

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 ۱، بهار ۱۳۹۱، شماره پیاپی ۳، ۶۴۱۷-۲۲۵۱:ISSN



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

صاحب امتیاز: انجمن خوردگی ایران

مدیر مسئول: دکتر جابر نشاطی

سر دبیر: دکتر میرقاسم حسینی

هیئت تحریریه (به ترتیب حروف الفبا):

دکتر حبیب اشعئی سرخابی، استاد دانشکده شیمی دانشگاه تبریز

دکتر میرقاسم حسینی، دانشیار دانشکده شیمی دانشگاه تبریز

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

دکتر چنگیز 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):

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

کاظم کوزه کنانی، مهندس داریوش ماسوری، مهندس محمدرضا نفری

سرپرست اجرایی و ویراستار: مهدی محمدی ثابت

طراح جلد: حجت عباسیان

همکاران اجرایی:

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

بهاره منصوری

سیاستهای فصلنامه:

فصلنامه علمی - پژوهشی علوم و مهندسی خوردگی همواره از دریافت

مقالات اساتید، صاحب نظران و دانشجویان استقبال کرده و به ارتقاء سطح

دانش و فناوری مهندسی خوردگی در کشور می‌اندیشد. مقالات ارسالی

برای فصلنامه نباید قبلاً در نشریه ای چاپ شده و یا در حال بررسی برای

چاپ باشد.

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

مطرح شده در مقالات لزوماً به معنای تایید آنها از سوی انجمن خوردگی

ایران نخواهد بود. اقتباس و نقل مطالب مندرج در فصلنامه با ذکر مأخذ

بلامانع است.

نشانی دفتر فصلنامه: تهران، خیابان

انقلاب، خیابان شهیدعباس

موسوی (فرست)، کوچه بهبهان،

پلاک ۱۱، واحد ۳

تلفن: ۸۸۳۴۴۲۸۷ و ۸۸۳۲۷۳۲۴

نمابر: ۸۸۳۴۷۷۴۹

پایگاه اینترنتی: www.jcse.ica.ir

پست الکترونیک: corrosionengineering@ica.ir

شمارگان: ۵۰۰ نسخه

قیمت: ۲۵۰۰۰ ریال

مجله علمی - پژوهشی علوم و مهندسی خوردگی

سال دوم، شماره ۱، بهار ۱۳۹۱، شماره پیاپی ۳، ۶۴۱۷-۲۲۵۱ ISSN:



عناوین مقاله‌ها و نویسندگان

صفحه

- ۷ بررسی تاثیر عناصر آلیاژی (قلع، آلومینیوم و مس) بر خوردگی آندهای سرب- اکسیدکالت تولید شده به روش متالورژی پودر و مقایسه آنها با آند سرب-کلسیم-قلع مجتمع مس سرچشمه
نجمه لاری، مریم احتشام زاده
- ۲۳ بررسی روش‌های جدید تشخیص و شمارش باکتری‌های احیا کننده سولفات و ویژگی‌های فیزیولوژیک موثر در شناسایی آنها
روحا کسری کرمانشاهی، طاهره قشقایی
- ۳۵ مطالعات الکتروشیمیایی خوردگی محلی آهن در محیط‌های کلریدی حاوی اکسیژن و نیتروژن
محسن لشگری، پریسا زینل‌خانی
- ۴۳ اثر غلظت ذرات ساینده بر میزان هم‌افزایی در رفتگی - خوردگی فولاد زنگ‌زن AISI 420
محمدرضا سیاحی، حمیدرضا قاسمی منفرد راد
- ۵۱ تاثیر ترکیب گاز در عملیات نیتراسیون پلاسمایی بر مقاومت به خوردگی فولاد زنگ‌زن آستنیتی ۳۰۴
نیتزیده شده
علیرضا اکبری، صمد وکیلی
- ۶۳ بررسی امکان استفاده از تکنیک پالس‌گذاری گالوانواستاتیک در خوردگی میلگردهای تیر بتنی
علی قدس، محمدرضا سهرابی، محمود میری
- ۷۵ تشخیص ترک‌های تنش‌ی سولفیدی (SSC) با استفاده از مدل‌سازی تکنیک آرایه‌فازی
مصطفی مردانی خراط، ابوالفضل متشکر، غلامرضا راشد

بررسی تاثیر عناصر آلیاژی (قلع، آلومینیوم و مس) بر خوردگی آندهای سرب-اکسید کبالت تولید شده به روش متالورژی پودر و مقایسه آنها با آند سرب-کلسیم-قلع مجتمع مس سرچشمه

نجمه لاری*^۱، مریم احتشام زاده^۲

^۱ دانشجوی دکترای مهندسی مواد، سازمان پژوهش‌های علمی و صنعتی ایران

^۲ دانشیار بخش مهندسی مواد، دانشگاه شهید باهنر کرمان

* نویسنده مسئول: n1lari@yahoo.com

تاریخ دریافت: ۱۳۹۰/۱۰/۲۵ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۱/۰۲/۰۳

چکیده

طی تحقیقات پیشین آند سرب-اکسید کبالت به روش متالورژی پودر تولید گردید. نشان داده شد که آند تولیدی جایگزین بسیار مناسبی برای آند سرب-کلسیم-قلع مجتمع مس سرچشمه در جهت کاهش نرخ خوردگی این آندها می‌باشد. با توجه به این که تولید الکترودهای سه یا چهارتایی با زمینه سربی از طریق افزودن عناصر با خواص میکروساختاری الکتروکاتالیستی مثل قلع، مس، کلسیم، آلومینیوم و ... می‌تواند نقش به‌سزایی در کاهش خوردگی آندهای سربی ایفا کنند و مقدار عناصر آلیاژی گران‌قیمت را تقلیل دهند، در این تحقیق علاوه بر استفاده از اکسید کبالت در آند سربی از عناصر دیگری مانند قلع، آلومینیوم و مس نیز استفاده گردید و تاثیر این عناصر بر رفتار خوردگی آندهای سربی به روش متالورژی پودر مورد بررسی قرار گرفت. به منظور این بررسی، آندها توسط روش متالورژی پودر تولید و سپس توسط روش پلاریزاسیون پتانسیودینامیک مقاومت به خوردگی این آندها مورد بررسی قرار گرفت. همچنین به منظور بررسی سطح آند، از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و میکروسکوپ نوری استفاده گردید. نتایج نشان داد که تنها آلومینیوم عنصری موثر در جهت کاهش نرخ خوردگی می‌باشد و عناصری مثل قلع و مس نرخ خوردگی را در مقایسه با آند سرب-اکسید کبالت و در نتیجه آند سرب-کلسیم-قلع افزایش می‌دهند. دلیل مطلوب بودن عنصر آلومینیوم در آند سرب-اکسید کبالت را می‌توان به علت ایجاد لایه محافظ اکسید آلومینیوم بر سطح آند دانست.

کلمات کلیدی: آندهای سرب-اکسید کبالت، قلع، مس، آلومینیوم، متالورژی پودر، خوردگی، پتانسیودینامیک.

Investigating the Effect of Alloying Elements (Tin, Copper and Aluminum) on Corrosion Behavior of Metallurgy Powder Pb-Co₃O₄ Anodes and Comparison with Pb-Ca-Sn Anodes of Sarcheshmeh Copper Complex of Iran

Najmeh Lari^{*1}, Maryam Ehteshamzade²

¹. PhD Student, Industrial & Scientific Research Organization of Iran

². Associate Professor, Shahid Bahonar University of Kerman

* Corresponding Author: n1lari@yahoo.com

Submission: January 15, 2012 Acceptance: April 23, 2012

Abstract

In our previous research, a new Pb-Co₃O₄ anodic material was obtained using powder metallurgy method. The electrochemical and corrosion data indicate that the Pb-Co₃O₄ anode is a good candidate for further testing as a possible replacement for the conventional Pb-Ca-Sn anode. A key consideration is the cost. Cobalt costs have increased. It is observed that Corrosion resistance of lead anodes is improved by alloying with electrochemical-catalytical action or structural effect such as Sn, Cu, Ca, Al, etc. To reduce cost of Pb-Co₃O₄ anodes, we suggest adding some effective material to replace some of Co₃O₄ in this anode. In this study, the influence of tin, aluminum and copper on the lead-cobalt oxide was investigated. These anodes were obtained using powder metallurgy. Then, potentiodynamic polarization experiments were recorded to evaluate the corrosion performance of the anodes in copper electrowinning cells. Also, Scanning electron microscopy (SEM) and optical microscopy were used to characterize the surface of anode. The results showed when elements such as tin and copper alloyed with Pb-Co₃O₄ anodes, the corrosion resistant of these anodes decreased. The aluminum was the only element leading to more resistance corrosion anode. The addition of aluminum in anode can form an outer protective film of aluminum oxide, coating the electrode and preventing the loss of anode.

Keywords: Pb-Co₃O₄ anodes, Sn, Al, Cu, corrosion, powder metallurgy, potentiodynamic polarization.

۱- مقدمه

استفاده از آلیاژهای سربی به عنوان الکترود آند نامحلول در فرایند الکترووینینگ مس^۱ بسیار متداول است [۱]. این آندها، معمولاً دچار خوردگی می‌شوند. برای رفع این معضل می‌توان از دو روش استفاده کرد: الف) به محلول الکترووینینگ ترکیبات مناسبی مانند سولفات کبالت افزود. ب) از عناصر آلیاژی مطلوب در آند سربی بهره برد. تاثیر عناصر بر کمینه شدن سرعت خوردگی آندهای سربی را به سه دسته می‌توان تقسیم کرد: الف) عناصری با مکانیزم الکتروشیمیایی- کاتالیتیکی نظیر پلاتین، کبالت، نقره و در درجه پایین تر طلا، مس، نیکل و آهن. این عناصر جهت بهبود خواص الکتروکاتالیتیکی به الکترود آند سربی اضافه می‌شوند. ب) عناصری با اثر ساختاری بر آند مانند تانتالم، ایندیوم، قلع، بیسموت، آنتیمون و غیره. ج) عناصر با نقش اصلاح کنندگی ساختار آلیاژی مانند بسیاری از عناصر گروه ۲ و ۱ جدول تناوبی. بهترین حالت از لحاظ مقاومت به خوردگی هنگامی پیش می‌آید که آند شامل سه گروه بالا با هم باشد [۲].

امروزه در صنعت به طور گسترده‌ای از آندهای Pb-Ca-Sn استفاده می‌گردد. افزودن قلع خواص شیمیایی، فیزیکی و مکانیکی آلیاژهای سرب-کلسیم را بهبود می‌بخشد. همچنین قلع ضخامت اکسید سرب فیلم پسیو را کاهش و خواص هدایتی فیلم پسیو را اصلاح می‌کند [۳].

قلع با کلسیم و سرب ترکیبات Pb_xSn_yCa یا Sn_3Ca تشکیل می‌دهد. حضور این ترکیبات منجر به مقاومت مکانیکی و شیمیایی این آلیاژ می‌گردد [۴]. آندهای سرب-کلسیم-قلع محکم، یکنواخت، عاری از ترک و آخال، دارای ساختار ریزدانه و همچنین خوردگی یکنواختی دارند [۵]. گیس^۲ بیان کرد که قلع مانع از تشکیل آلفا دی اکسید سرب از سرب فلزی می‌گردد. پاولوف^۳ نیز تاثیر قلع را، مشارکت در شبکه کریستالی PbO/PbO_x دانست [۶]. در ترکیب آند، قلع دارای حد بهینه می‌باشد که بیشتر از حد بحرانی منجر به

خوردگی بین دانه ای در آند می‌گردد [۷]. اگرچه افزودن قلع می‌تواند مقاومت فیلم آندی را کاهش دهد، ولی رشد لایه مقاوم الکتریکی بر آلیاژ سرب-کلسیم به علت حضور کلسیم در آلیاژ نمی‌تواند برطرف و متوقف شود. بنابراین آند سرب-کلسیم-قلع نمی‌تواند به طور رضایت بخشی به کار گرفته شود [۸ و ۹].

به منظور بهبود خواص الکتروشیمیایی آند سرب-کلسیم-قلع، تاثیر افزودن آلومینیوم به این آند بررسی گردید. ملاحظه شد که افزودن آلومینیوم در حالت مذاب می‌تواند سبب تشکیل فیلم محافظ بیرونی اکسید آلومینیوم بر سطح الکترود گردد. در نتیجه از کم شدن کلسیم در الکترود می‌کاهد. هرچند که خواص ساختاری این الکترود بهتر از الکترود سرب-کلسیم-قلع می‌باشد اما آلومینیوم تمایل به جدایش و غنی شدن در ساختار دارد. این پدیده به غلظت آلومینیوم در آلیاژ بستگی ندارد و به صورت تصادفی منجر به این حالت می‌شود [۳]. طی تحقیقات قبل، امکان سنجی تولید آندهای سرب-اکسید کبالت به روش متالورژی پودر بررسی گردید و ملاحظه شد که این آندها مقاومت به خوردگی بسیار بالایی در مقایسه با آندهای سرب-کلسیم-قلع مجتمع مس سرچشمه دارا می‌باشند [۱۰]. در این تحقیق به منظور کاهش مقدار عنصر کبالت در آند از عناصری با خاصیت الکتروکاتالیستی دیگری مانند مس و عناصری با خواص ساختاری مانند آلومینیوم و قلع در کنار اکسید کبالت در آند سربی استفاده شد. همچنین از آنجایی که آلیاژهای چهارتایی ریختگی مقاومت به خوردگی بالایی دارند، در این تحقیق آند سرب-اکسید کبالت-قلع- (آلومینیوم یا مس) نیز تولید و رفتار خوردگی این آندها مورد بررسی قرار گرفت.

۲- مواد و روش تحقیق

۲-۱- تولید آندهای سرب-اکسید کبالت حاوی

قلع، مس و آلومینیوم

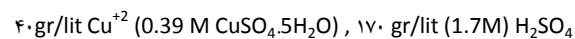
آندهای سرب-اکسید کبالت حاوی قلع، مس و آلومینیوم به روش متالورژی پودر تهیه گردید. برای آماده سازی آندها از

^۱ Copper Electrowinning^۲ Giess^۳ Pavlov

۲-۲- آماده سازی الکترولیت جهت الکترووینینگ

مس

الکتروولیت جهت انجام آزمایش الکترووینینگ مس به فرمول زیر تهیه گردید:



۲-۳- روش انجام آزمایش

آزمایش‌های پلاریزاسیون پتانسیودینامیک در یک سل شیشه‌ای در دمای ثابت ۲۵ درجه سانتی‌گراد توسط دستگاه AMEL انجام شد. در این روش نمونه‌ها به صورت قطعات ۱×۱ سانتی‌متر مربع مانت شدند. از آندهای تهیه شده به عنوان الکترود کاری، پلاتین به عنوان الکترود کمکی و الکترود کالومل به عنوان الکترود مرجع استفاده گردید. قبل از انجام هر آزمایشی، به روش مکانیکی الکترودهای کاری تا سنباده ۲۴۰۰ پرداخت سطحی شدند.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- تاثیر افزودن قلع به آند سرب-اکسید کبالت

تاثیر عنصر قلع بر رفتار خوردگی آندهای سرب-اکسید کبالت تحت شرایط مختلف بررسی شد. بدین منظور از روش پلاریزاسیون پتانسیودینامیک جهت ارزیابی مقاومت به خوردگی و از میکروسکوپ نوری و الکترونی جهت بررسی سطوح استفاده گردید.

۳-۱-۱- ارزیابی رفتار الکتروشیمیایی و مقاومت به

خوردگی آندهای سرب-اکسید کبالت- قلع به روش پلاریزاسیون

منحنی‌های پلاریزاسیون آندهای سرب-اکسید کبالت-قلع و آندهای سرب-اکسید کبالت بدون قلع تحت شرایط مختلف در شکل ۱ نشان داده شده است. پارامترهای به دست آمده از منحنی‌های پلاریزاسیون در جداول ۴ و ۵ مشاهده می‌گردد.

پودرهای تجاری سرب، قلع، آلومینیوم و پودر تتراکسیدتری کبالت (Merck) استفاده شد. با استفاده از قالب تهیه شده برای این کار به قطر یک سانتیمتر، نمونه‌ها توسط دستگاه پرس هیدرولیک یک طرفه ۶۰ تنی آماده گردیدند. سپس قرص‌های تهیه شده زیتتر شدند. شرایط آماده‌سازی الکترودها در ادامه بیان شده است.

۱-۱-۲- آند سرب-اکسید کبالت-قلع

به منظور بررسی تاثیر عنصر قلع بر آندهای سرب-اکسید کبالت، نمونه‌ها تحت شرایط جدول ۱ تولید گردیدند.

۲-۱-۲- آند سرب-اکسید کبالت-آلومینیوم

تاثیر عنصر آلومینیوم بر آند سرب-اکسید کبالت به روش متالورژی پودر بررسی شد. برای این کار نمونه‌ها طبق جدول ۲ آماده گردیدند.

۳-۱-۲- آند سرب-اکسید کبالت - مس

برای بررسی تاثیر خاصیت الکتروکاتالیستی مس در آند سرب-اکسید کبالت، نمونه‌ای حاوی ۱٪ مس و ۳٪ کبالت در دمای ۲۵۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۶ ساعت تف‌جوشی گردید.

۴-۱-۲- آند سرب-اکسید کبالت- قلع-آلومینیوم

یا مس

همان‌طور که گفته شد، آلیاژهای چهارتایی ریختگی مقاومت به خوردگی بالایی دارند. لذا در این مرحله نمونه‌هایی برای به دست آوردن اثر همزمان آلیاژ چهارتایی آند سرب-اکسید کبالت-قلع-مس و آند سرب-اکسید کبالت-قلع-آلومینیوم به روش متالورژی پودر مطابق جدول ۳ به دست آورده شد. اکسید کبالت و مس هر دو خاصیت مطلوب الکتروکاتالیتیکی دارند و قلع بر ریز ساختار آند تاثیر دارد. آلومینیوم نیز سبب ایجاد فیلم محافظ می‌شود.

جدول ۱: آندهای سرب-اکسید کبالت-قلع تولید شده به روش متالورژی پودر تحت شرایط متفاوت

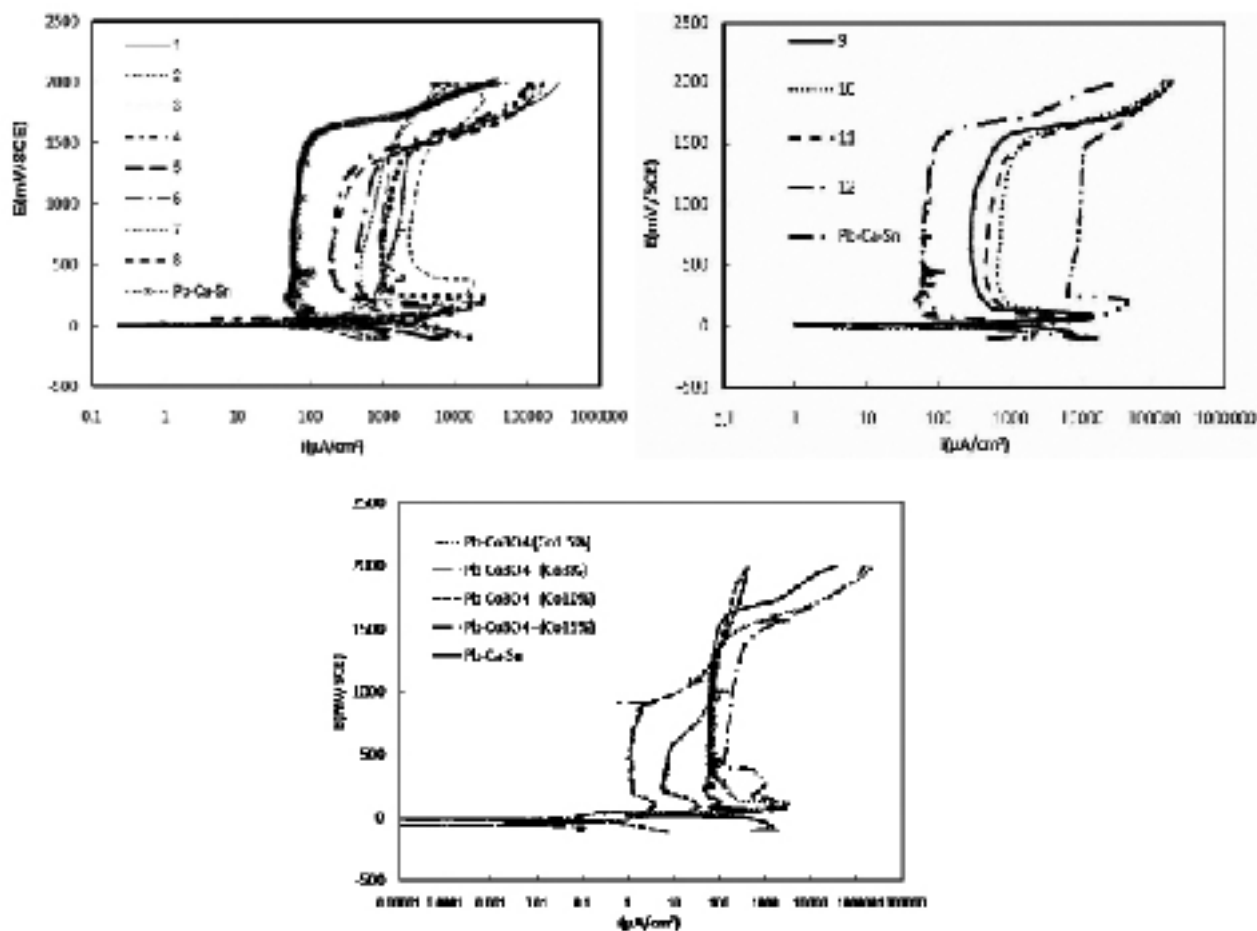
نمونه	آند	فشار پرس (MPa)	دمای تف جوشی (°C)	مدت زمان تف جوشی (hr)
۱	Pb-Co ₃ O ₄ (Co3%)-Sn1%	۱۲۰۰	۲۵۰	۲
۲	Pb-Co ₃ O ₄ (Co3%)-Sn2%	۱۲۰۰	۲۵۰	۲
۳	Pb-Co ₃ O ₄ (Co3%) Sn2.6%	۱۲۰۰	۲۵۰	۲
۴	Pb-Co ₃ O ₄ (Co3%)-Sn1%	۷۰۰	۲۵۰	۲
۵	Pb-Co ₃ O ₄ (Co3%)-Sn1%	۷۰۰	۲۵۰	۶
۶	Pb-Co ₃ O ₄ (Co3%)-Sn2%	۷۰۰	۲۵۰	۶
۷	Pb-Co ₃ O ₄ (Co3%)- Sn2.6%	۷۰۰	۲۵۰	۶
۸	Pb-Co ₃ O ₄ (Co3%)-Sn0.5%	۷۰۰	۲۵۰	۶
۹	PbCo ₃ O ₄ (Co1.5%)Sn0.5%	۱۲۰۰	۳۵۰	۲
۱۰	Pb-Co ₃ O ₄ (Co3%)-Sn0.5%	۱۲۰۰	۳۵۰	۲
۱۱	Pb-Co ₃ O ₄ (Co3%)-Sn1%	۱۲۰۰	۳۵۰	۲
۱۲	Pb-Co ₃ O ₄ (Co10%)-Sn1%	۱۲۰۰	۳۵۰	۲

جدول ۲: آندهای سرب-اکسید کبالت-آلومینیوم تولید شده به روش متالورژی پودر تحت شرایط متفاوت

نمونه	آند	فشار پرس (MPa)	دمای تف جوشی (°C)	مدت زمان تف جوشی (hr)
۱	Pb-Co ₃ O ₄ (3%Co)-Al1%	۷۰۰	۲۵۰	۶
۲	Pb-Co ₃ O ₄ (5%Co)-Al2%	۱۲۰۰	۳۵۰	۲
۳	Pb-Co ₃ O ₄ (10%Co)-Al2%	۱۲۰۰	۳۵۰	۲

جدول ۳: آندهای سرب-اکسید کبالت-قلع-آلومینیوم (مس) تولید شده به روش متالورژی پودر تحت شرایط متفاوت

نمونه	آند	فشار پرس (MPa)	دمای تف جوشی (°C)	مدت زمان تف جوشی (hr)
۱	Pb-Co ₃ O ₄ (Co0.5%)-Al0.5%-Sn0.5%	۱۲۰۰	۳۵۰	۲
۲	Pb-Co ₃ O ₄ (Co3%)-Al1%-Sn1%	۱۲۰۰	۳۵۰	۲
۳	Pb-Co ₃ O ₄ (Co3%)-Al2%-Sn0.5%	۱۲۰۰	۳۵۰	۲
۴	Pb-Co ₃ O ₄ (Co5%)-Al1%-Sn1%	۱۲۰۰	۳۵۰	۲
۵	Pb-Co ₃ O ₄ (Co10%)-Al2%-Sn2%	۱۲۰۰	۳۵۰	۲
۶	Pb-Co ₃ O ₄ (Co3%)-Sn1%-Cu1%	۷۰۰	۲۵۰	۶
۷	Pb-Co ₃ O ₄ (Co3%)-Al1%-Sn1%	۷۰۰	۲۵۰	۶



شکل ۱: منحنی های پلاریزاسیون تاثیر افزودن عنصر قلع به آند سرب- اکسید کبالت تحت شرایط مختلف.

