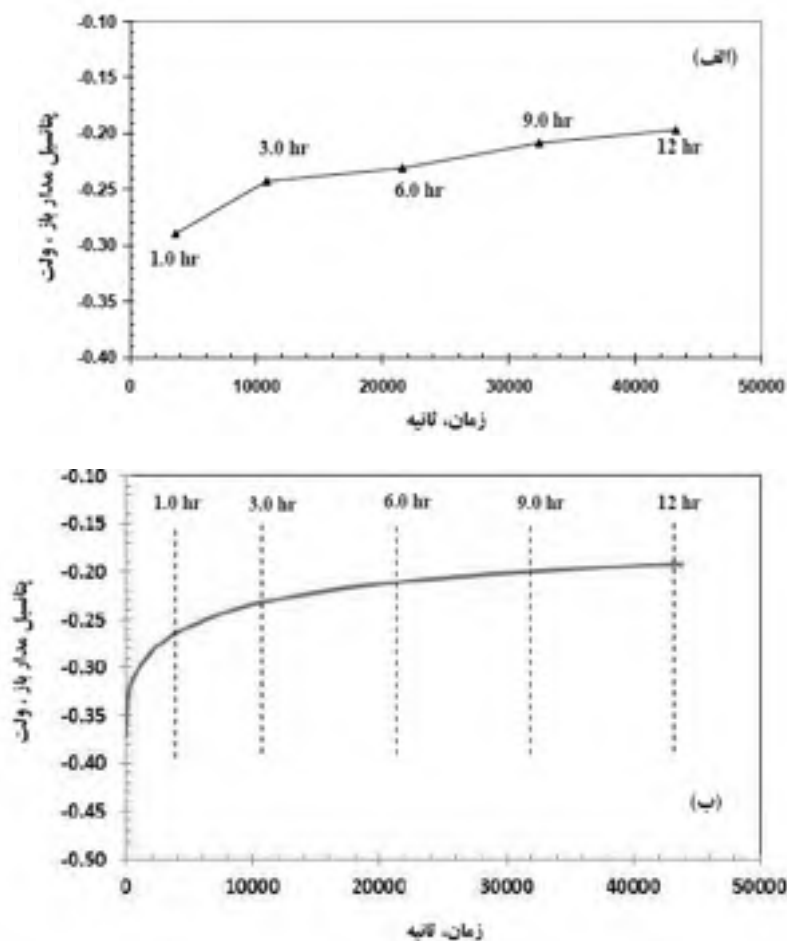
در شکل ۱ (الف) تغییرات پتانسیل مدار باز برحسب زمان به صورت منقطع و در شکل ۱ (ب) این تغییرات به صورت پیوسته تا ۱۲ ساعت اندازه‌گیری شده است. همان‌طور که در شکل ۱ (الف) و ۱ (ب) مشاهده می‌شود با گذشت زمان، پتانسیل مدار باز به سمت مقادیر مثبت‌تر انتقال می‌یابد و این روند برای تغییرات پتانسیل مدار باز دیگر فولادهای زنگ‌زن در محیط‌های قلیایی مشابه نیز مشاهده می‌شود [۵، ۸ و ۲۱].

شکل ۲ منحنی‌های پلاریزاسیون پتانسیودینامیک فولاد زنگ‌زن AISI 316L در محلول شبیه‌سازی بتن بعد از غوطه‌وری در زمان‌های ۱، ۳، ۶، ۹ و ۱۲ ساعت تحت شرایط پتانسیل مدار باز را نشان می‌دهد. همان‌طور که در این شکل مشاهده می‌شود، پتانسیل خوردگی با افزایش زمان غوطه‌وری به سمت مقادیر مثبت‌تر انتقال یافته است. همچنین در این شکل مشاهده می‌شود که محدوده رویین شدن فولاد زنگ‌زن AISI 316L از پتانسیل مدار باز تا پتانسیل‌های حدود ۰/۶ ولت است و از پتانسیل‌های بیش از ۰/۶ ولت، فولاد زنگ‌زن AISI 316L وارد منطقه رویین‌گذرا می‌شود که در این ناحیه با افزایش پتانسیل، چگالی جریان به شدت افزایش می‌یابد.

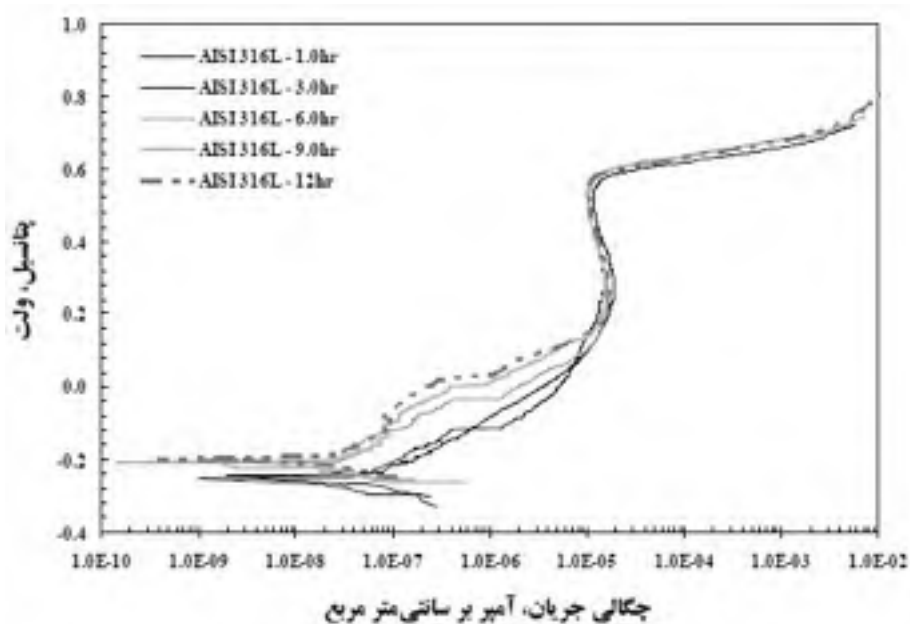
در جدول ۲ مقادیر پتانسیل و چگالی جریان خوردگی حاصل از منحنی‌های پلاریزاسیون پتانسیودینامیک نشان داده شده است. همان‌طور که در این جدول مشاهده می‌شود با افزایش زمان غوطه‌وری نمونه‌های فولاد زنگ‌زن AISI 316L در محلول شبیه‌سازی بتن از ۱ تا ۱۲ ساعت، پتانسیل و چگالی جریان خوردگی کاهش می‌یابند که نشان‌دهنده تشکیل لایه رویین با خواص محافظتی و ضخامت بیش‌تر است.

در شکل ۳ منحنی‌های نایکوئیست حاصل از طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی تحت شرایط پتانسیل مدار باز بعد از گذشت زمان‌های ۱، ۳، ۶، ۹ و ۱۲ ساعت نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود تمام منحنی‌های دارای رفتار مشابهی هستند و مقادیر امپدانس در فرکانس‌های کم، بسیار بالا و در حدود ۱۰۰ تا ۳۵۰ کیلو اهم سانتی‌متر مربع می‌باشد که به دلیل وجود لایه رویین محافظ تشکیل شده روی سطح فولاد زنگ‌زن AISI 316L است [۲۳].

شکل ۴ نمودار مدول امپدانس (جزء مجموع مربعات امپدانس‌های حقیقی و موهومی) برحسب زمان تشکیل لایه



شکل ۱: نمودار تغییرات پتانسیل مدار باز فولاد زنگ‌زن AISI 316L در محلول شبیه‌سازی بتن: (الف) به صورت منقطع در زمان‌های ۱، ۳، ۶، ۹ و ۱۲ ساعت، (ب) به صورت پیوسته تا ۱۲ ساعت.



شکل ۲: منحنی‌های پلاریزاسیون پتانسیودینامیک فولاد زنگ‌زن AISI 316L در محلول شبیه‌سازی بتن بعد از گذشت ۱، ۳، ۶، ۹ و ۱۲ ساعت غوطه‌وری تحت شرایط پتانسیل مدار باز (نرخ روبش برابر ۱ میلی‌ولت در ثانیه).

جدول مشاهده می‌شود مقدار χ^2 برای تمامی زمان‌ها بین ۰/۷ تا ۱ می‌باشد که نسبت به دیگر مدار معادل‌های الکتریکی بیشترین خطا را نشان می‌دهد.

در بیشتر موارد در مدلسازی فرایندهای خوردگی و بررسی رفتار لایه‌های رویین، یک رفتار خازنی را نمی‌توان به‌طور رضایت‌بخشی با یک خازن نشان داد و به‌جای خازن از یک المان فاز ثابت Q استفاده می‌شود. در شکل ۷ از المان فاز ثابت به‌جای خازن استفاده شده است. در این مدار معادل، مقاومت انتقال بار (R_1) و المان فاز ثابت (Q_1) مربوط به لایه دوگانه الکتریکی در فصل مشترک فولاد/محلول که به‌طور موازی به‌هم متصل‌اند با مقاومت جبران ناپذیر محلول (R_S) سری شده‌اند [۲۲ و ۲۵].

امپدانس ناشی از المان فاز ثابت به‌صورت معادله ۱ به‌دست می‌آید [۲۲ و ۲۵]:

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

در معادله ۱، Y_0 ادمیتانس^۴ المان فاز ثابت است که واحد آن بر حسب $\Omega^{-1} \text{sec}^n \text{cm}^{-2}$ می‌باشد و n ضریب غیریکنواختی سطح است و هر دو پارامتر مستقل از فرکانس هستند به طوری که $-1 \leq n \leq 1$ است. می‌توان اثبات کرد که یک المان فاز ثابت به ازای مقدار n برابر ۱، ۰ و -۱ به ترتیب رفتار خازنی خالص، مقاومتی خالص و القایی خالص را نشان می‌دهد [۲۲ و ۲۵].

در جدول ۴ المان‌های به‌دست آمده از مدلسازی با مدار معادل شکل ۷ نشان داده شده است و همان‌طور که مشاهده می‌شود مقادیر χ^2 نسبت به مدار معادل رندلس کمتر شده است.

نتایج حاصل از مدلسازی با مدار معادل شکل ۷ نشان می‌دهد که بین منحنی‌های نایکوئیست و مدلسازی شده، انطباق در تمامی زمان‌ها نسبت به مدار معادل رندلس بهتر می‌شود، اما رضایت‌بخش نیست که به‌طور مثال در شکل ۸ برای زمان ۶ ساعت این غیرایده‌آل بودن انطباق نشان داده شده است.

رویین در سه فرکانس ۱۰، ۱۵/۸۵ و ۲۵/۱۲ میلی‌هرتز را نشان می‌دهد. همان‌طور که در این شکل مشاهده می‌شود، با افزایش زمان تشکیل لایه رویین مدول امپدانس افزایش می‌یابد [۲۳].

جدول ۲: مقادیر پتانسیل و چگالی جریان خوردگی به‌دست آمده از منحنی‌های پلاریزاسیون پتانسیودینامیک

Time (hr)	E_{corr} (V)	i_{corr} (A.cm^{-2})
۱/۰	-۰/۲۳۵	$5/1 \times 10^{-6}$
۳/۰	-۰/۲۲۱	$2/3 \times 10^{-6}$
۶/۰	-۰/۲۱۱	$0/7 \times 10^{-6}$
۹/۰	-۰/۲۰۴	$0/4 \times 10^{-6}$
۱۲/۰	-۰/۱۹۸	$0/2 \times 10^{-6}$

برای مدلسازی طیف‌های حاصل از طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی، از ۴ مدار معادل استفاده شده در مراجع برای فولادهای زنگ‌زن در محیط‌های قلیایی استفاده شد. مدار معادل رندلس [۲۴]، ساده‌ترین مدار معادلی است که برای مدلسازی رفتار لایه رویین استفاده می‌شود که در شکل ۵ نشان داده شده است. در این مدار معادل، مقاومت انتقال بار (R_1) و ظرفیت خازنی (C_1) مربوط به لایه دوگانه الکتریکی^۱ در فصل مشترک فولاد زنگ‌زن/محلول که به‌طور موازی به‌هم متصل‌اند با مقاومت جبران ناپذیر محلول^۲ (R_S) سری شده‌اند [۲۴].

از این مدار معادل زمانی استفاده می‌شود که منحنی نایکوئیست با یک ثابت زمانی به‌شکل نیم‌دایره بوده و از حالت ایده‌آل انحرافی نداشته باشد [۲۴]. نتایج حاصل از مدلسازی با این مدار معادل نشان داد که انطباق مناسبی بین منحنی‌های نایکوئیست و مدلسازی شده وجود ندارد که به‌طور مثال در شکل ۶ برای زمان ۶ ساعت این عدم انطباق نشان داده شده است.

