

بررسی اثر دما بر رفتار خوردگی لوله‌های فولادی API 5L-X65 تحت تاثیر غلظت یون‌های کربنات/بی کربنات و در حضور یون کلرید

فرنوش خوش اندام^۱، منصور فرزام^{۲*}، ایمان دانایی^۳، غلامرضا راشد^۴

^۱ کارشناسی ارشد مهندسی ایمنی و بازرسی فنی، دانشگاه صنعت نفت.

^۲ دانشیار، گروه مهندسی ایمنی و بازرسی فنی، دانشکده نفت شهید تندگویان آبادان، دانشگاه صنعت نفت.

^۳ دانشیار، گروه مهندسی ایمنی و بازرسی فنی، دانشکده نفت شهید تندگویان آبادان، دانشگاه صنعت نفت.

^۴ دانشیار، گروه مهندسی ایمنی و بازرسی فنی، دانشکده نفت شهید تندگویان آبادان، دانشگاه صنعت نفت.

* نویسنده مسئول: farzam@put.ac.ir

تاریخ دریافت: ۱۳۹۶/۱۰/۰۶ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۷/۱۲/۰۴

چکیده

در این تحقیق اثر دما بر رفتار خوردگی لوله‌های فولادی API 5L-X65 در محلول‌های حاوی غلظت‌های ۰/۵، ۰/۱ و ۰/۵ مولار یون‌های کربنات، بی کربنات و کربنات/بی کربنات بررسی شد. به همین منظور از آزمون‌های پلاریزاسیون پتانسیودینامیک و مات - شاتکی برای بررسی رفتار خوردگی و ویژگی‌های نیمه هادی لایه روئین فولاد X65 در سه دمای ۲۰، ۴۰ و ۶۰ درجه سانتیگراد استفاده شده است. جهت مطالعه اثر کلرید، آزمون‌ها پس از افزودن ۳٪ وزنی NaCl به محلول‌ها تکرار شدند. طبق نتایج به دست آمده از منحنی‌های پلاریزاسیون، لایه روئین تشکیل شده روی فولاد در محیط کربنات نسبت به محیط بی کربنات پایدارتر است و چگالی جریان روئین کمتری دارد. در محلول بی کربنات روئین شدن در دماهای پایین تر با توجه به چگالی جریان روئین کمتر و پتانسیل روئینگی بیشتر، موثرتر است. در محلول‌های کربنات و کربنات/بی کربنات، افزایش دما اثر قابل توجهی بر جریان روئین فولاد در تمام غلظت‌ها نشان نمی‌دهد اما برای این دو محلول آزمون مات - شاتکی در مقایسه با آزمون پلاریزاسیون، اثرات دما بر روی فیلم روئین را بهتر نشان می‌دهد زیرا آزمون مات - شاتکی نشان داد در محلول بدون کلرید و در کلیه غلظت‌های کربنات و کربنات/بی کربنات با افزایش دمای محلول‌ها، چگالی الکترون (N_D) برای نیمه هادی افزایش می‌یابد این تغییر می‌تواند به افزایش تعداد نقص‌های نقطه‌ای در فیلم روئین مرتبط باشد. رفتار نیمه هادی لایه روئین از نوع n- می‌باشد و مقدار چگالی دهنده‌های الکترونی در حدود 10^{11} - 10^{12} cm⁻³ است. در غلظت ۰/۵ و ۰/۱ مولار محلول‌های کربنات و کربنات/بی کربنات، در حضور یون کلرید افزایش دما باعث افزایش N_D می‌شود و با افزایش غلظت به ۰/۵ مولار، افزایش دما تاثیر کمتری بر افزایش N_D دارد. برای دو محلول کربنات و کربنات/بی کربنات و در حضور یون کلرید نتایج به دست آمده از آزمون مات - شاتکی با آزمون پلاریزاسیون مطابقت دارد زیرا نتایج پلاریزاسیون نشان دادند که در غلظت ۰/۵ مولار این دو محلول، افزایش دما اثر قابل توجهی بر چگالی جریان روئین ندارد.

کلمات کلیدی: خوردگی، خواص نیمه هادی، دما، کربنات/بی کربنات، لایه روئین، مات - شاتکی، API 5L-X65

The Effect of Temperature on The Corrosion Behavior of API 5L-X65 Steel Pipes Under The Influence of Carbonate / Bicarbonate Ion Concentration in The Presence of Chloride Ion

F. Khosh-andam¹, M. Farzam^{2*}, I. Danaee³, GR. Rashed⁴

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

² Associate Professor, Department of Technical Inspection Engineering, Petroleum University of Technology.

³ Associate Professor, Department of Technical Inspection Engineering, Petroleum University of Technology.

⁴ Associate Professor, Department of Technical Inspection Engineering, Petroleum University of Technology.

* Corresponding Author: farzam@put.ac.ir

Submission: 2017, 12, 27 Acceptance: 2019, 02, 23

Abstract

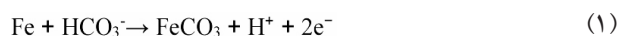
Temperature effect on the corrosion behavior of API 5L-X65 in the presence of 0.05, 0.1, and 0.5M concentration of Carbonate, Bicarbonate and Carbonate/Bicarbonate was investigated. Potentiodynamic-polarization and Mott-Schottky tests at varying temperatures were used to investigate the corrosion behavior and “the semiconductor” properties of X65 steel’s passive layer. Following the addition of 3% NaCl these tests were repeated and data compared. The polarization curves showed that the passive layer in the carbonate solution was more stable than in the bicarbonate solution: as the passive current density was lowered. It was also revealed that in the bicarbonate solution, passivation happened (for which lowering the temperature was more effective). Mott-Schottky test was more temperature dependent than the polarization test (in carbonate and carbonate/bicarbonate solutions), as the temperature increase did not show any significant effect on the passivation current of steel. On the other hand, the Mott-Schottky test showed that in a solution without chloride ion the increase in temperature resulted in increase of the electron donor density (ND). This change was related to an increase in the number of spot defects of the passive film. The semiconductor behavior of passive layer was n-type, and the electron donor densities in the order of 10^{21} - 10^{22} cm⁻³. At concentrations of 0.05 and 0.1 M of carbonate and carbonate/bicarbonate solutions (in the presence of chloride ion) the increase in temperature increased the ND. But as the solution concentration increased to 0.5 M, the temperature increase had less effect on the increase of ND. Two sets of results in carbonate and carbonate/bicarbonate solution concentration, (in the presence of chloride ion) by Mott-Schottky test were in good agreement with that of polarization test (where the temperature increase did not alter the passivation current density).

Keywords: Corrosion, Semiconductor properties, Temperature, Carbonate/Bicarbonate, Passive film, Mott-Schottky, API 5LX65;

۱ - مقدمه

با توجه به انتقال ذخایر عظیم نفت و گاز در ایران از طریق خطوط لوله و به دلیل صرف هزینه‌های هنگفت درخصوص تعویض و راه‌اندازی مجدد آنها، اهمیت بررسی خوردگی خطوط لوله آشکارتر می‌شود. خطوط لوله نفت و گاز معمولاً از جنس فولادهای کم آلیاژ استحکام بالا (HSLA) هستند که از طریق آنها سیال با فشار و سرعت جریان بالا انتقال می‌یابد. در این میان فولاد API X65 با تنش تسلیم حدود ۴۴۸ مگاپاسکال در خطوط انتقال گاز ایران مورد توجه قرار گرفته است. این فولادها دارای مزایای متعددی هستند از جمله استحکام بالا، چقرمگی مناسب و دمای انتقال شکست نرم به ترد پایین [۱].

خوردگی حفره‌ای ناشی از یون‌های کلرید در لوله‌های انتقال گاز مدفون در خاک از مخرب‌ترین انواع خوردگی است به این دلیل که می‌تواند با ایجاد حفره‌های موضعی، شکست زودرس ایجاد کند اما لایه روئین تشکیل شده بر روی این فولاد در محیط خاک، باعث کاهش سرعت خوردگی می‌شود [۲]. هنوز نظری و همکاران [۳] در مطالعات خود نشان دادند تشکیل لایه حفاظتی بر روی فولاد X65 در اثر ایجاد محصول خوردگی نامحلول مانند کربنات آهن (FeCO_3) یا سیدریت است. تشکیل این رسوب وابسته به غلظت یون‌های Fe^{2+} ، بی‌کربنات و کربنات، pH و دمای محیط است. واکنش زیر وابستگی تشکیل سیدریت به PH و $[\text{HCO}_3^-]$ را نشان می‌دهد [۴].