جدول ۴: پارامترهای آزمایش خوردگی پلاریزاسیون

پتانسیودینامیک آند سرب - اکسید کبالت - قلع در محلول الکترووینینگ مس

شماره آند	$i_{crit}(\mu A/cm^2)$	$i_p(\mu A/cm^2)$	$E_p(mV/SCE)$	$E_{corr}(mV/SCE)$	$E-E_p$
۱	۲۰۱۲	۱۵۶۵	۱۶۸	۴۹	۱۲۳۴
۲	۲۵۹۶۵	۱۰۳۶	۲۰۰	۵۳	۱۱۳۰
۳	۱۶۶۷۲	۲۶۶۷	۳۰۲	۲۹	۱۰۳۷
۴	۸۴۴۰	۲۰۸	۱۳۷	۴	۱۰۵۵
۵	۱۹۵۵	۵۰۶	۴۵	-۷	۱۰۳۰
۶	۸۰۳۱	۶۹۴	۱۳۸	۰	۱۱۱۴
۷	۱۸۵۷	۱۲۹۳	۳۷۲	-۱	۱۱۲۸
۸	۱۹۵۵	۲۲۸	۴۵	-۳	۱۰۳۰
۹	۱۱۱۴۲	۶۳۶	۸۳	۲۰	۱۳۶۵
۱۰	۳۱۷۵	۹۲۱	۶۷	۵	۱۲۵۵
۱۱	۱۱۶۷	۵۱۱	۶۷	-۹	۱۲۲۷
۱۲	۳۰۴۷۸	۸۷۹۳	۱۳۷	-۱۸	۱۱۷۵

جدول ۵: نتایج آزمایش خوردگی پلاریزاسیون پتانسیودینامیک آند سرب-اکسید کبالت با درصدهای مختلف و آند سرب-کلسیم-قلع مجتمع مس سرچشمه در محلول الکترووینینگ مس

آند	$i_{crit} (\mu A/cm^2)$	$i_p (\mu A/cm^2)$	$E_p (mV/SCE)$	$E_{corr} (mV/SCE)$	$E-E_p$
Pb-Ca-Sn	۴۴۴	۶۷	۴۵	۱۵	۱۳۵۲
Pb-Co ₃ O ₄ (1.5%Co)	۳۳۴۱	۶۳	۹۹	۳۳	۱۱۱۰
Pb-Co ₃ O ₄ (3%Co)	۳۱۸۶	۱۵۳	۸۱	۱۷	۹۵۷
Pb-Co ₃ O ₄ (10%Co)	۳۶	۷	۹۳	-۲۸	۳۳۲
Pb-Co ₃ O ₄ (15%Co)	۳	۲	۷۱	-۲۴	۶۷۷

همانطور که ملاحظه می شود:

➤ با افزودن قلع به آند سرب-اکسید کبالت در روش متالورژی پودر میزان خوردگی آند نسبت به آند سرب-اکسید کبالت بدون قلع افزایش می یابد.

➤ در شرایط یکسان نمونه های ۳ و ۲ که به ترتیب دارای ۱، ۲ و ۶٪ قلع می باشند و تحت فشار ۱۲۰۰ مگاپاسکال و در دمای ۲۵۰ درجه تف جوشی شدند، بهترین نمونه از لحاظ مقاومت به خوردگی نمونه شماره ۲ می باشد. نسبت i_{crit}/i_p در این حالت بیشترین مقدار می باشد. این نسبت نشان دهنده موثر بودن فیلم پسیو در کاهش سرعت انحلال سطح آند می باشد؛ به عبارتی تحت فشار ۱۲۰۰ مگاپاسکال با دمای تف جوشی ۲۵۰ درجه سانتی گراد بهترین غلظت بهینه ۲٪ نقره می باشد.

➤ نمونه های ۱، ۴، ۵ و ۱۱ که حاوی ۳٪ وزنی کبالت به همراه ۱٪ وزنی قلع می باشند و فقط شرایط آماده سازی چهار آند تغییر کرده است، در این میان کمترین دانسیته جریان پسیو را آند شماره ۴ دارا است. در این حالت فشار پرس، دما و زمان تف جوشی کمتر از بقیه موارد می باشد. با توجه به مدت زمان کم تف جوشی و دمای نه چندان زیاد، اجازه نفوذ قلع به مرزخانه ها کمتر داده می شود. در نتیجه عنصر قلع در آند چندان نمی تواند تجمع و ایجاد جدایش کند. هنگامی که مدت زمان تف جوشی بالا می رود و به ۶ ساعت می رسد، با همان ترکیب، فشار و دمای تف جوشی، نرخ خوردگی افزایش می یابد. علت آن را نفوذ قلع با گذشت زمان و ایجاد جدایش در ترکیب آند می توان دانست. البته

می توان گفت که ذرات سرب با قلع محلول جامدی تشکیل داده که بر مرزخانه ها نفوذ کرده و سبب ایجاد خوردگی مرزخانه ای می شوند. همچنین باید خاطر نشان کرد که نمونه ۴ به وسیله آسیاب گلوله ای هم زده شده است و قلع به خوبی در سرب پخش گردیده است. در اینجا می توان به فرایند موثر مخلوط سازی یکنواخت بر بهبود مقاومت به خوردگی اشاره کرد.

➤ در شرایط یکسان نمونه های ۶، ۵، ۷ و ۸ و فقط تفاوت در غلظت قلع موجود در آند، کمترین مقاومت به خوردگی مربوط به آندی است که کمترین میزان قلع یعنی ۵٪ را دارا می باشد. در این موارد همگی با فشار ۷۰۰ مگاپاسکال و در دمای ۲۵۰ درجه به مدت ۶ ساعت تف جوشی شده بودند. با افزایش غلظت قلع در آند تا ۶٪ دانسیته جریان منطقه پسیو افزایش می یابد. وقتی غلظت قلع در آند بالا رود، جدایش در الکتروود اتفاق می افتد و سبب تشدید خوردگی می شود. تقریباً می توان گفت که هر چه غلظت قلع کمتر باشد، کمتر خوردگی اتفاق می افتد، اما همان طور که در نتیجه دوم دیده شد، کمترین خوردگی متعلق به غلظت میانی قلع می باشد. با توجه به تفاوت فشار در این دو مورد می توان گفت که غلظت قلع به طور تصادفی موثر است و خوردگی آند سرب-اکسید کبالت-قلع به عوامل شکل دهی در این پژوهش یعنی متالورژی پودر بستگی زیادی دارد.

➤ پتانسیل خوردگی آندها تقریباً در یک محدوده می باشد. اما نمونه هایی که با فشار ۱۲۰۰ مگاپاسکال پرس شده اند، در مقایسه با فشار ۷۰۰ مگاپاسکال کمی پتانسیل

خوردگی بالاتری دارند. شاید بتوان گفت به دلیل کمتر بودن تخلخل در اثر فشار بیشتر میزان خوردگی کمتر شده و پتانسیل خوردگی به سمت مقادیر نجیب تر سوق داده می شود.

نتایج پلاریزاسیون نشان می دهد که اگر اکسید کبالت در نمونه افزایش یابد، سبب افزایش خوردگی در حضور قلع می شود. می توان دلیل آن را حضور همزمان اکسید کبالت و قلع در آند سربی دانست. از آنجایی که اکسید کبالت، ماده سرامیکی با مقاومت به خوردگی بالا می باشد این ماده به خوبی حفظ می شود و قلع خورده خواهد شد. هنگامی که خوردگی قلع بر سطح آند اتفاق می افتد، باعث ایجاد حفره بر سطح می گردد. حضور این حفرات سبب تشدید واکنش خوردگی می شوند.

بنابراین علی رغم استفاده موثر قلع در آند ریخته گری از این عنصر در حالت متالورژی پودر به همراه اکسید کبالت نمی تواند مطلوب واقع شود و سبب افزایش میزان خوردگی می گردد. البته باید خاطر نشان کرد که در روش ریخته گری قلع در سرب حل می شود که منجر به بهبود خواص می گردد. اما در روش متالورژی پودر و در حضور اکسید کبالت منجر به حل قلع در سرب نمی شود و این فلز به صورت ذره باقی می ماند و یا لایه اقل بخشی از آن نامحلول باقی می ماند. در روش ریخته گری کبالت و نقره به صورت آلیاژی با سرب نمی توان به دست آورد. بنابراین حضور عنصر سومی مانند قلع در ترکیب استفاده می شود. این عنصر سبب می شود که کبالت و نقره در آلیاژ پخش یکنواخت داشته باشند. محصولات می مانند سولفات قلع لایه مقاوم و چگالی بر آند در مقادیر کم نقره را باعث می شوند. کاهش وزن آلیاژ ریختگی Pb-Ag-Sn-Co دارای مقادیر کمی می باشد و لایه محافظ چگال و سنگینی بر سطح ایجاد می گردد. ایجاد لایه محافظ به علت حضور موثر Co در تشکیل لایه می باشد. حضور قلع در آلیاژ سبب ایجاد لایه ضخیم تر بر سطح می شود. لایه ضخیم تر منجر به عدم نفوذ Pb^{2+} در الکترولیت و به این ترتیب به Pb^{4+} اکسید می شوند و دی اکسید سرب به عنوان نتیجه ای از هیدرولیز این یونها

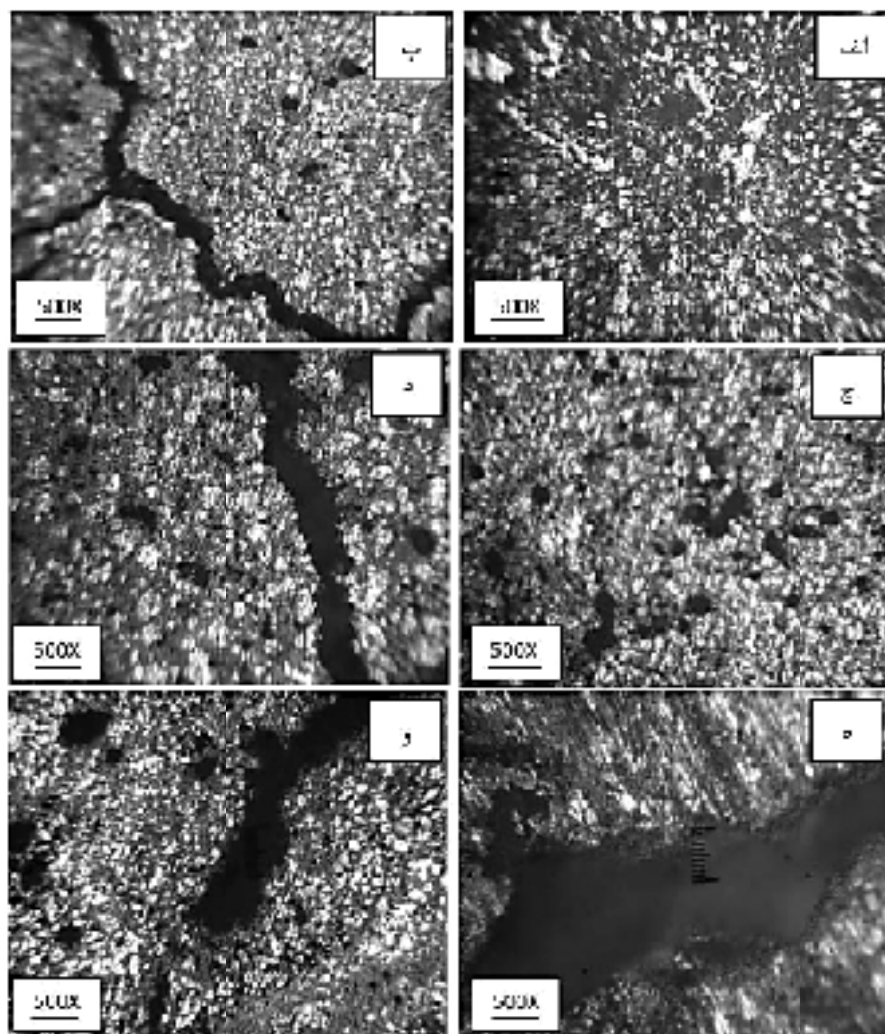
پدیدار می شوند [۲]. در روش متالورژی پودر چنین اثری ملاحظه نشد. پس قلع و اکسید کبالت در روش متالورژی پودر همزمان نمی توانند مانند روش ریخته گری در آلیاژهای سربی مفید واقع شوند. بنابراین این عنصر تاثیر خوبی در آند سرب-اکسید کبالت در روش متالورژی پودر نخواهد داشت. در آزمایش های انجام شده هر چند غلظت قلع در آند فاکتوری مهم می باشد، اما همان طور که مشاهده شد، فشار پرس، دمای پخت، مدت زمان پخت و همچنین میزان اکسید کبالت نیز بر نرخ خوردگی آند سرب-اکسید کبالت-قلع موثرند.

۲-۱-۳- بررسی های میکروسکوپی آند سرب-اکسید کبالت - قلع

اشکال ۲ و ۳ تصویر میکروسکوپ نوری آند سرب-اکسید کبالت-قلع نمونه های مختلف را قبل و بعد از غوطه وری در محلول نشان می دهد.

همچنین به منظور بررسی توزیع عناصر در آند سرب-اکسید کبالت-قلع آنالیز نقشه ای این آند گرفته شد. تصاویر در شکل ۳ قابل رویت است.

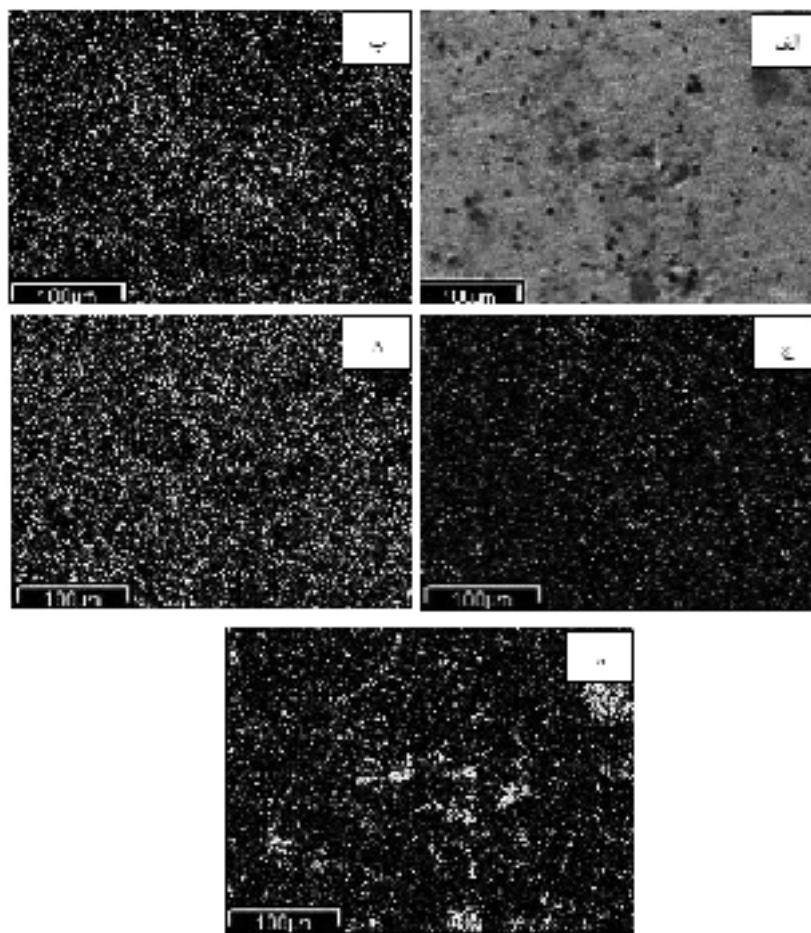
تصاویر میکروسکوپ نوری سطح آند نشان می دهد که قبل از غوطه وری در محلول، ترک بر سطح وجود ندارد، اما هنگامی که آند در معرض محلول قرار گرفت، سطح دچار ترک می گردد. همان طور که ملاحظه می شود، سطح آند قبل از غوطه وری دارای تخلخل می باشد. بنابراین محلول از طریق این تخلخل ها وارد بدنه الکترود می شود و منجر به به وجود آمدن محصولات خوردگی در بدنه می گردد. محصولات تشکیل شده معمولاً حجیم تر از مواد به کار رفته در بدنه می باشد. در نتیجه محصولات، ایجاد تنش در قطعه می کنند و منجر به بروز ترک در آند می شوند. همچنین باید توجه داشت که تقریباً افزایش عنصر قلع در آند سبب خوردگی بیشتر نمونه شده است. در نتیجه می توان گفت که این محصولات خوردگی ممکن است بیشتر به دلیل حضور قلع در ماده باشد. به منظور بررسی بیشتر تاثیر نحوه توزیع قلع در ماده آنالیز نقشه ای گرفته شد.



شکل ۲: تصاویر میکروسکوپ نوری آند حاوی قلع (الف) آند شماره ۴ قبل از غوطه وری، (ب) آند شماره ۴ بعد از غوطه وری، (ج) آند شماره ۱ قبل از غوطه وری، (د) آند شماره ۱ بعد از غوطه وری، (ه) آند شماره ۲ بعد از غوطه وری، (و) آند شماره ۳ بعد از غوطه وری در بزرگنمایی ۵۰۰.

آند پخش شده است. اما در روش ریخته گری قلع در ماده به صورت محلول در می آید و ایجاد ترکیبات یوکتیک در آند می کند. در آند سرب-کلسیم قلع ریختگی، قلع با کلسیم و سرب ترکیبات Pb_xSn_yCa یا Sn_3Ca تشکیل می دهند. حضور این ترکیبات منجر به مقاومت مکانیکی و شیمیایی این آلیاژ می گردد [۴]، اما در روش متالورژی پودر این اتفاق نمی افتد. دلیل دیگر برتری قلع در این آند ایجاد ترکیبات قلع و کلسیم با هم می باشد که در آند سرب-اکسید کبالت از عنصر کلسیم استفاده نگردیده است.

آنالیز نشان می دهد که قلع تقریباً به خوبی در سطح آند پخش شده است، اما نمی توان به آسانی قضاوت کرد که آیا قلع در مرزخانه ها قرار گرفته یا خیر. کبالت به صورت جزایر پراکنده در سطح قرار دارد و این ماده به خوبی پخش نشده است. قلع نمی تواند مانند آلیاژ سرب-کبالت قلع در روش ریخته گری به توزیع پودر اکسید کبالت در بدنه یاری کند. در نتیجه نمی تواند با تغییر در ساختار منجر به تغییر در لایه اکسید محافظ بر سطح و کاهش در نرخ خوردگی شود. همچنین باید در نظر داشت که قسمت زیادی از سرب اکسید شده است. به نظر قلع در سرب حل نشده و به صورت ذره در



شکل ۳: آنالیز نقشه ای آند سرب-اکسید کبالت (۳٪ کبالت) - قلع ۱٪ (الف) سطح آند، (ب) اکسیژن، (ج) قلع، (د) سرب، (ه) کبالت.