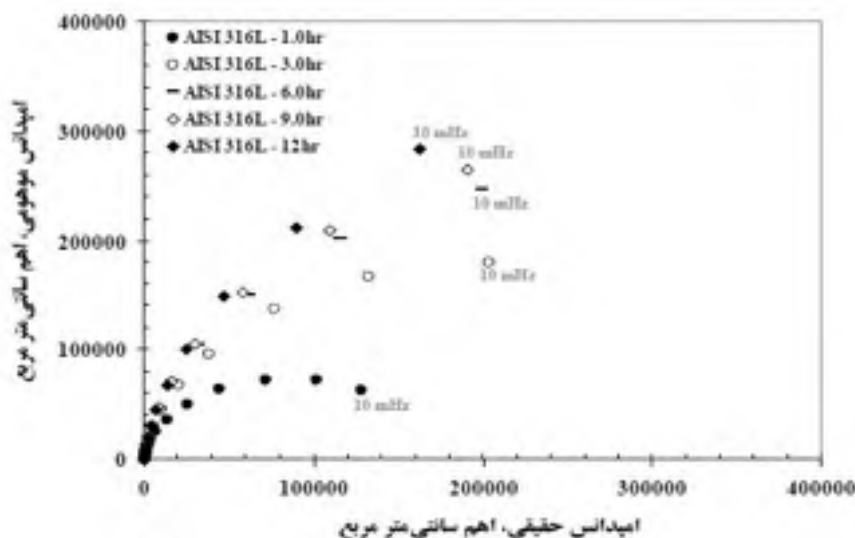
در جدول ۳ المان‌های به‌دست آمده از مدلسازی با مدار معادل رندلس نشان داده شده است. همان‌طور که در این

^۳. Constant Phase Element (CPE or Q)

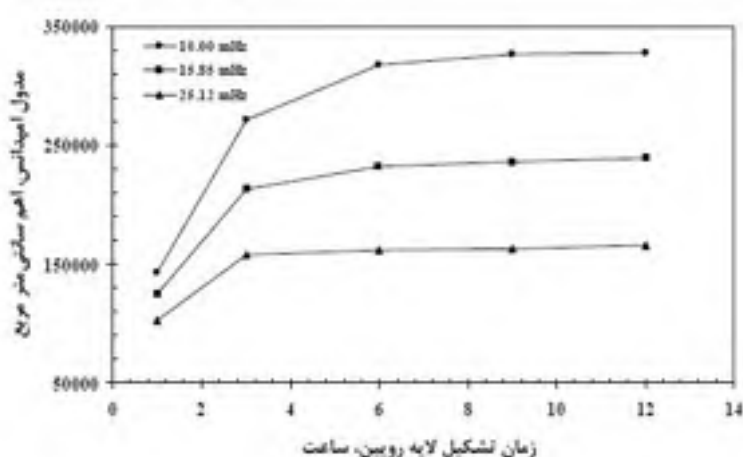
^۴. Admittance

^۱. Electrical Double Layer (EDL)

^۲. Uncompensated Solution Resistance

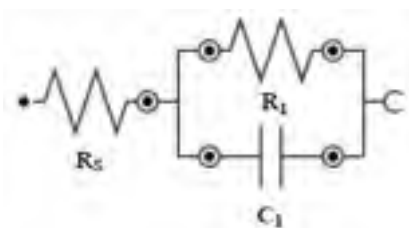


شکل ۳: منحنی‌های نایکویست فولاد زنگ‌نزن AISI 316L در محلول شبیه‌سازی بتن بعد از گذشت ۱، ۳، ۶، ۹ و ۱۲ ساعت غوطه‌وری تحت شرایط پتانسیل مدار باز.



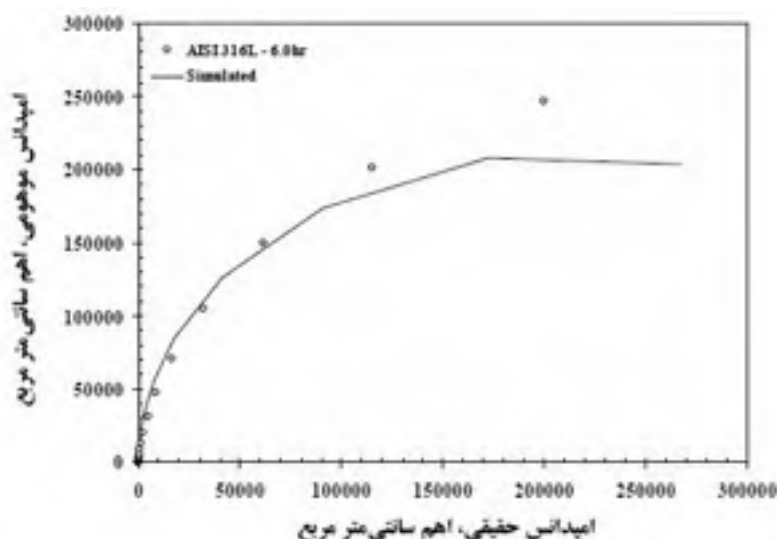
شکل ۴: نمودارهای مدول امپدانس بر حسب زمان تشکیل لایه رویین در سه فرکانس ۱۰، ۱۵/۵۵ و ۲۵/۱۲ میلی‌هرتز.

انطباق مناسب‌تری بین منحنی‌های نایکویست و مدلسازی شده در تمامی زمان‌ها نسبت به دو مدار اول و دوم وجود دارد که به‌طور مثال در شکل ۱۰ برای زمان ۶ ساعت نشان داده شده است.



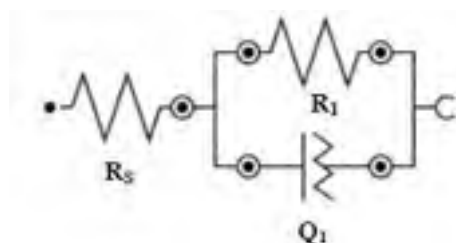
شکل ۵: مدار معادل رندلس برای مدلسازی لایه رویین تشکیل شده روی فولاد زنگ‌نزن AISI 316L [۲۴].

سومین مدار معادل‌های استفاده شده برای مدلسازی رفتار لایه رویین فولاد زنگ‌نزن AISI 316L، در شکل ۹ نشان داده شده است. در این مدار، دو شاخه $R//Q$ سری شده که در نهایت با مقاومت جبران ناپذیر محلول (R_s) سری شده‌اند نشان‌دهنده واکنش‌های الکتروشیمیایی رخ داده شده در لایه رویین و در فصل مشترک لایه/محلول است. در این مدار، Q_1 و R_1 به ترتیب مقاومت انتقال بار و المان فاز ثابت لایه دوگانه الکتریکی در فصل مشترک لایه / محلول و Q_2 و R_2 مقاومت و المان فاز ثابت لایه رویین می‌باشند [۲۶]. نتایج حاصل از مدلسازی با این مدار معادل نشان می‌دهد که



شکل ۶: منحنی نایکوئیست و مدل سازی شده با استفاده از مدار معادل رندلس برای فولاد زنگ نزن AISI 316L در محلول شبیه سازی بتن بعد از ۶ ساعت غوطه وری تحت شرایط پتانسیل مدار باز.

موازی بیان می شود. در حالی که ثابت زمانی دوم مربوط به فرکانس های کم است که به فرایندهای اکسایش و کاهش که در سطح لایه اتفاق می افتند، مرتبط می شود و R_2 و Q_2 به ترتیب مقاومت و ظرفیت خازنی لایه رویین می باشد [۲۰ و ۲۷-۲۹].



شکل ۷: دومین مدار معادل برای مدل سازی لایه رویین تشکیل شده روی فولاد زنگ نزن AISI 316L [۲۲ و ۲۵].

نتایج مدل سازی با این مدار معادل نشان می دهد که انطباق بسیار ایده آلی بین منحنی نایکوئیست و مدل سازی شده برای تمامی زمان ها وجود دارد که در شکل ۱۲ به طور نمونه برای زمان ۶ ساعت نشان داده شده است.

در جدول ۶ المان های به دست آمده از مدل سازی با مدار معادل شکل ۱۱ نشان داده شده است. همان طور که مشاهده می شود مقدار χ^2 برای تمامی زمان ها کمترین مقدار است. در این جدول همچنین مشاهده می شود با افزایش زمان، مقدار CPE_2 از $36/8 \times 10^{-6} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-n}$ به $30/9 \times 10^{-6} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-n}$

در جدول ۵ المان های به دست آمده از مدل سازی با مدار معادل شکل ۹ نشان داده شده است. همان طور که در جدول ۵ مشاهده می شود مقادیر χ^2 برای تمامی زمان ها نسبت به مدار معادل دوم کاهش یافته، اما مقادیر n_2 برای زمان های ۳ و ۱۲ ساعت بیشتر از ۱ می باشد که غیر قابل قبول می باشد. همچنین مقادیر R_2 برای زمان های ۱، ۳، ۶ و ۹ ساعت بسیار کمتر از حد معمول می باشند.

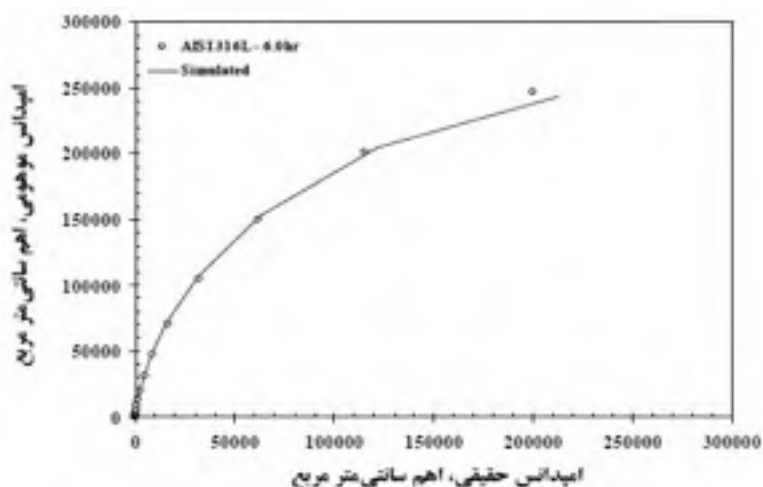
جدول ۳: مقادیر المان های به دست آمده از مدار معادل رندلس (شکل ۵)

Time (hr)	R_s ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	R_1 ($\text{k}\Omega \cdot \text{cm}^2$)	C_1 ($\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-n}$)	χ^2
۱/۰	۹/۵۶	۱۳۵/۹	$32/1 \times 10^{-6}$	۰/۸۵۴
۳/۰	۱۰/۳۵	۳۱۲/۳	$28/9 \times 10^{-6}$	۰/۷۰۴
۶/۰	۹/۹۱	۴۲۳/۴	$28/6 \times 10^{-6}$	۰/۷۸۱
۹/۰	۹/۰۱	۴۵۶/۷	$28/5 \times 10^{-6}$	۰/۹۲۵
۱۲/۰	۹/۹۱	۵۲۳/۱	$30/6 \times 10^{-6}$	۰/۹۳۹

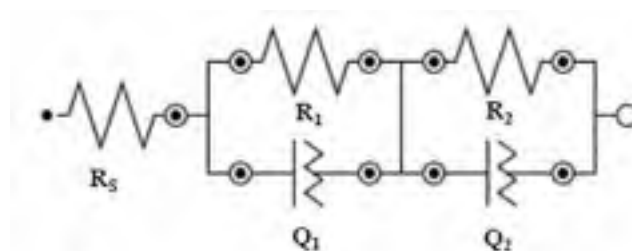
چهارمین مدار معادل استفاده شده برای مدل سازی رفتار فولاد زنگ نزن AISI 316L در شکل ۱۱ نشان داده شده است. این مدار معادل دارای دو ثابت زمانی است. ثابت زمانی اول در این مدار معادل، مربوط به فرکانس های بالا و میانی است که به فرایند انتقال بار مرتبط است و با مقاومت انتقال بار (R_1) و ظرفیت خازنی لایه دوگانه الکترونیکی (Q_1) به صورت

جدول ۴: مقادیر المان های به دست آمده از مدار معادل شکل ۷

Time (hr)	R_s ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	R_1 ($\text{k}\Omega \cdot \text{cm}^2$)	C_1 ($\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-n}$)	n_1	χ^2
۱/۰	۹/۲۸	۱۶۰/۶	$۳۷/۹ \times 10^{-۶}$	۰/۹۳۸	۰/۰۲۲۸
۳/۰	۱۰/۱۰	۳۷۵/۹	$۳۲/۶ \times 10^{-۶}$	۰/۹۴۹	۰/۰۳۳۲
۶/۰	۹/۵۶	۵۴۲/۲	$۳۲/۲ \times 10^{-۶}$	۰/۹۴۷	۰/۰۱۷۵
۹/۰	۸/۷۶	۶۱۰/۳	$۳۲/۴ \times 10^{-۶}$	۰/۹۴۴	۰/۰۲۷۷
۱۲/۰	۹/۶۴	۷۴۰/۱	$۳۴/۵ \times 10^{-۶}$	۰/۹۴۳	۰/۰۲۹۷



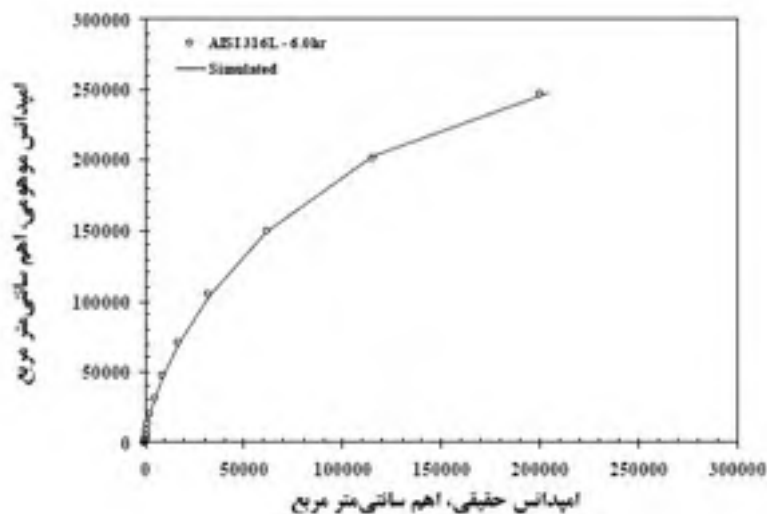
شکل ۸: منحنی نایکوئیست و مدل سازی شده با استفاده از مدار معادل شکل ۷ برای فولاد زنگ نزن AISI 316L در محلول شبیه سازی بتن بعد از ۶ ساعت غوطه وری تحت شرایط پتانسیل مدار باز.