در میان این عوامل دما بیشترین تاثیر را بر مقاومت خوردگی فولاد دارد، زیرا فرایند رسوب و چسبندگی لایه ی روئین کربنات آهن را کنترل می‌کند [۵]. رفتار محافظتی لایه روئین مربوط به ویژگی‌های نیمه هادی آن است. یکی از ویژگی‌های مهم نیمه هادی چگالی حامل‌های بار است. در یک نیمه هادی دو نوع حامل بار وجود دارد، الکترون و حفره. از چگالی این حامل‌های بار جهت بررسی مقاومت خوردگی لایه روئین استفاده می‌شود زیرا مقدار جریان در نیمه هادی بر اساس تعداد الکترون‌ها در باند هدایت و تعداد حفره‌ها در باند رسانش مشخص می‌شود [۶]. در این تحقیق به منظور مطالعه رفتار نیمه هادی فیلم روئین تشکیل شده بر روی بستر فولادی از تحلیل مات - شاتکی استفاده شده و ظرفیت خازنی به عنوان تابعی از پتانسیل (E) رسم شده است. درجه حرارت و حضور آنیون‌های تهاجمی مانند کلرید (Cl^-) نقش مهمی در عملکرد نیمه رسانایی لایه‌های روئین دارند. Zang و همکاران [۷]

دریافتند فیلم روئین فولاد خط لوله X۷۰ در محلول ۰/۵ مولار NaHCO_3 دارای رفتار نیم هادی نوع n است و یون کلرید، ظرفیت خازنی و چگالی دهنده الکترونی (donor density) آن را افزایش می‌دهد. در محلول NaHCO_3 حاوی یون‌های کلرید، از یک مدل جذب رقابتی برای توصیف پیشگیری از خوردگی حفره ای در فولاد کربنی و فولاد خط لوله استفاده می‌شود که در آن یون تهاجمی (Cl^-) و یون بازدارنده (HCO_3^-) بر روی سایت‌های جذب سطح فلز رقابت می‌کنند. اگر جذب بی کربنات غالب باشد، فیلم‌های FeCO_3 و $\text{Fe}(\text{OH})_2$ تشکیل می‌شوند. در میان مطالعات انجام شده، تحقیقات کمتری در مورد اثر مشترک دما و یون کلرید بر رفتار نیمه هادی لایه روئین فولاد خط لوله در محلول کربنات/بی کربنات وجود دارد. F.Eliyan و همکاران [۸] به بررسی اثر دما بر جنبه‌های خوردگی الکتروشیمیایی API-X1۰۰ در محیط های بدون کلرید و ۳٪ کلریدی محلول‌های ۰/۱، ۰/۵ و ۰/۸ مولار بی کربنات پرداخته و عملکرد نیمه هادی لایه روئین را بررسی نکرده‌اند. بنابراین این تحقیق در نظر دارد به بررسی رفتار نیمه هادی و عملکرد مقاومت خوردگی لایه روئین فولاد API X65 در محلول‌های کربنات، بی کربنات و کربنات/بی کربنات با غلظت‌های ۰/۰۵، ۰/۱ و ۰/۵ مولار و دماهای ۲۰، ۴۰ و ۶۰ درجه سانتیگراد پردازد سپس جهت درک بهتر رفتار حفاظتی لایه روئین لوله‌های فولادی در حضور سایر گونه‌های خاک مانند کلرید، با افزودن ۳٪ وزنی کلرید به محلول‌های قلیایی ذکر شده آزمون‌ها تکرار می‌شود. تاثیر دمای محلول و یون کلرید بر خواص نیمه هادی لایه روئین فولاد در محلول حاوی غلظت‌های مختلف یون‌های HCO_3^- ، CO_3^{2-} و $\text{CO}_3^{2-}/\text{HCO}_3^-$ با استفاده از تحلیل مات - شاتکی و منحنی‌های پلاریزاسیون پتانسیودینامیک انجام شده است.

۲ - مواد و روش تحقیق

در این تحقیق به منظور انجام آزمون‌های الکتروشیمیایی، نمونه‌های آزمایشگاهی از ورق فولاد خط لوله X65 (تهیه شده از شرکت گاز استان خوزستان) در ابعاد ۱۰ میلی متر × ۱۰ میلی متر × ۵ میلی متر برش داده شدند. ترکیب درصد عناصر موجود در این آلیاژ در جدول ۱ ارائه شده است.

پس از اتصال نمونه‌ها به سیم مسی روکش دار عملیات مانت سرد به وسیله رزین پلی استر انجام شد. قبل از هر آزمون خوردگی مساحتی از الکتروود معادل 1cm^2 از آلیاژ با استفاده از کاغذ سنباده سیلیکون کاربرد شماره ۴۰۰ - ۲۰۰۰ به منظور ایجاد سطحی صاف و تمیز پولیش گردید و در ادامه نمونه‌ها به‌طور کامل با استفاده از آب مقطر شست و شو گردیده و در دمای محیط خشک شدند. به منظور

جدول ۱ - ترکیب شیمیایی فولاد X65 [۹]

عنصر	C	Mn	P	S	V	Nb	Ti
درصد وزنی	۰/۲۶	۱/۴۵	۰/۰۳	۰/۰۳	f	f	f

. ۰/۱۵٪ ≤ مجموع این مقادیر f

٪

جهت بررسی خواص نیمه هادی و تعیین نوع لایه روپین تشکیل شده روی فولاد X65 آزمون مات - شاتکی با استفاده از پتانسیواستات PARSTAT 2273 مدل G & EG انجام شد و با نرخ روبش ۱ میلی‌ولت بر ثانیه تغییرات ظرفیت خازنی بر حسب پتانسیل اعمالی از ۰/۵ - تا ۰ ولت و پاسخ فرکانس ۱ کیلو هرتر رسم شد.

۳ - نتایج و بحث

۳-۱ - اثر دما بر نمودار پلاریزاسیون پتانسیودینامیک

آزمون‌های پلاریزاسیون به منظور بررسی اثر دما بر واکنشهای آندی و کاتدی و روپین شدن در محیط بدون کلرید و محیط ۳٪ وزنی کلرید، برای غلظت‌های ۰/۰۵، ۰/۱ و ۰/۵ مولار بی کربنات، کربنات و کربنات/بی کربنات در دماهای ۲۰، ۴۰ و ۶۰ درجه سانتیگراد انجام شده است.

۳-۱-۱ - محلول بدون کلرید

اثر دما بر خوردگی فولاد X65 در محلول‌های حاوی غلظت‌های ۰/۰۵، ۰/۱ و ۰/۵ مولار بی کربنات، کربنات و کربنات/بی کربنات مورد بررسی قرار گرفته و منحنی‌های پلاریزاسیون کاتدی و آندی آن در برخی از این غلظت‌ها در شکل ۱ ارائه شده است. پارامترهای خوردگی مانند چگالی جریان و مقاومت خوردگی حاصل از منحنی‌های پلاریزاسیون در جدول‌های ۲، ۳ و ۴ ذکر شده است.

مطابق شکل ۱ در هر سه محیط، از پتانسیل حدود ۰/۶ - ولت رفتار شبه روپین (pseudo-passivation) مشاهده می‌شود. این رفتار، همچنین توسط ژانگ و چنگ [۱۰] نیز مشاهده شد و علت آن تجمع محصولات خوردگی عمدتاً به صورت FeCO_3 است. مقایسه ناحیه غیرفعال (passive) شاخه آندی در دو محیط کربنات و بی کربنات (شکل ۱ - الف و ۱ - ب) نشان می‌دهد لایه روپین تشکیل شده روی فولاد در محیط کربنات نسبت به محیط بی کربنات چگالی جریان کمتری دارد و با افزایش پتانسیل، جریان روپین آن پایداری بیشتری نشان داده است زیرا در محیط حاوی کربنات، فیلم FeCO_3 در نتیجه اکسیداسیون مستقیم فولاد رسوب می‌کند (واکنش ۲) که در محلول‌های کربنات بسیار نامحلول هستند اما در محلول بی کربنات، اکسیداسیون آندی با دخالت OH^- و تشکیل فیلم ناپایدار Fe(OH)_2

شبه‌سازی محیط‌های معمول خطوط لوله، آزمون‌های خوردگی در سه محیط انجام شده است: محلول‌های حاوی یون‌های کربنات، بی کربنات و کربنات/بی کربنات. این محلول‌ها با اضافه کردن نمک‌های سدیم کربنات (Na_2CO_3) و سدیم بی کربنات (NaHCO_3) به آب دیونیزه شده تهیه شد. برای بررسی اثر یون بی کربنات، NaHCO_3 با غلظت‌های ۰/۰۵، ۰/۱ و ۰/۵ مولار به آب دیونیزه شده اضافه شد. همین فرایند برای سدیم کربنات با غلظت‌های مختلف تکرار شد و در محلول بافر کربنات/بی کربنات، نسبت مساوی از دو نمک مورد استفاده قرار گرفت: $x \text{ M Na}_2\text{CO}_3 + x \text{ M NaHCO}_3$ و آزمون‌ها برای غلظت‌های ۰/۰۵، ۰/۱ و ۰/۵ انجام شد. برای بررسی اثر دما، محلول‌های با غلظت مختلف، در دمای ۲۰، ۴۰ و ۶۰ درجه سانتیگراد با استفاده از کنترلر دیجیتال دما مدل HCT.400 (ساخت شرکت آریا گرمکن صنعت) با حداکثر خطای ± 0.5 درجه سانتیگراد آماده شد. در مرحله بعد برای مطالعه اثر کلرید و شبه‌سازی دقیق تر با ترکیب شیمیایی لوله‌های مدفون، ۳٪ وزنی سدیم کلرید به محلول‌های با غلظت‌های مختلف HCO_3^- ، CO_3^{2-} و $\text{CO}_3^{2-}/\text{HCO}_3^-$ اضافه شده و مجدداً اثر دما بررسی شد.

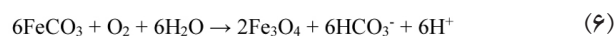
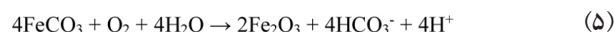
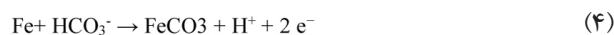
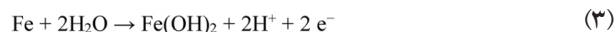
به منظور بررسی‌های الکتروشیمیایی از یک سل استاندارد سه الکترودی (الکترود WE-working، الکترود CE-counter و الکترود RE-reference) استفاده شد. در این سل نمونه‌ها به عنوان الکترود کاری، الکترود پلاتین به عنوان الکترود کمکی و الکترود مرجع کالومل اشباع شده ($\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Sat.KCl}$) به عنوان الکترود مرجع استفاده شد. لازم به ذکر است که در این تحقیق، تمامی پتانسیل‌ها نسبت به این الکترود مرجع گزارش شده است. در تمام اندازه‌گیری‌های الکتروشیمیایی، نمونه‌ها ابتدا در پتانسیل مدار باز به مدت ۳۰ دقیقه غوطه‌ور شد تا به حالت پایدار برسد و سپس آزمون‌ها انجام گردید.