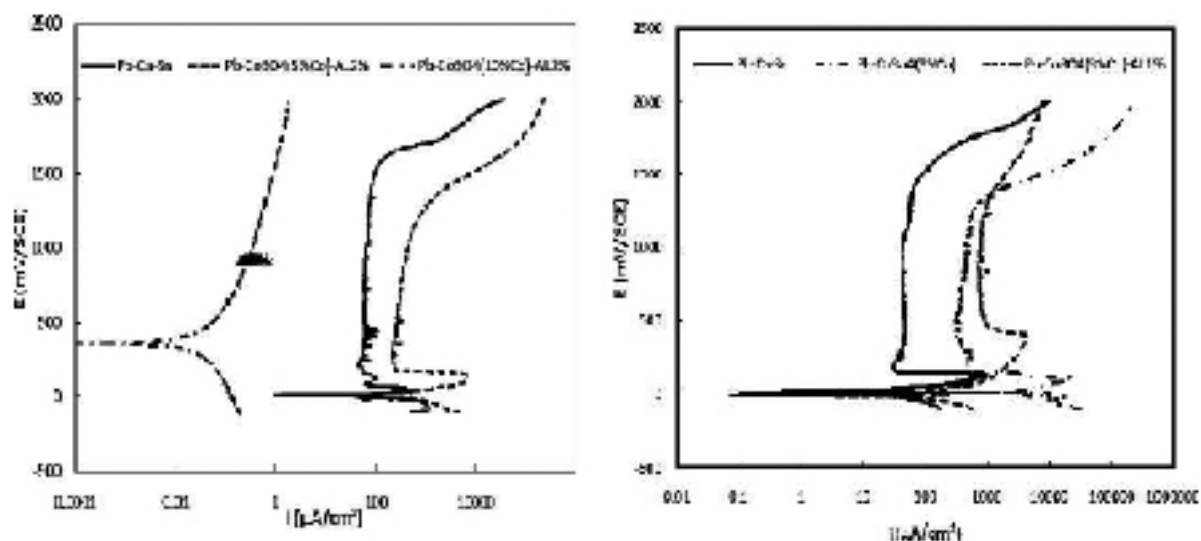
۳-۲- تاثیر افزودن آلومینیوم به آند سرب-اکسید کبالت

تاثیر آلومینیوم بر رفتار خوردگی آندهای سرب-اکسید کبالت تهیه شده به روش متالورژی پودر تحت شرایط مختلف مطابق جدول ۳ توسط منحنی‌های پلاریزاسیون پتانسیودینامیک بررسی گردید. نتایج در شکل ۴ ملاحظه می‌گردد. پارامترهای ترمودینامیکی و سینتیکی به دست آمده از منحنی‌های پلاریزاسیون شکل ۴ در جدول ۶ مشاهده می‌گردد. با استفاده از نتایج به دست آمده می‌توان گفت:

➤ با افزایش اکسید کبالت در آند سرب-اکسید کبالت-آلومینیوم دانسیته جریان پسیو کاهش، پتانسیل خوردگی و منطقه پسیو افزایش می‌یابد. در نتیجه نرخ خوردگی پایین می‌آید. این نتیجه تقریباً عکس اثر افزودن قلع به آند سرب-اکسید کبالت می‌باشد.

➤ هنگامی که آند سربی حاوی ۱۰٪ کبالت و ۲٪ آلومینیوم می‌باشد، دانسیته جریان پسیو به شدت کاهش می‌یابد؛ به طوری که نسبت به آند سرب-کلسیم-قلع و حتی آندهای حاوی ۱۰ و ۱۵٪ کبالت نرخ خوردگی به میزان زیادی کاهش می‌یابد. در این مورد منطقه پسیو نیز نسبت به آندهای مذکور افزایش یافته است. وجود منطقه پسیو وسیع به علت وجود اکسید آلومینیوم تشکیل شده بر سطح آند می‌باشد.

➤ در حضور آلومینیوم در آند سربی حاوی ۳ و ۵٪ کبالت دانسیته جریان پسیو بیشتری نسبت به عدم حضور آلومینیوم در نمونه دارد. با افزودن آلومینیوم به آند سرب-اکسید کبالت تمایل به جدایش در آلیاژ سربی دارد و این پدیده به صورت تصادفی اتفاق می‌افتد و به مقدار آلومینیوم در این آلیاژها وابسته نیست [۳].



شکل ۴: منحنی های پلاریزاسیون تاثیر افزودن عنصر آلومینیوم به آند سرب- اکسید کبالت تحت شرایط مختلف.

جدول ۶: پارامترهای آزمایش خوردگی پتانسیودینامیک آند سرب- اکسید کبالت- آلومینیوم در محلول الکترووینینگ مس

E-E _p	E _{corr} (mV/SCE)	E _p (mV/SCE)	i _p (μA/cm ²)	i _{crit} (μA/cm ²)	آند
۸۸۰	-۱۵	۳۲۵	۱۰۶۱	۳۷۲۷	Pb-CeO ₄ (3%Co)-Al1%
۱۰۰۶	۱۷	۸۹	۲۷۳	۵۰۹۸	Pb-CeO ₄ (5%Co)-Al2%
۱۴۹۴	۳۶۱	-	۰/۵	-	Pb-CeO ₄ (10%Co)-Al2%

سرب- اکسید کبالت دارد. می توان گفت احتمالاً عدم انحلال مس در روش متالورژی پودر در مقایسه با روش ریخته گری منجر به بروز این پدیده گردیده است. به صورت ذره ماندن این عنصر سبب ایجاد تغییر در پتانسیل سطح و تشدید خوردگی می شود. البته باید متذکر شد که برای به دست آمدن نتیجه قطعی حضور مس در آند سرب- اکسید کبالت باید تحقیق بیشتری انجام داد.

۳-۴- تاثیر افزودن مس یا آلومینیوم به آند سرب- اکسید کبالت- قلع

به منظور بررسی تاثیر افزودن مس یا آلومینیوم به آند سرب- اکسید کبالت- قلع تحت شرایط مختلف از روش پلاریزاسیون پتانسیودینامیک (جدول ۷) جهت ارزیابی مقاومت به خوردگی و از میکروسکوپ نوری و الکترونی جهت بررسی سطوح آند استفاده گردید.

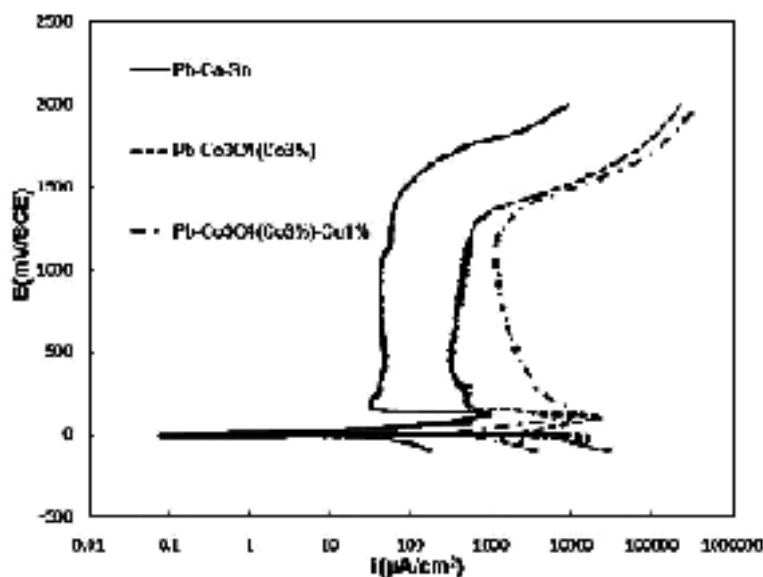
۳-۳- تاثیر افزودن مس به آند سرب- اکسید کبالت

تاثیر افزودن مس بر خوردگی آند سرب- اکسید کبالت به کمک روش پلاریزاسیون ملاحظه می گردد. فاکتورهای اساسی در بررسی منحنی های پلاریزاسیون در جدول ۶ برای این آند در مقایسه با حالتی که فاقد عنصر مس می باشد، آورده شده است.

همانطور که دیده می شود:

- در شرایط یکسان تولید این دو آند، نرخ خوردگی در حضور مس در آند افزایش می یابد.
- پتانسیل منطقه پسیو و خوردگی در هر دو مورد تغییر نکرده است.

علی رغم اینکه این فلز جزء عناصر با خاصیت الکتروکاتالیتی می باشد، اما تاثیر مطلوبی بر آند سرب- اکسید کبالت تولید شده به روش متالورژی پودر ندارد. حتی باید گفت این افزودنی بدترین تاثیر را نسبت به قلع و آلومینیوم در آند



شکل ۵: منحنی های پلاریزاسیون تاثیر افزودن عنصر مس به آند سرب-اکسید کبالت در شرایط مختلف.

جدول ۷: پارامترهای آزمایش خوردگی پتانسیودینامیک آند سرب-اکسید کبالت-آلومینیوم در محلول الکترووینینگ مس

آند	$i_{crit} (\mu A/cm^2)$	$i_p (\mu A/cm^2)$	$E_p (mV/SCE)$	$E_{corr} (mV/SCE)$	$E-E_p$
Pb-CeO ₄ (3%Co)-Cu1%	۹۴۰۸	۴۳۴۸	۱۰۱	۰	۹۷۳
Pb-CeO ₄ (3%Co)	۲۲۱۲۹	۶۱۳	۱۰۱	۰	۱۱۰۱

۱-۴-۳- ارزیابی رفتار الکتروشیمیایی و مقاومت به خوردگی آندهای سرب-اکسید کبالت- قلع- آلومینیوم (مس) به روش پلاریزاسیون پتانسیودینامیک

منحنی های پلاریزاسیون پتانسیودینامیک آندهای سرب-اکسید کبالت- قلع-آلومینیوم یا مس بررسی گردید. نتایج در شکل ۶ ملاحظه می گردد. نتایج پلاریزاسیون به دست آمده برای الکترودهای مختلف تولیدی در جدول ۸ مشاهده می گردد. از جدول یادشده می توان گفت:

➤ فلز مس در مشارکت با آند سرب-اکسید کبالت- قلع در مقایسه با آند سرب-اکسید کبالت- قلع-آلومینیوم دارای i_p, E_p, i_{crit} بالایی می باشد. این سه پارامتر تعیین کننده نرخ خوردگی در منحنی های پسیو می باشند. هنگامی که مقدار این سه پارامتر زیاد باشد، سرعت خوردگی بالا می رود. در نتیجه آند سرب-اکسید کبالت- قلع- مس دارای خوردگی

قابل توجهی می باشد. می توان به اثر سوء مس در آند بنا به دلایل ذکر شده پی برد.

➤ آلیاژ چهارتایی سرب-اکسید کبالت- قلع- مس نرخ خوردگی کمتری نسبت به آلیاژ سه تایی سرب-اکسید کبالت- مس دارد. این پدیده نشان می دهد که حضور قلع و مس در ساختار تاثیر مفید بر جای می گذارد. شاید بتوان گفت به دلیل پدیده نفوذ منجر به ترکیبات بین نشینی شده که این ترکیبات منجر به کاهش خوردگی می شود، اما در هر دو مورد و در شرایط یکسان، این دو آند نرخ خوردگی بیشتری نسبت به آند سرب-اکسید کبالت دارند. در کل قلع و مس تاثیر مطلوبی بر آند سرب-اکسید کبالت نخواهند داشت.

➤ آلیاژ چهارتایی سرب-اکسید کبالت- قلع- آلومینیوم مقاومت به خوردگی بیشتری نسبت به آلیاژ سه تایی سرب-اکسید کبالت- قلع دارد. آلومینیوم در این آند نیز به خوبی توانسته است خواص حفاظتی خود را به نمایش گذارد.

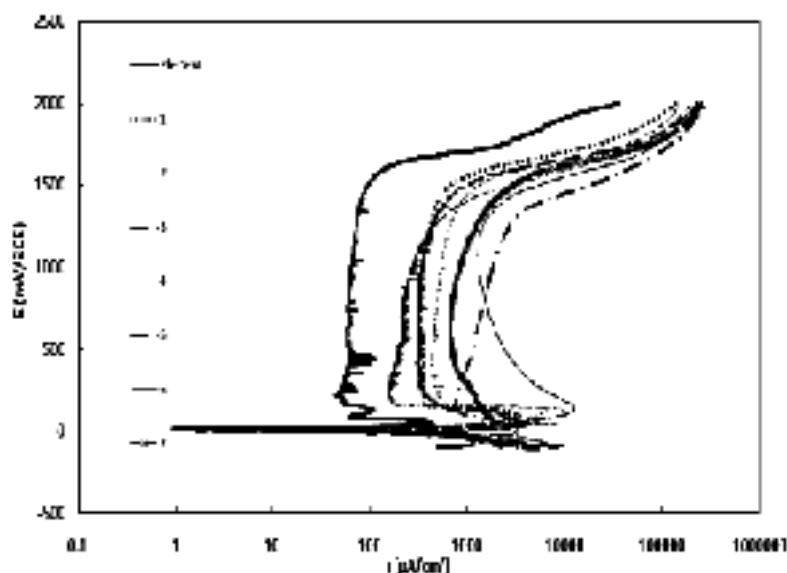
آلومینیوم آند شماره ۳ دانسته جریان پسیو و پتانسیل پسیو کمتری نسبت به آند شماره ۲ دارد. در اینجا نیز می توان به تفاوت تاثیر قلع و آلومینیوم در آند پی برد.

۲-۴-۳- بررسی های میکروسکوپی آند سرب-اکسید کبالت- قلع-آلومینیوم

به منظور بررسی توزیع عناصر و تخلخل های موجود در آند سرب- اکسید کبالت- قلع- آلومینیوم، آنالیز نقشه ای این آند گرفته شد. تصاویر در شکل ۷ قابل رویت است.

➤ با افزایش میزان اکسید کبالت در نمونه های سرب-اکسید کبالت- قلع- آلومینیوم مقاومت به خوردگی کاهش یافته است و دقیقا عکس نتایج سرب-اکسید کبالت-آلومینیوم می باشد. همان طور که ملاحظه شد، آلومینیوم خواص مطلوبی در آند سرب- اکسید کبالت دارد. بنابراین می توان دلیل این واقعه را به علت حضور عنصر مخرب قلع در آند دانست.

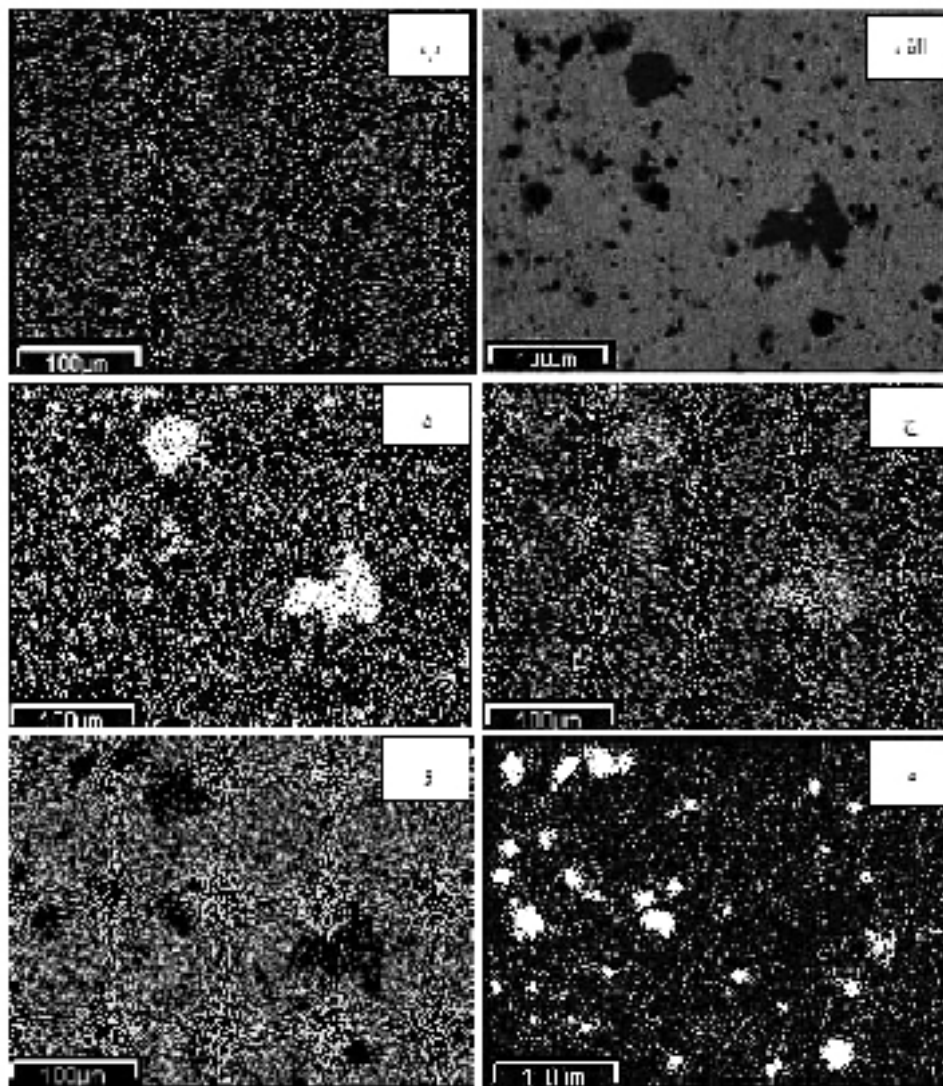
➤ نمونه های شماره ۲ و ۳ حاوی ۳٪ کبالت و آلومینیوم می باشند. در شرایط یکسان با کاهش قلع و افزایش درصد



شکل ۶: منحنی های پلاریزاسیون تاثیر افزودن عنصر آلومینیوم یا مس به آند سرب- اکسید کبالت- قلع در شرایط مختلف.

جدول ۸: پارامترهای آزمایش خوردگی پتانسیودینامیک آند سرب-اکسید کبالت قلع- آلومینیوم (مس) در محلول الکترووینینگ مس

شماره آند	$i_{crit} (\mu A/cm^2)$	$i_p (\mu A/cm^2)$	$E_p (mV/SCE)$	$E_{corr} (mV/SCE)$	$E-E_p$
۱	۴۰۹۸	۳۸۶	۶۲	۵	۱۳۱۷
۲	۸۰۵۵	۶۰۴	۹۳	۵	۱۲۶۵
۳	۱۸۵۴	۵۰۱	۵۷	-۴	۱۲۴۷
۴	۵۵۷۲	۱۹۲	۱۰۶	-۴	۱۱۴۸
۵	۳۴۱۱	۸۵۵	۲۹	-۸	۱۲۰۴
۶	۱۱۳۶۹	۱۷۴۹	۱۳۳	۰	۱۰۱۳
۷	۳۴۳۷	۸۱۵	۴۶	-۲	۱۳۲۶



شکل ۷: آنالیز نقشه ای آند سرب-اکسید کبالت (۳٪ کبالت-قلع ۱٪-آلومینیوم ۱٪ الف) سطح آند، ب) قلع، ج) اکسیژن، د) کبالت، ه) آلومینیوم، و) سرب.

کاهش تخلخل آند می شوند. در واقع علاوه بر نقش موثر هر یک از عناصر در تعیین رفتار خوردگی، بر میزان تخلخل آند نیز که مستقیماً بر خوردگی آن تاثیر می گذارد، تاثیر گذار است.

۴- نتیجه گیری

➤ تحقیقات به عمل آمده نشان می دهد که می توان آندهای سه تایی و چهارتایی $Pb-Co_3O_4$ حاوی مس، آلومینیوم و قلع را به روش متالورژی پودر تولید کرد.

آنالیز نقشه ای این آند نشان می دهد که قلع تقریباً به طور منظمی در آند پخش شده است، اما آلومینیوم این طور نیست و به طور تجمعی قرار دارند. مانند همه تصاویر پیشین اکسید کبالت نیز به خوبی پخش نشده است. اما در کل نسبت به آند سرب-اکسید کبالت-قلع تخلخل کمتری مشاهده می گردد. در نتیجه یکی از دلایل خوردگی کمتر آند سرب-اکسید کبالت-آلومینیوم-قلع را نسبت به آند سرب-اکسید کبالت-قلع علاوه بر اثر محافظتی آلومینیوم، در کاهش تخلخل می توان دانست. در کل هر چه تعداد عناصر در آند بیشتر شوند می توانند به منزله نقش پرکنندگی منجر به

۱۵٪ کبالت مقاومت به خوردگی بالاتری دارد. رفتار این آند به علت تشکیل اکسید محافظ آلومینیوم بر سطح الکتروکود می باشد. به وجود آمدن منطقه پسیو طولانی تر نسبت به عدم حضور آلومینیوم در آند، می تواند به خوبی این پدیده را توجیه کند.

➤ افزودن مس به آند سرب-اکسید کبالت منجر به افزایش خوردگی در آند نسبت به عدم حضور آن در آند می شود. علت را می توان مانند قلع در عدم انحلال مس در آند دانست و در نتیجه سبب تشدید خوردگی آند می گردد.

➤ افزودن آلومینیوم به آند سرب-اکسید کبالت-قلع منجر به بهبود رفتار خوردگی این آند می شود. علت را می توان در به وجود آمدن اکسید آلومینیوم بر سطح آند دانست، زیرا از انحلال قلع در محلول جلوگیری می کند.

➤ افزودن مس به آند سرب-اکسید کبالت-قلع منجر به وخیم تر شدن رفتار خوردگی آند می شود که در نتیجه منجر به بالا رفتن پتانسیل سطحی و تشدید خوردگی می شود.

➤ نتایج نشان داد که افزودن قلع به آند سرب-اکسید کبالت در روش متالورژی پودر بر خلاف آند سرب-کلسیم-قلع تاثیر مطلوبی بر رفتار خوردگی این آند به جا نمی گذارد. علت را می توان به عدم انحلال قلع در آند به روش متالورژی پودر نسبت داد. در واقع قلع به صورت ذره در آند باقی می ماند و به علت اختلاف پتانسیل سبب تشدید خوردگی آند سرب-اکسید کبالت نسبت به عدم حضور این عنصر در ترکیب آند می شود. افزایش نرخ خوردگی با افزایش قلع و همچنین اکسید کبالت در آند موید دیگری بر صحت گفته مذکور می باشد.

➤ افزودن آلومینیوم نتایج عکس قلع در آند سرب-اکسید کبالت به همراه داشت. با افزایش اکسید کبالت در حضور آلومینیوم منجر به بهبود مقاومت به خوردگی می شود؛ تا جایی که آند سرب-اکسید کبالت (۱۰٪ کبالت)-آلومینیوم به شدت نرخ خوردگی کاهش می یابد. این آند نسبت به آند سرب-کلسیم-قلع و حتی آند سرب-اکسید کبالت حاوی

مراجع

1. M. Moats, K. Hardee, C. Brown Jr JOM, Mesh-on-lead anodes for copper electrowinning, Aqueous Electrometallurgy, ProQuest Science Journals, 2003, Pp. 46.
2. I. Ivanov, Y. Stefanov, Z. Noncheva, M. Petrova, Ts. Dobrev, L. Mirkova, R. Vermeersch, J.-P. Demaere, Insoluble anodes used in hydrometallurgy Part I. Corrosion resistance of lead and lead alloy anodes, Hydrometallurgy, Vol. 57, 2000, Pp. 109-124.
3. H. Li, W.X. Guoa, H.Y. Chena, D.E. Finlowc, H.W. Zhoud, C.L. Doud, G.M. Xiaod, S.G. Pengd, W.W. Weid, H. Wangd, Study on the microstructure and electrochemical properties of lead-calcium-tin-aluminum alloys, Journal of Power Sources, 2008.
4. A.T.Kuhn, The Electrochemistry of Lead, 1979.
5. A.Hrussanov, L.Mirkov and Ts. Dobrev, Electrochemical properties of Pb-Sb, Pb-Ca-Sn and Pb-Co₃O₄ anodes in copper electrowinning, Electrochemistry, Vol. 32, 2002, Pp. 505-512.
6. D. Slavkov, B. S. Haran, B. N. Popov, F. Fleming, Effect of Sn and Ca doping on the corrosion of Pb anodes in lead acid batteries, Journal of Power Sources, Vol. 112, 2002, Pp. 199-208.
7. J. Xua, Xingbo Liu, X. Li, E. Barbero, C. Donga, Effect of Sn concentration on the corrosion resistance of Pb-Sn alloys in H₂SO₄ solution, Journal of Power Sources, Vol. 155, 2006.
8. Y. B. Zhou, C. X. Yang, W. F. Zhou, H. T. Liu, Comparison of Pb-Sm-Sn and Pb-Ca-Sn alloys for the positive grids in a lead acid battery, Journal of Alloys and Compounds, Vol. 365, 2004, Pp. 108-111.