شکل ۹: سومین مدار معادل برای مدل سازی لایه رویین تشکیل شده روی فولاد زنگ نزن AISI 316L [۲۶].

زنگ نزن و غنی شدن آن با آهن باعث می شود که خواص محافظتی افزایش یابد [۳۰]. در شکل ۱۳ تغییرات مقاومت پلاریزاسیون، که از جمع مقاومت انتقال بار (R_1) و مقاومت لایه رویین (R_2) به دست می آید، بر حسب زمان رویین شدن تحت شرایط پتانسیل مدار باز نشان داده شده است و مشاهده می شود مقاومت پلاریزاسیون با افزایش زمان، افزایش می یابد که به واسطه ضخیم شدن لایه رویین و همچنین افزایش مقاومت انتقال بار است [۲۰].

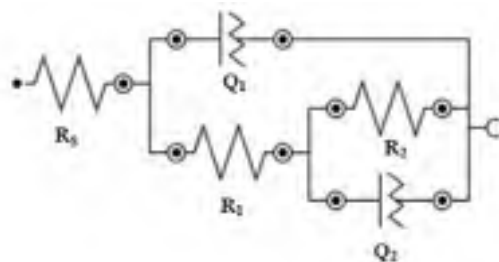
کاهش یافته است و این مقدار بسیار به ظرفیت لایه دوگانه فولاد زنگ نزن دوفازی ۲۲۰۵ در محیط مشابه نزدیک است [۲۰]. همچنین دیده می شود که مقدار R_1 با افزایش زمان دو تا چند برابر شده که نشان دهنده آن است که لایه رویین با گذشت زمان، مقاومت بیشتری در مقابل فرایندهای انتقال بار دارد. همچنین در جدول ۶ مشاهده می شود که مقدار R_2 و CPE_2 با افزایش زمان به ترتیب افزایش و کاهش یافته اند که افزایش R_2 نشان دهنده تشکیل لایه سطحی پایدار با خواص محافظتی بالا است. در حقیقت وجود کروم و نیکل در فولاد



شکل ۱۰: منحنی نایکوئیست و مدل سازی شده با استفاده از مدار معادل شکل ۹ برای فولاد زنگ نزن AISI 316L در محلول شبیه سازی بتن بعد از ۶ ساعت غوطه وری تحت شرایط پتانسیل مدار باز.

جدول ۵: مقادیر المان های به دست آمده از مدار معادل شکل ۹

Time (hr)	R_s ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	R_1 ($\text{k}\Omega \cdot \text{cm}^2$)	CPE_1 ($\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-n}$)	n_1	R_2 ($\text{k}\Omega \cdot \text{cm}^2$)	CPE_2 ($\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-n}$)	n_2	χ^2
۱/۰	۹/۲۹	۱۵۹/۳	$۴۳/۵ \times ۱۰^{-۶}$	۰/۹۳۶	۷/۵	$۲۴/۲ \times ۱۰^{-۵}$	۰/۹۹۲	۰/۰۱۳۷
۳/۰	۱۰/۱۲	۳۸۰/۸	$۳۳/۷ \times ۱۰^{-۶}$	۰/۹۴۹	۱/۸	$۵۷/۹ \times ۱۰^{-۵}$	۱/۰۳۰	۰/۰۲۸۹
۶/۰	۹/۵۶	۵۲۹/۷	$۳۸/۸ \times ۱۰^{-۶}$	۰/۹۷۶	۲/۱	$۱۵/۴ \times ۱۰^{-۵}$	۰/۸۸۹	۰/۰۱۰۵
۹/۰	۸/۷۸	۶۴۴/۷	$۳۵/۲ \times ۱۰^{-۶}$	۰/۹۴۴	۱۸/۰	$۳۳/۴ \times ۱۰^{-۵}$	۰/۹۷۸	۰/۰۲۴۵
۱۲/۰	۹/۶۱	۷۳۴/۱	$۵۷/۵ \times ۱۰^{-۶}$	۰/۹۹۸	۱۰۴/۱	$۷/۹ \times ۱۰^{-۵}$	۱/۰۹۱	۰/۰۲۱۵

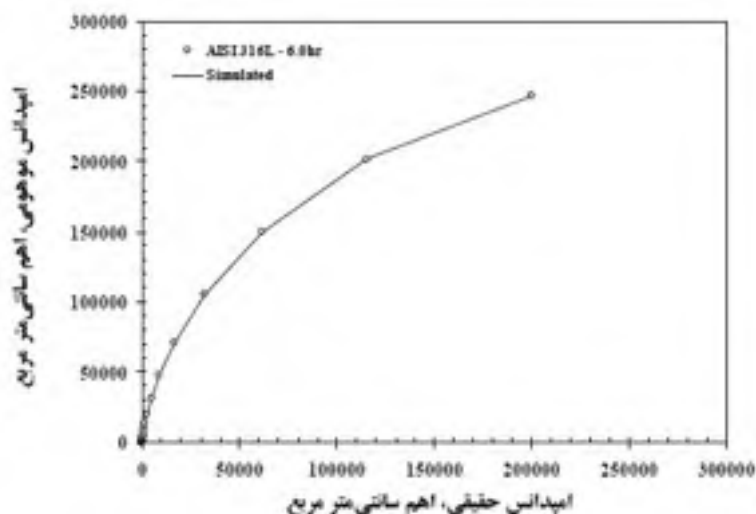


شکل ۱۱: چهارمین مدار معادل برای مدل سازی لایه رویین تشکیل شده روی فولاد زنگ نزن AISI 316L [۲۰ و ۲۷-۲۹].

۴- نتیجه گیری

✓ همچنین نتایج آزمون های پلاریزاسیون پتانسیودینامیک نشان داد که با افزایش زمان از ۱ تا ۱۲ ساعت، مقادیر پتانسیل و چگالی جریان خوردگی کاهش می یابند که نشان دهنده تشکیل لایه رویین با ضخامت بیشتر و خواص محافظتی بالاتر است.

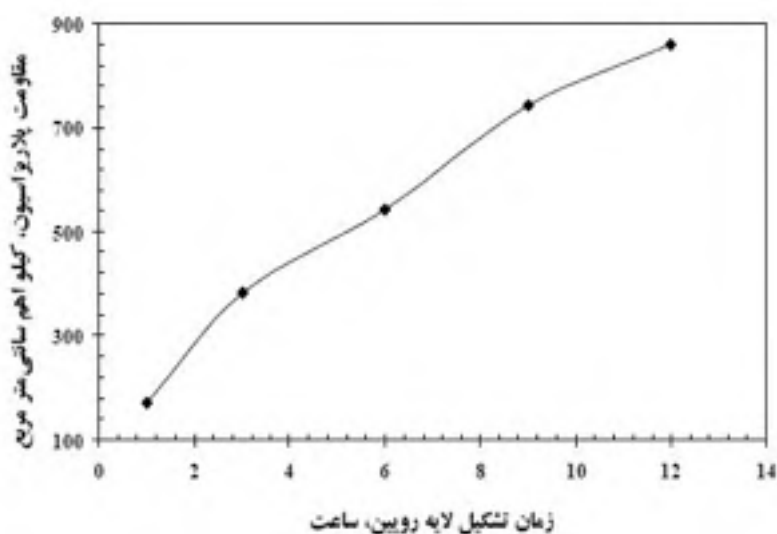
✓ نتایج آزمون های پلاریزاسیون پتانسیودینامیک نشان داد که فولاد زنگ نزن AISI 316L در محلول شبیه سازی بتن، دارای رفتار رویین قابل قبولی از پتانسیل مدار باز تا پتانسیل های حدود ۰/۶ ولت است.



شکل ۱۲: منحنی نایکوئیست و مدل‌سازی شده با استفاده از مدار معادل شکل ۱۱ برای فولاد زنگ‌نزن AISI 316L در محلول شبیه‌سازی بتن بعد از ۶ ساعت غوطه‌وری تحت شرایط پتانسیل مدار باز.

جدول ۶: مقادیر المان‌های به‌دست آمده از مدار معادل شکل ۱۱

Time (hr)	R_s ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	R_1 ($\text{k}\Omega \cdot \text{cm}^2$)	CPE_1 ($\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-n}$)	n_1	R_2 ($\text{k}\Omega \cdot \text{cm}^2$)	CPE_2 ($\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-n}$)	n_2	χ^2
۱/۰	۹/۳۱	۱۲۳/۱	$۳۶/۸ \times ۱۰^{-۶}$	۰/۹۴۴	۴۸/۲	$۴۳/۳ \times ۱۰^{-۶}$	۰/۷۱۱	۰/۰۱۳۵
۳/۰	۱۰/۱۲	۲۵۹/۳	$۳۲/۹ \times ۱۰^{-۶}$	۰/۹۵۳	۱۲۲/۲	$۱۷/۶ \times ۱۰^{-۶}$	۰/۹۴۵	۰/۰۲۸۹
۶/۰	۹/۶۸	۳۰۶/۶	$۳۲/۴ \times ۱۰^{-۶}$	۰/۹۵۲	۲۳۴/۹	$۱۷/۳ \times ۱۰^{-۶}$	۰/۶۶۵	۰/۰۱۰۸
۹/۰	۸/۷۸	۴۴۷/۱	$۳۱/۸ \times ۱۰^{-۶}$	۰/۹۴۷	۲۹۶/۳	$۱۶/۸ \times ۱۰^{-۶}$	۰/۷۳۱	۰/۰۲۲۶
۱۲/۰	۹/۶۶	۵۵۶/۹	$۳۰/۹ \times ۱۰^{-۶}$	۰/۹۴۶	۳۰۲/۶	$۲۲/۶ \times ۱۰^{-۶}$	۰/۸۰۶	۰/۰۲۴۰



شکل ۱۳: تاثیر زمان تشکیل لایه رویین بر مقاومت پلاریزاسیون فولاد زنگ‌نزن AISI 316L در محلول شبیه‌سازی بتن تحت شرایط پتانسیل مدار باز.

✓ همچنین نتایج طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی آشکار ساخت که با افزایش زمان تشکیل لایه رویین از ۱ به ۱۲ ساعت تحت شرایط پتانسیل مدار باز، مقاومت لایه رویین و مقاومت انتقال بار و در نتیجه مقاومت پلاریزاسیون افزایش می‌یابد که به واسطه افزایش ضخامت لایه رویین است.

✓ نتایج آزمون‌های طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی نشان داد که بهترین مدار معادل الکتریکی برای مدل‌سازی، چهارمین مدار معادل است که دارای دو ثابت زمانی می‌باشد. ✓ در بهترین مدار معادل، ثابت زمانی اول در فرکانس‌های بالا و میانی مربوط به فرایند انتقال بار است، در حالی که ثابت زمانی دوم در فرکانس‌های کم، به فرایندهای ردوکس که در سطح لایه اتفاق می‌افتند، مرتبط می‌شود.

مراجع

1. M.B. Valcarce, M. Vazquez, Carbon steel passivity examined in alkaline solutions: The effect of chloride and nitrite ions, *Electrochimica Acta*, Vol. 53, 2008, pp. 5007-5015.
2. M. Sanchez, J. Gregori, C. Alonso, J.J. Garcia-Jareno, H. Takenouti, F. Vicente, Electrochemical impedance spectroscopy for studying passive layers on steel rebars immersed in alkaline solutions simulating concrete pores, *Electrochimica Acta*, Vol. 52, 2007, pp. 7634-7641.
3. M. Sanchez, J. Gregori, M.C. Alonso, J.J. Garcia-Jareno, F. Vicente, Anodic growth of passive layers on steel rebars in an alkaline medium simulating the concrete pores, *Electrochimica Acta*, Vol. 52, 2006, pp. 47-53.
4. F. Simescu, H. Idrissi, Corrosion behaviour in alkaline medium of zinc phosphate coated steel obtained by cathodic electrochemical treatment, *Corrosion Science*, Vol. 51, 2009, pp. 833-840.
5. B. Elsener, D. Addari, S. Coray, A. Rossi, Nickel-free manganese bearing stainless steel in alkaline media—Electrochemistry and surface chemistry, *Electrochimica Acta*, Vol. 56, 2011, pp. 4489-4497.
6. L. Freire, M.A. Catarino, M.I. Godinho, M.J. Ferreira, M.G.S. Ferreira, A.M.P. Simões, M.F. Montemor, Electrochemical and analytical investigation of passive films formed on stainless steels in alkaline media, *Cement & Concrete Composites*, Vol. 34, 2012, pp. 1075-1081.
7. D.B. McDonald, M.R. Sherman, D.W. Pfeifer, Y.P. Virmani, Stainless steel reinforcing as corrosion protection, *Concrete International*, Vol. 17, 1995, pp. 65-70.
8. R.D. Moser, P.M. Singh, L.F. Kahn, K.E. Kurtis, Chloride-induced corrosion resistance of high-strength stainless steels in simulated alkaline and carbonated concrete pore solutions, *Corrosion Science*, Vol. 57, 2012, pp. 241-253.
9. C.O.A. Olsson, D. Landolt, Passive films on stainless steels: chemistry, structure and growth, *Electrochimica Acta*, Vol. 48, 2003, pp. 1093-1041.
10. N.E. Hakiki, M. Da Cunha Belo, A.M.P. Simões, M.G.S. Ferreira, Semiconducting properties of passive films on stainless steel. Influence of the alloying elements, *Journal of the Electrochemical Society*, Vol. 145, 1998, pp. 3821-3289.
11. M. Da Cunha Belo, N.E. Hakiki, M.G.S. Ferreira, Semiconducting properties of passive films formed on nickel-base alloys type alloy 600. Influence of the alloying elements, *Electrochimica Acta*, Vol. 44, 1999, pp. 2473-2481.