از آزمون پلاریزاسیون پتانسیودینامیک، به منظور ارزیابی رفتار الکتروشیمیایی نمونه‌های فولادی استفاده شد و منحنی پلاریزاسیون با نرخ روبش ۱ میلی‌ولت بر ثانیه در بازه پتانسیلی ۰/۹ - تا ۰ ولت بدست آمد. این آزمون توسط دستگاه پتانسیواستات مدل IviumStat.XR مجهز به نرم افزار آنالیز انجام شد و مقادیر جریان خوردگی (I_{corr}) و مقاومت پلاریزاسیون (R_p) با نرم‌افزار Ivium Soft به روش برون‌یابی تافل محاسبه شدند.

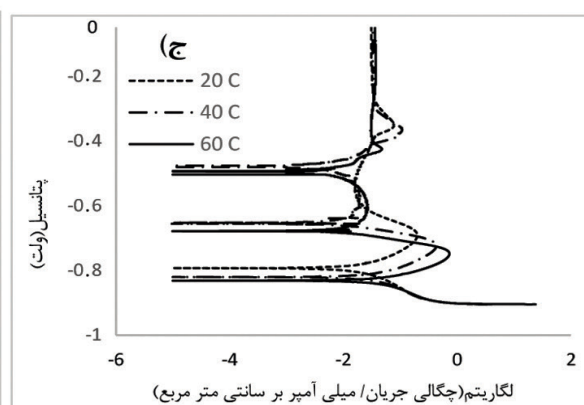
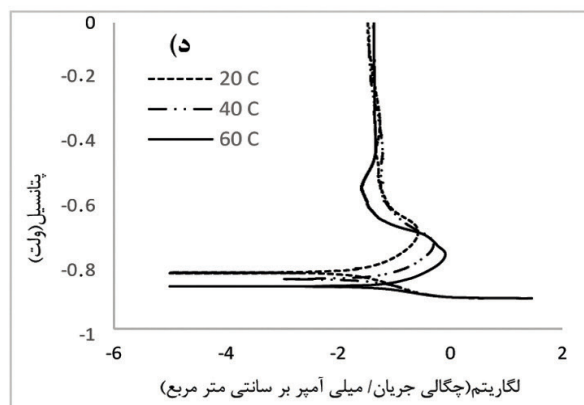
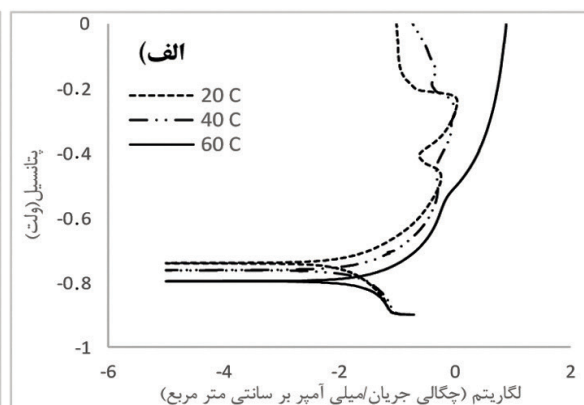
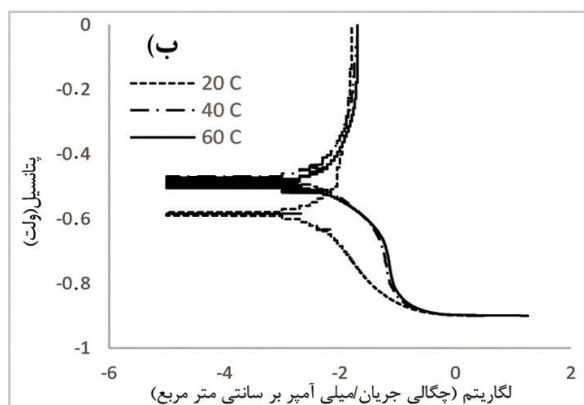
افزایش می‌یابد زیرا افزایش محتوای بی کربنات و یا دمای بالاتر محلول بر احیای بی کربنات به عنوان واکنش کاتدی تاثیرگذار بوده و جریان خوردگی را افزایش می‌دهد.

در محلول بی کربنات مطابق شکل ۱ الف با کاهش دما از ۶۰ به ۲۰ درجه سانتیگراد چگالی جریان روئین و پتانسیل روئین شدن (E_{pass}) کاهش می‌یابد که باعث بهبود خواص محافظتی لایه روئین با کاهش دما می‌شود. افزایش جریان روئین در اثر افزایش دمای محلول بی کربنات با نتایج به دست آمده از تحقیق Eliyan و همکاران [۸] نیز مطابقت دارد. در دمای بالاتر با وجود pH بالاتر محلول و کاهش حلالیت سیدریت در آن، محافظت لایه‌های روئین کاهش یافته است زیرا بر اساس واکنش ۴ هنگامی که غلظت HCO_3^- کاهش می‌یابد، اشباع رسوب $FeCO_3$ بسیار دشوار شده و پایداری و حفاظت آن کاهش می‌یابد. افزایش دما با تسریع در کاهش غلظت HCO_3^- در نتیجه احیای آن، مانع رشد $FeCO_3$ می‌شود. این رفتار، کاهش حلالیت $FeCO_3$ در دماهای بالاتر، که منجر به افزایش رسوبگذاری آن در فولاد می‌شود را جبران می‌کند [۱۳].

همراه است که تحت تاثیر پتانسیل، pH و غلظت HCO_3^- ، فیلم پایدارتر $FeCO_3$ تشکیل می‌شود (واکنش ۳ و ۴). در پتانسیل‌های بالاتر، پیک آندی دوم در اثر اکسیداسیون Fe^{2+} و تشکیل فیلم Fe_3O_4 و Fe_2O_3 ایجاد می‌شود (واکنش ۵ و ۶) [۱۱ - ۱۳]:



همانطور که در شکل ۱ - الف و جدول ۲ نشان داده شده است، در غلظت ۰/۰۵ مولار و سایر غلظت‌های بی کربنات با افزایش دما پتانسیل خوردگی منفی تر می‌شود، مقاومت پلاریزاسیون کاهش یافته و چگالی جریان خوردگی افزایش می‌یابد همچنین در تمامی دماها با افزایش محتوای بی کربنات چگالی جریان خوردگی



شکل ۱ - نمودار پلاریزاسیون پتانسیودینامیک فولاد X65 در دماهای ۲۰، ۴۰ و ۶۰ درجه سانتیگراد محلول‌های الف) ۰/۰۵ مولار بی کربنات، ب) ۰/۰۵ مولار کربنات، ج) ۰/۱ مولار کربنات / ۰/۵ مولار بی کربنات، د) ۰/۵ مولار کربنات / ۰/۵ مولار بی کربنات

افزایش چگالی جریان و نرخ خوردگی داشته است. بنابراین با افزایش دما حفاظت خوردگی ارائه شده توسط کربنات به علت قلیائیت بیشتر آن نسبت به محلول بی کربنات بیشتر است و نتایج به دست آمده توسط S.T. Adamy و همکاران [۱۴] را تایید می‌کند. در دمای ثابت با افزایش غلظت، چگالی جریان خوردگی افزایش یافته و پتانسیل خوردگی منفی تر شده که نشان دهنده‌ی حساسیت واکنش کاتدی به افزایش غلظت و دما است [۱۵].

با توجه به شکل ۱-ب، برای فولاد در محلول ۰/۰۵ مولار کربنات یا افزایش دما تغییر قابل توجهی در شاخه آندی مشاهده نمی‌شود و چگالی جریان فیلم روئین ثابت است که در سایر غلظت‌های کربنات نیز مشاهده شد. اما در دمای ۲۰ درجه سانتیگراد، E_{pass} منفی‌تر است که بیانگر روئین شدن آسان‌تر در دمای کمتر است. نتایج جدول ۳ نشان می‌دهد که در محلول کربنات در تمامی غلظت‌ها و نسبت به محلول حاوی بی کربنات، دما اثر کمتری بر

جدول ۲ - مقادیر به دست آمده از نمودار پلاریزاسیون فولاد X65 در دماهای ۲۰، ۴۰ و ۶۰ درجه سانتیگراد محلول بی کربنات با غلظت‌های مختلف

نرخ خوردگی (میلی متر بر سال)	مقاومت پلاریزاسیون (کیلو اهم)	چگالی جریان خوردگی (میکرو آمپر بر سانتی متر مربع)	پتانسیل خوردگی (میلی ولت)	دما (°C)	محلول
۰/۰۴	۲/۰۱	۱۲/۳۴	-۷۴۲/۴	۲۰	۰/۰۵ مولار HCO_3^-
۰/۰۶	۱/۳۲	۱۹	-۷۶۲/۶	۴۰	
۰/۰۹	۰/۹۹	۲۸/۳۷	-۷۹۴/۳	۶۰	
۰/۰۷	۱/۳۷	۲۲/۲۸	-۷۶۲/۳	۲۰	۰/۱ مولار HCO_3^-
۰/۰۹	۰/۹۷	۲۷/۲۹	-۷۶۴	۴۰	
۰/۱۱	۰/۷۹	۳۲/۹۴	-۸۰۲/۵	۶۰	
۰/۰۹	۱/۲۴	۲۷/۰۷	-۷۶۳/۹	۲۰	۰/۵ مولار HCO_3^-
۰/۱	۱/۱۷	۳۰/۶۹	-۷۷۹/۸	۴۰	
۰/۱۳	۰/۴۲	۳۹/۸	-۸۱۳/۸	۶۰	