9. D.G. Li, G.S. Zhou, J. Zhang, M.S. Zheng, Investigation on characteristics of anodic film formed on PbCaSnCe alloy in sulfuric acid solution, *Electrochimica Acta*, Vol. 52, 2007, Pp. 2146–2152.

۱۰. نجمه لاری، مریم احتشام زاده، امیر صراف، مسعود رضایی زاده، سهیل سروشیان، ساخت آند $\text{Pb-Co}_3\text{O}_4$ به روش متالورژی پودر و ارزیابی رفتار خوردگی آن در مقایسه با آند Pb-Ca-Sn مجتمع مس سرچشمه، دوازدهمین کنگره ملی خوردگی، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، اردیبهشت ۱۳۹۰.

روش‌های جدید تشخیص و شمارش باکتری‌های احیا کننده سولفات و ویژگی‌های فیزیولوژیک موثر در شناسایی آنها

روحا کسری کرمانشاهی^{۱*}، طاهره قشقایی^۲

^۱ استاد میکروبیولوژی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه الزهرا (س)

^۲ دانشجوی کارشناسی ارشد میکروبیولوژی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه الزهرا (س)

* نویسنده مسئول: rkasra@yahoo.com

تاریخ دریافت: ۱۳۹۰/۱۰/۱۳ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۱/۰۲/۰۱

چکیده

باکتری‌های احیاکننده سولفات (SRB)، باکتری‌هایی بی‌هوازی هستند که از سولفات به عنوان پذیرنده نهایی الکترون استفاده نموده و تولید H_2S می‌کنند. SRBs از نظر مشکلات شدیدی مانند ترش کردن ذخایر نفت و گاز و خوردگی میکروبی تجهیزات آن دارای اهمیت اقتصادی زیادی می‌باشند. بنابراین شناسایی و شمارش سریع آنها حائز اهمیت است. روش‌هایی که برای شناسایی SRBs استفاده می‌شود به دو دسته تقسیم می‌شوند: ۱- روش‌های شناسایی مستقیم. ۲- روش‌های کشت. روش‌های شناسایی مستقیم شامل روش‌های استفاده از پروب‌های الیگونوکلوئوتیدی و پرایمرهای واکنـــــش‌های زنجیره‌ای پلیمرـــــراز (PCR: Polymerase Chain Reaction)، روش FISH (Fluorescence In Situ Hybridization) برای آشکارسازی و شمارش باکتری‌ها در رسوبات، شناسایی و شمارش باکتری‌ها با روش PCR رقابتی (Competitive PCR) می‌شوند. روش‌های مولکولی (شناسایی مستقیم) روش‌های سریع و قابل اطمینانی می‌باشند، درحالی که روش‌های وابسته به کشت در صورت داشتن وقت کافی مقرون به صرفه هستند. بنابراین مطالعه ویژگی‌های عمومی که در شناخت باکتری‌های احیا کننده سولفات موثر می‌باشد هنوز هم دارای اهمیت ویژه ای است.

کلمات کلیدی: باکتری‌های احیا کننده سولفات، روش‌های جدید تشخیص، ویژگی‌های فیزیولوژیک.

New Methods for Detection and Enumeration of Sulfate Reducing Bacteria and Effective Physiologic Features in Detection of SRBs

Rouha- kasra Kermanshahi ^{*1}, Tahereh Ghashghaei ²

1. Professor, Faculty of basic Sciences, Alzahra university, Tehran

2. M.Sc. student, Faculty of basic Sciences, Alzahra university, Tehran

* Corresponding Author: rkasra@yahoo.com

Submission: January 03, 2012

Acceptance: April 21, 2012

Abstract

Sulfate reducing bacteria (SRB), are anaerobic bacteria that use sulfate as final electron acceptor and produce H_2S . SRBs have great economic importance in the oil industry, where they cause severe problems, including souring of oil and gas deposits and corrosion of production facilities. Considerable effects have been directed toward the development of rapid methods for detection and enumeration of SRB in natural and industrial environments. In general, the methods used to enumeration SRB can be divided into the following two categories. 1) direct detection methods. 2) culture methods. The direct detection methods developed recently include: 1) the use of oligonucleotide probes and PCR primer. 2) FISH method for detection and enumeration of bacteria in sediments, 3) detection and enumeration of bacteria by competitive PCR. Molecular methods are rapid and trust worthy but in the case of having enough time, culture methods are cheaper and save money. So, Studing of general features that are effective on detection of SRBs are still important.

Keywords: Sulfate reducing bacteria, new methods, physiologic features.

۱- مقدمه

باکتری‌های احیا کننده سولفات (SRBs) گروه متنوعی از باکتری‌های بی‌هوازی هستند که توانایی استفاده از سولفات را به عنوان پذیرنده نهایی الکترون دارند و به همراه آن H_2S تولید می‌نمایند.

باکتری‌های احیا کننده سولفات از موارد با اهمیت اکولوژیکی در معدنی کردن مواد آلی در محیط‌های بی‌هوازی هستند. برای مثال در رسوبات دریایی بیش از ۵۰٪ مواد آلی ممکن است به وسیله احیاء سولفات اکسید شوند. در برخی محیط‌ها با میزان پایین سولفات، مثل دریاچه‌های آب شیرین، احیاء سولفاتی باکتری‌ها ممکن است هنوز در فرایندهای معدنی کردن مهم باشد.

SRBs اهمیت اقتصادی مهمی در صنعت نفت دارند، جایی که آنها سبب مشکلات شدیدی از جمله ترش کردن ذخایر نفت و گاز و خوردگی تجهیزات می‌شوند.

تلاش‌های زیادی در جهت توسعه روش‌های قابل اعتماد و سریع برای شمارش و شناسایی SRBs در محیط‌های طبیعی و صنعتی انجام شده است. به طور کلی روش‌هایی که برای شمارش SRBs استفاده می‌شود، به دو دسته تقسیم می‌شوند:

۱- روش‌های شناسایی مستقیم

۲- روش‌های کشت.

روش‌های کشت برای شمارش SRBs بر اساس روش محتمل‌ترین تعداد^۱ به طور وسیعی برای چندین دهه استفاده شده است [۲۰]. روش‌های جدید شمارش و شناسایی باکتری‌های SRB شامل موارد زیر می‌باشد:

۱- استفاده از پرایمرهایی^۲ که قطعات ژنی 16SrRNA^۳ را مورد هدف قرار می‌دهند، که برای شناسایی باکتری‌های SRB به کار می‌روند [۳، ۴، ۵، ۶ و ۷].

۲- روش FISH^۴ برای آشکارسازی و شمارش باکتری‌ها در رسوبات. [۳، ۴، ۵، ۶، ۷ و ۱۱].

۳- استفاده از پروب‌های الیگونوکلوئید و پرایمرهای PCR^۵ برای شیرابه محل دفن زباله‌ها^۶ جهت شناسایی باکتری‌های SRB [۱۳، ۱۴ و ۱۵].

۴- شناسایی و شمارش باکتری‌ها در رسوبات ساحلی با کمک PCR رقابتی^۷ [۱۶، ۱۷، ۱۸ و ۱۹].

۲- شرح روش‌ها

۲-۱- شناسایی SRBs با استفاده از پرایمرهایی که قطعات ژنی 16SrRNA را در رسوبات عمیق دریا مورد هدف قرار می‌دهند

جمعیت باکتریایی احیاکننده سولفات در رسوبات عمیق حوضچه گرم آرام غربی^۸ توسط آنالیزهای فیلوژنتیک مولکولی با استفاده از پرایمرهایی که قطعه ژنی 16SrRNA را مورد هدف قرار می‌دهند، بررسی شد. کتابخانه ژنی 16SrRNA ویژه از ۵ لایه رسوب از ۱۲ سانتی‌متری هسته WPO ساخته شد. کلون‌ها در ۵ کتابخانه از طریق چندشکلی بودن طول قطعات محدود شونده^۹ تمایز داده شدند.

نحوه شناسایی: پرایمرها برای هدف قرار دادن 16SrRNA مربوط به SRB های آلفا پروتئوسوباکتر استفاده شدند،

^۴ Fluorescence in situ hybridization

۵- به طور کلی Polymerase Chain Reaction (PCR) به روش ازدیاد مقادیر جزئی DNA تا حد مشاهده آنها توسط روش‌های ساده و رایج آزمایشگاهی اطلاق می‌شود.

^۶ Land fill leachate

۷- در این روش علاوه بر DNA هدف، کنترل داخلی هم وجود دارد. کنترل داخلی یک توالی، یک توالی DNA غیر هدف است که از طریق تکنیک ترکیب پرایمر (composit primer) توالی پرایمری مشترک با DNA هدف در دو طرف کنترل داخلی قرار می‌گیرند و این امکان را فراهم می‌آورند که هر دو قطعه DNA تحت شرایط یکسان در یک مخلوط واکتاش تکثیر یابند. در این روش همواره رقابتی بین قطعه هدف و کنترل داخلی ایجاد می‌شود و زمانی که تعداد نسخه‌های این دو قطعه برابر باشند، تقریباً تکثیر یکسانی هم خواهند داشت، این ویژگی در حقیقت اساس روش نیمه کمی competitive PCR است.

^۸ WPO: West Pacific Warm Pool

^۹ RFLP: Restriction Fragment Length Polymorphism

^۱ Most Probable Number: MPN

۲- پرایمر قطعه‌ای از DNA می‌باشد که مکمل قسمتی از DNA تک رشته‌ای است و می‌تواند به آن متصل شود تا آنزیم DNA پلیمراز بتواند کار تکثیر DNA را آغاز نماید.

۳- 16SrRNA: بخشی از ترکیب زیر واحد 30S ریبوزوم پروکاریوتی است.

بخشی از آن از میان فیلترهای پلی‌کربناتی ۰/۲ میکرو مولار عبور داده شدند و نمونه‌های حاصل برای روش FISH مورد استفاده قرار گرفتند. برای دو رگه سازی پروب‌های زیر مورد استفاده واقع شدند: پروب EUB338 که برای قلمرو باکتریایی اختصاصی می‌باشد، پروب SRB385 که برای اکثر اعضای SRBs اختصاصی است، پروب DMF228 که برای گروه دسولفوتوماکولوم اختصاصی است. پروب‌های الیگونوکلوئید سنتز شدند و با کربوکسی فلورسین نشان‌دار شدند، سپس نمونه‌ها بعد از اثر دادن با پروب‌ها زیر میکروسکوپ اپی‌فلورسنت بررسی و شمارش شدند.

تنها بخش کوچکی از جمعیت باکتریایی را تشکیل می‌دهند (۱/۹۵-۰/۳۴ درصد) و بالاترین میزان را در لایه‌ی ۳ سانتی‌متری (۱/۹۵٪) داشتند و یک تمایل کاهش وابسته به عمق را در طول هسته ۱۲ سانتی‌متری دارا بودند. حضور SRBs سیگما پروتئوباکتر در رسوبات عمیق دریا به وسیله روش FISH با استفاده از پروب‌های الیگونوکلوئیدی ویژه SRB یعنی SRB385 مشخص و تأیید شد.

تعداد کل سلولی طیفی را از تقریباً ۱۰^۶ تا حدود ۱۰^۷ سلول بر گرم را در برگرفت. درصد تعداد باکتریایی در شمارش سلولی از ۶۰٪ در لایه‌ی سطحی تا ۲۰٪ در لایه انتهایی کاهش یافت. نتایج نشان دادند که محتوی SRB نسبتاً پایین است و بخش کوچکی از جمعیت باکتریایی را (۱/۹۵-۰/۳۴ درصد) تشکیل می‌دهد. همچنین FISH نشان داد که SRBs در هسته WPO میله‌ای- کوکسی بودند و آنها به طور جداگانه در رسوبات توزیع شدند، بدون اینکه تجمعاتی مشاهده شوند.

۲-۳- روش توسعه پروب‌های الیگونوکلوئیدی و پرایمرهای PCR برای شناسایی زیر گروه‌های فیلوژنتیکی باکتری‌های احیاکننده سولفات

دسته‌های پرایمر PCR برای ژن 16SrRNA مربوط به شش گروه باکتریایی احیا کننده سولفات طراحی و به منظور

که PCR را با استفاده از الگوهای DNA حاصل از رسوبات WPO انجام دهند. جفت پرایمرهای SRB385F-907R برای تکثیر ژن 16SrRNA مربوط به SRB استفاده شدند. محصولات PCR در حامل یا وکتور^۱ مورد نظر PMD-18T 18T کلون شدند و مخلوط اتصال (Ligation) برای ترانسفورم^۲ سلول‌های مستعد اشریشیاکلی (Ecoli) استفاده شدند. قطعات الحاقی کلون‌ها تکثیر شدند و توسط رسوب‌دهی با اتانول خالص شدند. سپس قطعات برای ۸ ساعت یا بیشتر در دمای ۳۷ درجه سانتی‌گراد با آنزیم محدودکننده^۳ MspI هضم شدند. نتایج واکنش با الکتروفورز روی ژل آگاروز ۵٪ حاوی اتیدیوم بروماید مشخص شد. کلون‌های نماینده با الگوی RFLP متفاوت از هر کدام از کتابخانه‌ها برای توالی‌یابی انتخاب شدند. این نکته استنباط شد که کلون‌ها در چهار گروه که بسیار نزدیک به دسولفوتوماکولوم، دسولفاسینیوم، دسولفومونیل و دسولفانیتیکوس بودند قرار داشتند.

۲-۲- روش FISH برای شناسایی و شمارش باکتری‌های احیا کننده‌ی سولفات

هیبریداسیون درجای فلورسنت (FISH) نیز برای ۵ لایه رسوب حوضچه گرم آرام غربی جهت آشکارسازی و شمارش SRBs استفاده شد. در این روش نمونه‌های رسوبات برای ۸ ساعت با فرمالدهید ۴٪ تثبیت شدند و دوبار با PBS (Phosphate buffered saline) (100m mol l⁻¹ NaCl, 10m mol l⁻¹ Na₂PO₄) شسته شدند و سرانجام در PBS/EtOH (buffered saline/Ethanol) (۱:۱) در دمای ۲۰- درجه سانتی‌گراد نگهداری شدند. نمونه‌های ذخیره شده رقیق شدند و توسط روش فراصوت ملایم برای ۲۰-۳۰ ثانیه تیمار شدند.

۱- حامل (بردار، وکتور): قطعه‌ای از DNA است که دارای مبدأ همانندسازی مستقل است و می‌تواند قطعه DNA مورد نظر ما را به درون سلول میزبان هدف حمل کند.

۲- ترانسفورم کردن سلول‌های مستعد به معنی انتقال DNA خارجی به درون سلول‌های مستعد می‌باشد.

۳- آنزیم‌های محدودکننده آنزیم‌هایی هستند که توالی خاصی از DNA را شناسایی می‌کنند و برشی در آن ایجاد می‌نمایند. هر گونه تغییر در جایگاه برش آنها مانع برش شده و در نتیجه طول قطعه ایجاد شده تغییر می‌یابد.

۴- پروب عبارتست از قطعه‌ای از DNA که نشان‌دار شده و برای جستجوی توالی خاصی از DNA به کار می‌رود.

سیمیلاتوری سولفید ردوکتاز^۴ طراحی شده است و تکثیر PCR با استفاده از دسته منفرد پرایمرهای ویژه‌ی (DSR) که محصولات PCR را با اندازه‌های مورد انتظار ایجاد می‌کند، انجام می‌گردد. نتایج نشان دادند که PCR با استفاده از پرایمرهای جدید طراحی شده برای شناسایی انتخابی SRB از یک نمونه طبیعی مفید است. این نوع پرایمر برای تخمین تعداد سلول‌ها با روش PCR رقابتی به کار برده می‌شود. در این روش از یک رقیب استفاده شده است که حدود ۲۰٪ کوتاه‌تر از ناحیه طراحی شده DSR می‌باشد.

این روش برای نمونه‌های ورودی رودخانه کولن به همراه اندازه‌گیری همزمان میزان احیای سولفات استفاده شده است. تراکم بالای SRB که طیفی را از 10^2 تا $10^8 \times 5/7$ سلول بر میلی‌لیتر رسوبات در برمی‌گیرد. با استفاده از PCR رقابتی تخمین زده شد. در این روش فرض بر این است که همه SRBs یک نسخه منفرد از DSR را دارند. با استفاده از این تخمین میزان احیای سولفات ویژه از 10^{-17} تا 10^{-10} مول SO_4 بر سلول بر روز تخمین زده شد. نتایج نشان دادند که PCR رقابتی ابزار قدرتمندی برای تخمین سریع تعداد SRBs در محل است و برتر از روش‌های وابسته به کشت می‌باشد. با این حال در صورتی که شرایط برای شناسایی این باکتری‌ها فراهم نباشد، می‌توان با استفاده از روش‌های دیگری که در ادامه بحث خواهد آمد آنها را شناسایی کرد.

۳- ویژگی‌های فیزیولوژیک مؤثر در شناسایی باکتری‌های احیاکننده سولفات

۱-۳- تعریف باکتری‌های SRB بر اساس خصوصیات فیزیولوژیک آنها

SRBs دسته یا گروهی از باکتری‌های چندان شکلی و بی‌هوازی مطلق بوده که از لحاظ واکنش گرم، جزء باکتری‌های حقیقی گرم منفی هستند. این نوع باکتری بیش از دو میلیارد سال است که در کره زمین زندگی می‌کند. امروزه نیز در کلیه خاک‌ها و آب‌های آلوده و دریاها به وفور یافت می‌شوند و از سولفات یا دیگر ترکیبات اکسید شده

شناسایی SRBs در نمونه‌های محل دفن زباله‌ها استفاده شدند. شش گروه generic/subgeneric متمایز گردید، که شامل دسولفوئوماکولوم، دسولفوبولوس، دسولفوباکتريوم، دسولفوباکتر، دسولفوکوکوس- دسولفونما- دسولفوسارسینا، دسولفو ویریو- دسولفومیکروبیوم بودند. ویژگی‌های پیش‌بینی شده ترکیبات پرایمرهای PCR و پروب‌های الیگونوکلئوتیدی با DNA مربوط به سویه‌های مرجع تأیید شد. دستورالعمل PCR مستقیم و nested PCR^۱ برای 16SrRNA در landfill استفاده شد. سه تا از گروه SRBs توانستند با استفاده از PCR مستقیم شناسایی شوند (دسولفوئوماکولوم، دسولفوباکتر، دسولفوکوکوس- دسولفونما- دسولفوسارسینا) زمانی که nested PCR استفاده شد دو گروه دیگر هم شناسایی شدند (دسولفوبولوس، دسولفو ویریو- دسولفومیکروبیوم). تنها دسولفوباکتريوم نتوانست در نمونه‌های محل دفن زباله‌ها با استفاده از PCR مستقیم و nested شناسایی شود.

۴-۲- شناسایی و شمارش باکتری‌های احیاکننده

سولفات در رسوبات به وسیله PCR رقابتی

توزیع باکتری‌های احیاکننده‌ی سولفات در رسوبات ورودی رودخانه کولن^۲ در انگلیس که غلظت‌های نمکی متفاوتی را در بر می‌گیرد به وسیله PCR رقابتی^۳ بررسی شد. در این جا یک دسته پرایمر جدید و روش کمی که از PCR استفاده می‌کند بررسی می‌گردد. یک دسته پرایمر برای ژن دیس

۱- در این روش ابتدا یک جفت پرایمر ناحیه خارجی منطقه هدف را تکثیر می‌کند، سپس یک جفت پرایمر برای تکثیر ناحیه داخلی تر (هدف) استفاده می‌شود به این ترتیب از تکثیر غیر اختصاصی ممانعت می‌شود.

2 Coln

۳- در این روش علاوه بر DNA هدف، کنترل داخلی هم وجود دارد. کنترل داخلی یک توالی، یک توالی DNA غیر هدف است که از طریق تکنیک ترکیب پرایمر (composite primer) توالی پرایمری مشترک با DNA هدف در دو طرف کنترل داخلی قرار می‌گیرند و این امکان را فراهم می‌آورد که هر دو قطعه‌ی DNA تحت شرایط یکسان در یک مخلوط واکنش تکثیر یابند. در این روش همواره رقابتی بین قطعه هدف و کنترل داخلی ایجاد می‌شود و زمانی که تعداد نسخه‌های این دو قطعه برابر باشند، تقریباً تکثیر یکسانی هم خواهند داشت، این ویژگی در حقیقت اساس روش نیمه کمی competitive PCR است.

انجام می‌دهند، در این دسته جنس *دسولفوروموناس*^۱ وجود دارد.

(II) باکتری‌هایی که قادر به احیا جذبی سولفات می‌باشند: سولفیت، تیوسولفات و یا دیگر ترکیبات اکسید شده سولفوری به عنوان پذیرنده الکترون می‌باشند، این باکتری‌ها به نام باکتری‌های احیاکننده جذبی سولفات معروفند [۲۱]. گروه (II) بر اساس ویژگی‌های فیزیولوژیک به گروه‌های زیر تقسیم می‌شود:

الف) در این گروه سلول‌ها آزاد بوده و به صورت تک، جفت یا به صورت زنجیره ای وجود دارند. این گروه بر اساس برخی خصوصیات فیزیولوژیک به صورت زیر طبقه‌بندی می‌شوند (جدول ۱).

ب) در این دسته سلول‌ها به شکل سارسینایی می‌باشند و برخی اوقات اشکال نامنظم دیده می‌شود. اشکال کوكسی و یا بیضوی شکل تکی نیز که اغلب تحرک هم دارند دیده می‌شوند و اکسیداسیون کامل اسیدهای چرب و یا بنزوات وجود دارد، جنس شاخص این گروه *دسولفوسارسینا*^۲ است.

ج) سلول‌ها به صورت دسته‌های چندسلولی و نیز رشته ای قابل انعطاف با حرکت خزنده وجود دارد، اکسیداسیون کامل اسیدهای چرب وجود دارد، جنس شاخص این گروه *دسولفونما*^۳ است.