12. K. Sugimoto, Y. Sawada, The role of molibdenum additions to austenitic stainless steels in the inhibition of pitting in acid chloride solutions, *Corrosion Science*, Vol. 17, 1997, pp. 425-445.
13. M.F. Montemor, A.M.P. Simões, M.G.S. Ferreira, M. Da Cunha Belo, The role of Mo in the chemical composition and semiconductive behaviour of oxide films formed on stainless steels, *Corrosion Science*, Vol. 41, 1999, pp. 17-34.
14. D.D. Macdonald, Passive films: nature's exquisitely nano-engineered protection system, *Current Applied Physics*, Vol. 4, 2004, pp. 129-132.
15. H. Nanjo, M. Fujimura, N.J. Laycock, Z. Xia, M. Nishioka, I. Ishikawa and J. Onagawa, Nanoscale surface properties of iron treated by electrochemical and physico-chemical methods, *Current Applied Physics*, Vol. 6, 2006, pp. 448-452.
16. N.E. Hakiki, S. Boudin, B. Rondot, M. Da Cunha Belo, The electronic structure of passive films formed on stainless steels, *Corrosion Science*, Vol. 37, 1995, pp. 1809-1822.
17. C.M. Rangel, T.M. Silva, M. Da Cunha Belo, Semiconductor electrochemistry approach to passivity and stress corrosion cracking susceptibility of stainless steels. *Electrochimica Acta*, Vol. 50, 2005, pp. 5076-5082.
18. S. Fajardo, D.M. Bastidas, M.P. Ryan, M. Criado, D.S. McPhail, J.M. Bastidas, Low-nickel stainless steel passive film in simulated concrete pore solution: A SIMS study, *Applied Surface Science*, Vol. 256, 2010, pp. 6139-6143.
19. A. Poursaei, C.M. Hansson, Reinforcing steel passivation in mortar and pore solution *Cement and Concrete Research*, Vol. 37, 2007, pp. 1127-1133.
20. H. Luo, C.F. Dong, X.G. Li, K. Xiao, The electrochemical behaviour of 2205 duplex stainless steel in alkaline solutions with different pH in the presence of chloride, *Electrochimica Acta*, Vol. 64, 2012, pp. 211-220.
21. D. Addari, B. Elsener, A. Rossi, Electrochemistry and surface chemistry of stainless steels in alkaline media simulating concrete pore solutions, *Electrochimica Acta*, Vol. 53, 2008, pp. 8078-8086.
22. Z. Feng, X. Cheng, C.g Dong, L. Xu, X. Li, Effects of dissolved oxygen on electrochemical and semiconductor properties of 316L stainless steel, *Journal of Nuclear Materials*, Vol. 407, 2010, pp. 171-177.
23. B. Díaz, S. Joiret, M. Keddam, X.R. Nóvoa, M.C. Pérez, H. Takenouti, Passivity of iron in red mud's water solutions, *Electrochimica Acta*, Vol. 49, 2004, pp. 3039-3048.
24. M.A. Ameer, A.M. Fekry, H.F. El-Taib., Electrochemical behavior of passive films on molybdenum-containing austenitic stainless steels in aqueous solutions, *Electrochimica Acta*, Vol. 50, 2004, pp. 43-49.
25. Z. Feng, X. Cheng, C. Dong, L. Xu, X. Li, Passivity of 316L stainless steel in borate buffer solution studied by Mott-Schottky analysis, atomic absorption spectrometry and X-ray photoelectron spectroscopy, *Corrosion Science*, Vol. 52, 2010, pp. 3646-3653.
26. M. Criado, D.M. Bastidas, S. Fajardo, A. Fernández-Jiménez, J.M. Bastidas, Corrosion behaviour of a new low-nickel stainless steel embedded in activated fly ash mortars, *Cement & Concrete Composites*, Vol. 33, 2011, pp. 644-652.

27. C.M. Abreu, M.J. Cristobal, R. Losada, X.R. Novoa, G. Pena, M.C. Perez, High frequency impedance spectroscopy study of passive films formed on AISI 316 stainless steel in alkaline medium, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, Vol. 572, 2004, pp. 335-345.
28. H. Luo, C.F. Dong, K. Xiao, X.G. Li, Characterization of passive film on 2205 duplex stainless steel in sodium thiosulphate solution, *Applied Surface Science*, Vol. 258, 2011, pp. 631-639.
29. S. Joiret, M. Keddam, X.R. Nóvoa, M.C. Pérez, C. Rangel, H. Takenouti, Use of EIS, ring-disk electrode, EQCM and Raman spectroscopy to study the film of oxides formed on iron in 1M NaOH, *Cement & Concrete Composites*, Vol. 24, 2002, pp. 7-15.
30. C.M. Abreu, M.J. Cristóbal, R. Losada, X.R. Nóvoa, G. Pena, M.C. Pérez, The effect of Ni in the electrochemical properties of oxide layers grown on stainless steels, *Electrochimica Acta*, Vol. 51, 2006, pp. 2991-3000.

بررسی و مقایسه رفتار خوردگی پوشش WC-20Cr-7Ni معمولی و نانو ساختار شده در محیط خورنده اسید سولفوریک

ندا فعال نوری^۱، شاهین خامنه اصل^{۲*}، میرقاسم حسینی^۳، مهدی عبدالملکی^۴

^۱ دانشجوی کارشناسی ارشد، دانشکده مهندسی مکانیک، گروه مهندسی مواد، دانشگاه تبریز

^۲ استادیار، دانشکده مهندسی مکانیک، گروه مهندسی مواد، دانشگاه تبریز

^۳ دانشیار، دانشکده شیمی، گروه شیمی فیزیک، دانشگاه تبریز

^۴ دانشجوی دکتری، دانشکده شیمی، گروه شیمی فیزیک، دانشگاه تبریز

* نویسنده مسئول: khameneh@tabrizu.ac.ir

تاریخ دریافت: ۱۳۹۱/۰۹/۲۸ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۱/۱۲/۰۶

چکیده

در این پژوهش رفتار الکتروشیمیایی یک نوع از پوشش های کامپوزیتی کاربید تنگستن با زمینه فلزی WC-20Cr-7Ni ایجاد شده توسط روش اسپری حرارتی HVOF بر روی فولاد ساده کربنی در محیط خورنده ۵٪wt H₂SO₄ در دو حالت قبل و پس از عملیات حرارتی (معمولی و نانو ساختاری) مورد بررسی قرار گرفته است. ساختار این پوشش توسط آنالیز پراش اشعه ایکس (XRD) و مقاومت به خوردگی آنها بر اساس آزمایش الکتروشیمیایی پلاریزاسیون و طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی بررسی شد. محصولات خوردگی بر روی نمونه های خورده شده و محلول خورنده استفاده در آزمایش ها به ترتیب با میکروسکوپ الکترونی روبشی مجهز به طیف سنج اشعه ایکس SEM-EDX و روش طیف سنجی جذب اتمی شناسایی شدند. نتایج حاصل از آزمون های امپدانس الکتروشیمیایی و پلاریزاسیون نشان می دهد که پوشش WC-20Cr-7Ni پس از عملیات حرارتی مقاومت به خوردگی بسیار بهتری نسبت به قبل از عملیات حرارتی دارد. در واقع در پوششی که تحت عملیات حرارتی قرار گرفته مقدار چگالی جریان خوردگی کمتر و میزان مقاومت انتقال بار لایه دوگانه الکتریکی در آزمون امپدانس الکتروشیمیایی بیشتر است. آنالیز محصولات خوردگی نشان داد مقداری نیکل زمینه در نمونه عملیات حرارتی نشده در محلول خورنده حل می شود، ولی در حالت عملیات حرارتی شده این انحلال وجود ندارد. اکسید کروم و سایر محصولات خوردگی به صورت چسبنده به سطح شکل می گیرند.

کلمات کلیدی: خوردگی، HVOF، آزمون الکتروشیمیایی پلاریزاسیون، پوشش تنگستن کارباید، نانو ساختار.

Comparison of the Corrosion Behavior of Conventional and Nanostructure Tungsten Carbide Coatings with Metal Substrate WC-20Cr-7Ni in Sulfuric Acid Corrosive Media

Neda Faal-Noori¹, Shahin Khameneh-Asl^{*2}, Mir Ghasem Hoesseini³, Mehdi Abdolmaleki⁴

¹ M.Sc. Student, Department of Materials Engineering, Faculty of Engineering, Tabriz University

² Assistant Professor, Department of Materials Engineering, Faculty of Engineering, Tabriz University

³ Associate Professor, Department of Physical Chemistry, Faculty of Chemistry, Tabriz University

⁴ Ph.D. Student, Department of Physical Chemistry, Faculty of Chemistry, Tabriz University

*Corresponding Author: khameneh@tabrizu.ac.ir

Submission: December 18, 2012

Acceptance: February 24, 2013

Abstract

In this research, electrochemical behavior of conventional and nanostructure composite tungsten carbide coating with WC-20Cr-7Ni metal substrate prepared by HVOF thermal spray on carbon steel in 5wt% sulfuric acid corrosive media was studied. Coatings structures were determined by X-ray diffraction analysis (XRD) and their corrosion resistance was studied by electrochemical potentiodynamic polarization and electrochemical impedance spectroscopy (EIS). Corrosion products on the test specimens and in the sulfuric acid corrosive media were analyzed by Scanning electron microscopy with energy dispersive X-ray analyzer (SEM-EDX) and Atomic absorption spectrometer respectively. Results showed that heat treated nanostructured WC-20Cr-7Ni has better corrosion resistance and lower corrosion current density compared with non heat treated coatings. Nickel of The non heat treated coat was solved in the corrosive media but after heat treatment there is not any Nickel in the solution. Chromium oxides as a corrosion products were stick to the surface of coatings.

Keywords: corrosion, HVOF, electrochemical polarization tests, tungsten carbide coatings, nano-structure.

۱- مقدمه

امروزه از سرمته‌ها به‌طور گسترده برای پوشش دهی فولادها جهت افزایش مقاومت به خوردگی و خواص مکانیکی استفاده می‌شود [۱-۳]. روش‌های اسپری حرارتی مختلفی برای تولید این پوشش‌ها به کار گرفته شده است. از معایب این پوشش‌ها تخلخل بالا و چسبندگی کم آنهاست. از روش‌های جدید اسپری که خود این روش‌ها نیز در دوران کوتاهی دچار بهینه سازی‌هایی شده‌اند، می‌توان به روش پلاسما اسپری با سوخت و اکسیژن پر سرعت یا ما فوق صوت^۱ اشاره کرد. در این روش با استفاده از یک سوخت مانند پروپان یا نفت سفید و سوزاندن آن با مقدار زیادی اکسیژن در تفنگ پوشش شرایط جت مافوق صوتی از گازهای محترقه حاصل می‌شود که می‌تواند ذرات پودر را به سطح فلز پایه اسپری کند. روش اسپری حرارتی HVOF با پوشش ذرات پودری با سرعت بالا در دمای پائین، توانایی تولید پوشش‌های چگال و به هم چسبیده سخت با کمترین تنش پسماند و اکسیداسیون را دارد. این شرایط به دلایل مختلف فیزیکی و شیمیایی، باعث کاهش تخلخل در پوشش‌های تولیدی، کاهش تنش‌های حرارتی، بالا رفتن چسبندگی پوشش و کمی اکسید و کربوره شدن مجدد پودر در حین پوشش است، که در نهایت منجر به بالا رفتن کیفیت و کارایی کلی پوشش می‌شود [۴ و ۵]. پوشش‌های کاربید تنگستن معمولاً به همراه یک زمینه فلزی مانند کبالت مورد استفاده قرار می‌گیرند. ذرات سخت WC سبب مقاومت به سایش و سختی بالای پوشش است؛ درحالی‌که زمینه فلزی (CoCr, Co, NiCr, Ni و ...) چقرمگی پوشش را فراهم می‌نماید [۶].

استفاده از فناوری نانو با توجه به خصوصیات جالب توجه مواد در مقیاس نانو راهکاری است که امروزه برای بهینه‌سازی ساختاری اغلب قطعات مهندسی به کار می‌رود. همین‌طور پوشش‌های نانویی نیز مورد توجه قرار گرفته‌اند که با نانومتری کردن فازهای پوشش‌های پایه کاربید تنگستن می‌توان خواص آنها را بهینه کرد. دو روش برای این کار

وجود دارد. در روش اول، از مواد اولیه پودر نانومتری استفاده می‌شود. مطالعات نشان داده که این روش به دلیل ذوب ناهمگن مقادیر تخلخل را بسیار افزایش می‌دهد [۷]، و نیز به دلیل شرایط پوشش نامناسب می‌تواند سبب دگرپوره شدن شود [۸]. در روش دوم پوشش‌های معمول را تحت یک فرایند عملیات حرارتی در دماهای بالا قرار می‌دهند. این فرایند سبب تبدیل فازهای آمورف و قسمتی از ذرات WC به فاز کریستالی کمپلکس جدید نانومتری می‌شود [۹ و ۱۰].

در میان انواع مختلف پوشش‌های اسپری حرارتی، پوشش‌های کامپوزیتی برپایه کاربید تنگستن به‌طور روزافزونی در کاربردهایی که نیاز به مقاومت به سایش، فرسایش و خوردگی ضروری است، مورد استفاده قرار می‌گیرند. در صنعت نفت و گاز، صنایع نظامی، هوافضا و پتروشیمی محل‌هایی وجود دارند که قطعات تحت شرایط سایشی و فرسایشی در مجاورت محیط‌های خورنده هستند، از جمله انواع نازل‌ها و تجهیزات سرچاهی صنایع و محیط‌های خورنده نفت و گاز ترش ایران محل‌هایی هستند که از این پوشش‌ها استفاده می‌شود.