جدول ۳ - مقادیر به دست آمده از نمودار پلاریزاسیون فولاد X65 در دماهای ۲۰، ۴۰ و ۶۰ درجه سانتیگراد محلول کربنات با غلظت‌های مختلف

نرخ خوردگی (میلی متر بر سال)	مقاومت پلاریزاسیون (کیلو اهم)	چگالی جریان خوردگی (میکرو آمپر)	پتانسیل خوردگی (میلی ولت)	دما (°C)	محلول
۰/۰۱۱	۱۴/۳۴	۳/۵۳	-۵۸۰/۲	۲۰	۰/۰۵ مولار CO_3^{2-}
۰/۰۱۵	۱۰/۹۱	۴/۶۶	-۴۶۶/۶	۴۰	
۰/۰۱۶	۹/۲۴	۴/۹۰	-۴۸۵/۶	۶۰	
۰/۰۱۴	۱۱/۸۸	۴/۳۰	-۵۹۰/۸	۲۰	۰/۱ مولار CO_3^{2-}
۰/۰۱۶	۹/۸۲	۵/۰۵	-۵۲۲/۵	۴۰	
۰/۰۱۷	۸/۳۰	۵/۳۲	-۵۱۰/۱	۶۰	
۰/۰۱۹	۶/۸۳	۵/۹۳	-۶۶۲/۶	۲۰	۰/۵ مولار CO_3^{2-}
۰/۰۲۴	۲/۹۵	۷/۴۷	-۷۵۵/۱	۴۰	
۰/۰۲۵	۵/۵۳	۷/۹۰	-۶۸۶/۱	۶۰	

کلرید از مراحل پیش از روینگی (pre-passivation steps) جلوگیری کرده است. مطابق جدول ۵، برای غلظت ۰/۰۵ مولار و سایر غلظت‌های بی کربنات با افزایش دمای محلول از ۲۰ به ۶۰ درجه سانتیگراد، مقادیر جریان خوردگی افزایش می‌یابد، مقاومت پلاریزاسیون کاهش یافته و E_{corr} منفی تر شده است. همچنین در مقایسه با محلول بدون کلرید، مقادیر پتانسیل خوردگی کمتر شده و جریان خوردگی افزایش یافته است. تأثیر مخرب کلرید بر روینگی در نتیجه اثر کاتالیزوری آن بر آزادسازی Fe^{3+} از فیلم Fe_3O_4 است که موجب شده پتانسیل شکست (E_b) فیلم Fe_3O_4 کاهش یابد و محافظت لایه روین را تخریب کند [۸ و ۱۶].

با توجه به شکل ۲ - ب برای محلول کربنات ۰/۰۵ مولار و مقایسه آن با شکل ۱ - ب (بدون کلرید) مشاهده می‌شود که با افزودن یون کلرید در هر سه دما افزایش سریع جریان در پتانسیل حفره دار شدن E_{pit} ایجاد می‌شود [۱۷ و ۱۸]. مطابق جدول ۶، در تمام غلظت‌های کربنات، با افزایش دما چگالی جریان خوردگی افزایش و مقاومت پلاریزاسیون کاهش می‌یابد. با توجه به شکل ۲ - ب در غلظت ۰/۰۵ مولار و همچنین مشابه آن در غلظت ۰/۱ مولار کربنات، با افزایش دما E_{pit} به سمت مقادیر منفی تر انتقال می‌یابد، بازه پتانسیل روینگی کوچکتر شده و چگالی جریان روین افزایش می‌یابد که نشان می‌دهد خصوصیات حفاظتی لایه روین بر روی فولاد با افزایش دما کاهش می‌یابد. با این حال، با افزایش غلظت کربنات به ۰/۵ مولار (شکل ۲ - ج)، افزایش دما بر روی چگالی جریان روین تأثیر قابل توجهی را نشان نمی‌دهد، محدوده پتانسیل روینگی نسبت به غلظت‌های کمتر گسترش می‌یابد و افزایش سریع جریان آندی ناشی از حفره زنی مشاهده نمی‌شود.

در محلول کربنات/بی کربنات، همانطور که در شکل ۱ - ج و جدول ۴ نشان داده شده با افزایش دما، چگالی جریان و نرخ خوردگی افزایش می‌یابد، پتانسیل خوردگی منفی تر شده و مقاومت پلاریزاسیون کاهش می‌یابد. همچنین در دمای ثابت، با افزایش غلظت E_{corr} به سمت مقادیر منفی تر انتقال می‌یابد که نشان دهنده مصرف بی کربنات بیشتری در واکنش کاتدی است زمانی که مقادیر بیشتری دارند و یا در دمای بالاتر حضور دارند. در کلیه غلظت‌ها با افزایش دمای محلول چگالی جریان روین (I_{pass}) تغییر زیادی را نشان نمی‌دهد اما با تغییر غلظت محلول از ۰/۱ به ۰/۵ مولار، همانطور که در شکل ۱ - د نشان داده شده، نوسانات جریان آندی کاهش می‌یابد و لایه روین پایدارتر می‌شود، که به علت افزایش قلیابیت محلول است. با مقایسه مقادیر جریان خوردگی هر سه محیط، مشخص شد که جریان و نرخ خوردگی در محلول کربنات، حداقل است.

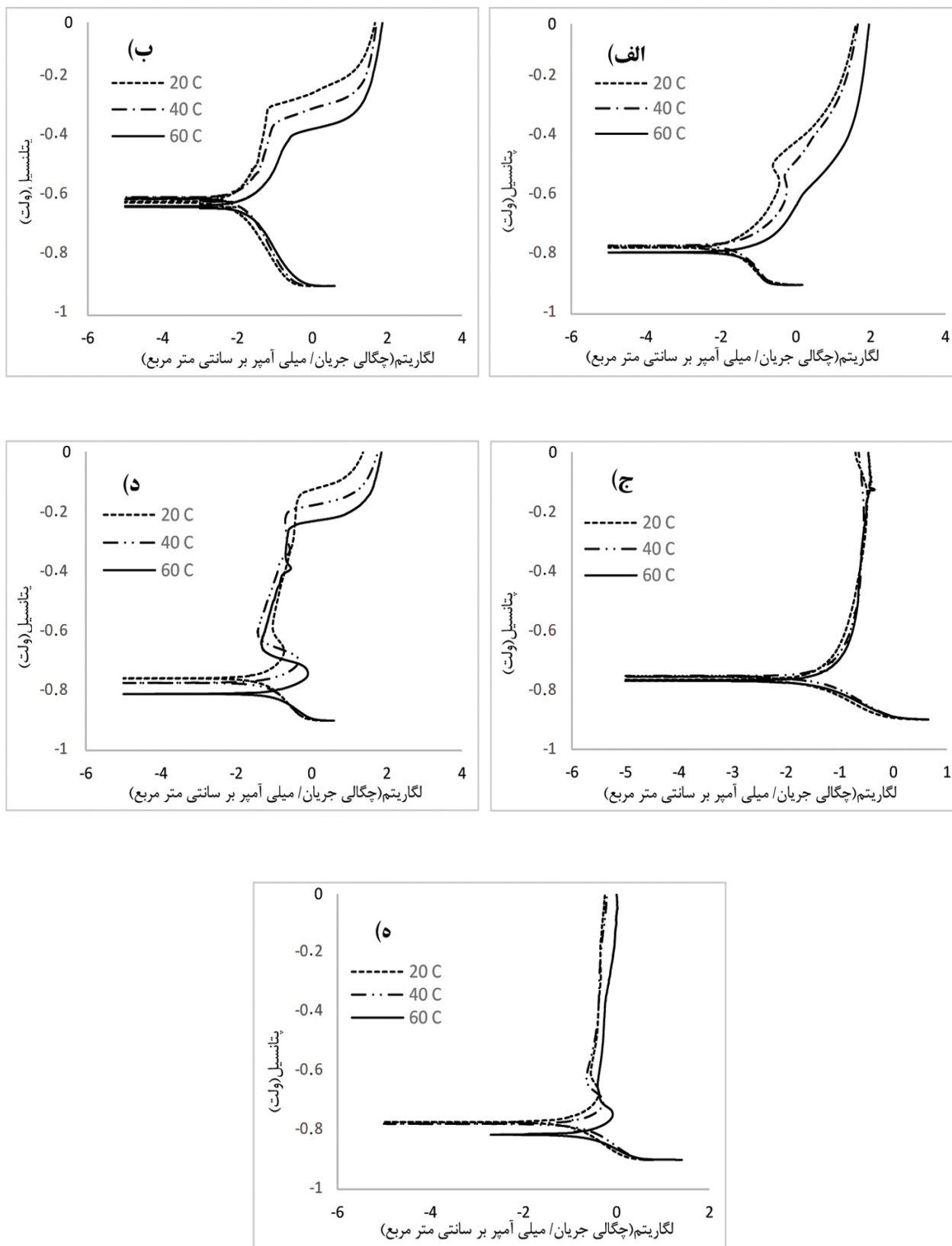
۳-۱-۲ - اثر حضور یون کلرید

در شکل ۲ منحنی‌های پلاریزاسیون دماهای ۲۰، ۴۰ و ۶۰ درجه سانتیگراد برای غلظت‌های ۰/۱ مولار محلول بی کربنات، ۰/۰۵ و ۰/۵ مولار کربنات، ۰/۰۵ مولار کربنات/۰/۰۵ مولار بی کربنات و ۰/۵ مولار کربنات/۰/۵ مولار بی کربنات نشان داده شده که افزودن ۳٪ وزنی کلرید باعث تغییرات قابل توجهی در منحنی‌ها شده است. نتایج خوردگی به دست آمده از منحنی‌های پلاریزاسیون برای تمامی غلظت‌ها در جدول‌های ۵، ۶ و ۷ ذکر شده است.