۵- ویژگی‌های مختلف کاربردی در شناسایی گونه‌های مختلف باکتری‌های احیاکننده سولفور و سولفات

الف- جنس *دسولفوروموناس*: روش شناسایی و افتراق این جنس از دیگر باکتری‌های احیاکننده دفعی سولفور بر اساس واکنش‌های فیزیولوژیکی استوار است. خصوصیات اصلی ویژه این جنس توانایی آنها در رشد بر روی استات به عنوان تنها منبع آلی کربنی است. در این حالت استات با تنفس بی‌هوازی به دی‌اکسید کربن تبدیل شده و از طرف دیگر سولفور به سولفید احیا می‌شود.

سولفور و یا سولفور عنصری به عنوان منبع الکترون استفاده کرده و با احیای این ترکیبات موجب تولید سولفید هیدروژن می‌شوند. در برخی گونه‌ها متابولیسم تخمیری نیز امکان دارد با این حال کربوهیدرات‌ها به ندرت تجزیه می‌شوند [۲۱].

۳-۲- ویژگی‌های عمومی در شناخت SRBs

بسیاری از گونه‌های این گروه (SRBs) دارای خصوصیات زیر می‌باشند [۲۱]:

الف) وجود سیتوکرم C و یا سیتوکروم b
ب) وجود آنزیم سولفیت ردوکتاز، *دسولفوویریدین* و *دسولفوویریدین*
ج) در بسیاری از گونه‌ها هیدروژناز وجود دارد.
د) احیای نیتрат به آمونیوم در بسیاری از سویه‌ها منفی است لیکن در برخی سویه‌ها وجود دارد.
ه) برخی از سویه‌ها دارای توانایی تثبیت نیتروژن می‌باشند که در جداسازی آن‌ها اهمیت دارد.
و) جنس‌ها و گونه‌های مختلف SRB با توجه به الگوی مصرف ترکیبات آلی متفاوت بوده و بر این اساس دو دسته وجود دارد:

I) بسیاری از گونه‌ها با مصرف غیر کامل (ناتمام) ترکیبات آلی نظیر لاکتات آنها را به استات و دی‌اکسید کربن تبدیل می‌نمایند.

II) برخی گونه‌ها با اکسیداسیون کامل استات و ترکیبات آلی دیگر آنها را به دی‌اکسید کربن تبدیل می‌نمایند.

ز) درصد مولی GC برای DNA مابین ۶۷-۳۷٪ متفاوت است.

۴- روش‌های اساسی در شناخت باکتری‌های احیاکننده سولفات و یا سولفور

I) باکتری‌هایی که قادر به اکسیداسیون کامل استات به دی‌اکسید کربن می‌باشند:

این باکتری‌ها از سولفور به عنوان پذیرنده الکترون استفاده می‌نمایند، سولفات به هیچ عنوان احیا نمی‌شود. این گروه از باکتری‌ها جزء باکتری‌هایی هستند که احیا جذبی سولفور را

^۱ *Desulfuromonas* sp.

^۲ *Desulfosarcina*

^۳ *Desulfonema*

جدول ۱: مشخصات اصلی برخی جنس‌های باکتری‌های احیاء کننده سولفات [۲۱]

گروه	شکل سلولی	خصوصیات فیزیولوژیک	تولید اسپور	جنس شاخص
گروه ۱	میله ای - مارپیچی، ویبریویی و فتری	اکسیداسیون ناتمام لاکتات به استات و CO_2 برخی گونه ها اسیدهای چرب را به صورت کامل اکسید می نمایند.	ندارد	Desulfovibrio
گروه ۲	میله ای و صاف و غیرمتحرک	اکسیداسیون ناتمام لاکتات یا پیروات به استات و CO_2	ندارد	Desulfomonas
گروه ۳	کروی (تحت تمام شرایط)	اکسیداسیون کامل اسیدهای چرب یا بنزوات	ندارد	Desulfococcus
گروه ۴	بیضوی تا میله ای با انتهای گرد و گاهاً کوکوسی	اکسیداسیون کامل استات به CO_2 ، رشد در آب دریا بهتر صورت می گیرد.	ندارد	Desulfobacter
گروه ۵	بیضوی، اغلب به شکل لیمو با انتهای مشخص و تیز	اکسیداسیون نا کامل پروپیونات یا لاکتات به استات و CO_2	ندارد	Desulfobulbus
گروه ۶	باسیلی صاف تا کمی خمیده با انتهای مشخص و تیز	-	دارد	Desulfotomaculum

گیرنده الکترون: جنس دسولفوروموناس قادر به استفاده از سولفات، تیوسولفات و سولفیت به عنوان منبع گیرنده الکترون نیست. این ویژگی در شناسایی و افتراق این جنس با گونه های اکسیدکننده استات و احیاکننده سولفات (SRB) نظیر گونه های دسولفوتوماکولوم و دسولفوباکتر از اهمیت خاص و منحصر به فردی برخوردار است [۲۱]. توانایی استفاده از سولفور و تبدیل آن به H_2S از جمله ویژگی های جنس های کامپیلو باکتر، وایلونلا و برخی SRBs مربوط به جنس دسولفوویبریو است، لیکن جنس های ذکر شده هیچ کدام قادر به اکسیداسیون استات به CO_2 نیستند و برای احیای سولفور نیاز به فومارات و یا هیدروژن دارند. برخلاف اکثر باکتری های احیاکننده دفعی سولفور که میله ای شکل می باشند. اکثر سویه های جنس دسولفوروموناس بیضوی بوده و دارای حرکت با تازّه جانبی یا نیمه قطبی هستند [۲۱]. بر اساس مطالعات فوق سه ویژگی جنس دسولفوروموناس عامل افتراق آن است:

(I) قدرت رشد تحت شرایط بی هوازی بر روی استات.

(II) عدم توانایی استفاده از سولفات و تیوسولفات و سولفیت به عنوان منبع گیرنده الکترون.

(III) تحرک با تازّه جانبی.

(ب) جنس دسولفوویبریو

(I) ویژگی های مورفولوژیک: شکل خمیده و تحرک بسیار زیاد از جمله خصوصیات منحصر به فرد است.

(II) عدم مقاومت گرمایی به صورتی که در دمای ۱۰۰ درجه سانتی گراد پس از ۵ دقیقه از بین می رود. این خاصیت موجب شناسایی و افتراق آن نسبت به گونه های جنس دسولفوتوماکولوم می گردد.

(III) تست دسولفویریدین برای اکثر گونه ها مثبت است. روش انجام تست: سوسپانسیون سلولی را با چند قطره سود 2N آغشته کرده و به سرعت در مجاورت نور با طول موج ۳۶۵nm قرار می دهند، مشاهده فلورسنس قرمز نشانه حضور این جنس است.

سه ویژگی فوق اکثر سویه های این جنس را از سویه های جنس دسولفوباکتر، دسولفوکوکوس، دسولفوسارسینا و دسولفوفوبوس مجزا می سازد [۲۱].

(ج) جنس دسولفوموناس

(I) عدم وجود مقاومت حرارتی

II) عدم توانایی در استفاده از چربی مونو کربوکسیلیک به عنوان منبع الکترونی

III) عدم تحرک

ه) جنس دسولفو کوکوس

ا) شکل کوکوئیدی

II) توانایی رشد بر روی بنزوات به عنوان منبع کربن، سویه‌های دسولفوسارسینا نیز این توانایی را دارند، اما شکل این سویه‌ها در محیط حاوی آگار به صورت سارسینایی است [۲۲]. همان‌طور که در قسمت‌های قبلی توضیح داده شد اغلب سویه‌های جدا شده از خوردگی‌های آهن و یا آلیاژهای مربوط به جنس دسولفو ویربو است، بنابراین روش غنی‌سازی این جنس به صورت مفصل مورد بحث قرار می‌گیرد.

۶- غنی‌سازی جنس‌های مختلف SRBs

به منظور غنی‌سازی و سپس کشت هر کدام از جنس‌های باکتری‌های احیا کننده سولفات روش‌ها و الگوهای مختلف وجود دارد. این روش‌ها در اصل بر پایه خواص فیزیولوژیکی است که در قسمت‌های قبلی ذکر شد [۲۱ و ۲۲]. به طور کلی برای هر جنس محیط کشت حاوی کلیه نمک‌های معدنی مورد نیاز، سولفات و منبع کربن مناسب است. در صورتی که pH محیط و شرایط پتانسیل اکسیداسیون و احیا به طور صحیحی تنظیم شود رشد SRBs به سهولت به دست می‌آید [۲۳].

۷- جداسازی و غنی‌سازی جنس دسولفو ویربو

همان‌طور که در قسمت‌های قبلی توضیح داده شده است این جنس از احیا کننده‌های سولفات در اکثر خوردگی‌های میکروبی حاصل از SRBs حضور دارد و به عنوان مثال در لوله‌های انتقال آب سیستم خنک کننده آب صنعتی و خط تولید کارخانه قند نیز گزارش گردیده است [۲۵]. برای کشت و غنی‌سازی این جنس، نیاز به پتانسیل اکسیداسیون و احیا به نسبت پایین در حدود -150 mV است. تحت این شرایط نفوذ اکسیژن به درون محیط کشت به شدت کاهش

یافته و رشد تسهیل می‌گردد. در محیط کشت SRBs اغلب از نمک‌های آهن به عنوان نوعی نشان‌گر (اندیکاتور) جهت درک احیای سولفات استفاده می‌شود. در صورتی که سولفات احیا شود و به سولفید تبدیل شود در طی واکنش با یون‌های آهن تولید سولفید آهن سیاه رنگ می‌کند که نشانه رشد این باکتری هاست [۲۶]. برخی از میکروارگانیسم‌ها و SRBs بر اثر تولید بیوفیلم سبب خوردگی میکروبی می‌شوند [۲۹].

۸- روش‌های کاهش پتانسیل اکسیداسیون و احیای محیط

I) استفاده از نمک Na_2S به غلظت یک میلی‌متر در محیط کشت: استفاده از نمک Na_2S خالص با غلظت 1mM می‌تواند میزان پتانسیل اکسید و احیا را تا حدی کاهش دهد، لیکن در صورتی که سویه‌ها نسبت به اکسیژن حساس‌تر باشند این روش کارایی ندارد. در ضمن افزایش بیش از حد (بیش از 1mM) موجب سیاه شدن محیط کشت می‌گردد که متعاقب آن تشخیص با مشکل مواجه می‌شود [۲۲].

II) استفاده از نمک تیوگلیکولات سدیم و یا تیولاکنات با غلظت 1mM : این روش نیز کارایی زیادی در کاهش نفوذ اکسیژن دارد، لیکن هنگامی که مخلوط تیوگلیکولات سدیم (1mM) همراه با آسکوربات (1mM) استفاده شود، نتایج بهتری به دست می‌آید [۲۲ و ۲۳].

III) استفاده از نمک تازه سدیم دی تیونیت: از جمله معایب این روش اشکال در استریل شدن کامل نمک سدیم دی تیونیت است.

IV) استفاده از روش آگار مخلوط^۱: در این روش از کشت جامد جهت جداسازی غنی‌سازی استفاده می‌شود. این روش مزایا و معایبی دارد، لیکن از هر جهت برای به دست آوردن کلنی‌های جداسازی شده و خالص مناسب است. اغلب از روش آگار مخلوط معمولاً پس از غنی‌سازی نمونه‌ها (به یکی از سه روش قبلی) جهت تفکیک سویه‌ها استفاده می‌شود.

^۱ Shake agar

۹- نحوه کشت به روش آگار مخلوط

برای کشت از لوله‌های دربیچ دار به طول حداقل ۲۰ سانتی‌متر استفاده می‌شود. قطر لوله‌ها اهمیت چندانی ندارد ولی لوله‌های با درب قابل اتوکلاو توصیه می‌شود. بر طبق این روش پس از اضافه کردن عناصر اصلی محیط کشت به محیط، در حد ۱-۰/۸٪ آگار خالص اضافه می‌شود، سپس محلول حاصل اتوکلاو شده و پس از اتوکلاو تا دمای ۵۰-۴۵ درجه سانتی‌گراد سرد می‌شود. در همین حین نمونه‌های حاوی باکتری با رقت‌های مختلف به محلول فوق اضافه شده و به آرامی تکان داده می‌شود تا به طور کامل مخلوط شود و سپس درب لوله را بسته و انکوباسیون در دمای ۳۰-۲۵ درجه سانتی‌گراد انجام می‌گیرد. پس از طی شدن مدت زمان لازم، کلنی سیاه- خاکستری موجود در عمق محیط کشت نشانه رشد است؛ نکته اصلی در کشت به روش آگار مخلوط نیاز به درجه خلوص بالا از آگار است و همچنین برای این که بتوان حداکثر تفکیک را در کلنی‌ها ایجاد کرد نیاز به ساخت رقت‌های مختلف از نمونه غنی شده است.

۱۰- روش جداسازی جنس دسولفوویبریو

روش‌های مختلفی با ترکیبات مختلف جهت جداسازی باکتری‌های جنس دسولفوویبریو موجود است که در این میان از سه محیط کشت زیر بیشتر استفاده شده است (جدول ۲). روش عمومی جهت جداسازی باکتری‌های جنس دسولفوویبریو استفاده از محیط کشت B است. طبق این روش یک محلول پایه شامل کلیه ترکیبات محیط B ساخته می‌شود، سپس ۲ml از محیط پایه برداشته شده و با ۱٪ وزنی/حجمی آگار خالص، ۰/۰۱٪ سدیم آسکوربات و ۰/۰۱٪ سدیم تیوگلیکولات مخلوط نموده و سپس در دمای ۱۲۱ درجه سانتی‌گراد به مدت ۵ دقیقه اتوکلاو انجام می‌گیرد، پس از اتوکلاو، pH محیط بررسی می‌شود. در صورتی که اجزا به صورت صحیح استفاده شده باشد، pH در این مرحله در ۲۵ درجه سانتی‌گراد حدود ۷/۵ است [۲۶]. سپس به روش آگار مخلوط که قبلاً توضیح داده شد، نمونه‌ها

وارد محیط کشت می‌گردد. پس از ۵-۴ روز کلنی‌های سیاه حاصل از رشد جنس دسولفوویبریو در لوله‌هایی که دارای رقت کمتر است، دیده می‌شود [۲۸]. امکان دارد کلنی‌های دیگری به رنگ‌ها و اشکال دیگری به غیر از سیاه-خاکستری دیده شود که اهمیتی از لحاظ تشخیص SRB ندارد و از آنها چشم‌پوشی می‌گردد. پس از گذشت مدت زمان لازم جهت گرمخانه‌گذاری برای جداسازی کلنی‌ها می‌توان لوله آزمایش را به صورت استریل درون یک پلیت استریل شکست و با استفاده از پی‌پت پاستور کلنی را جداسازی و برای مراحل بعدی استفاده کرد. قبل از وارد شدن به مراحل بعدی برای اطمینان از خلص بودن کشت، کلنی‌ها درون سرم فیزیولوژیک استریل حل شده و با استفاده از میکروسکوپ خلص بودن کشت بررسی شود. پس از اطمینان از کشت خلص سلول‌ها به محیط B (جدول ۲) با Na_2S اضافه می‌شود [۲۲ و ۳۰].

۱۱- نتیجه‌گیری

با توجه به اینکه SRBs باکتری‌هایی کند رشد هستند، شناسایی سریع آنها با روش‌های مولکولی می‌تواند بسیار مفید واقع شود. روش‌های مولکولی نیاز به صرف وقت زیادی ندارد از این جهت مناسب هستند. روش FISH روش دقیق و نسبتاً سریعی برای شمارش و شناسایی SRBs است اما تنها مشکل آن هزینه بالای انجام آن می‌باشد. در میان روش‌های مولکولی روش‌های تکثیر با PCR روش‌های متداول هستند. روش‌های PCR با پرایمرهای 16srRNA برای تشخیص باکتری‌های SRB راه دقیق و سریعی است. البته در برخی روش‌های مولکولی مثل Competitive PCR که برای تعیین کمی باکتری‌ها استفاده می‌شود گاهی نتیجه حاصله دقیق نمی‌باشد و در نتیجه برای بدست آوردن نتیجه دقیق‌تر می‌توان از روش‌های وابسته به کشت مثل MPN استفاده کرد و نیز برای شناسایی از محیط کشت‌ها و خصوصیات فیزیولوژیک مطالعه شده استفاده نمود.

جدول ۲: ترکیبات محیط کشت لازم جهت رشد جنس *دسولفوویبریو*

غلظت (گرم بر لیتر آب مقطر)			ترکیبات
محیط D	محیط C	محیط B	
۰/۵	۰/۵	۰/۵	KH ₂ PO ₄
۱	۱	۱	NH ₄ Cl
-	-	۱	CaSO ₄
-	۰/۳	-	Sodium Citrate
-	۴/۵	-	Na ₂ SO ₄
-	۰/۶	۲	MgSO ₄ . 7 H ₂ O
-	۰/۶	۳	Sodium lactate
۳/۵	-	-	Sodium pyruvate
۰/۱	۰/۶	-	CaCl ₂ . H ₂ O
۰/۰۰۴	۰/۰۰۴	۰/۵	FeSO ₄ . 7 H ₂ O
۱/۶	-	-	MgCl ₂ . H ₂ O
۱	۱	۱	Yeast extract

مراجع

1. F.vester and K.Ingvoren.(1998). Improved most probable number method to detect sulfate reducing bacteria with natural media and radiotracer. Applied and environmental microbiology. Vol 64, Pp. 1700-1707.
2. C. Hubert et al. (2005). Corrosion risk associated with microbial souring control using nitrate or nitrite. Applied Microbial Biotechnology. Vol. 68, Pp. 272- 282.
3. E. B. A. Wieringa, J. Overmann, and H. Cypionka . (2000). Detection of abundant sulphate-reducing bacteria in marine oxic sediment layers by a combined cultivation and molecular approach. Environmental Microbiology.Vol. 2, NO. 4, Pp. 417-427.
4. W. Peng and et al. (2008). Molecular survey of sulfate reducing bacteria in the deep sea sediment of the west pacific warm pool. Vol.7, NO.3, Pp. 269- 275.
5. W. Manz et al. (1997). Abundance and spatial organization of Gram-negative sulfate-reducing bacteria in activated sludge investigated by in situ probing with specific 16S rRNA targeted oligonucleotides.FEMS Microbiology Ecology.Vol. 25, Pp. 43-61.
6. G.Voordouw and et al. (1996). Characterization of 16S rRNA genes from oiled filed microbial communities indicates the presence of a variety of sulfate reducing, fermentative and sulfide oxidizing bacteria. Applied and environmental microbiology. Vol.62, NO. 5, Pp. 1623-1629.
7. U. Bockelmann et al. (2000). Characterization of the microbial community of lotic organic aggregates (river snow) in the Elbe River of Germany by cultivation and molecular methods. FEMS Microbiology Ecology. Vol. 33. Pp.157-170.
8. R. I. Amann et al. (1992). Molecular and Microscopic Identification of Sulfate-Reducing Bacteria in Multispecies Biofilms. Applied and environmental microbiology. Vol.58, NO.2, Pp. 614-623.

9. C. G Chaucke, D. A Dorrington. and P. D Rose. (2000). Techniques used to investigate the microbial ecology of sulfate reducing bacteria in sludge bioreactors. Presented at the WISA 2000 Biennial Conference. Sout Africa. 28 may- 1 june 2000.
10. R. Amann, B. M. Fuchs ,and S. Behrens.(2001). The identification of microorganisms by fluorescenc *in situ* hybridisation. Environmental biotechnology. Vol. 12,Pp. 231-236.
11. J. L. Sanz. T. Kochling. (2007). Molecular biology techniques used in wasterwater treatment: An overview. Process Biochemistry. Vol.42, Pp. 119-133.
12. J. Kleikemper. et al. (2002). Activity and diversity of sulfate reducing bacteria in petroleum hydrocarbon- contaminated aquifer. Applied and environmental microbiology. Vol. 68, NO.4,Pp. 1516- 1523.
13. R.J Daly.k,sharp, and A . J. Mac carthy. (2000). Development of oligonucleotide probes and PCR primers for detecting phylogenetic subgroups of sulfate reducing bacteria. Microbiology.Vol. 146,Pp. 1693-1705.
14. V. Zinkevich. I. B. Beech, (2000). Screening of sulfate-reducing bacteria in colonoscopy samples from healthy and colitic human gut mucosa. FEMS Microbiology Ecology.Vol 34, Pp. 147-155.
15. M. D Kane, L. K Poulsen, and D. A stahl. (1993). monitoring enrichment and isolation of sulfate reducing bacteria by using oligonucleotid hybridization probes designed from environmentally derived 16S rRNA sequences. Applied and environmental microbiology. Vol. 95, Pp. 682- 686.
16. R. kondo and et al. (2004). Detection and enumeration of Sulfate reducing bacteria in estuarine sediments by competitive PCR . geomicrobiology journal. Vol. 21, Pp.141-157.
17. A.Dar Shabir, and et al.(2006). Analysis of diversity and activity of sulfate- reducing bacteria communities in sulfidogenic bioreactors using 16S rRNA and *dsrB* genes as molecular markers.Applied and environmental microbiology. Vol.73, NO.2, Pp.594.
18. I. R. Perez-Jimenez. L. Y. Young and L. J. Kerkhof (2001). Molecular characterization of sulfate-reducing bacteria in anaerobic hydrocarbon-degrading consortia and pure cultures using the dissimilatory sulfate reductase (*dsrAB*)genes. FEMS Microbiology Ecology. Vol.35, Pp.145-150.
19. A. Dhillon et al. (2003). molecular characterization of Sulfate-Reducing Bacteria in the Guaymas Basin. Applied and environmental microbiology. Vol. 69,NO.5,Pp. 2765-2772.
20. J. Leloup, and et al. (2005).diversity of the *dsrAB* (dissimilatory sulfite reductase) gene sequences retrieved from two contrasting mudflats of the Seine estuary, France. FEMS Microbiology Ecology. Vol 55. Pp. 230-238.
21. J. T. Stanley, MP. Brayant. N. Pfenning and J. G. Holt. Bergey's manual of systematic bacteriology. William and Wilkins.London.Ed^{8th}. 1986.

۲۲- روحا- کسری کرمانشاهی، موج خالقی (۱۳۷۴)، جداسازی و شناسایی باکتری‌های عامل خوردگی بیولوژیک از پساب‌های صنعتی پالایشگاه نفت. چهارمین کنگره ملی خوردگی.

23. L.L. Barton. Characteristics and activities of sulphate reducing bacteria. Newyork. London: Plenum press. 1995.
24. O.J. Hao, et al. (1996). Sulfate reducing bacteria. Crit. Rev. Environmental Science and technology. Vol .26,Pp. 155-187.
25. M.Setareh, R. Javaherdashti. (2003). Assessment and control of MIC in a sugar cane factory. Materials and corrosion .Vol.54, Pp. 259-263.
- ۲۶- ایوب. ترکیان، روحا کسری- کرمانشاهی و محمود مرعشی. (۱۳۷۵). بررسی خوردگی در لوله‌های آب رسانی گاز کنگان توسط باکتری‌ها. مجموعه مقالات کنگره ی سراسری بهداشت آب، دانشگاه علوم پزشکی کرمانشاه.