در تحقیقی که شیپوی و همکارانش [۱۱] انجام داده‌اند، نشان داده شده است که خوردگی زمینه کبالتی پوشش‌های HVOF کاربید تنگستن- کبالت در محیط‌های آبی و نیز خارج شدن ذرات کاربید، می‌تواند سایش و خوردگی این پوشش‌ها را در این محیط‌های آبی تسهیل کند. وی مشاهده کرد که پوشش‌های WC-Co تهیه شده به روش HVOF با سوخت مایع، مقاومت به خوردگی کمتری نسبت به پوشش تهیه شده با HVOF با سوخت گازی دارد.

در سال ۲۰۰۱ جان^۲ و همکاران ایشان [۱۲] در مطالعاتی مقایسه‌ای را بر روی بررسی رفتار خوردگی پوشش‌های WC-Co و WC-Co-Cr توسط نمودار پلاریزاسیون انجام دادند. مشاهده شد که پوشش WC-Co رفتار الکتروشیمیایی بسیار پیچیده‌ای دارد. در این شکل دیده شد که ابتدا این پوشش رفتار مشابه با رفتار خوردگی اکتیو را از خود نشان

² Joan M. Perry¹ High velocity oxygen Fuel (HVOF)

توجهی تنگستن حل شده پیدا کردند. در این تحقیق نشان داده شد که با افزایش دما، سرعت خوردگی این پوشش‌ها در محیط نمک طعام افزایش می‌یابد و نیز کروم با ایجاد یک لایه اکسیدی بر روی این پوشش‌ها، از خوردگی پوشش جلوگیری می‌کند.

تحقیقات گویلمانی^۴ و همکاران ایشان [۱۶]، بر روی خواص پوشش‌های معمولی و نانو ساختاری WC-CO که با HVOF اسپری شده‌اند، مطالعاتی را انجام داده‌اند. نتایج نسبی نشان داده‌اند که پوشش نانو ساختار شده دارای خواص بهتری نسبت به پوشش رایج است. همچنین آنها نشان دادند که به علت خواص الکتروشیمیایی خود کبالت، پوشش‌های WC-CO در مقایسه با پوشش‌های WC-CO-Cr یا WC-Ni دارای مقاومت به خوردگی محدودی هستند.

مشاهده شد که معمولاً در فرایند نانو ساختار شدن سطح به دلیل ارتقاء خواص الکتروشیمیایی و مکانیکی اتم‌های سطح، خواص خوردگی نیز بهبود می‌یابد. بنابراین از ایجاد نانو ساختارها می‌توان به عنوان روشی مناسب جهت بهبود خواص خوردگی سطح استفاده کرد.

در این تحقیق اثر ایجاد نانو ساختار با استفاده از عملیات حرارتی پوشش WC-20Cr-7Ni تولید شده با روش اسپری حرارتی (HVOF) روی خواص خوردگی در محیط ۵٪wt H₂SO₄ بررسی می‌شود.

۲- مواد و روش تحقیق

در این بررسی تسمه‌های فولاد نرم ST 37 با ابعاد ۱۲۰×۳۰×۸ میلی‌متر به عنوان پایه انتخاب شد. ترکیب شیمیایی این فولاد در جدول ۱ ارائه شده است. از پودر (Tafa 1343 VM) با مش ۳۲۵ ساخت شرکت تافا پراکس ایر به عنوان پودر تغذیه پایه کاربید تنگستن WC-20Cr-7Ni برای پوشش کاری با HVOF استفاده شد. در شکل ۱ تصویر SEM از پودرهای مصرفی آورده شده است. این پودر دارای ساختار کروی با مقادیری تخلخل

می‌دهد، زیرا جریان به سرعت با پتانسیل افزایش می‌یابد. بنا به نتایج به دست آمده، در جریان‌های بالاتر از ۵۰۰ $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ با افزایش پتانسیل (تا مقدار پتانسیل ۴۰۰ mV+) جریان کاهش می‌یابد. بعد از ۴۰۰ mV دوباره با افزایش پتانسیل، میزان جریان افزایش یافت، اما پوشش WC-Co-Cr مقدار جریان کمتری نسبت به افزایش پتانسیل نشان داد که این مشابه با رفتار خوردگی پسو است و روند افزایش جریان در این پوشش خیلی کمتر از پوشش WC-Co است.

در سال ۲۰۰۸ ماگنانی^۱ و همکاران ایشان [۱۳] تحقیقاتی را بر روی تأثیر پارامترهای HVOF بر روی خوردگی الکتروشیمیایی در محیط نمک طعام پوشش‌های WC-CO که بر روی آلیاژ آلومینیوم AA7050 T7 اسپری شده بود، انجام داده‌اند. این تحقیق نشان داد که مقادیر زیادتر میزان تخلخل باعث گسترش سرعت نفوذ الکترولیت در طول پوشش و حمله به فلز پایه شد در نتیجه پتانسیل مدار باز به دست آمده نزدیک به پتانسیل مدار باز آلیاژ آلومینیوم شده است. همچنین نمودارهای نایکوئیست برای نمونه‌های کم تخلخلتر نسبت به سایر نمونه‌ها، نیم دایره‌های خازنی بزرگتری را نشان دادند که بیان‌گر این نکته بود که امیدانسی کل و مقاومت به خوردگی نمونه کم تخلخلتر بالاتر است.

در سال ۲۰۰۸ پوکوآو^۲ و همکارانش [۱۴] مطالعاتی را بر روی مقاومت به خوردگی پوشش‌های سרمتی بر پایه کاربید تنگستن رسوب داده شده توسط فرایند اسپری HVOF انجام دادند، نشان داد که که پوشش WC-17Ni به دلیل دارا بودن تخلخل کمتر، مقاومت به خوردگی بالاتری نسبت به زیر پایه فولاد نرم در محیط NaCl دارد. همچنین نشان دادند که پوشش‌های WC با بایندر نیکل مقاومت به خوردگی بالاتری نسبت به پوشش مشابه با بایندر کبالت در این محیط خورنده دارد.

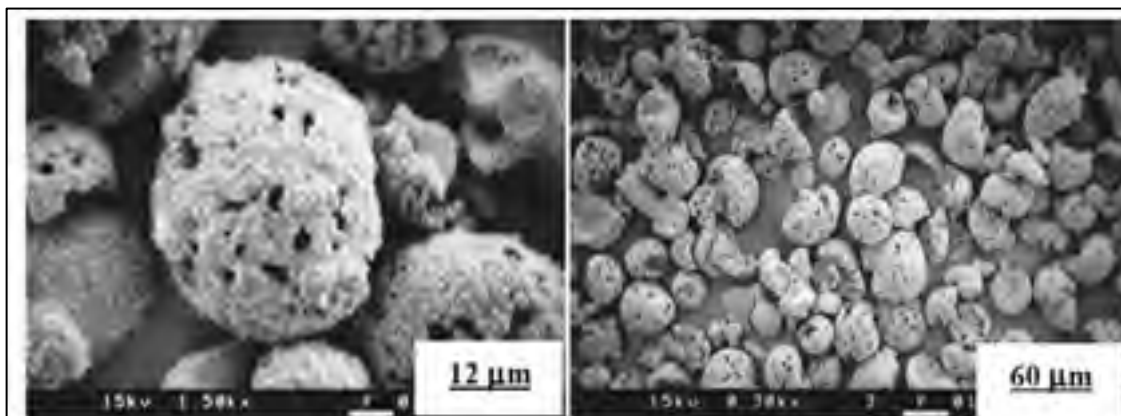
سوزا^۳ و همکارانش [۱۵] بررسی‌هایی را بر روی مکانیزم و کینتیک خوردگی پوشش‌های WC-10CO-4Cr انجام دادند. آنها توسط آنالیز محصولات خوردگی، مقدار قابل

⁴ J.M. Guilemany

¹ M. Magnani

² Poh Koon Aw

³ V.A.D. Souza



شکل ۱: تصویر SEM از پودرهای WC-20Cr-7Ni مصرف شده در این تحقیق.

شدت بیشینه را برای به دست آوردن سائز کریستالیت ها لازم دارد استفاده شد.

و دارای ذرات WC در ابعاد میکرونی است. قبل از عملیات اسپری به منظور ایجاد چسبندگی بهتر پوشش با زمینه فولادی، نمونه ها ماسه پاشی و چربی گیری شدند.

جدول ۲: پارامترهای اسپری بهینه سازی شده برای اعمال پوشش های کاربرد تنگستن

مقدار	پارامترهای اسپری
۵۵	نرخ جریان سوخت پروپان [lit/min]
۴۲۰	نرخ جریان اکسیژن [lit/min]
۲۰	نرخ جریان گاز حامل پودر نیتروژن [lit/min]
۵۵	نرخ تغذیه پودر [g/min]
۲۸	فاصله پاشش [Cm]

برای آزمون های خوردگی نمونه ها در ابتدا با مانت پلی استر مانت شدند. نمونه ها پس از مراحل آماده سازی، در داخل محلول ۵٪ wt H₂SO₄ قرار داده شدند تا پتانسیل مدار باز (OCP) نمونه پوشش دار تحت آزمایش به حد ثابت برسد. برای دستیابی به تعادل نمونه ها در داخل محلول، ۱۲۰ دقیقه غوطه وری شدند. بعد از به تعادل رسیدن پتانسیل نمونه پوشش دار، از یک سیستم سه الکترودی شامل الکترود شاهد (الکترود کالومل اشباع (SCE))، الکترود کاری (نمونه پوشش دار) و الکترود کمکی (الکترود سیم پلاتین) استفاده شد که به منبع اعمال پتانسیل وصل می شد. برای بررسی مقاومت به خوردگی پوشش ها از نمودارهای پلاریزاسیون

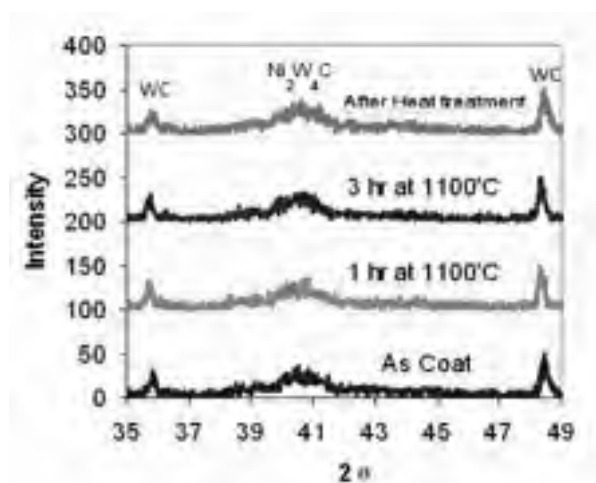
جدول ۱: ترکیب شیمیایی فولاد نرم ST37

نام عنصر	کربن	سیلیسیم	منگنز	فسفر	گوگرد
درصد وزنی	۰/۱۵ - ۰/۲۲	۰/۱۲ - ۰/۳	۰/۴ - ۰/۶۵	۰/۰۴۵	۰/۰۵

برای تولید پوشش از یک دستگاه اسپری حرارتی HVOF، بنام AG A3000S با تفنگ CDS100 ساخت شرکت پلاسما تکنیک استفاده شد. پارامترهای اسپری قبلا جهت تهیه پوشش بهینه تنظیم شده است. در جدول ۲ پارامترهای اسپری بهینه سازی شده برای اعمال پوشش آورده شده است. سپس یکی از نمونه های پوشش داده شده برای عملیات حرارتی در کوره کنترل اتمسفر تحت خلا و با نرخ گرم کردن ۱۰ درجه سانتی گراد بر دقیقه تا دمای ۱۱۰۰ درجه سانتی گراد گرم شد. نمونه در این دما به مدت سه ساعت عملیات حرارتی شد.

جهت ساختار شناسی نمونه ها از روش تفرق پرتو ایکس XRD استفاده شد و جهت کنترل میزان تبلور و رشد ساختار نانو حین عملیات حرارتی از فاز آمورف تولید شده حین پاشش، از رابطه دبای-شرر که ملاک پهنای پیک در نصف

مجدد WC شکل گرفته‌اند. با توجه به این الگوها و نیز نتایج WC می‌توان نتیجه گرفت که مقدار WC باقیمانده زیاد است. در مورد پوشش WC-20Cr-7Ni می‌توان نتیجه گرفت که در طی عملیات اسپری، فازهای Ni، WC و مقداری فاز آمورف در اثر سرعت بالای انجماد حین اسپری ایجاد شده است.



شکل ۲: الگوهای تفرق اشعه X پوشش WC-20Cr-7Ni قبل و بعد از عملیات حرارتی در دمای ۱۱۰۰ درجه سانتی‌گراد.

درطیف XRD پوشش WC-20Cr-7Ni، در شرایطی که هنوز نمونه در کوره قرار نگرفته است، در حدود زاویه ۴۸ درجه، پیک WC دیده می‌شود. در این پوشش، در اثر انجام عملیات حرارتی ترکیبات بین فلزی Ni_2W_4C ، NiW شکل گرفته است. در زاویه بین ۴۰ تا ۴۳ درجه، فاز Ni_2W_4C به عنوان فاز جدیدی که از حالت آمورف متولد شده است انتخاب شد. اندازه پهنای پیک و نیز اندازه دانه این فاز در جدول ۳ آورده شده است که نشان دهنده رشد ابعاد این ذرات کریستالیزه شده تا حد ۴۰ نانومتر در طی عملیات حرارتی است. در تمامی موارد برای حذف خطای دستگاه، پهنای پیک نمونه استاندارد را پهنای پیک WC و حدود ۰/۰۰۲۱ در نظر گرفته‌ایم.