با توجه به شکل ۲ - الف در حضور یون Cl^- با افزایش دمای محلول ۰/۱ مولار بی کربنات، جریان آندی افزایش یافته است و

جدول ۴ - مقادیر به دست آمده از نمودار پلاریزاسیون فولاد X65 در دماهای ۲۰، ۴۰ و ۶۰ درجه سانتیگراد محلول کربنات/بی کربنات با غلظت‌های مختلف

نرخ خوردگی (میلی متر بر سال)	مقاومت پلاریزاسیون (کیلو اهم)	چگالی جریان خوردگی (میکرو آمپر بر مترمربع)	پتانسیل خوردگی (میلی ولت)	دما (°C)	محلول
۰/۰۶۰	۱/۳۸	۱۸/۴۴	-۷۵۴/۸	۲۰	۰/۰۵ مولار $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$
۰/۱۰۷	۰/۷۹۶	۳۲/۷۲	-۷۶۹/۵	۴۰	
۰/۱۴۷	۰/۳۵۶	۴۵/۱۶	-۷۹۳/۱	۶۰	
۰/۰۷۶	۰/۸۷۹	۲۳/۳۷	-۷۸۲/۱	۲۰	۰/۱ مولار $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$
۰/۱۲۱	۰/۴۷۴	۳۷/۱۵	-۸۱۳/۷	۴۰	
۰/۱۶۵	۰/۲۸۹	۵۰/۶۶	-۸۲۷	۶۰	
۰/۰۸۴	۰/۶۳۱	۲۵/۸۶	-۸۲۲	۲۰	۰/۵ مولار $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$
۰/۱۴۲	۰/۲۹۴	۴۳/۶۱	-۸۴۰/۴	۴۰	
۰/۱۷۱	۰/۱۵۱	۵۲/۵۳	-۸۶۴/۳	۶۰	



شکل ۲ - نمودار پلاریزاسیون پتانسیودینامیک فولاد X65 در دماهای ۲۰، ۴۰ و ۶۰ درجه سانتیگراد محلول‌های ۳٪ کلریدی (الف) ۱/۰ مولار بی کربنات، (ب) ۰/۵- مولار کربنات، (ج) ۰/۵- مولار کربنات، (د) ۰/۵- مولار کربنات/ ۰/۵- مولار بی کربنات، (ه) ۰/۵- مولار کربنات/ ۰/۵- مولار بی کربنات

بر اساس شکل ۱- د برای غلظت‌های پایین تر کربنات/بی کربنات، اثر نامطلوب یون کلرید در درجه حرارت بالاتر به صورت کاهش E_{pit} و در نتیجه کاهش پتانسیل روئین دیده می‌شود. همانند محلول کربنات، با افزایش غلظت به ۰/۵ مولار، در این بازه پتانسیل هیچ اثری از افزایش ناگهانی جریان آندی به علت تشکیل حفره (شکل ۱- ه) مشاهده نمی‌شود، لایه روئین پایدار شکل گرفته است و اثر دما بر چگالی جریان روئین ناچیز است که می‌تواند نشان دهنده غالب بودن جذب کربنات/بی کربنات نسبت به یون کلرید در غلظت بالاتر کربنات/بی کربنات باشد.

به نظر می‌رسد که افزایش غلظت یون کربنات در پایدار ماندن جریان روئین موثر بوده و اثر مخرب یون کلرید را کاهش می‌دهد. این نتیجه با مدل جذب رقابتی یون‌های کربنات/بی کربنات و کلرید به منظور جلوگیری از خوردگی حفره‌ای در فولاد مطابقت دارد که در آن یون تهاجمی (Cl^-) و یون‌های بازدارنده (HCO_3^-/CO_3^{2-}) بر روی سایت‌های جذب روی سطح فلز رقابت می‌کنند. اگر جذب یون‌های کربنات/بی کربنات غالب باشد، فیلم‌های $FeCO_3$ و $Fe(OH)_2$ تشکیل می‌شوند.

جدول ۵ - مقادیر به دست آمده از نمودار پلاریزاسیون فولاد X65 در دماهای ۲۰، ۴۰ و ۶۰ درجه سانتیگراد محلول ۳٪ کلریدی بی کربنات با غلظت‌های مختلف

نرخ خوردگی (میلی متر بر سال)	مقاومت پلاریزاسیون (کیلو اهم)	چگالی جریان خوردگی (میکرو آمپر بر متر مربع)	پتانسیل خوردگی (میلی ولت)	دما (°C)	محلول
۰/۰۵۳	۱/۶۷	۱۶/۴۶	-۷۵۴/۸	۲۰	۰/۰۵ مولار HCO_3^-
۰/۰۶۹	۱/۵۰	۲۱/۱۵	-۷۶۳/۱	۴۰	
۰/۰۸۹	۰/۸۵	۲۷/۳۳	-۸۱۸/۹	۶۰	
۰/۰۷۳	۱/۳۴	۲۲/۴۹	-۷۶۳/۸	۲۰	۰/۱ مولار HCO_3^-
۰/۰۹۵	۰/۸۷	۲۹/۳۳	-۷۶۵	۴۰	
۰/۱۳۲	۰/۵۴	۴۰/۶۲	-۷۸۸/۴	۶۰	
۰/۱۸۷	۰/۵۹	۵۷/۳۶	-۷۶۵/۵	۲۰	۰/۵ مولار HCO_3^-
۰/۲۰۵	۰/۴۲	۶۲/۷۷	-۷۹۴/۷	۴۰	
۰/۲۰۸	۰/۲۸	۶۳/۵۳	-۸۴۰/۶	۶۰	

جدول ۶ - مقادیر به دست آمده از نمودار پلاریزاسیون فولاد X65 در دماهای ۲۰، ۴۰ و ۶۰ درجه سانتیگراد محلول ۳٪ کلریدی کربنات با غلظت‌های مختلف

نرخ خوردگی (میلی متر بر سال)	مقاومت پلاریزاسیون (کیلو اهم)	جریان خوردگی (میکرو آمپر بر متر مربع)	پتانسیل خوردگی (میلی ولت)	دما (°C)	محلول
۰/۰۲۶	۵/۲۹	۸/۰۰	-۶۰۹/۵	۲۰	۰/۰۵ مولار CO_3^{2-}
۰/۰۳۹	۳/۷۶	۱۲/۱	-۶۰۰/۸	۴۰	
۰/۰۵۷	۲/۱۲	۱۷/۵۵	-۶۲۶/۹	۶۰	
۰/۰۸۵	۱/۷۸	۲۵/۹۸	-۶۲۱/۷	۲۰	۰/۱ مولار CO_3^{2-}
۰/۱۱۱	۱/۱۱	۳۴/۲۰	-۶۷۸/۲	۴۰	
۰/۱۱۴	۰/۸۷	۳۵/۰۶	-۷۳۶/۳	۶۰	
۰/۰۷۹	۱/۷۸	۲۴/۲۷	-۷۶۷/۶	۲۰	۰/۵ مولار CO_3^{2-}
۰/۱۳۳	۰/۷۴	۴۰/۷	-۷۵۵/۹	۴۰	
۰/۱۳۴	۰/۶۶	۴۱/۱۹	-۷۶۹/۱	۶۰	

جدول ۷ - مقادیر به دست آمده از نمودار پلاریزاسیون فولاد X65 در دماهای ۲۰، ۴۰ و ۶۰ درجه سانتیگراد محلول ۳٪ کلریدی کربنات/بی کربنات با غلظت‌های مختلف

محل	دما (°C)	پتانسیل خوردگی (میلی ولت)	جریان خوردگی (میکرو آمپر بر مترمربع)	مقاومت پلاریزاسیون (کیلو اهم)	نرخ خوردگی (میلی متر بر سال)
۰/۰۵ مولار $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$	۲۰	-۷۲۰/۲	۴۹/۸۵	۰/۴۴	۰/۱۶۳
	۴۰	-۷۶۶/۱	۷۷/۶۳	۰/۲۵	۰/۲۵۴
	۶۰	-۷۷۹/۸	۹۳/۲۷	۰/۳۲	۰/۳۰۵
۰/۱ مولار $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$	۲۰	-۷۶۲/۵	۶۲/۲۶	۰/۵۴	۰/۲۰۳
	۴۰	-۷۸۰/۱	۸۵/۰۱	۰/۲۸۱	۰/۲۷۸
	۶۰	-۸۱۵/۸	۱۱۰/۹	۰/۱۵۱	۰/۳۶۲
۰/۵ مولار $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$	۲۰	-۷۶۶	۱۰۶/۸	۰/۲۳	۰/۳۴۹
	۴۰	-۷۷۸/۱	۱۴۷	۰/۱۳۵	۰/۴۸۱
	۶۰	-۸۱۲/۳	۱۸۵/۷	۰/۰۷۹	۰/۶۰۷

می‌باشد. از ترکیب ظرفیت دیفرانسیلی اندازه گیری شده الکتروود با معادلات Poisson و Boltzman رابطه زیر ایجاد می‌شود و چگالی دهنده‌های الکترونی لایه رویین با استفاده از این معادله محاسبه می‌شود:

$$C^{-2} = C_H^{-2} + C_{SC}^{-2} = \frac{2}{\epsilon_s \epsilon_0 q N_D} \left(E - E_{fb} - \frac{KT}{q} \right) \quad (7)$$

در این معادله ϵ_0 ضریب نفوذپذیری خلا (8.85×10^{-14} F/m)، ϵ_s ثابت دی الکتریک لایه رویین (برای اکسید آهن مقدار آن ۱۵/۶ در نظر گرفته می‌شود)، q بار الکتریکی الکترون (1.6×10^{-19} C)، K ثابت بولتزمن (1.38×10^{-23} J/K)، N_D چگالی دهنده‌های بار، E پتانسیل اعمالی بر حسب ولت، T دمای مطلق بر حسب درجه کلوین و E_{fb} پتانسیل نوار مسطح است. در دمای اتاق مقدار KT/q حدود ۲۵ میلی‌ولت است که می‌توان آن را نادیده گرفت. با استفاده از شیب قسمت خطی نمودار C^{-2} بر حسب E و محل برخورد آن با محور پتانسیل، به ترتیب، چگالی دهنده الکترونی و E_{fb} تعیین می‌شود.