- ۲۷- ایوب. ترکیان، روحا کسری- کرمانشاهی و مهدی امین. (۱۳۷۵)، جداسازی و شناسایی و نقش میکروارگانیسم‌های UASB کشتارگاه اصفهان، مجله‌ی تحقیقات آب و انرژی دانشگاه صنعتی شریف. صفحه‌ی ۲۲-۶.
- ۲۸- آرش فتاح الحسینی، احمد ساعتچی، محمد حسین فتحی، روحا کسری- کرمانشاهی. (۱۳۸۴). بررسی خوردگی میکروبی فولادی کربنی با روش ماکزیمم آنروپی. انجمن خوردگی، نهمین کنگره‌ی ملی خوردگی. صفحه‌ی ۲۵۶-۲۴۹.
29. Sh.Shakeri, R. Kasra-Kermanshahi, M. Momeni- Moghaddam and G. Emtiazi. (2007). Assessment of biofilm cell removal and killing and biocide efficacy using the microtiter plate test. Biofouling. Vol 23, No 2, Pp79- 86.
30. R. cord- ruwisch.(1985). A quick method for the determination of dissolved and precipitated sulfides in cultures of sulfate reducing bacteria. Journal of microbiological methods. Vol.4, Pp. 33-36.

مطالعات الکتروشیمیایی خوردگی محلی آهن در محیط های کلریدی حاوی اکسیژن و نیتروژن

محسن لشگری*^۱، پریسا زینل خانی^۲

^۱ استادیار، دانشگاه تحصیلات تکمیلی در علوم پایه، زنجان

^۲ کارشناس ارشد شیمی فیزیک، دانشگاه تحصیلات تکمیلی در علوم پایه، زنجان

* نویسنده مسئول: Lashgari@iasbs.ac.ir

تاریخ دریافت: ۱۳۹۱/۰۱/۱۴ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۱/۰۳/۲۰

چکیده

خوردگی آهن در محیط سدیم کلرید ۰/۶ مولار به روش های مختلف پلاریزاسیون آندی چرخه ای، طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی، تافل، کرنوآمپرومتری و میکروسکوپ نوری بررسی شد. منحنی های پلاریزاسیونی نشان دادند در حضور اکسیژن به دلیل تشکیل لایه شبه روئین بر روی سطح، خوردگی غیر یکنواخت محتمل بوده و با پیدایش حفرات کم ثبات، دانسیته جریان آندی افزایش می یابد. از انجام مطالعات امپدانس در پتانسیل های مختلف مشخص گردید که با افزایش پتانسیل اعمالی، به دلیل تشدید میدان الکتریکی، جذب کلرید تقویت شده که در نتیجه آن مقاومت در برابر انتقال بار تقلیل یافته و سرعت خوردگی افزایش می یابد. تشکیل حفرات کم ثبات و ترمیم مجدد سطح به صورت لوپ القایی مثبت ظاهر شده که این لوپ با پایداری و رشد حفره، به لوپ القایی منفی تبدیل می شود. تجمع محصولات خوردگی در دهانه حفره به صورت خط قائم در نمودار نایکوئیست ظاهر و از طریق خازن سری با مقاومت تفسیر گردید. بررسی های کرنوآمپرومتری در پتانسیل های مختلف نشان داد که به دلیل تشکیل لایه محافظتی موقت بر روی سطح، جریان عبوری در مراحل اولیه خوردگی کوچک بوده، ولی با پیدایش حفره با شتاب بیشتری افزایش می یابد. بین زمان نهفتگی و پتانسیل اعمالی رابطه خطی به دست آمد و به کمک آن روش نظری برای تخمین زمان لازم برای پیدایش اولین حفره پیشنهاد گردید. همچنین در محیط های اشباع از نیتروژن با اعمال پتانسیل کاتدی، نیتروژن به درون شبکه فلز نفوذ نموده و با تشکیل آهن نیتride، سطح در برابر خوردگی روئین می گردد.

کلمات کلیدی: خوردگی غیر یکنواخت، اثر اکسیژن و نیتروژن، آهن نیتride، کرنوآمپرومتری، پلاریزاسیون آندی چرخه ای.

Localized Corrosion of Iron in Chloride Media Containing Oxygen and Nitrogen Molecules: Electrochemical Studies

Mohsen Lashgari ^{*1}, Parisa Zeinalkhani ²

1. Assistant Professor, Institute for Advanced Studies in Basic Sciences (IASBS), Zanjan

2. M.Sc. in Physical Chemistry, Institute for Advanced Studies in Basic Sciences (IASBS), Zanjan

* Corresponding Author: Lashgari@iasbs.ac.ir

Submission: April 03, 2012 Acceptance: June 09, 2012

Abstract

The non-uniform corrosion of iron in 0. M NaCl solution was investigated through cyclic anodic polarization, electrochemical impedance spectroscopy (EIS), Tafel plots, chronoamperometry and optical microscopy methods. Polarization curves conducted under oxygenated conditions, revealed the risk of localized damage, as the result of chloride interaction with the pseudo-passive layer formed upon the metal surface. Moreover, by creation of metastable pits, the anodic current increases abruptly. EIS spectra plotted at different dc-voltages exhibited a facilitation in charge transfer with potential increase, by boosting the electric field and raising the chloride surface coverage. The dynamic pit formation and surface repassivation cause a positive inductive loop being appeared in the Nyquist diagrams. The loop however alters to its negative form, by pit growth. The accumulation of corrosion products on the mouth of pits has also been recognized as a vertical line emerging at low frequencies and interpreted through a circuit of dielectric in series with a resistor. Chronoamperometry measurements at different anodic potentials showed that the raising of current was slow at initial stages, but accelerated with pit growth. A linear correlation was observed between incubation time and potential data. The time needed for creation of the first pit (metastable) was theoretically anticipated. For solutions purged by nitrogen, the metal became passivated by cathodic scan. The observations were justified through the possibility of nitrided iron formation, resulting from the dissociative chemisorption and nitrogen reaction with iron surface.

Keywords: Non-uniform corrosion, Oxygen and Nitrogen effects, Nitrided iron, Chronoamperometry, Cyclic Anodic polarization.

۱- مقدمه

در یک نگاه کلی، خوردگی را می توان به دو شکل یکنواخت و محلی طبقه بندی نمود. در خوردگی یکنواخت که متداول ترین نوع خوردگی است، تمامی قسمت های فلز با سرعت یکنواختی تخریب می شوند، اما در خوردگی محلی، بخش وسیعی از سطح به واسطه تشکیل لایه محافظ، نسبت به خوردگی مقاوم بوده و در سایر قسمت ها (نقاطی که در آن لایه مذکور ضعیف است)، گونه های خورنده به سطح فلز حمله نموده و با انحلال آن باعث سوراخ شدن جداره فلزی می شوند. در میان انواع خوردگی های محلی، خوردگی حفره ای بسیار شایع است. در این نوع خوردگی، حفره های کوچک، اما عمیق در سطح فلز ایجاد شده، با سرعت بالایی رشد نموده و قطعه فلزی علی رغم ظاهر سالم، شکننده و آسیب پذیر می گردد [۱].

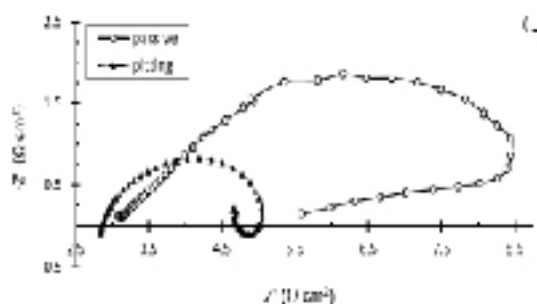
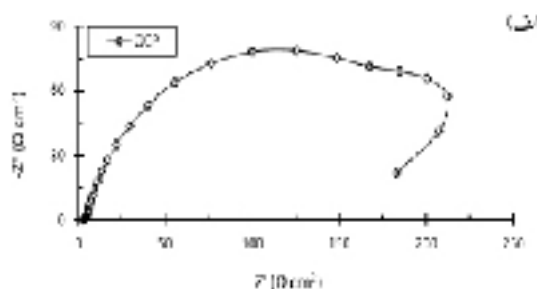
همان طور که می دانیم خوردگی حفره ای در فلزات و آلیاژهایی رخ می دهد که سطح آنها از یک لایه روئین پوشیده شده است. بنابراین اولین مرحله در بروز پدیده خوردگی حفره ای، انحلال یا شکسته شدن لایه روئین به صورت محلی است [۲ و ۳]. در محیط های کلریدی، جذب آنیون بر روی سطح و تشکیل کمپلکس محلول باعث نازک شدن و از بین رفتن تدریجی لایه روئین می شود [۴]. بدیهی است انحلال لایه در نقاطی از سطح محتمل خواهد بود که در آن نقاط، لایه روئین نازک شده است. با انحلال لایه به صورت محلی و رسیدن یون های کلرید به سطح، حملات خوردگی آغاز می گردد. البته ممکن است برخی حفرات (کم ثبات) مجدداً روئین شده و سطح ترمیم گردد. برای حفره های پایدار، با اکسایش اتم های فلزی درون آنها، فرایند کاتدی در بیرون حفره ادامه می یابد. به دلیل سطح کوچک حفره (نواحی آندی) نسبت به سطح باقیمانده (نواحی کاتدی)، سرعت انحلال در محل حفره شدید بوده و با تولید کاتیون های فلزی، آنیون های کلریدی بیشتری (جهت برقراری تعادل الکتریکی) به درون حفره نفوذ می نمایند. همچنین با هیدرولیز کاتیون های فلزی در داخل حفرات، غلظت پروتون نیز به طور محلی افزایش می یابد [۵ و ۶]. با

افزایش اسیدیته و غلظت آنیون، سرعت رشد حفره به صورت خود کاتالیزوری تشدید شده و با گذشت زمان، جداره فلزی سوراخ می گردد.

تشکیل و از بین رفتن حفره های کم ثبات ماهیت تصادفی دارد [۷]. به علاوه، حفره های جدید با احتمال بیشتری در اطراف حفره های پایدار تشکیل شده و رشد آنها به صورت خوشه ای است [۸ و ۹]. در این تحقیق، خوردگی غیر یکنواخت فلز آهن به عنوان عنصر اصلی و سازنده فولاد در محیط های کلریدی حاوی اکسیژن و نیتروژن به روش های مختلف الکتروشیمیایی مورد بررسی قرار گرفته است.

۲- روش تحقیق

ابزارهای مطالعاتی به کار رفته در این تحقیق، روش های الکتروشیمیایی شامل پلاریزاسیون آندی چرخه ای، پلاریزاسیون تافلی، کرنوآمپرومتری و طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی است. همچنین از میکروسکوپ نوری جهت مطالعه سطح استفاده شد. در تمامی روش های الکتروشیمیایی از یک سل سه الکترودی دو جداره متصل به ترموستات چرخش آبی (Wisecircu) استفاده شد. الکترودهای $Ag/AgCl$ ۳ مولار و فویل پلاتینی به عنوان الکترودهای مرجع و کمکی بودند. الکترود کار، میله آهنی بود که پس از لحیم به سیم هادی جریان و قرار گرفتن در داخل رزین اپوکسی، توسط کاغذ سنباده های ۶۰۰ تا ۳۰۰۰ صیقل شده و پس از چربی زدایی و شستشوی نهایی، درون محلول خورنده قرار گرفت. محلول خورنده، سدیم کلرید ۰/۶ مولار بود که با گاز مورد نظر (اکسیژن یا نیتروژن خالص) اشباع شده بود. آزمایش ها به کمک دستگاه پتانسیوگالوانواستات مجهز به تکنیک امپدانس (Zahner مدل Zennium) انجام شد. در آزمایش های پلاریزاسیون های آندی چرخه ای و تافلی، پس از رسیدن به حالت تعادل (حدود ۱۰۰ دقیقه استراحت)، جاروب پتانسیل از حدود ۲۵۰ میلی ولت پایین تر از پتانسیل مدار باز آغاز شده و با سرعت روبش ۱۰ میلی ولت بر ثانیه به سمت مقادیر مثبت ادامه یافت. آزمایش های امپدانس نیز در



شکل ۲: نمودار نایکوئیست مربوط به آهن در محیط سدیم کلرید ۰/۶ مولار اشباع از اکسیژن به دست آمده در دمای اتاق در پتانسیل های مختلف: الف) مدار باز (۰/۶۵- ولت)، ب) روئین (۰/۵- ولت) و حفره ای (۰/۱۵- ولت پس از ۳ ساعت اعمال پتانسیل حفره ای).

این شکل بیان گر آن است که با افزایش پتانسیل اعمالی، مقاومت در برابر انتقال بار کاهش می یابد. این موضوع این گونه قابل توجیه است که با افزایش پتانسیل آندی به دلیل تشدید قدرت میدان الکتریکی در ناحیه فصل مشترک الکتروالکترولیت، یون های کلریدی بیشتری جذب الکترواستاتیکی سطح شده که در نتیجه آن فرایند خوردگی با سهولت بیشتری ادامه می یابد. از نکات جالب دیگر که از بررسی منحنی های امپدانس به دست آمد آن است که امپدانس سیستم در فرکانس های کوچک است. در پتانسیل های روئین و مدار باز، امپدانس به صورت لوپ القایی مثبت ظاهر شده که پیدایش آن به تشکیل حفرات کم ثبات و ترمیم شدن مجدد آنها مربوط است. با افزایش پتانسیل اعمالی، حفرات کم ثبات پایدار شده و با رشد حفره، رفتار سلفی (لوپ القایی منفی) نمایان می گردد. البته در پتانسیل حفره ای به دلیل تجمع محصولات خوردگی در دهانه

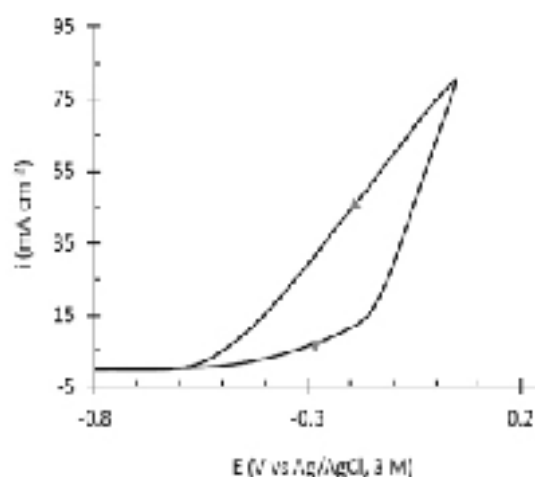
محدوده فرکانس ۱۰۰ KHz تا ۱۰ mHz با دامنه نوسانی ۱۰ میلی ولت انجام شد. برای بررسی های کرنوآمپرومتری، ابتدا پتانسیل الکتروود با سرعت روبش ۵۰ میلی ولت بر ثانیه تا پتانسیل مورد نظر جاروب شده، سپس عبور جریان در پتانسیل مذکور بر حسب زمان ثبت گردید.

۳- نتایج و بحث

پلاریزاسیون آندی چرخه ای آهن در محیط سدیم کلرید ۰/۶ مولار در شکل ۱ نشان داده شده است. با توجه در می یابیم که در حوالی پتانسیل مدار باز (۰/۶۵- ولت)، تغییرات جریان بر حسب پتانسیل جزئی بوده و فلز در بازه کوچک پتانسیلی، رفتار شبه روئین^۱ دارد. این لایه به اکسید و هیدروکسید آهن مربوط است [۱۰] که در محیط های اکسیژنی بر روی سطح فلز تشکیل می گردد.

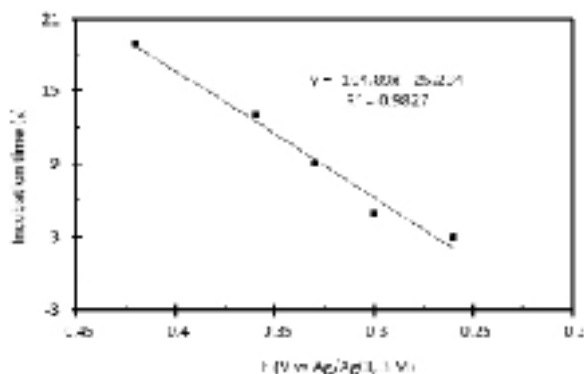
همچنین مشاهده افزایش ناگهانی جریان، به ایجاد حفره و فرایند خوردگی محلی مربوط است [۱۱].

برای آگاهی از جزئیات مکانیزمی خوردگی آهن، مطالعات امپدانس در سه پتانسیل مختلف مدار باز، روئین و حفره ای انجام شد که نتایج آن در شکل ۲ ترسیم شده است.



شکل ۱: منحنی پلاریزاسیون آندی چرخه ای آهن در محیط سدیم کلرید ۰/۶ مولار اشباع از اکسیژن به دست آمده در دمای ۲۵ درجه سانتی گراد با سرعت روبش ۱۰ میلی ولت بر ثانیه.

^۱ Pseudo-passive

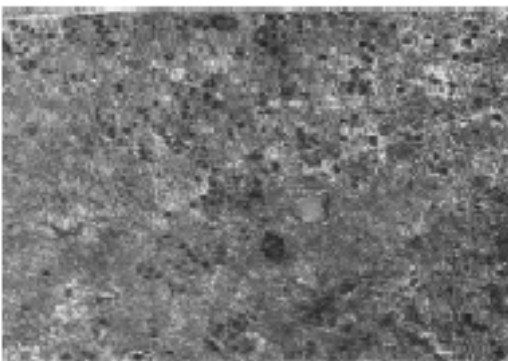


شکل ۴: ارتباط زمان نهفتگی حفره با پتانسیل آنودی اعمال شده، مربوط به خوردگی آهن در محیط سدیم کلرید ۰/۶ مولار اشباع از اکسیژن در دمای اتاق.

این زمان حدود ۳۴ ثانیه به دست آمد که در واقع حداقل زمان نظری جهت تولید حفره کم ثبات است. البته در عمل آنچه ما از آن به عنوان خوردگی حفره ای یاد می نماییم، ظهور حفرات پایدار است که به زمان های بزرگتری احتیاج دارد. تصویر خوردگی غیر یکنواخت آهن در شکل ۵ آورده شده است.



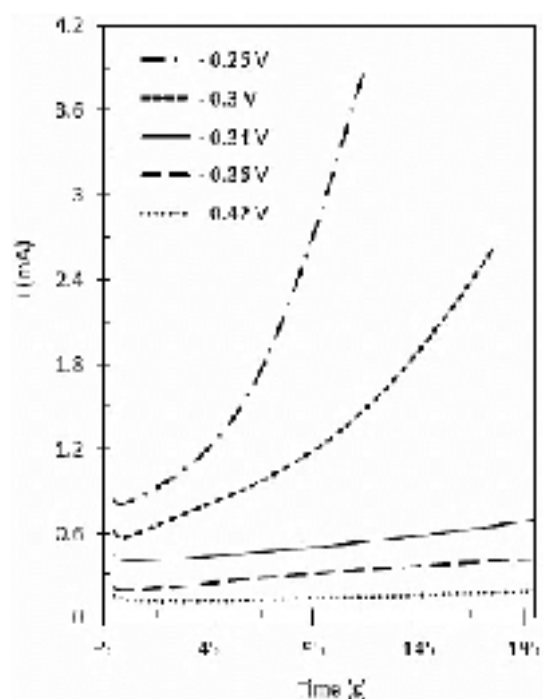
(الف)



(ب)

شکل ۵: تصاویر میکروسکوپی نوری با بزرگنمایی ۱۰ مربوط به فلز آهن (الف) قبل و (ب) بعد از قرارگیری نمونه ها به مدت ۴۸ ساعت درون محیط سدیم کلرید ۰/۶ مولار اشباع از اکسیژن در دمای اتاق.

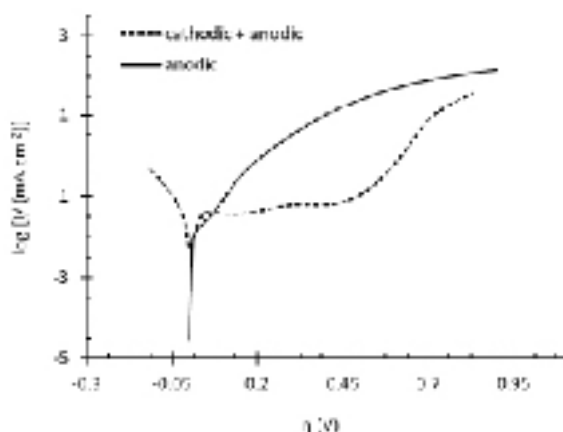
حفرات، سیستم مشابه دی الکتریک سری با مقاومت رفتار نموده و امپدانس آن به صورت خط قائم (موازی با محور موهومی) ظاهر می شود. برای آگاهی از دینامیک پدیده خوردگی آهن در محیط کلریدی، جریان آنودی به صورت تابعی از زمان در پتانسیل های مختلف دنبال شد که نتایج آن در منحنی های کروآمپرومتری شکل ۳ دیده می شود.



شکل ۳: منحنی های کروآمپرومتری آهن در محیط سدیم کلرید ۰/۶ مولار اشباع از اکسیژن، در دمای اتاق، به دست آمده در پتانسیل های آنودی مختلف.

این شکل گویای آن است که با کوچک گشتن پتانسیل آنودی، رفتار شبه روئین از دوام بیشتری برخوردار بوده و مدت زمان بیشتری لازم خواهد بود تا یون های کلرید با حمله به لایه مذکور، موجب پیدایش حفرات اولیه (کم ثبات) بر روی سطح شوند. بین این زمان (معروف به زمان نهفتگی) و پتانسیل اعمالی، رفتار خطی حاکم است (شکل ۴) که به کمک آن می توان زمان نهفتگی مربوط به پتانسیل مدار باز (پتانسیل طبیعی فلز در حالت آزاد) را به صورت نظری تخمین زد.

کاهش در سرعت خوردگی آهن به واسطه برهم کنش با گاز نیتروژن امکان تولید آهن نیتride را در دمای اتاق به روش الکتروشیمیایی مطرح می سازد. این امر به خاطر عدم نیاز به محیط پلاسمایی [۱۲ و ۱۳] از دیدگاه صنعتی فوق العاده حائز اهمیت است.



شکل ۷: منحنی های پلاریزاسیون تافلی آهن در محیط سدیم کلرید ۰/۶ مولار اشباع از نیتروژن در دمای اتاق (منحنی توپر: روبش از پتانسیل مدار باز به سمت مقادیر مثبت انجام شده و منحنی خط چین: روبش از شاخه کاتدی به آندی انجام شده است).