در شکل های ۳ و ۴ به ترتیب نمودارهای پتانسیل مدار باز (OCP) به ازای زمان غوطه وری نمونه عملیات حرارتی نشده و نمونه عملیات حرارتی شده در محلول خورنده اسید سولفوریک آورده شده است. ملاحظه می‌شود که به ازای

پتانسیودینامیکی که با دستگاه پتانسیو استات ثبت می‌شد، استفاده گردید. جهت رسم منحنی‌های پلاریزاسیون محدوده پتانسیل اعمالی mV -۳۰۰ تا mV -۱۴۰۰ نسبت به OCP و سرعت روبش پتانسیل mV/s ۲ انتخاب شد. برای به دست آوردن طیف امپدانس الکتروشیمیایی، سیگنال کوچک جریان متناوبی با میزان اغتشاش ۱۰ میلی ولت در محدوده فرکانس ۱۰۰ KHz-۱۰ mHz اعمال شد و به این ترتیب منحنی‌های نایکوئیست ثبت شد. جهت پردازش داده‌های به دست آمده از روش امپدانس از نرم افزار ZView و مدار الکتریکی معادل متناسب سیستم استفاده شد.

به منظور مطالعه و آنالیز محصولات خوردگی از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مدل CAM Scan MV300 که مجهز به دستگاه EDX^۱ بود، استفاده شد.

به منظور بررسی میزان انحلال پوشش در داخل محلول خورنده از روی آنالیز محلول‌ها از روش طیف سنجی جذب اتمی استفاده شد. دستگاه جذب اتمی مورد استفاده در این تحقیق از نوع پرکین المر^۲ مدل ۳۰۳۰ ساخت کشور امریکا می‌باشد و با سیستم شعله، کوره گرافیتی همراه با HGA 400 Programmer و سیستم هیدرید MHS 10 تلفیق می‌شوند و با استفاده از یک سری لامپ‌های هوشمند شرایط لازم برای اندازه‌گیری فلزات را با حد تشخیص خیلی کم در ماتریکس‌های متفاوت فراهم می‌نماید.

۳- نتایج و بحث

نتایج XRD قبل و بعد از عملیات حرارتی با توجه به مقادیر اندازه پهنای و زاویه تفرق پیک‌ها در شکل ۲ رسم شده‌اند. با توجه به الگوهای تفرق، پیک‌های مشخصی که مربوط به فاز غالب WC باشد به روشنی مشاهده می‌شود، اما دیگر پیک‌های فلزی چسب‌های زمینه قابل تشخیص نیستند. این الگوها نشان دهنده رخ دادن بعضی استحاله‌های فازی در طی پروسه اسپری حرارتی هستند که این استحاله‌ها منجر به تشکیل فازهای جدیدی می‌شوند که به دلیل دکرپوره شدن

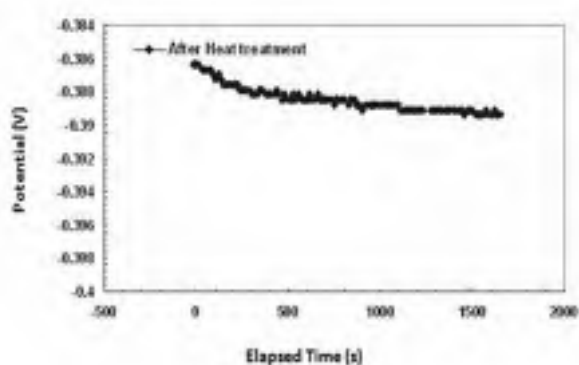
^۱ Energy Dispersive X-ray

^۲ PERKIN ELEMER

جدول ۳: مقادیر به دست آمده برای پهنای پیک فاز آمورف تشکیل شده و اندازه دانه رشد یافته در طی عملیات حرارتی برای نمونه WC-20Cr-7Ni در دمای ۱۱۰۰ درجه سانتی گراد، D ابعاد کریستالیت، β_i میزان پهنای پیک در نصف ارتفاع بیشینه در نمونه درشت دانه، β_0 میزان پهنای پیک در نصف ارتفاع بیشینه نمونه مورد بررسی و β_r پهنای واقعی پیک است

	2° (درجه)	hkl	β_0 (رادیان)	β_i (رادیان)	β_r (رادیان)	D (nm)
0 h at 1100 °C	۴۳/۳۸	۰۰۱	۰/۰۰۲۱	—	—	—
1 h at 1100 °C	۴۲/۷۹	۰۰۱	۰/۰۰۲۱	۰/۰۰۸۷۲	۰/۰۰۸۴۶۳	۱۷/۳۹
3 h at 1100 °C	۴۲/۸	۰۰۱	۰/۰۰۲۱	۰/۰۰۴۵۳۵	۰/۰۰۴۰۱	۲۳/۸۷
بعد از عملیات حرارتی	۴۲/۹	۰۰۱	۰/۰۰۲۱	۰/۰۰۴۱۸۶	۰/۰۰۳۶۲۱	۴۰/۶۸

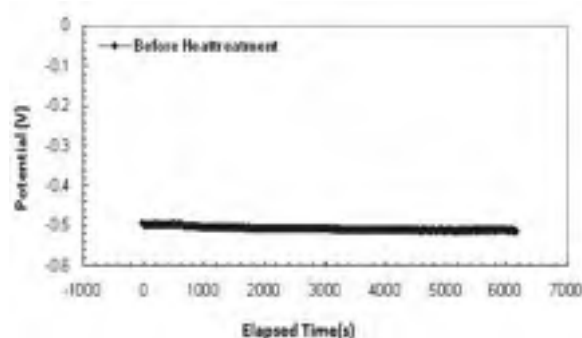
پلاریزاسیون پوشش WC-20Cr-7Ni، مشخص است که پوششی که هنوز عملیات حرارتی نشده چگالی جریان بیشتری نسبت به پس از عملیات حرارتی دارد. از طرف دیگر پتانسیل خوردگی E_{corr} برای پوشش پس از عملیات حرارتی از لحاظ عددی نجیتر از پتانسیل خوردگی پوشش دیگر است. در منحنی پلاریزاسیون پوشش قبل از عملیات حرارتی دو منطقه پسو دیده می شود. بعد از عملیات حرارتی نیز تمایل به پسو شدن وجود دارد. به نظر می رسد یون های موجود در محلول H_2SO_4 به این موضوع کمک می کنند.



شکل ۴: رفتار پتانسیل مدار باز (OCP) به ازای زمان غوطه وری نمونه عملیات حرارتی شده، در محلول خورنده اسید سولفوریک

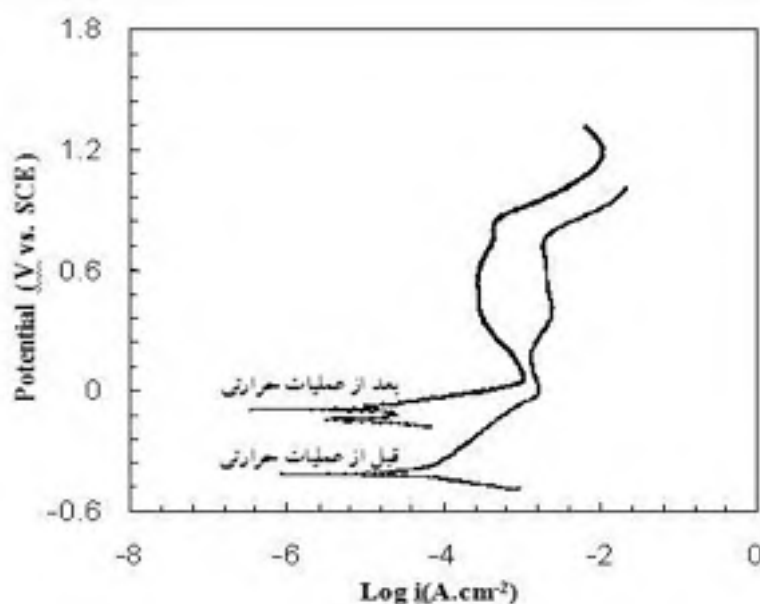
از آنجایی که پتانسیل خوردگی فلز نیکل نسبتا نجیب است، این پوشش ها، عملکرد خوبی در مقابل تبادل الکترون ها در لایه مضاعف داشته و محافظت قابل قبولی از سطح فولاد در برابر نفوذ محلول اسید سولفوریک دارند و چون عملیات حرارتی باعث ایجاد جوانه های نانو کریستالی شده است منجر

مدت زمان غوطه وری ۱۰ دقیقه، اختلاف پتانسیل کمتر از ۱۰ میلی ولت می باشد که نشان دهنده تثبیت پتانسیل است. منحنی های حاصل از آزمایش های خوردگی الکتروشیمیایی پلاریزاسیون در محیط ۵ wt % H_2SO_4 برای پوشش های WC-20Cr-7Ni قبل و بعد از عملیات حرارتی در شکل ۵ و اعداد به دست آمده برای جریان و پتانسیل خوردگی در جدول ۴ آورده شده است.



شکل ۵: رفتار پتانسیل مدار باز (OCP) به ازای زمان غوطه وری نمونه عملیات حرارتی نشده، در محلول خورنده اسید سولفوریک.

با مقایسه نمودارهای الکتروشیمیایی پلاریزاسیون مربوط به پوششی که عملیات حرارتی نشده، مشخص است که پوشش WC-20Cr-7Ni چگالی جریان کمتری نسبت به پوشش دیگر دارد. باید توجه کرد که هرچند مقدار این اختلاف کم است، ولی به دلیل لگاریتمی بودن محور چگالی جریان، جابجایی کم در این محور سبب اختلاف بزرگی در مقیاس حقیقی می گردد. با مقایسه نمودارهای الکتروشیمیایی



شکل ۵: منحنی‌های پتانسیودینامیک در محیط ۵٪ wt H₂SO₄ برای پوشش کاربید تنگستن در دو حالت قبل و پس از عملیات حرارتی.

جدول ۴: اعداد به دست آمده برای جریان و پتانسیل خوردگی از آزمایش‌های خوردگی الکتروشیمیایی پلاریزاسیون در محیط ۵٪ wt H₂SO₄ برای پوشش‌های WC-20Cr-7Ni قبل و بعد از عملیات حرارتی

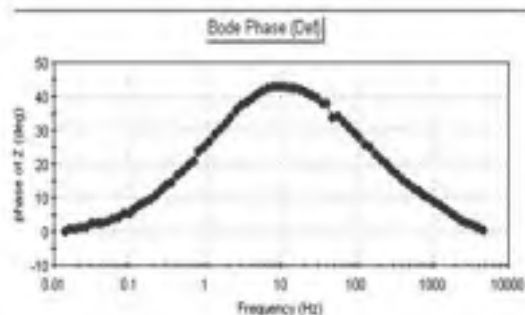
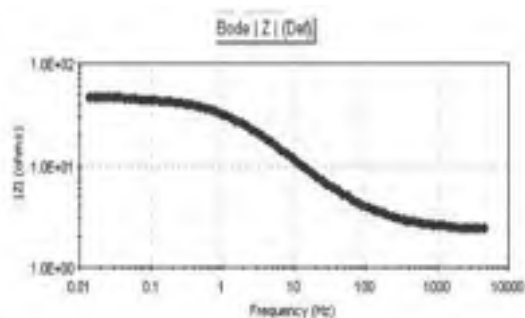
پوشش WC-20Cr-7Ni	قبل از عملیات حرارتی	پس از عملیات حرارتی
I _{corr} (μA.cm ⁻²)	44.7	9.3
E (mV vs. SCE)	-404.4	-94.8

در شکل ۶ منحنی‌های حاصل از آزمون خوردگی امیدانس برای پوشش‌های مورد مطالعه در محلول اسید سولفوریک ارائه شده است و در شکل ۷ نیز نمودارهای بد و بد-فاز مربوط به نمونه‌ها در دو حالت قبل از عملیات حرارتی و بعد از عملیات حرارتی ارائه شده است.

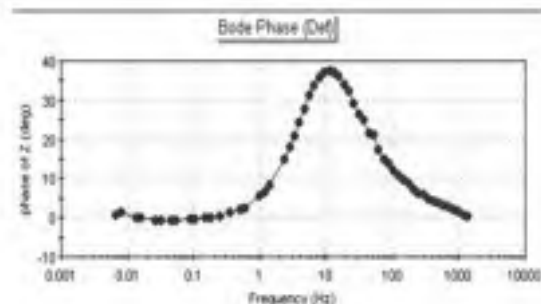
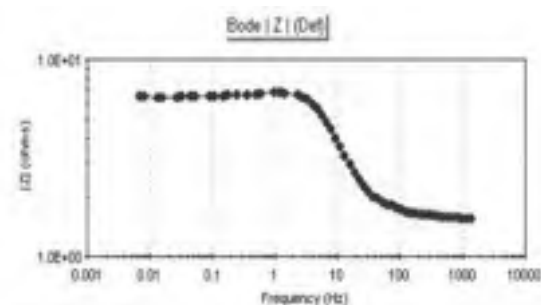
مدارهای معادل با توجه به نوشتار مرسوم طیف سنجی امیدانس و مشاهده رفتار تجربی نمونه‌ها انتخاب و در نرم افزار مربوطه طراحی شده اند [۱۷ و ۱۸]. شکل ۸ مدار معادل برای این دو پوشش را نشان می‌دهد. همچنین در جدول ۵ داده‌های به دست آمده از طیف‌های امیدانس پوشش‌ها آورده شده است.