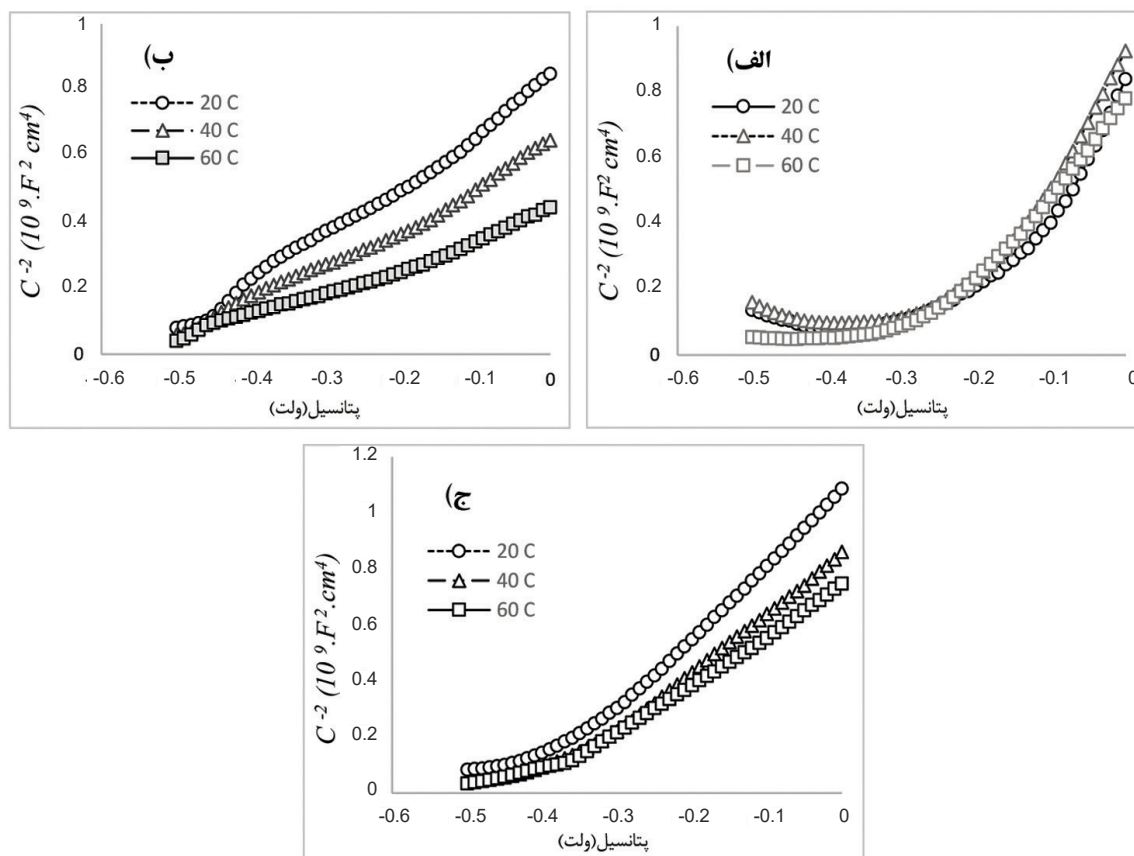
در شکل ۳ و جدول‌های ۸، ۹ و ۱۰ وابستگی چگالی دهنده الکترونی (N_D) و پتانسیل نوار مسطح (E_{fb}) به دمای محلول‌های کربنات، بی کربنات و کربنات/بی کربنات نشان داده شده است. بر اساس معادله (۷) مقدار چگالی دهنده‌های الکترونی در حدود 10^{21} - 10^{22} cm^{-3} محاسبه شد که با مقادیر به دست آمده برای

۳-۲- اثر دما بر خواص نیمه هادی لایه رویین

۳-۲-۱- محلول بدون کلرید

به منظور بررسی تأثیر افزایش دمای محلول بر خواص نیمه رسانایی فیلم رویین، نمودار Mott-Schottky لایه رویینی که در محلول بدون کلرید تشکیل شده در شکل ۳ نشان داده شده است. محلول‌ها حاوی غلظت‌های ۰/۰۵، ۰/۱ و ۰/۵ مولار یون‌های بی کربنات، کربنات و کربنات/بی کربنات است و در دماهای ۲۰، ۴۰ و ۶۰ درجه سانتیگراد بررسی شده است. همان طور که در شکل ۳ (الف، ب و ج) مشاهده می‌شود هر سه منحنی مات - شاتکی دارای رفتار مشابهی هستند، شیب قسمت خطی منحنی مات - شاتکی بیانگر نوع هدایت نیمه رسانا است. بر اساس شیب‌های مثبت مشاهده شده در منحنی‌ها می‌توان نتیجه گرفت که لایه رویین شکل گرفته روی فولاد X65، نیمه هادی نوع n- است که با نتایج به دست آمده توسط سایر محققین مطابقت دارد [۴، ۱۹]. برای رفتار نوع n- شیب به طور معکوس با چگالی دهنده‌های الکترون یا N_D (Donor density) متناسب است. در محدوده پتانسیل اندازه گیری ۰/۴- تا ۰ ولت، با افزایش پتانسیل اندازه گیری، ظرفیت خازنی کاهش می‌یابد. این تغییر ظرفیت را می‌توان به افزایش ضخامت لایه تخلیه (depletion layer) و کاهش چگالی دهنده‌های الکترونی نسبت داد [۲۰].

بار پراکنده در لایه تخلیه الکتروود به همراه بار مخالف آن در هلمولتز اتصال سری دو خازن ایجاد می‌کند، به طوری که C_{SC} ظرفیت خازنی لایه تخلیه و C_H ظرفیت خازنی لایه هلمولتز



شکل ۳ - نمودار مات - شاتکی رفتار خازنی فولاد X65 در دماهای ۲۰، ۴۰ و ۶۰ درجه سانتیگراد محلول الف) ۰/۵ مولار بی کربنات، ب) ۰/۱ مولار کربنات، ج) ۰/۵ مولار کربنات

دیگر افزایش غلظت بی کربنات باعث بهبود خواص لایه رویین می‌شود که با نتایج تافل مطابقت دارد. برای دو محلول کربنات و کربنات/ بی کربنات آزمون مات - شاتکی در مقایسه با آزمون پلاریزاسیون، اثرات دما بر روی فیلم رویین را بهتر نشان می‌دهد زیرا نتایج پلاریزاسیون نشان دادند که در این دو محلول، افزایش دما اثر قابل توجهی بر I_{pass} فولاد در تمام غلظت‌ها نشان نمی‌دهد.

۳-۲-۲- اثر حضور یون کلرید

شکل ۴ اثرات دما بر منحنی‌های مات - شاتکی را در غلظت‌های ۰/۵ مولار محلول‌های کربنات و کربنات / بی کربنات در حضور یون کلرید نشان می‌دهد. شیب مثبت قسمت خطی این منحنی‌ها نشان می‌دهد رفتار لایه رویین، نیمه هادی نوع n- است. جدول‌های ۱۱ و ۱۲ مقادیر چگالی دهنده‌های الکترونی (N_D) و پتانسیل فلت - بند (E_{fb}) را در کلیه غلظت‌های محلول کربنات و کربنات/بی کربنات نشان می‌دهد. وجود Cl^- در محلول‌ها منجر به تشکیل فیلم رویین با چگالی دهنده الکترونی بیشتر شده است

لایه رویین فولاد توسط سایر محققین مطابقت دارد [۲]. با افزایش درجه حرارت، در تمامی غلظت‌های هر سه محلول، N_D افزایش می‌یابد. این تغییرات می‌تواند به افزایش نقص‌های نقطه‌ای در فیلم رویین مرتبط باشد زیرا با توجه به PDM (مدل نقص نقطه‌ای)، لایه رویین شامل تعدادی نقص نقطه‌ای مانند جای خالی‌های اکسیژنی (دهنده‌های الکترونی) و/ یا جای خالی‌های کاتیونی (گیرنده‌های الکترونی) است. با افزایش دمای محلول، واکنش رویینه شدن تسریع می‌شود و غلظت جای خالی اکسیژنی به عنوان گونه‌های دهنده الکترونی افزایش می‌یابد. بنابراین، چگالی دهنده‌ی بالا نشان دهنده ماهیت نامنظم لایه رویین و مقاومت کم آن است و حساسیت به خوردگی حفره‌ای را افزایش می‌دهد. می‌توان نتیجه گرفت با افزایش دما وقوع خوردگی حفره‌ای در فولاد افزایش می‌یابد که با نتایج آزمون پلاریزاسیون مطابقت دارد [۲، ۱۶ و ۲۱]. در محلول بی کربنات، طبق جدول ۸، مشاهده می‌شود که در دمای ثابت با افزایش غلظت، N_D کاهش می‌یابد اما با افزایش غلظت کربنات در دمای ثابت، N_D افزایش می‌یابد به عبارت

حضور یون کلرید نتایج به دست آمده از آزمون مات - شاتکی با آزمون پلاریزاسیون مطابقت دارد زیرا نتایج پلاریزاسیون نشان دادند که در غلظت‌های بالاتر این دو محلول، افزایش دما اثر قابل توجهی بر I_{pass} فولاد نشان نمی‌دهد. با توجه به مدل نقص نقطه‌ای، فیلم اکسیدی دارای تعدادی نقص نقطه‌ای است. حرکت نقص‌های نقطه‌ای، در فیلم‌های اکسیدی