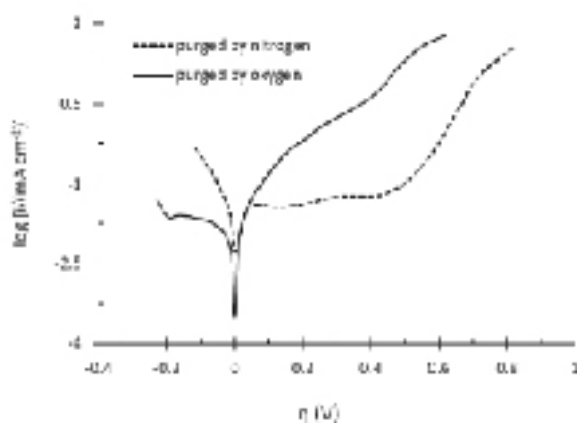
رفتار روئین شوندگی آهن در محیط نیتروژن همچنین با آزمایش های امیدانس بررسی شد که نتایج آن در شکل ۸ ترسیم شده است. از این شکل در می یابیم که با تشکیل آهن نیتride به روش حاضر، مقاومت خوردگی از حدود ۱۰۰ اهم به حدود چند کیلو اهم افزایش یافته که این خود معرف بهبود کیفیت لایه روئین در اثر ورود نیتروژن به ساختار شبکه فلز است.

۴- نتیجه گیری

✓ تشکیل حفرات کم ثبات بر روی سطح آهن، در پتانسیل های نزدیک به مدار باز در محیط اشباع از اکسیژن امکان پذیر است.

این تصویر پیدایش حفرات ناشی از خوردگی محلی آهن را به وضوح در محیط کلریدی مورد تایید قرار می دهد.

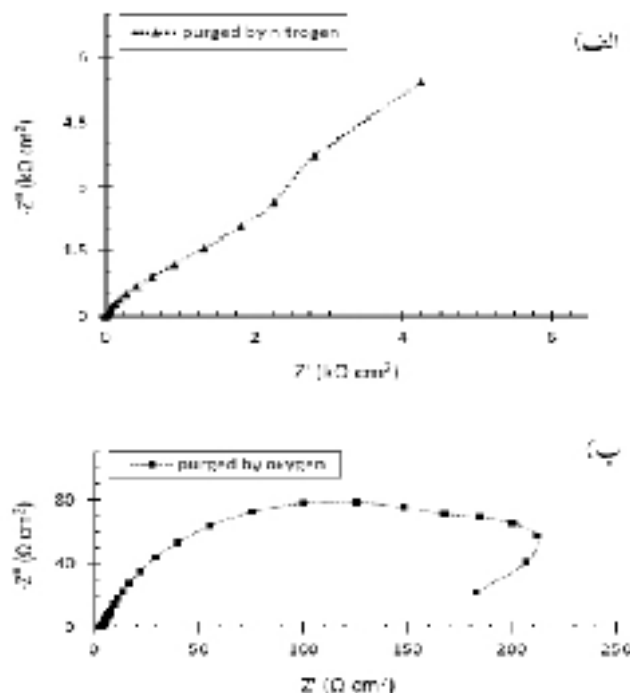
برای تقویت لایه روئین بر روی سطح آهن، آزمایش جالبی انجام شد که در ادامه به شرح نتایج آن می پردازیم. شکل ۶ منحنی های تافل را برای خوردگی آهن در محیط های کلریدی حاوی مولکول های اکسیژن و نیتروژن را نشان می دهد.



شکل ۶: منحنی های پلاریزاسیون تافلی آهن بر حسب اضافه ولتاژ، در محیط سدیم کلرید ۰/۶ مولار در دمای اتاق، تحت شرایط اشباع از اکسیژن و اشباع از نیتروژن (پتانسیل مدار باز آهن در محیط اشباع از اکسیژن: ۰/۶۵- و در محیط اشباع از نیتروژن: ۰/۹۹۵- ولت).

در حضور اکسیژن انتظار داریم سطح به نحو موثرتری روئین شود؛ حال آنکه شکل گویای نتیجه معکوس بوده، یعنی روئین شوندگی بهتر در محیط نیتروژن حاصل می گردد. روئین شدگی آهن در حضور نیتروژن حاکی از این واقعیت است که نیتروژن برای فلز آهن به عنوان گاز بی اثر عمل ننموده، بلکه با ایجاد تغییر در سطح آهن باعث تقویت روئین شدگی آن می شود. علاوه بر پلاریزاسیون آندی، شکل ۶ بیان گر این مطلب است که سرعت جریان کاتدی در حضور نیتروژن افزایش یافته که این خود حاکی از شرکت نیتروژن در انجام فرایند کاتدی است.

لازم به ذکر است که اگر عمل جاروب پتانسیل به جای شاخه کاتدی از پتانسیل مدار باز شروع می شد، دیگر شاهد احیای نیتروژن ($N_2 + e^- \rightarrow 2N^{3-}$) و در نتیجه تولید آهن نیتride نبودیم. این موضوع نیز از طریق شکل ۷ مورد تایید است.



شکل ۸: منحنی امپدانس مربوط به آهن در محیط سدیم کلرید ۰/۶ مولار (الف) اشباع از اکسیژن و (ب) اشباع از نیتروژن در پتانسیل مدار باز و دمای اتاق (منحنی مربوط به نیتروژن پس از اعمال شاخه کاتدی ثبت شده است).

یک روند خطی از خود نشان می دهد که با استفاده از برون یابی می توان زمان نهفتگی حفره در شرایط طبیعی (پتانسیل مدار باز) را تخمین زد.

✓ تحت شرایط اشباع از نیتروژن، طی رویش کاتدی نیتروژن می تواند وارد ساختار شبکه آهن گردد.

✓ سرعت خوردگی آهن در پتانسیل حفره ای شدن بزرگتر از سرعت خوردگی در پتانسیل روئین و هر دو سرعت بزرگتر از پتانسیل مدار باز است.

✓ با افزایش پتانسیل آندی، زمان نهفتگی حفره کاهش می یابد که روند تغییرات این زمان، با افزایش پتانسیل

مراجع

1. A. O. Volkov, P. K. Datta, J. S. Burnell-Gray, R. Couper, "Hydrodynamic measurement of a single corrosion pit", Corros. Sci, vol. 46, (2004), Pp. 2613-2619.
2. P. M. Natishan, W. E. OGrady, F. J. Marin, R. J. Rsyne, H. Kahn, A. H. Heuer, "Chloride Interactions with the Passive Films on Stainless Steel", J. Electrochem. Sci, vol. 158, (2011), Pp. C7-C10.
3. B. Zhang, Y. Li, F. Wang, "Electrochemical behavior of microcrystalline aluminium in neutral fluoride containing solutions", Corros. Sci, vol. 51, (2009), Pp. 268-275.
4. E. McCafferty, "Sequence of steps in the pitting of aluminum by chloride ions" Corros. Sci, vol. 45, (2003), Pp. 1421-1438.
5. Y. Zuo, H. Wang, J. Zhao, J. Xiong, "The effects of some anions on metastable pitting of 316L stainless steel", Corros. Sci, vol.44, (2002), Pp. 13-24.
6. Z. F. Yin, W. Z. Zhao, W. Tian, Y. R. Feng, C. X. Yin, "Pitting behavior on super 13Cr stainless steel in 3.5% NaCl solution in the presence of acetic acid", J. Solid State Electrochem, vol. 13, (2009), Pp. 1291-129.

7. A. Valor, F. Caleyo, L. Alfonso, D. Rivas b, J. M. Hallen, "Stochastic modeling of pitting corrosion: A new model for initiation and growth of multiple corrosion pits", *Corros. Sci.*, vol. 49, (2007), Pp. 559–579.
8. A. S. Mikhailov, J. R. Scully, J. L. Hudson, "Nonequilibrium collective phenomena in the onset of pitting corrosion", *Sur. Sci.*, vol. 603, (2009), Pp. 1912-1921.
9. C. Punckt, M. Bolscher, H. H. Rotermund, A. S. Mikhailov, L. Organ, N. Budiansky, J. R. Scully, J. L. Hudson, " Sudden onset of pitting corrosion on stainless steel as a critical phenomenon", *Science*, vol. 305, (2004), Pp. 1133-1136.
10. E. M. Sherif, R. M. Erasmus, J. D. Comins, "In situ Raman spectroscopy and electrochemical techniques for studying corrosion and corrosion inhibition of iron in sodium chloride solutions", *Electrochim. Acta*, Vol. 55, (2010), Pp. 3657–3663.
11. J. R. Galvele, "Tafel's law in pitting corrosion and crevice corrosion susceptibility", *Corros. Sci.*, vol.47, (2005), Pp. 3053-3067.
12. J. Fils, I. Flis-Kabukska, T. Zakroczymski, "Corrosion and passivation of iron and its nitrated layer in borate buffer", *Electrochim. Acta*, Vol. 54, (2009), Pp.1810-1819.
13. W. P. Tong, N. R. Tao, Z. B. Wang, J. Lu, K. Lu," Nitriding Iron at Lower Temperatures", *Science*, Vol. 299, (2003), Pp. 686-688.

اثر غلظت ذرات ساینده بر میزان هم افزایی در رفتگی - خوردگی فولاد زنگ نزن AISI 420

محمدرضا سیاحی^۱، حمیدرضا قاسمی منفرد راد^{۲*}

^۱ دانشجوی کارشناسی ارشد، دانشکده مهندسی متالورژی و مواد، دانشگاه تهران

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

* نویسنده مسئول: hghasemi@ut.ac.ir

تاریخ دریافت: ۱۳۹۱/۰۱/۲۰ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۱/۰۳/۳۰

چکیده

هدف از این تحقیق، بررسی اثر غلظت ذرات ساینده سیلیس موجود در محلول ۳/۵ درصد NaCl بر رفتار رفتگی - خوردگی فولاد زنگ نزن AISI 420 است. آزمون های رفتگی و رفتگی - خوردگی در غلظت های ۶۰، ۳۰ و ۹۰ گرم بر لیتر ذره ساینده در محلول ۳/۵ درصد NaCl توسط دستگاه آزمون رفتگی - خوردگی برخوردی انجام شد و کاهش وزن نمونه ها پس از آزمون اندازه گیری گردید. همچنین آزمون پلاریزاسیون تافل برای بررسی رفتار خوردگی ساکن نمونه فولادی انجام شد. نتایج نشان می دهند که با افزایش غلظت ذرات ساینده از ۳۰ به ۹۰ گرم بر لیتر، نرخ رفتگی و رفتگی - خوردگی به ترتیب در حدود ۷۳ درصد و ۱۵۳ درصد افزایش پیدا می کند. تاثیر غلظت ذرات ساینده و نیز برهم کنش بین رفتگی و خوردگی توسط تصاویر بدست آمده از میکروسکوپ الکترونی روبشی مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که میزان هم افزایی که بیان گر برهم کنش بین رفتگی و خوردگی است، با افزایش غلظت ذرات ساینده افزایش می یابد.

کلمات کلیدی: رفتگی - خوردگی، هم افزایی، فولاد زنگ نزن مارتنزیتی، غلظت ذرات ساینده، محلول ۳/۵ درصد NaCl.

Effect of Sand Concentration on Erosion-Corrosion Synergism of AISI 420 Stainless Steel

Mohammad Reza Sayyahi¹, Hamid Reza Ghasemi^{*2}

1. M.Sc. Student, School of Metallurgy & Materials Engineering, University of Tehran

2. Professor, School of Metallurgy & Materials Engineering, University of Tehran

* Corresponding Author: hghasemi@ut.ac.ir

Submission: April 09, 2012 Acceptance: June 19, 2012

Abstract

In this paper, effect of particle concentration on the erosion-corrosion behavior of AISI 420 stainless steel was investigated. Erosion-corrosion tests were conducted using an impingement jet apparatus containing a solution of 3.5% NaCl and 30, 60 and 90 g/lit of SiO₂ particles and weight loss of samples were measured. Tafel polarization test was carried out to study the static corrosion behavior of steel samples. Scanning electron microscope was used to study the synergy between erosion and corrosion of the alloy. The results showed that by increasing the sand concentration from 30 to 90 g/lit, erosion and erosion-corrosion rates increased 73 and 153%, respectively. The results also showed that the increase of sand concentration the synergy rate between erosion and corrosion also increased.

Keywords: Erosion-corrosion, Synergy rate, SiO₂, Stainless steel.

۱- مقدمه

تشخیص صحیح مکانیزم‌های زوال به منظور جلوگیری از تخریب پیش از موعد قطعات صنعتی امری حیاتی می‌باشد. یکی از عوامل تخریب سازه‌های صنعتی، پدیده رفتگی - خوردگی است. این مشکل در مکان‌هایی رخ می‌دهد که سطح فلزی در معرض سیال خورنده حاوی ذرات سخت و ساینده معلق قرار گیرد [۱]. در حین رفتگی - خوردگی، اثرات همزمان سایش ناشی از برخورد ذرات ساینده و فرایندهای الکتروشیمیایی ناشی از وجود محلول خورنده، باعث ایجاد پدیده‌ای به نام هم‌افزایی می‌گردد. ماهیت برهم‌کنش بین رفتگی و خوردگی بسیار پیچیده است [۲]، به نحوی که تخریب ناشی از پدیده رفتگی - خوردگی الزاما با مجموع تخریب ناشی از رفتگی مکانیکی و خوردگی الکتروشیمیایی برابر نخواهد بود. این موضوع در رابطه ۱ به صورت ریاضی بیان شده است [۲]:

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

که T ، کاهش وزن ناشی از رفتگی - خوردگی، E کاهش وزن به دلیل رفتگی مکانیکی خالص، C کاهش وزن ناشی از خوردگی الکتروشیمیایی خالص و S نیز جمله اضافی به دلیل اثرات هم‌افزایی^۱ است. بنابراین هم‌افزایی طبق رابطه ۲ به‌عنوان اختلاف بین رفتگی - ذخوردگی و مجموع این دو جزء تعریف می‌شود.

$$S = T - (E + C) \quad (2)$$

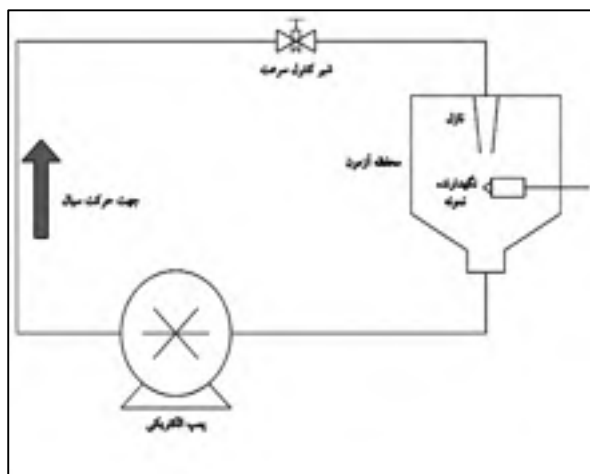
هم‌افزایی می‌تواند مقادیر مثبت یا منفی داشته باشد. هم‌افزایی مثبت به معنای اثرات تقویتی رفتگی و خوردگی بر یکدیگر و افزایش شدید میزان رفتگی - خوردگی نسبت به مجموع خوردگی ساکن و رفتگی مکانیکی است. هم‌افزایی منفی به معنای کمتر شدن نرخ رفتگی - خوردگی نسبت به مجموع نرخ رفتگی مکانیکی و خوردگی الکتروشیمیایی است. به عبارت دیگر، در حین رفتگی - خوردگی، ایجاد یک فیلم چسبنده و بادوام باعث کاهش نرخ رفتگی - خوردگی نسبت به رفتگی شده است [۳].

غلظت ذرات ساینده یکی از عوامل موثر در شدت تخریب ناشی از رفتگی - خوردگی است. تحقیقات انجام شده تاکنون در ارتباط با اثر غلظت بر نرخ رفتگی - خوردگی، نشان دهنده افزایش شدت تخریب فلزات مختلف با افزایش غلظت ذرات ساینده است [۴]. به نظر می‌آید که دلیل این موضوع، افزایش تعداد ذرات برخوردی به سطح ماده هدف باشد [۵]. هو^۲ نشان داد که برای غلظت ذرات ساینده حدود آستانه‌ای پایین و بحرانی بالا وجود دارد، به نحوی که در غلظت‌های کمتر از حد آستانه‌ای، ذرات ساینده توانایی انجام رفتگی سطحی را نداشته و میزان تخریب بسیار اندک است. همچنین در غلظت‌های بیشتر از حد بحرانی بالایی، برهم‌کنش بین ذرات افزایش یافته و ذرات بازتاب شده از سطح مانع از برخورد دیگر ذرات به سطح نمونه شده و نرخ کاهش وزن با افزایش غلظت ذرات ساینده تغییر چندانی نمی‌کند [۶].

همچنین مشخص شده است که افزایش غلظت ذرات ساینده در پدیده رفتگی - خوردگی فولادهای زنگ‌نزن، منجر به افزایش برداشت لایه روپین سطحی و به تبع آن، افزایش دانسیته جریان خوردگی شده است [۷]. مقاومت به خوردگی فولادهای زنگ‌نزن به دلیل تشکیل لایه‌ای چسبنده و مقاوم از ترکیبات حاوی کروم است که همچون سدی در برابر انحلال آندی فلز زیرلایه خود مقاومت می‌کند [۸]. فولادهای زنگ‌نزن مارتنزیتی دسته‌ای از فولادهای زنگ‌نزن هستند که از خواص مکانیکی عالی و مقاومت متوسط به خوردگی برخوردارند [۹]. این خواص منجر به استفاده از این آلیاژها در مکان‌هایی شده است که نمی‌توان از دیگر انواع فولادهای زنگ‌نزن بهره گرفت. از کاربردهایی سخت همچون پره‌های توربین‌های بخار، مخازن تحت فشار، پره‌های هم‌زن‌های مورد استفاده در صنایع معدنی، ابزارهای برشی و قطعات مورد استفاده در سازه‌های دریایی مرتبط با استخراج نفت می‌توان به عنوان انواع کاربردهای فولادهای زنگ‌نزن مارتنزیتی نام برد [۹-۱۲]. ساختار فولادهای زنگ‌نزن مارتنزیتی در حالت آنیل حاوی کاربیدهای کروی در

² X. Hu¹ Synergy

هر آزمون در محلول استون شستشو داده شدند و توسط ترازویی با دقت ۰/۱ میلی گرم توزین گردیدند. برای نرماله کردن داده ها بر حسب تعداد ذرات برخوردی، کاهش وزن نمونه ها بر $\sin \alpha$ زاویه برخورد دوغاب با سطح نمونه (است) تقسیم شدند. به منظور شناسایی مکانیزم های رفتگی و خوردگی، از تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی استفاده گردید.



شکل ۱: تصویر شماتیک دستگاه آزمون رفتگی - خوردگی.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- آزمون خوردگی ساکن

به منظور بررسی خواص خوردگی آلیاژ مورد استفاده در این تحقیق، از آزمون پلاریزاسیون تافل برای تخمین نرخ خوردگی ساکن آلیاژ در محلول ۳/۵ درصد NaCl استفاده شد. شکل ۲ منحنی پلاریزاسیون تافل آلیاژ AISI 420 را در محلول ۳/۵ درصد NaCl ساکن نشان می دهد. با استفاده از استاندارد ASTM G 102 نرخ خوردگی (C) برای این آلیاژ، برابر با 10^{-5} میلی گرم بر سانتی متر مربع ساعت ($\text{mg/cm}^2 \cdot \text{h}$) به دست می آید.

۳-۲- آزمون های رفتگی خالص

به منظور بررسی اثر غلظت ذرات ساینده بر نرخ رفتگی نمونه های فولادی، آزمون های رفتگی خالص تحت حفاظت کاتدی توسط دستگاه آزمون رفتگی برخوردی در غلظت های

زمینه ای فریتی است [۱۳]. تحقیقات نشان داده اند که کاربیدهای موجود در آلیاژ AISI 420 از نوع $M_{23}C_6$ است [۱۴]. هدف از تحقیق پیش رو، بررسی اثر غلظت ذرات ساینده بر نرخ رفتگی و رفتگی - خوردگی آلیاژ AISI 420 و نیز بررسی وابستگی شدت هم افزایی به غلظت ذرات ساینده است.

۲- مواد و روش تحقیق

ترکیب شیمیایی و سختی نمونه های تهیه شده از فولاد AISI 420 مورد استفاده در این تحقیق در جدول ۱ آورده شده است. نمونه های آزمون به صورت استوانه هایی با قطر و ارتفاع ۵ میلی متر تهیه شد و سطحی که در معرض برخورد قرار می گیرد تا سنباده ۱۲۰۰ پرداخت گردید. ذرات ساینده مورد استفاده، ذرات سیلیس (SiO_2) طبیعی با محدوده اندازه ذرات ۵۰۰-۲۵۰ میکرومتر بود. سختی ذرات ساینده در حدود ۱۰۰۰ ویکرز تخمین زده می شود [۴]. آزمون ها توسط دستگاه رفتگی - خوردگی برخوردی که توانایی انجام همزمان آزمون های الکتروشیمیایی را دارد انجام شد. شکل ۱ تصویر شماتیک دستگاه آزمون به کار گرفته شده در این تحقیق را نشان می دهد. زاویه بین سطح نمونه و جهت برخورد سیال، برابر با ۵۰ درجه ثابت نگاه داشته شد. آزمون های رفتگی - خوردگی و رفتگی خالص در محلول ۳/۵ درصد NaCl تحت سرعت برخورد ۶/۵ متر بر ثانیه در غلظت های ۳۰، ۶۰ و ۹۰ گرم بر لیتر ذرات ساینده به مدت ۴۵ دقیقه صورت گرفت. آزمون های رفتگی تحت شرایط حفاظت کاتدی انجام شد. برای اعمال حفاظت کاتدی طبق استاندارد ASTM G5، پتانسیلی حدود یک ولت منفی تر از پتانسیل مدار باز مشاهده شده برای نمونه های آزمایش استفاده شد. در این آزمون ها از الکترودهای نقره/نقره کلرید به عنوان الکتروود مرجع و گرافیت به عنوان الکتروود کمکی استفاده شد. آزمون خوردگی ساکن توسط دستگاه پتانسیواستات/گالوانواستات مدل EG&G 273A بر روی نمونه فولادی در محیط آبی ۳/۵ درصد NaCl با سرعت روبش پتانسیل ۳ mV/s انجام گردید. نمونه ها قبل و بعد از

جدول ۱: ترکیب شیمیایی و سختی آلیاژ AISI 420

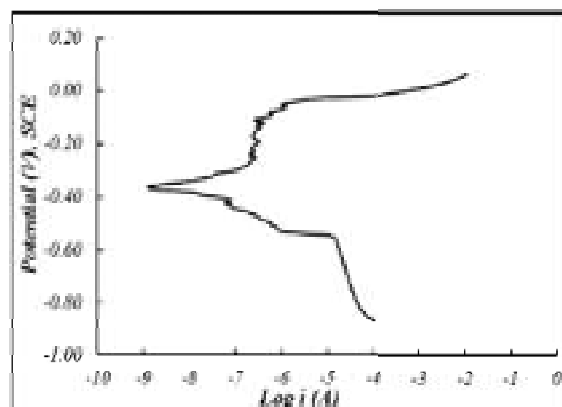
%Fe	%C	%Cu	%Cr	%Mn	%Si	%Ni	%Al	%W	سختی (ویکرز)
باقیمانده	۰/۱۸	۰/۱۱	۱۲/۶۰	۰/۸۱	۰/۵۸	۰/۲۷	۰/۰۲	۰/۰۲	۳۲۰±۱۰

از برخورد ذرات ساییده به سطح است [۱۵]. این لبه‌ها در نرخ‌های کرنش شدید (به دلیل سرعت بالای برخورد ذرات ساییده) تشکیل شده‌اند و به وسیله برخوردهای بعدی به سهولت کنده خواهند شد [۱۶]. در حین رفتگی برخوردهای زیادی صورت گرفته و لبه‌ها و حفرات متعدد و روی هم قرار گرفته‌ای تشکیل می‌گردد [۱]؛ به عبارت دیگر زمانی که سطح صاف نمونه اولیه در معرض برخورد ذرات ساییده قرار می‌گیرد، به دلیل مکانیزم‌های برشی^۱ و پارویی^۲، تعداد بسیار زیادی لبه و حفره و ناهمواری تشکیل می‌شود [۱۵]. برخوردهای بعدی ممکن است در مناطق صاف بدون برخورد و یا در همان مکان‌های برخورد قبلی صورت گیرد. اگر ذره به مکان بکر برخورد کند، تولید لبه و حفره می‌کند، اما اگر به مکانی برخورد کند که پیش از آن توسط ذره‌ای دیگر ناهموار شده، ذره تمایل دارد که عمق حفره را بیشتر کرده و ماده تغییر شکل یافته کمتری تولید کند [۱]. همچنین ذرات برخوردی بعدی تمایل به جدا کردن لبه‌های تغییر شکل یافته‌ای که در برخوردهای پیشین تشکیل شده‌اند را دارند. به همین دلیل است که به نظر می‌آید لبه‌های نمونه شکل ۴-ب کوچکتر از لبه‌های نمونه ۴-الف است، زیرا غلظت بالاتر ذرات برخوردی به نمونه ۴-ب، علی‌رغم تشکیل لبه و ناهمواری بیشتر، کندگی و جدا کردن بیشتر را نیز به همراه خواهد داشت.