به برتری پوشش WC-20Cr-7Ni بعد از عملیات حرارتی، نسبت به همین پوشش قبل از عملیات حرارتی می‌شود. در مورد این پوشش‌ها فرایند عملیات حرارتی سبب بهبود رفتار خوردگی پوشش شده است. در کل به علت وسعت شاخه آندی و کوتاه بودن شاخه کاتدی، به نظر می‌رسد که واکنش آندی کنترل کننده فرایند خوردگی باشد. این واکنش به احتمال زیاد مربوط به حل شدن فلز می‌باشد که اینجا حل شدن فلز زمینه یعنی نیکل مد نظر است. با توجه به نمودارهای الکتروشیمیایی پلاریزاسیون مربوط به این نوع از پوشش‌های برپایه تنگستن کاربید، نمودارها از دو قسمت تشکیل شده است. در واقع می‌توان مکانیزم خوردگی پوشش‌های پایه تنگستن کاربید را به دو مرحله تقسیم کرد. ابتدا مرحله‌ای که با افزایش چگالی جریان، افزایش شدید در پتانسیل خوردگی را داریم. برخی از منابع رفتار مشاهده شده در مرحله اول را به حل شدن فلز زمینه نسبت داده اند [۷]. مرحله دوم مربوط به جایی است که با افزایش آهسته چگالی جریان، مقدار پتانسیل خوردگی به شدت افزایش می‌یابد. مرحله دوم به نظر برخی از محققان به علت اکسیداسیون WC است [۸]. بنابراین رفتار الکتروشیمیایی پلاریزاسیون پوشش‌های WC را می‌توان ابتدا مربوط به خوردگی فلز زمینه و سپس اکسیداسیون WC دانست.

قرار نگرفته است. بنابراین عملیات حرارتی سبب فشرده تر شدن و غیر قابل نفوذ تر شدن پوشش می شود.

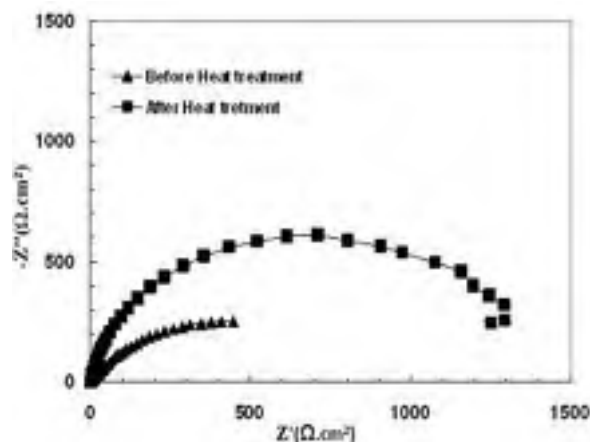


(الف)



(ب)

شکل ۷: نمودارهای بد و بد-فاز مربوط به نمونه ها در دو حالت (الف) قبل از عملیات حرارتی، (ب) بعد از عملیات حرارتی.



شکل ۶: منحنی نایکوئیست مربوط به نمونه ها در دو حالت (الف) قبل از عملیات حرارتی، (ب) بعد از عملیات حرارتی.

هر یک از عناصر تشکیل دهنده مدار مثل L و C و ... را می توان به مفهوم های فیزیکی و شیمیایی نسبت داد. به این منظور بهتر است مدل فیزیکی از سیستم الکتروشیمیایی را تجسم کرد. در این مدار می توان خازن C را متناظر با خازن لایه دو گانه الکتریکی دانست، زیرا این لایه دو گانه مشتمل بر دو لایه باردار است که با فاصله ای توسط مولکول های آب از یکدیگر جدا شده اند. این فاصله دی الکتریک بین دو لایه به دلیل امکان عبور یون های فلزی در هنگام حل شدن در محلول رسانایی دارد و نیز ممکن است گونه های یونی دیگری نیز در این لایه حد واسط وجود داشته باشند. عنصر القایی L و مقاومت R_1 مربوط به ثابت زمانی جذب و واجذب یون های سولفات در روی سطح است.

همان طور که در شکل ۶ مشاهده می شود برای نمونه عملیات حرارتی شده زاویه فازی منفی شده است و تایید کننده رفتار القایی منحنی نایکوئیست نمونه عملیات حرارتی شده است. از روی جدول ۵ می توان دید که مقاومت انتقال بار (R_{dl}) بعد از عملیات حرارتی نسبت به قبل از عملیات حرارتی افزایش چشمگیری داشته است. این افزایش چشمگیر ناشی از بهبود مقاومت به خوردگی پوشش بعد از عملیات حرارتی است. با توجه به مقدار مقاومت پوشش (R_{coat}) می توان دید که مقدار مقاومت پوشش در نمونه عملیات حرارتی شده به مراتب بزرگتر از نمونه ای است که تحت عملیات حرارتی

سطح هستیم. در واقع محلول خوردگی از مقطع پوشش از لایه‌های پوشش موازی با سطح فلز پایه عبور کرده و به فلز پایه رسیده و سبب تخریب فلز پایه و رسیدن اکسید آهن به سطح شده است. نمونه عملیات حرارتی شده از این نظر تفاوت مشهودی با نمونه عملیات حرارتی نشده نداشت.

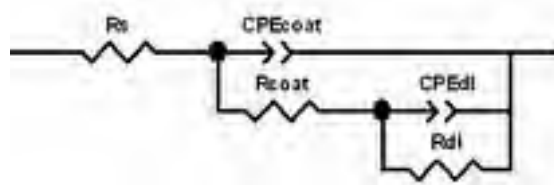
نتایج حاصل از آنالیز جذب اتمی از محلول‌های خوردگی برای هر پوشش بعد از انجام آزمون خوردگی نشان داد که در محیط خورنده هیچ کدام از نمونه‌ها عنصر کروم یا سایر فلزات به صورت حل شده باقی نمانده است. فقط در محیط خورنده نمونه عملیات حرارتی نشده غلظت عنصر نیکل محلول پس از آزمایش 0.8507 mg/l اندازه گیری شد. بر این اساس به نظر می‌رسد که Ni از پوشش جدا شده است، ولی عنصر کروم در سطح پوشش به صورت ترکیبات اکسیدی باقی مانده است. برای پوشش‌های عملیات حرارتی شده مشخص است که نیکل در محلول آزمایش حضور ندارد. این موضوع را می‌توان چنین تفسیر کرد که عملیات حرارتی موجب ایجاد ترکیبات بین فلزی شده است که انحلال نیکل در محلول خورنده را کمتر نموده است.

۴- نتیجه گیری

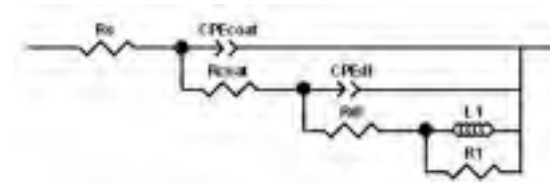
✓ عملیات حرارتی پوشش WC-20Cr-7Ni در دمای 1100°C درجه سانتی‌گراد باعث نانو ساختار شدن این پوشش می‌شود. با توجه به طیف‌های پراش پرتو ایکس به دست آمده عملیات حرارتی باعث رشد فازهای آمورف ایجاد شده در طی پروسه اسپری حرارتی است که با افزایش مدت زمان نگهداری در دمای 1100°C درجه سانتی‌گراد (دمای عملیات حرارتی در این تحقیق) اندازه دانه فازهای ایجاد شده بزرگتر می‌شود.

✓ نتایج پلاریزاسیون حاصل از دو پوشش در محلول اسید سولفوریک ۵ درصد وزنی نشان داد که چگالی جریان خوردگی پوشش WC-20Cr-7Ni پس از عملیات حرارتی کاهش یافته و پتانسیل خوردگی مربوط به این حالت نسبت به قبل از عملیات حرارتی نجیتر است.

در منحنی‌های به دست آمده از نتایج پلاریزاسیون پوشش‌ها در محیط اسید سولفوریک پوشش WC-20Cr-7Ni در حالت بعد از عملیات حرارتی و غوطه‌وری در محلول H_2SO_4 رفتار پسیو دیده شد. در پوشش نمونه WC-20Cr-7Ni پس از عملیات حرارتی و غوطه‌وری در محلول اسید سولفوریک، لایه پسیو ایجاد شده متخلخل و موضعی است. دلیل آن می‌تواند مربوط به رفتار القایی سیم‌های رابط و سل اندازه‌گیری باشد، یا مربوط به اثرات غیر ایده‌آل بودن دستگاه‌ها و یا اثرات القایی در فرکانس‌های پایین باشد. دلیل رفتار پسیو شدن پوشش WC-20Cr-7Ni در محلول اسید سولفوریک می‌تواند مربوط به میزان غلظت و نوع یون‌های آزاد شده در محلول در حین آزمایش امپدانس و تافل باشد؛ یعنی به عبارتی یون‌های هیدروژن آزاد شده و یا یون‌های سولفات نقش موثری بر این موضوع دارند.



(الف)



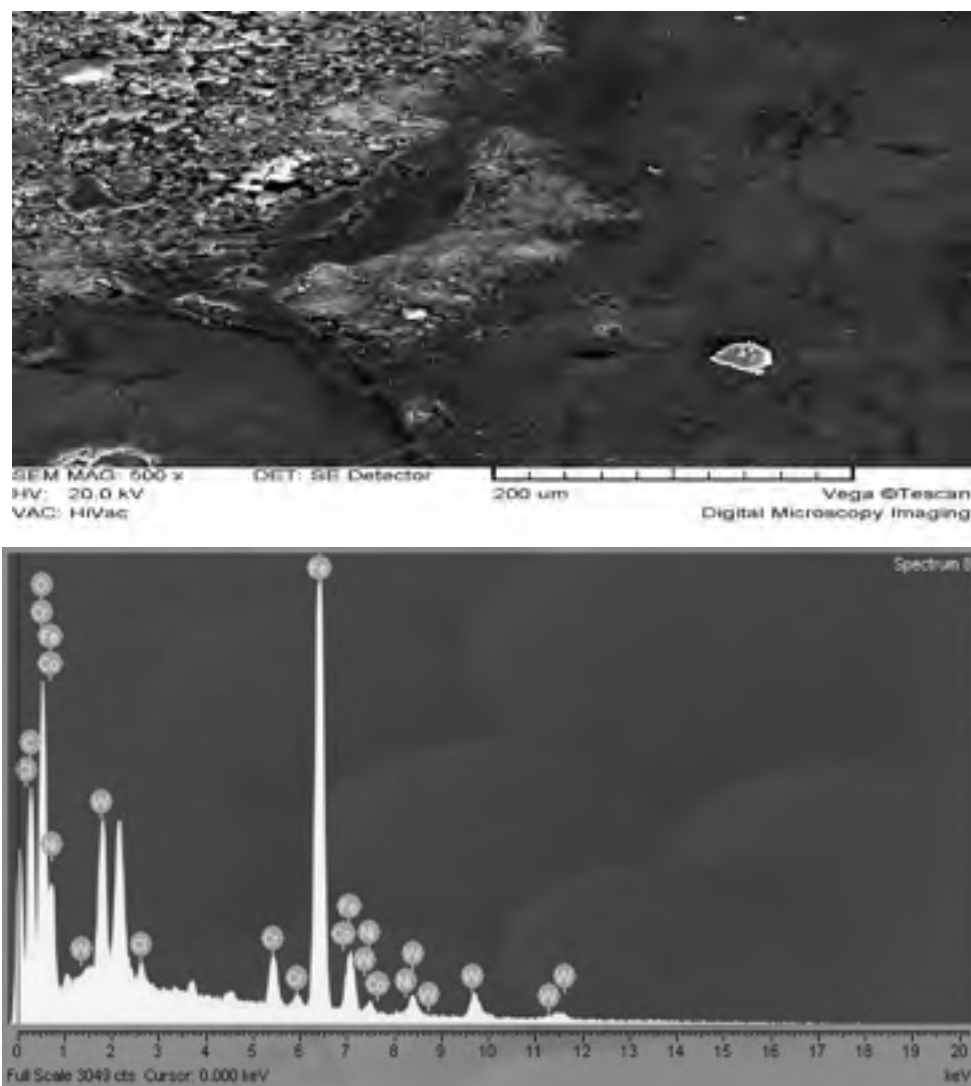
(ب)

شکل ۸: مدار معادل الکتریکی برای پوشش کاربرید تنگستن نیکل کروم دار، (الف) قبل از عملیات حرارتی، (ب) بعد از عملیات حرارتی.

در شکل ۹ و جدول ۶ تصویر SEM و آنالیز EDAX مربوط به پوشش خورده شده WC-20Cr-7Ni ارائه شده است. در این شکل سطح تخریب شده پوشش مذکور نشان داده شده است و علاوه بر تخریب کلی در سطح کل نمونه بعد از آزمون خوردگی، شاهد حضور مقداری عناصر O, Fe در

جدول ۵: پارامترهای به دست آمده از طیف های امپدانس پوشش WC-20Cr-7Ni بعد از ۲ ساعت غوطه وری در محلول ۵ درصد وزنی اسید سولفوریک.

پوشش WC- 20Cr- 7Ni	R_s (Ω)	CPE _{coat-T} ($F \cdot cm^{-2}$)	R_{coat} ($\Omega \cdot cm^2$)	CPE _{coat-P}	CPE _{dl-T} ($F \cdot cm^{-2}$)	R_{dl} ($\Omega \cdot cm^2$)	CPE _{dl-P}	R_1	L_1	Error (%)
قبل از عملیات حرارتی	1.296	0.00748	11.01	0.6502	0.00123	779.3	0.8963	-	-	1.565
پس از عملیات حرارتی	1.064	0.00245	1474	0.8873	0.00256	1483	0.8816	1.347	0.1042	0.78



شکل ۹: تصویر SEM و طیف EDAX مربوط به پوشش WC-20Cr-7Ni خورده شده در محلول اسید سولفوریک.