که بیانگر اثر یون کلرید بر تخریب لایه‌های روئین است. با توجه به جدول‌های ۱۱ و ۱۲ در غلظت ۰/۰۵ و ۰/۱ مولار محلول‌های کربنات و کربنات / بی کربنات، در حضور یون کلرید افزایش دما باعث افزایش چگالی دهنده‌های الکترونی (N_D) می‌شود و با افزایش غلظت به ۰/۵ مولار، افزایش دما تاثیر کمتری بر افزایش N_D دارد. برای دو محلول کربنات و کربنات/ بی کربنات و در

جدول ۸ - مقادیر چگالی دهنده الکترونی و پتانسیل فلت - بند محاسبه شده با استفاده از منحنی‌های مات - شاتکی برای محلول بی کربنات

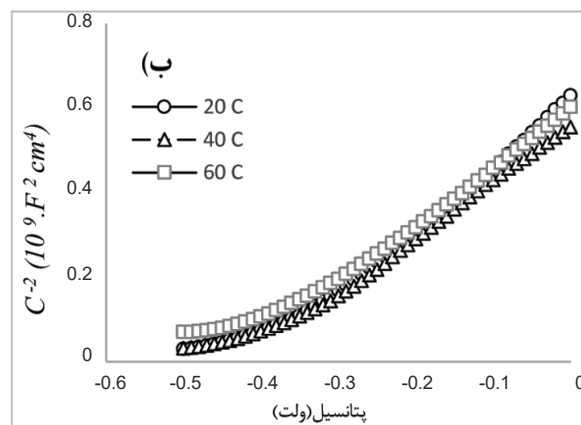
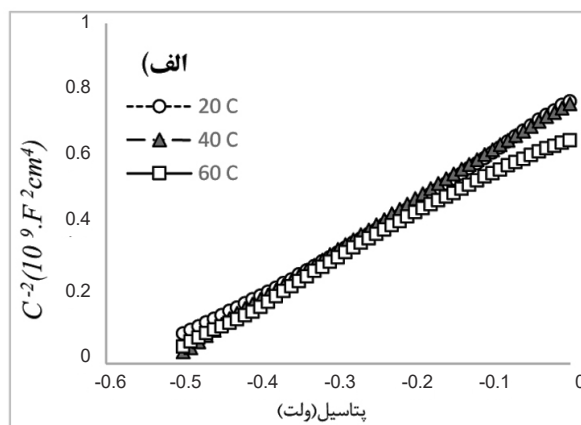
ولت / E_{fb-n}	چگالی دهنده الکترونی (N_D) / 10^{21} cm^{-3}	دما ($^{\circ}\text{C}$)
کربنات (۰/۰۵ HCO_3^- مولار) بی کربنات		
-۰/۰۱۲۵	۰/۷۳۴۸	۲۰
-۰/۰۰۰۴	۵/۶۱۲۵	۴۰
-۰/۰۹۲۲	۳۲/۰۲۸	۶۰
کربنات (۰/۱ HCO_3^- مولار) بی کربنات		
-۰/۴۵۳۸	۳/۷۶۳۵	۲۰
-۰/۵۲۷۴	۳/۹۷۹۳	۴۰
-۰/۶۱۲۱	۹/۹۴۳۰	۶۰
کربنات (۰/۵ HCO_3^- مولار) بی کربنات		
-۰/۲۴۶۲	۲/۲۹۰۹	۲۰
-۰/۲۵۲۰	۲/۵۵۵۶	۴۰
-۰/۲۷۷۳	۳/۲۷۴۹	۶۰

جدول ۹ - مقادیر چگالی دهنده الکترونی و پتانسیل فلت - بند محاسبه شده با استفاده از منحنی‌های مات - شاتکی برای محلول کربنات

ولت / E_{fb-n}	چگالی دهنده الکترونی (N_D) / 10^{21} cm^{-3}	دما ($^{\circ}\text{C}$)
کربنات (۰/۰۵ CO_3^{2-} مولار) کربنات		
-۰/۵۲۹۳	۴/۶۲۶۰	۲۰
-۰/۵۲۱۶	۵/۰۸۴۳	۴۰
-۰/۵۲۶۹	۶/۳۸۷۰	۶۰
کربنات (۰/۱ CO_3^{2-} مولار) کربنات		
-۰/۵۴۰۷	۵/۹۹۳۹	۲۰
-۰/۵۴۱۷	۷/۹۶۵۸	۴۰
-۰/۵۵۳۵	۱۲/۰۱۲	۶۰
کربنات (۰/۵ CO_3^{2-} مولار) کربنات		
-۰/۵۵۰۷	۸/۴۴۲۴	۲۰
-۰/۵۵۵۲	۹/۷۱۱۰	۴۰
-۰/۶۵۳۵	۱۶/۱۱۹	۶۰

جدول ۱۰ - مقادیر چگالی دهنده الکترونی و پتانسیل فلت - بند محاسبه شده با استفاده از منحنی‌های مات - شاتکی برای محلول کربنات/ بی کربنات

ولت / E_{fb-n}	چگالی دهنده الکترونی (Nd) / 10^{21} cm^{-3}	دما (°C)
CO_3^{2-} ۰/۰۵ مولار / HCO_3^- ۰/۰۵ مولار		
-۰/۵۹۰۲	۳/۴۹۵۹	۲۰
-۰/۴۷۱۵	۵/۴۷۷۴	۴۰
-۰/۴۵۱۵	۶/۶۰۴۴	۶۰
CO_3^{2-} ۰/۱ مولار / HCO_3^- ۰/۱ مولار		
-۰/۴۵۵۴	۶/۸۵۰۶	۲۰
-۰/۴۶۸۵	۷/۲۸۶۵	۴۰
-۰/۴۵۴۰	۹/۸۰۸۹	۶۰
CO_3^{2-} ۰/۵ مولار / HCO_3^- ۰/۵ مولار		
-۰/۴۷۳۴	۴/۲۴۵۹	۲۰
-۰/۴۵۸۷	۵/۱۸۱۵	۴۰
-۰/۴۶۶۹	۶/۰۲۸۲	۶۰



شکل ۴ - نمودار مات - شاتکی رفتار خازنی فولاد X65 در دماهای ۲۰، ۴۰ و ۶۰ درجه سانتیگراد محلول ۳٪ کلریدی الف) ۰/۵ مولار کربنات، ب) ۰/۵ مولار کربنات/ بی کربنات

یون‌های کلرید و تولید جای خالی کاتیونی فرآیند اتوکاتالیتیستی بوده، جای خالی‌های اضافی به حد واصل فلز/ فیلم وارد شده، به هم متصل می‌شوند و سپس به جدایش محلی فیلم از فلز زیرین منجر می‌شود. دمای بالاتر ممکن است واکنش اتوکاتالیتیک و حرکت جای خالی کاتیونی را تسریع کند و با افزایش سرعت تولید جای خالی‌های کاتیونی، فروپاشی لایه روئین را سرعت می‌بخشد. در نتیجه غلظت بالای جای خالی اکسیژنی در فیلم‌ها حساسیت به خوردگی حفره‌ای فولاد X65 را افزایش می‌دهد [۲ و ۱۶].

فلزات، موجب تشکیل فیلم‌های روئین می‌شود. علاوه بر این، با توجه به PDM، در محلول حاوی کلرید، یون‌های Cl^- با اشغال جای خالی اکسیژنی در داخل فیلم روئین قرار می‌گیرند. یونهای کلرید جذب شده، جای خالی اکسیژنی را پر کرده و کمبود جای خالی اکسیژنی با ایجاد جفت جای خالی کاتیونی/ جای خالی اکسیژنی جبران می‌شود. جای خالی اکسیژنی تولید شده با یونهای کلرید اضافی در حد واصل محلول/ لایه روئین واکنش داده و جای خالی اکسیژنی و کاتیونی بیشتری تولید می‌شود. بنابراین، جذب

جدول ۱۱ - مقادیر چگالی دهنده الکترونی و پتانسیل فلت - بند محاسبه شده با استفاده از منحنی‌های مات - شاتکی برای محلول کربنات در حضور یون کلرید

دما (°C)	چگالی دهنده (Nd) / 10^{21} cm^{-3} / الکترونی	ولت / E_{fb-n}
CO_3^{2-} ۰/۰۵ مولار		
۲۰	۵/۶۵۱۱	-۰/۴۸۷۰
۴۰	۶/۲۹۲۲	-۰/۵۲۱۷
۶۰	۸/۶۱۲	-۰/۵۲۰۶
CO_3^{2-} ۰/۱ مولار		
۲۰	۵/۹۸۲۰	-۰/۵۳۰۹
۴۰	۶/۰۳۷۹	-۰/۵۱۱۷
۶۰	۷/۸۶۲۶	-۰/۵۹۸۸
CO_3^{2-} ۰/۵ مولار		
۲۰	۵/۵۰۳	-۰/۵۴۴۴
۴۰	۶/۱۸۴	-۰/۵۲۸۵
۶۰	۷/۱۷۷	-۰/۵۴۳۱

جدول ۱۲ - مقادیر چگالی دهنده الکترونی و پتانسیل فلت - بند محاسبه شده با استفاده از منحنی‌های مات - شاتکی برای محلول کربنات/ بی کربنات در حضور یون کلرید

دما (°C)	چگالی دهنده الکترونی (Nd) / 10^{21} cm^{-3}	ولت / E_{fb-n}
CO_3^{2-} ۰/۰۵ مولار / HCO_3^- ۰/۰۵ مولار		
۲۰	۱۲/۷۲۹	-۰/۵۷۰۴
۴۰	۱۹/۷۳۱	-۰/۵۶۸۲
۶۰	۹۶/۰۹۹	-۰/۷۱۵۶
CO_3^{2-} ۰/۱ مولار / HCO_3^- ۰/۱ مولار		
۲۰	۱۲/۴۰۶	-۰/۵۳۴
۴۰	۱۶/۳۰۲	-۰/۵۴۷۴
۶۰	۲۴/۶۴۴	-۰/۸۵۳۵
CO_3^{2-} ۰/۵ مولار / HCO_3^- ۰/۵ مولار		
۲۰	۷/۲۴۰	-۰/۴۶۲۸
۴۰	۷/۹۸۲	-۰/۴۶۷۸
۶۰	۸/۰۵۴	-۰/۵۰۰۳

نتیجه‌گیری

درجه حرارت اثر قابل توجهی بر خصوصیات نیمه هادی فیلم روپین فولاد خط لوله X65 در محلول‌های کربنات، بی کربنات و کربنات/بی کربنات دارد. بر اساس تحلیل مات - شاتکی برای فولاد X65 رفتار نیمه هادی نوع n- مشاهده شد و با استفاده از شیب قسمت خطی مات - شاتکی مقدار چگالی دهنده الکترونی 10^{21} - 10^{22} cm³ به دست آمد. در محلول‌های فاقد یون کلرید و در کلیه غلظت‌های هر سه محلول با افزایش دمای محلول، شیب نمودار مات - شاتکی کاهش و مقدار چگالی دهنده الکترونی (N_D) افزایش می‌یابد اما بر اساس آزمون پلاریزاسیون در محلول‌های کربنات و کربنات/بی کربنات، افزایش دما اثر قابل توجهی بر چگالی جریان روپین (I_{pass}) فولاد در تمام غلظت‌ها نشان نداد بنابراین در محلول‌های کربنات و کربنات/بی کربنات، در مقایسه با آزمون پلاریزاسیون، تحلیل مات - شاتکی اثرات دما بر روی فیلم روپین را بهتر نشان می‌دهد. لایه روپین تشکیل شده روی فولاد در محیط کربنات نسبت به محیط بی کربنات چگالی جریان کمتری دارد. در تمامی دماها با افزایش غلظت کربنات و بی کربنات چگالی جریان خوردگی افزایش می‌یابد زیرا افزایش محتوای این یون‌ها بر احیای آنها به عنوان واکنش کاتدی تاثیرگذار بوده و جریان خوردگی را افزایش می‌دهد. افزودن یون کلرید به محلول‌ها شیب نمودار مات - شاتکی را کاهش می‌دهد، وجود Cl⁻ در محلول‌ها منجر به تشکیل فیلم روپین با چگالی دهنده الکترونی بیشتر شده است که بیانگر اثر مخرب یون کلرید بر فیلم روپین است. در غلظت ۰/۰۵ و ۰/۱ مولار محلول‌های کربنات و کربنات/بی کربنات، در حضور یون کلرید افزایش دما باعث افزایش چگالی دهنده‌های الکترونی (N_D) می‌شود و با افزایش غلظت به ۰/۵ مولار، افزایش دما تاثیر کمتری بر افزایش N_D دارد. بر اساس آزمون پلاریزاسیون، در غلظت ۰/۰۵ و ۰/۱ مولار کربنات و کربنات/بی کربنات در هر سه دما افزایش سریع جریان ناشی از حفره دار شدن ایجاد می‌شود، با افزایش دما E_{pit} به سمت مقادیر منفی تر انتقال می‌یابد، بازه پتانسیل روپین شدن کوچکتر شده و چگالی جریان روپین افزایش می‌یابد که نشان می‌دهد خصوصیات حفاظتی لایه روپین بر روی فولاد با افزایش دما کاهش می‌یابد اما با افزایش غلظت آنها به ۰/۵ مولار، افزایش دما بر روی چگالی جریان روپین تاثیر قابل توجهی را نشان نمی‌دهد، محدوده پتانسیل روپینگی نسبت به غلظت‌های کمتر گسترش می‌یابد و افزایش سریع جریان آندی ناشی از حفره زنی مشاهده نمی‌شود بنابراین برای دو محلول کربنات و کربنات/بی کربنات و در حضور یون کلرید نتایج به دست آمده از آزمون مات - شاتکی با آزمون پلاریزاسیون مطابقت دارد.

مراجع

- [1] Alwaranbi, M. S., 2006, "Chloride Pitting Corrosion of API X-80 and X-100 High Strength Low Alloy Pipeline Steels in Bicarbonate Solutions," Master's degree thesis, University of British Columbia.
- [2] Li, D. G., Feng, Y. R., Bai, Z. Q., Zhu, J. W., and Zheng, M. S., 2007, "Influence of Temperature, Chloride Ions and Chromium Element on the Electronic Property of Passive Film Formed on Carbon Steel in Bicarbonate/carbonate Buffer Solution," *Electrochim. Acta*, 52(28), pp. 7877-7884.
- [3] Nazari, M. H., Allahkaram, S. R., and Kermani, M. B., 2010, "The Effects of Temperature and pH on the Characteristics of Corrosion Product in CO₂ Corrosion of Grade X70 Steel," *Mater. Des.*, 31(7), pp. 3559-3563.
- [4] Gadala, I. M., and Alfantazi, A., 2015, "A Study of X100 Pipeline Steel Passivation in Mildly Alkaline Bicarbonate Solutions Using Electrochemical Impedance Spectroscopy under Potentiodynamic Conditions and Mott-Schottky," *Appl. Surf. Sci.*, 357, pp. 356-368.
- [5] Bénézech, P., Dandurand, J. L., and Harichoury, J. C., 2009, "Solubility Product of Siderite (FeCO₃) as a Function of Temperature (25 - 250 °C)," *Chem. Geol.*, 265(1-2), pp. 3-12.
- [6] Neamen, D., 2002, *Semiconductor Physics and Devices*, McGraw-Hill, Inc.
- [7] Zeng, Y. M., and Luo, J. L., 2003, "Electronic Band Structure of Passive Film on X70 Pipeline Steel," *Electrochim. Acta*, 48, pp. 3551-3562.

- [8] Eliyan, F. F., Mahdi, E.-S., and Alfantazi, A., 2012, "Electrochemical Evaluation of the Corrosion Behaviour of API-X100 Pipeline Steel in Aerated Bicarbonate Solutions," *Corros. Sci.*, 58, pp. 181–191.
- [9] Specifications, A. P. I., "5L (2007) Specifications for Line Pipe."
- [10] Zhang, G. A., and Cheng, Y. F., 2009, "Corrosion of X65 Steel in CO₂-Saturated Oilfield Formation Water in the Absence and Presence of Acetic Acid," *Corros. Sci.*, 51(8), pp. 1589–1595.
- [11] Eliyan, F. F., Mahdi, E., and Alfantazi, A., 2013, "Investigating the Corrosion of API-X100 Pipeline Steel in Aerated Carbonate Solutions by Electrochemical Methods," *Int. J. Electrochem. Sci*, 8, pp. 578–590.
- [12] Fayez, F., Mahdi, E., and Alfantazi, A., 2012, "Electrochemical Evaluation of the Corrosion Behaviour of API-X100 Pipeline Steel in Aerated Bicarbonate Solutions," *Corros. Sci.*, 58, pp. 181–191.
- [13] Mao, X., Liu, X., and Revie, R. W., 1994, "Pitting Corrosion of Pipeline Steel in Dilute Bicarbonate Solution with Chloride Ions 8," 50(9), pp. 651–657.
- [14] Adamy, S. T., and Cala, F. R., 1999, "Inhibition of Pitting in Ferrous Materials by Carbonate as a Function of Temperature and Alkalinity," 55(9), pp. 825–839.
- [15] Zhao, W., Zhang, H., and Zou, Y., 2017, "Effect of Ambient Atmosphere and Temperature on the Corrosion Resistance of X80 High-Deformation Pipeline Steel in Bicarbonate Solution," *Int. J. Electrochem. Sci.*, 12(1), pp. 679–692.
- [16] Jinlong, L., and Hongyun, L., 2014, "Effect of Temperature and Chloride Ion Concentration on Corrosion of Passive Films on Nano/Ultrafine Grained Stainless Steels," *J. Mater. Eng. Perform.*, 23(12), pp. 4223–4229.
- [17] Videm, K., and Koren, A. M., 1993, "Corrosion , Passivity , and Pitting of Carbon Steel in Aqueous Solutions of HCO₃⁻ , CO₂ , and Cl⁻," *Corros. Sci.*, 49(9), pp.746-754.
- [18] Al-Kharafi, F. M., Ateya, B. G., and Abdallah, R. M., 2002, "Electrochemical Behaviour of Low Carbon Steel in Concentrated Carbonate Chloride Brines," *J. Appl. Electrochem.*, 32(12), pp. 1363–1370.
- [19] Zeng, Y. ., and Luo, J. ., 2003, "Electronic Band Structure of Passive Film on X70 Pipeline Steel," *Electrochim. Acta*, 48(23), pp. 3551–3562.
- [20] Jinlong, L., and Hongyun, L., 2013, "Comparison of Corrosion Properties of Passive Films Formed on Phase Reversion Induced Nano/ultrafine-Grained 321 Stainless Steel," *Appl. Surf. Sci.*, 280, pp. 124–131.
- [21] Li, H., Jiang, Z., Feng, H., Zhang, S., Han, P., Zhang, W., and Fan, G., 2015, "Effect of Temperature on the Corrosion Behavior of Super Austenitic Stainless Steel S32654 in Polluted Phosphoric Acid," *Int. J. Electrochem. Sci*, 10, pp. 4832–4848.