✓ نتایج امیدانس نیز موید نتایج پلاریزاسیون است به این معنی که نشان دهنده مقاومت به خوردگی بالاتر پوشش ایجاد شده بعد از عملیات حرارتی است.

✓ نتایج آنالیز محصولات خوردگی در سطح نمونه و در محلول خورنده نشان می دهد که محتوای کروم پوشش ها به صورت اکسید چسبنده به سطح وجود دارد و نیکل فقط در نمونه عملیات حرارتی نشده قابلیت انحلال در محلول را دارد.

جدول ۶: نتایج آنالیز EDAX مربوط به پوشش WC-20Cr-7Ni خورده شده در محلول اسید سولفوریک

Element	Intensity	Weight%	Atomic%
C K	1.2495	4.98	13.54
O K	1.3355	24.67	50.40
Cr K	1.0483	3.33	2.10
Fe K	0.9543	51.07	29.89
Ni K	0.9024	1.44	0.80
W M	0.6549	13.50	2.40

مراجع

1. L. Cecchetto, R. Ambat, A.J. Davenport, D. Delabouglise, J.P. Petit, O. Neel, Emeraldine base as corrosion protective layer on aluminium alloy AA5182: effect of the surface microstructure, Corrosion Science, Vol.49, 2007, Pp. 818-824.
2. P.H. Suegama, N. Espallargas, J.M. Guilemany, J. Fernandez, Electrochemical and Structural Characterization of Heat-Treated Cr₃C₂-NiCr Coatings, Journal of Electrochemistry Society, Vol. 153, 2006, Pp. B434-B439.
3. A. Neville, T. Hodgkiess, Electrochemical Study of the Localized Corrosion of Vacuum-Furnace-Fused Cermet Coatings, Journal of American Ceramic Society, Vol. 82, No. 8, 1999, Pp. 2133-2144.
4. V. Saxena, R. Uma Rani, A.K. Sharma Technol, Studies on ultra high solar absorber black electroless nickel coatings on aluminum alloys for space application, Surface and Coating Technology, Vol. 201, 2006, Pp. 855-892.
5. L. Fedrizzi, S. Rossi, R. Cristel, P.L. Bonora, Corrosion and wear behaviour of HVOF cermet coatings used to replace hard chromium, Electrochemical Acta, Vol. 49, 2004, Pp. 2803-2811.
6. M. Magnani, A.V. Benedetti, C.S. Fugivara, P.H. Suegama, J.M. Guilemany, Analysis of electrochemical impedance and noise data for thermal spray coatings in 3,5% NaCl solution, EUROCORR 2005, Lisbon, Portugal, 4 - 8 September 2005.
7. B. H. Kear, G. Skandan and R. K. Sadangi, Factors controlling decarburization in HVOF sprayed nano-WC/Co hardcoatings, Journal of Scripta Materialia, Vol. 44, No. 8-9, 2001, Pp. 1703-1709.
8. Y. Qiao, T.E. Fischer, A. Dent, The effects of fuel chemistry and feedstock powder structure on the mechanical and tribological properties of HVOF thermal-sprayed WC-Co coatings with very fine structures, Surface Coating and Technology, Vol. 172, 2003, Pp. 24-32.
9. Sh. Khameneh Asl, M. Heydarzadeh Sohi, K. Hokamoto, M. Matsuda, R. Tomoshige, M. Nishida, Study of phase transformations in heat treatment of HVOF thermally sprayed WC-17Co coating, Materials. Science Forum, Vol. 566, 2008, Pp. 161-166.
10. Sh. Khameneh Asl, M. Heydarzadeh Sohi, K. Hokamoto and M. Uemura, Effect of heat treatment on wear behavior of HVOF thermally sprayed WC-Co coatings, Wear, Vol. 260, 2006, Pp. 1203-1208.
11. P. H. Shipway and L. Howell, Micro scale abrasion-corrosion behaviour of WC-Co hard metals and HVOF sprayed coatings, Wear, Vol. 258, 2005, Pp. 303- 312.
12. J. M. Perry, Anne Neville, and Trevor Hodgkiess, A comparison of the corrosion behavior of WC-Co-Cr and WC-Co HVOF thermally sprayed coatings by in situ atomic force

- microscopy (AFM), Journal of Thermal Spray Technology, Vol. 11, No. 4, 2002, Pp. 536-541.
13. M. Magnani et al., Influence of HVOF parameters on the corrosion and wear resistance of WC-Co coatings sprayed on AA7050 T7, Surface & Coatings Technology, Vol. 202, 2008, Pp. 4746–4757.
14. P.K. Aw et al., Corrosion resistance of tungsten carbide based cermet coatings deposited by High Velocity Oxy-Fuel spray process, Thin Solid Films, Vol. 516, 2008, Pp. 5710–5715.
15. V.A.D. Souza, Mechanisms and kinetics of WC-Co-Cr high velocity oxy-fuel thermal spray coating degradation in corrosive environments, Journal of Thermal Spray Technology, Vol.15, No.1, 2006, Pp.106-117.
16. J.M. Guilemany et al., The enhancement of the properties of WC-Co HVOF coatings through the use of nanostructured and microstructured feedstock powders, Surface & Coatings Technology, Vol. 201, 2006, Pp. 1180–1190.
17. G.P. Bierwagen, D. Tallman, J. Li, L. He, C. Jeffcoate, EIS studies of coated metals in accelerated exposure, Progress in Organic Coatings. Vol. 46, 2003, Pp. 148–157.
18. M. Poelman, M. G. Olivier, N. Gayarre, J.-P. Petitjean, Electrochemical study of different ageing tests for the evaluation of a cathoretic epoxy primer on aluminum, Progress in Organic Coatings, Vol. 54, 2005, Pp. 55-62.

فرم اشتراک فصلنامه

فصلنامه علمی- پژوهشی علوم و مهندسی خوردگی توسط انجمن خوردگی ایران و با هدف انتشار نتایج جدیدترین تحقیقات و پژوهشهای انجام شده در زمینه علم و مهندسی خوردگی فلزات منتشر می شود. علاقمندان به اشتراک فصلنامه می توانند مبلغ ۲۵۰/۰۰۰ ریال را برای اشتراک ۴ شماره (با پست سفارشی) به حساب جام بانک ملت به شماره ۶۶۶۸۸۷۳۴/۵۴ بنام انجمن خوردگی ایران واریز نموده و اصل فیش بانکی را به همراه فرم تکمیل شده زیر به دفتر فصلنامه ارسال نمایند. خواهشمند است هرگونه تغییر در نشانی پستی خود را به دفتر فصلنامه اطلاع دهید.

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

نمابر: ۸۸۳۴۷۷۴۹

تلفن: ۸-۸۸۳۴۴۲۸۷ و ۸۸۳۲۷۳۲۴

پست الکترونیک: corrosionengineering@ica.ir

پایگاه اینترنتی: www.jcse.ica.ir

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

فصلنامه علمی پژوهشی علوم و مهندسی خوردگی

دستورالعمل نگارش و ارسال مقالات

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

۱- مقالات قابل پذیرش

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

۲- قوانین چاپ

- ✓ 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 به عهده نویسندگان بوده و لزوماً بیانگر نظرات هیئت تحریریه فصلنامه نیست.
- ✓ در متن مقاله باید تا حد امکان از بکارگیری لغات بیگانه احتراز شده و به رعایت دستور زبان فارسی توجه کافی شود.
- ✓ ویراستاران فصلنامه در ویرایش ادبی مقالات دارای اختیار کامل بوده و لذا کسب مجوز از نویسندگان الزام نخواهد بود.
- ✓ صدورتاییدیه چاپ مقاله در فصلنامه و ارسال آن برای نویسندگان به منزله چاپ آن در فصلنامه بوده و نویسنده حق باز پس‌گیری مقاله خود را نخواهد داشت.
- ✓ پس از چاپ هر یک از مقالات ارسالی، به هر یک از نویسندگان، 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 با فاصله خطوط ۱ سانتیمتر و به شکل تک ستونی 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 تیترها 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 به همراه چکیده‌های انگلیسی و فارسی نباید از ۱۵ صفحه تجاوز نماید.

- ✓ مقالات ارسالی باید دارای عنوان مقاله به فارسی و انگلیسی، چکیده مقاله به فارسی و انگلیسی، مقدمه، روش تحقیق، نتایج و بحث، نتیجه گیری و مراجع باشد. قرارداد بخشهای تقدیر و ضمایم به اختیار نویسنده است.
- ✓ عنوان مقاله باید گویا، دقیق و رسا بوده و دربرگیرنده محتوی اصلی تحقیق باشد. نام و نام خانوادگی نویسنده/نویسندگان، رتبه علمی و عنوان دانشگاهی، محل تحقیق، تاریخ ارسال و نشانی دقیق به همراه شماره تلفن، نامبر و پست الکترونیک باید در زیر عنوان مقاله ذکر شود. لازم است یکی از نویسندگان به عنوان نویسنده مسئول با علامت (*) مشخص شود تا مابقی مکاتبات مورد نیاز با وی انجام شود. خلاصه مقاله باید حاوی 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 کامل باشند. عکسها و شکلهای ارسالی باید اصل، سیاه و سفید و با کیفیت بوده و برای مشخص کردن بخشهای مختلف یک شکل حتما از حروف فارسی استفاده شود.

✓ برای بیان مراجع در انتهای مقاله از این الگوها استفاده شود. برای سایر موارد حسب مورد اطلاعات کافی داده شود:

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

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

Proceeding: A. Klein, Proc. Conf. Corrosion 3, NACE, California, 19 3, Pp. 257-266.

۴- فایل های مورد نیاز برای ارسال

(الف) فایل Word مقاله بطور کامل، (ب) فایل PDF مقاله بدون نام و مشخصات نویسندگان، (ج) تمامی تصاویر داخل مقاله با فرمت Jpeg یا Tiff بصورت سیاه و سفید و با کیفیت بالا (تمامی تصاویر داخل مقاله باید به نرم افزارهای پردازشگر تصویر نظیر Photoshop منتقل شده، Resolution بر روی 300dpi و رنگ بر روی Grayscale تنظیم شده، با فرمت Jpeg یا Tiff ذخیره شده و به همراه موارد الف و ب ارسال شوند).

۵- ارسال مقالات

روش اول: رجوع به نشانی www.isj.iup.ir (سامانه نشر مجلات علمی-پژوهشی کشور (سنم))، انتخاب نام فصلنامه "علوم و مهندسی خوردگی" از فهرست صفحه اول این پایگاه و ثبت نام. پس از ثبت نام در سامانه 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.

روش دوم: در صورت عدم دستیابی به پایگاه فوق، بایستی موارد مندرج در بند ۴ بطور کامل و دقیق به نشانی corrosionengineering@ica.ir ارسال شود.

۶- فرایند ارزیابی

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

۷- اطلاعات تماس

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

تلفن: ۸-۸۸۳۴۴۲۸۷ و ۸۸۳۲۷۳۲۴، نامبر: ۸۸۳۴۷۷۴۹، پست الکترونیک: corrosionengineering@ica.ir

Titles & Authors	Page
Analysis of Polymer-Base Nanocomposite Coating of Polyurethane/Zinc/Clay with Investigation of Structure, Surface Morphology and Electrochemical Properties <i>Nasim Arianpouya, Mohamadreza Shishesaz, Maryam Arianpouya</i>	7
Electrochemical and Corrosion Behavior of Stainless Steel 304L in SULFIRAN Process <i>Jaber Neshati, Shamseddin Abedi, Masih Hosseini Jenab, Khaled Forsat</i>	19
Investigation of the Effect of SiO₂ on Corrosion Resistance of Galvanized Coating <i>Nasrollah Eslamzadeh, Mohammad Ghorbani</i>	33
Investigation of the Susceptibility of Brasses to Crevice Corrosion by Immersion and Electrochemical Methods <i>Hossein Sarmadi, Maryam Ehteshamzadeh, Soheil Soroushian</i>	45
Effect of Sand Concentration on the Erosion-Corrosion Behavior of AA5052 Aluminum Alloy in 3.5 wt.% NaCl solution <i>Mabood Monshi Roudsari, Hamidreza Ghasemi, Nasrin Sadat Azarian</i>	57
Passivation Model of AISI 316L Stainless Steel in a Simulated Concrete Solution by Electrochemical Impedance Spectroscopy <i>Omid Imantalab, Arash Fattah-alhosseini</i>	67
Comparison of the Corrosion Behavior of Conventional and Nanostructure Tungsten Carbide Coatings with Metal Substrate WC-20Cr-7Ni in Sulfuric Acid Corrosive Media <i>Neda Faal-Noori, Shahin Khameneh-Asl, Mir Ghasem Hoesseini, Mehdi Abdolmaleki</i>	81



Quarterly Journal of
Corrosion Sciences and Engineering

Vol. 2, No. 3, February 2013, Serial No. 5, ISSN: 2251-6417

Quarterly Journal of Corrosion Sciences and Engineering is published under the written consent from the commission for the evaluation of scientific journals.

License Holder: Iranian Corrosion Association

Managing Director: Jaber Neshati, PhD

Editor-in-Chief: Mir Ghasem Hosseini, 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:

Javad Khosravi, Hadi Adelkhani, Arash Fatta alhoseini, Ali Fazlikhani, Mohammadreza Ghadimi, Kazem Kuzeh kanani, Naser Givehchi, Darioush Masouri, Mohammadreza Nafari

Executive Supervisor, Editor: Mehdi Mohammadi Sabet

Cover Design: Hojjat Abbasian

Executive Staff: Habib Afshari, Atefeh Daneshvar, Najmeh Sokhanvar, Majid Shah Mirzalou, Najmeh Azimzadeh, Bahareh Mansouri

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.