۳-۳-آزمون‌های رفتگی - خوردگی

آزمون‌های رفتگی - خوردگی در محلول ۳/۵ درصد NaCl و در غلظت‌های ۳۰، ۶۰ و ۹۰ گرم بر لیتر ذرات ساییده به مدت ۴۵ دقیقه انجام شد. نتایج آزمون‌های رفتگی - خوردگی در

۳۰، ۶۰ و ۹۰ گرم بر لیتر انجام گردید. نرخ رفتگی آلیاژ در غلظت‌های مختلف ذرات ساییده در شکل ۳ نشان داده شده است. شکل ۳ نشان می‌دهد که نرخ رفتگی با افزایش غلظت ذرات ساییده افزایش می‌یابد که در توافق با تحقیقات پیشین صورت گرفته در ارتباط با اثر میزان ذرات ساییده بر نرخ رفتگی مواد است [۲، ۴ و ۶]. این افزایش در نرخ رفتگی ناشی از افزایش در تعداد ذرات برخوردی به سطح و در نتیجه میزان کندگی‌های بیشتر است. شکل ۳ نشان می‌دهد که با سه برابر شدن غلظت ذرات ساییده از ۳۰ به ۹۰ گرم بر لیتر، نرخ رفتگی کمتر از دو برابر (در حدود ۲۲٪) افزایش پیدا می‌کند که می‌تواند به دلیل افزایش نرخ کارسختی در غلظت‌های بالاتر ذرات ساییده باشد. کارسختی منجر به افزایش سختی سطح و در نتیجه مقاومت بیشتر در برابر برخورد ذرات می‌شود.

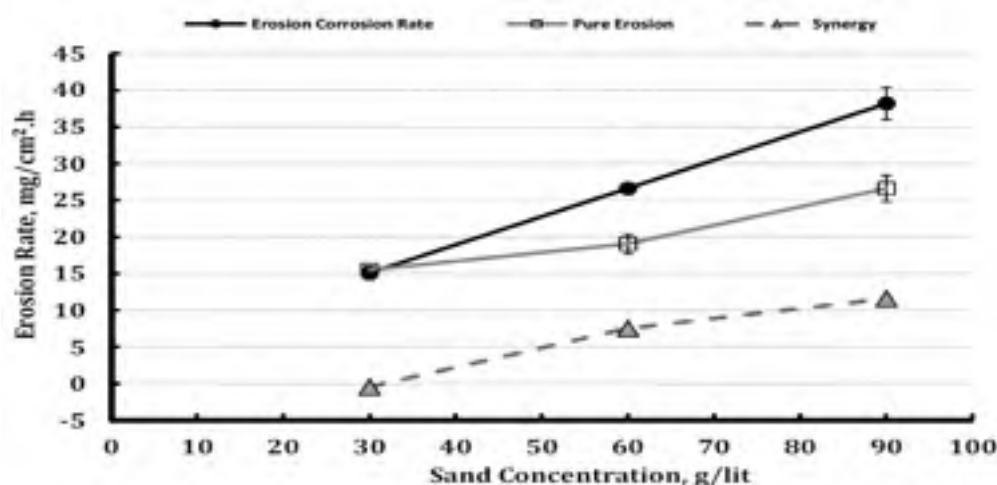


شکل ۲: منحنی پلاریزاسیون تافل آلیاژ AISI 420 در محلول ۳/۵ درصد NaCl.

شکل ۴ تصاویر بدست آمده از میکروسکوپ الکترونی روبشی از سطح نمونه‌های رفتگی در غلظت‌های ۳۰ و ۹۰ گرم بر لیتر را نشان می‌دهد. مهمترین ویژگی سطوح رفتگی مواد نرم، تشکیل لبه‌ها و برآمدگی‌ها و نیز اثرات برشی ناشی

^۱ Cutting

^۲ ploughing



شکل ۳: تغییرات نرخ رفتگی، رفتگی - خوردگی و میزان هم افزایی بین رفتگی و خوردگی برای آلیاژ AISI420 با افزایش غلظت ذرات ساینده در محلول ۳/۵ درصد NaCl.

خوردگی نمونه بسیار کمتر از (نسبت یک به میلیون) کمترین نرخ رفتگی - خوردگی به دست آمده در این پژوهش است، می توان از نرخ خوردگی در مقابل نرخ رفتگی - خوردگی صرف نظر کرد. بنابراین اختلاف بین نرخ رفتگی و نرخ رفتگی - خوردگی با توجه به مقدار بسیار پایین نسبی C ، ناشی از عبارت نرخ هم افزایی S است (روابط ۱ و ۲). برای بررسی بیشتر برهم کنش یا هم افزایی در پدیده رفتگی - خوردگی، میزان هم افزایی در غلظت های مختلف محاسبه و نتایج در شکل ۳ ارائه شده است که نشان می دهد در غلظت ۳۰ g/l ذرات ساینده، هم افزایی منفی و با افزایش غلظت ذرات به ۶۰ و ۹۰ گرم بر لیتر، هم افزایی مثبت ایجاد می شود.

شکل ۳ آورده شده است. همانند آزمون رفتگی، با افزایش میزان ذرات ساینده از ۳۰ به ۹۰ گرم بر لیتر نرخ رفتگی - خوردگی در حدود ۱۵۳٪ افزایش پیدا می کند. مقایسه شیب منحنی های نرخ رفتگی و نرخ رفتگی - خوردگی بر حسب غلظت ذرات ساینده بیان گر وابستگی بیشتر نرخ رفتگی - خوردگی به غلظت نسبت به نرخ رفتگی است. همچنین در غلظت های ۶۰ و ۹۰ گرم بر لیتر ذرات ساینده، میزان نرخ رفتگی - خوردگی به ترتیب ۳۶٪ و ۴۶٪ بیشتر از نرخ رفتگی است؛ در حالی که در غلظت ۳۰ گرم بر لیتر ذرات ساینده، نرخ رفتگی - خوردگی حدود ۳٪ کمتر از نرخ رفتگی است که در محدوده خطای آزمایش می باشد. با توجه با اینکه نرخ



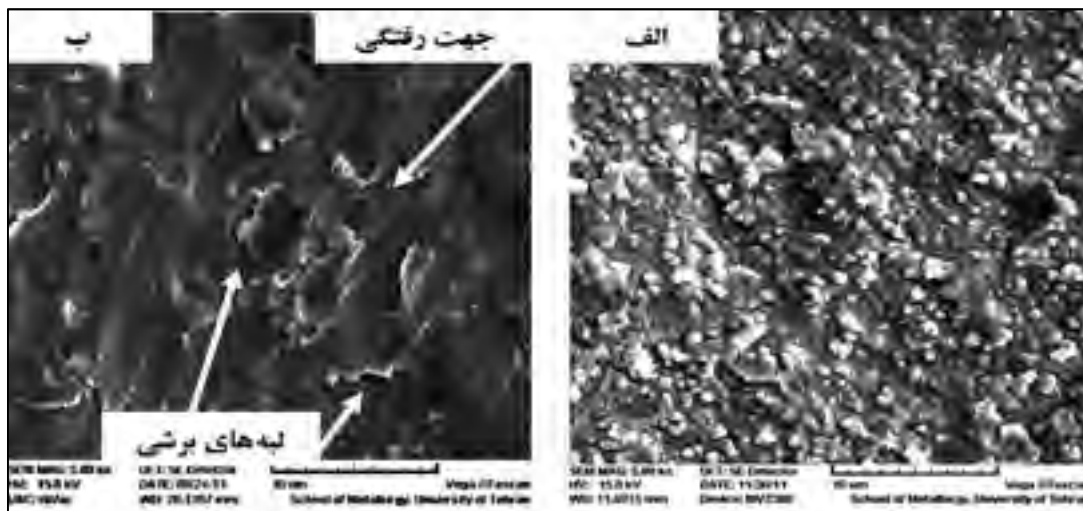
شکل ۴: تصاویر SEM سطوح رفتگی نمونه های فولادی در سرعت ۶/۵ m/s و زاویه برخورد ۵۰ درجه در غلظت های الف: ۳۰ g/l و ب: ۹۰ g/l ذرات ساینده.

مثبت در غلظت های ۶۰ و ۹۰ گرم بر لیتر می شود. افزایش میزان هم افزایی در غلظت ۹۰ g/l نسبت به ۶۰ g/l مربوط به برخورد های بیشتر ذرات ساینده و همچنین برهم کنش شدید تر بین رفتگی و خوردگی در غلظت های بالاتر ذرات ساینده است [۴].

۴- نتیجه گیری

- ✓ با افزایش غلظت ذرات ساینده موجود در محلول، نرخ رفتگی و رفتگی - خوردگی فولاد زنگ نزن مارتزیتی AISI 420 افزایش پیدا می کند.
- ✓ نتایج نشان دهنده هم افزایی مثبت در غلظت ۶۰ و ۹۰ گرم بر لیتر و هم افزایی منفی در غلظت ۳۰ g/l ذرات ساینده بود. همچنین با افزایش غلظت ذرات ساینده، میزان هم افزایی رفتگی و خوردگی افزایش یافت.
- ✓ لبه های برشی مهمترین مشخصه سطوح رفتگی است که این لبه های برشی در تصاویر SEM نیز مشاهده گردید.
- ✓ تنها در سطح نمونه رفتگی - خوردگی در غلظت ۳۰ g/l، محصولات خوردگی مشاهده گردید که عاملی برای ایجاد هم افزایی منفی در این شرایط بود.

شکل ۵ تصاویر SEM سطوح نمونه های رفتگی - خوردگی در غلظت های ۳۰ و ۹۰ گرم بر لیتر ذرات ساینده را نشان می دهد. سطح نمونه رفتگی - خوردگی در غلظت ۳۰ g/l در شکل ۵-الف پوشیده از محصولات خوردگی است، به نحوی که نمی توان جهت برخورد ذرات را تشخیص داد. وجود این محصولات و فیلم های ناشی از خوردگی که می تواند در برابر تعداد برخورد کمتر ذرات در این غلظت (۳۰ g/l) مقاومت کرده و باعث کاهش نرخ برداشت فلز نسبت به حالت رفتگی (تحت حفاظت کاتدی) گردند [۳]. این منجر به ایجاد هم افزایی منفی در غلظت ۳۰ g/l می شود. سطح نمونه رفتگی - خوردگی در غلظت ۹۰ g/l در شکل ۵-ب) نشان می دهد که علاوه بر مشخصه های رفتگی مکانیکی مانند لبه های برشی، نقاط تیره ای روی سطح وجود دارند که می تواند ناشی از خوردگی موضعی (حفره دار شدن) باشد [۱۸و۴]. همچنین اثری از فیلم های خوردگی مشاهده شده در سطح نمونه رفتگی - خوردگی در غلظت ۳۰ g/l بر سطح آن مشاهده نشد. این می تواند به دلیل افزایش در تعداد ذرات برخوردی به سطح باشد که منجر به کاهش پایداری فیلم های سطحی می شود. به عبارت دیگر نرخ برداشت فیلم از نرخ ایجاد آن بیشتر شده است. این باعث ایجاد هم افزایی



شکل ۵: تصاویر SEM از سطوح نمونه های رفتگی - خوردگی در سرعت برخورد ۶/۵m/s و زاویه برخورد ۵۰ درجه در غلظت های الف: ۳۰ g/l و ب: ۹۰ g/l.

مراجع

1. S. S. Rajahram, T.J. Harvey, R.J.K. Wood, "Electrochemical investigation of erosion-corrosion using a slurry pot erosion tester", *Tribology International*, 44, 2011, 232-240.
2. S.S. Rajahram, T.J. Harvey, R.J.K. Wood, "Evaluation of a semi-empirical model in predicting erosion-corrosion", *Wear*, 267, 2009, 1883-1893.
3. R.C. Barik, J.A. Wharton, R.J.K. Wood, K.S. Tan, K.R. Stokes, "Erosion and erosion-corrosion performance of cast and thermally sprayed nickel-aluminium bronze", *Wear*, 259, 230-242.
4. S.S. Rajahram, T.J. Harvey, R.J.K. Wood, "Erosion-corrosion resistance of engineering materials in various test conditions", *Wear*, 267, 244-254.
5. W. Tsai, J.A.C. Humphrey, I. Cornet, A.V. Levy, "Experimental measurement of accelerated erosion in a slurry pot tester", *Wear*, 68, 298-303.
6. X. Hu, A. Neville, "The electrochemical response of stainless steels in liquid-solid impingement", *Wear*, 258, 641-648.
7. H.X. Guo, B.T. Lu, J.L. Luo, "Study on passivation and erosion-enhanced corrosion resistance by Mott-Schottky analysis", *Electrochimica Acta*, 52, 1108-1116.
8. Revie, R. Winston, Uhlig's Corrosion Handbook, 2011, John Wiley & Sons.
9. D. López, J.P. Congote, J.R. Cano, A. Toro, A.P. Tschiptschin, "Effect of particle velocity and impact angle on the corrosion-erosion of AISI 304 and AISI 420 stainless steels", *Wear*, 259, 118-124.
10. A. Nasery Isfahany, H. Saghafian, G. Borhani, "The effect of heat treatment on mechanical properties and corrosion behavior of AISI420 martensitic stainless steel", *Journal of Alloys and Compounds*, 509, 3931-3936.
11. M.C. Tsai, C.S. Chiou, J.S. Du, J.R. Yang, "Phase transformation in AISI 410 stainless steel", *Materials Science and Engineering: A*, 332, 1-10.
۱۲. خلیل رنجبر، محمد پیرنیا، شاپور مرادی، ابراهیم حاجی دولو، "اثر پارامترهای آب تغذیه بر تخریب پره‌های توربین کم فشار در یک واحد نیروگاه بخار"، پنجمین همایش مشترک مهندسی و علم مواد، اصفهان، ایران، آبان ۹۰.
12. J.S Dubey, S.L Wadekar, J.K Chakravartty, "Elevated temperature fracture toughness of AISI 403 martensitic stainless steel", *Journal of Nuclear Materials*, 254, 271-274.
۱۳. علیرضا ناصری اصفهانی، حسن ثقفیان، غلامحسین برهانی و محمد علی سلطانی، "تأثیر عملیات حرارتی بر بهبود مقاومت به خوردگی - رفتگی فولاد AISI 420" دهمین سمینار ملی مهندسی سطح، اصفهان، ایران، اردیبهشت ۸۸.
13. I. Hutchings, *Tribology, Friction and Wear of Engineering Materials*, 1992, Cambridge.
14. R.C. Barik, J.A. Wharton, R.J.K. Wood, K.R. Stokes, "Electro-mechanical interactions during erosion-corrosion", *Wear*, 267, 1900-1908.
15. H. Zeisel, F. Durst, "Computations of erosion-corrosion processes in separated two-phase flows", *NACE Corrosion*, NACE 1990.
16. H. M. Ghasemi, M. Karimi, A. Pasha, M. Abedini, " Erosion-Corrosion Behavior Of 316-SS In Seawater Simulated Environment At Various Impingement Angles", *Regional Tribology Conference*, Bayview Hotel, Langkawi Island, Malaysia, 22-24 November 2011.

تاثیر ترکیب گاز در عملیات نیتراسیون پلاسمایی بر مقاومت به خوردگی فولاد زنگ نزن آستنیتی ۳۰۴ نیتریده شده

علیرضا اکبری^{۱*}، صمد وکیلی^۲

^۱ دانشیار، گروه مهندسی سطح، مرکز تحقیقات مواد پیشرفته، دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی سهند

^۲ کارشناس ارشد مهندسی خوردگی

* نویسنده مسئول: akbari@sut.ac.ir

تاریخ دریافت: ۱۳۹۰/۱۲/۲۵ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۱/۰۳/۳۰

چکیده

در این مقاله تاثیر مقدار نیتروژن محتوی در ترکیب گاز پلاسمای روی مقاومت به خوردگی فولاد زنگ نزن آستنیتی ۳۰۴ نیتریده شده مورد مطالعه قرار گرفته است. فرایند نیتروژن دهی در دماهای 450°C و 500°C با استفاده از تجهیزات نیتراسیون پلاسمایی جریان مستقیم (DC) در مخلوط گازی $\text{H}_2\text{-N}_2$ حاوی ۲۵٪، ۵۰٪ و ۷۵٪ نیتروژن انجام گرفت. ترکیب فازی، ضخامت لایه نیتریدی و سختی سطحی نمونه ها به ترتیب با استفاده از آنالیزهای پراش اشعه X، بررسی های میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و آزمون های ریزسختی سنجی تعیین گردید. مقاومت به خوردگی نمونه ها با انجام آزمون های پلاریزاسیون پتانسیودینامیک در محلول NaCl ۳٪ با استفاده از یک سلول سه الکترودی استاندارد مورد ارزیابی قرار گرفت. نتایج نشان داد که با افزایش دما و غلظت نیتروژن در ترکیب گاز پلاسمای، ضخامت و سختی لایه های نیتریدی افزایش پیدا می کند. نیتراسیون در دمای 500°C و در غلظت های ۵۰٪ و ۷۵٪ نیتروژن در دمای 450°C منجر به تشکیل رسوبات نیتريد کروم علاوه بر آستنیت انبساط یافته شده و منجر به کاهش مقاومت به خوردگی فولاد زنگ نزن آستنیتی ۳۰۴ می شود. نیتريده کردن فولاد زنگ نزن ۳۰۴ در دمای 450°C تنها در غلظت های کم نیتروژن (۲۵٪) منجر به افزایش مقاومت به خوردگی می شود. تغییرات سختی و رفتار خوردگی نمونه های نیتريده شده بر اساس میزان نیتروژن و فازهای تشکیل شده در ساختار لایه نیتريدی مورد بحث و تجزیه و تحلیل قرار گرفت.

کلمات کلیدی: مقاومت به خوردگی، نیتراسیون پلاسمایی، فولاد زنگ نزن آستنیتی، سختی سطحی، خوردگی حفره ای.

Effect of Plasma Gas Composition on the Corrosion Resistance of Nitrided 304 Austenitic Stainless Steel

Alireza Akbari ^{*1}, Samad Vakili ²

1. Associate Professor, Surface Engineering Group, Advanced Materials Research Center, Faculty of Materials Engineering, Sahand University of Technology

2. M. Sc. in Corrosion science & engineering

* Corresponding Author: akbari@sut.ac.ir

Submission: March 14, 2012 Acceptance: June 19, 2012

Abstract

In this paper, the influence of nitrogen content in the plasma gas on the corrosion resistance of austenitic stainless steel (304) was studied. Plasma nitriding was performed using a direct current (DC) glow discharge reactor at temperatures of 450°C and 500°C using H₂-N₂ gas mixtures containing different nitrogen concentrations of 25%, 50% and 75%. Phase composition, nitrided case depth and surface hardness of nitride layer were determined using X-ray diffraction analysis, Scanning Electron Microscope (SEM) observations and microhardness measurements respectively. Corrosion resistance of samples was evaluated by performing potentiodynamic polarization tests which were carried out in 3.5% NaCl solution using a standard three-electrode cell. The results showed that with increasing process temperature and nitrogen concentration in the plasma gas, thickness and hardness of nitrided layers is increased. Plasma nitriding at 500°C and nitrogen concentrations of 50% and 75% at 450°C leads to the formation of chromium nitride precipitates besides the expanded austenite and therefore reduction of corrosion resistance. Plasma nitriding of the 304 stainless steel at 450°C will lead to increased corrosion resistance only using low concentrations of nitrogen (25%) in the plasma gas. Variations in hardness and corrosion resistance of the nitrided samples were discussed based on the nitrogen content and phase composition of the nitride layers.

Keywords: Corrosion Resistance, Plasma Nitriding, Austenitic Stainless Steel, Surface Hardness, Pitting Corrosion.

۱- مقدمه

فولادهای زنگ نزن آستنیتی خانواده مهمی از مواد مهندسی هستند که به دلیل دارا بودن مقاومت به خوردگی و اکسایش بالا، استحکام مکانیکی مناسب، قابلیت شکل پذیری بسیار خوب و مقاومت به خزش در بسیاری از صنایع از جمله صنایع شیمیایی، غذایی، نفت و معماری برای ساخت تجهیزات و راکتورهای تولید مواد شیمیایی، محفظه های خلا، کندانسورها، مبدل های حرارتی، تجهیزات پزشکی و ظروف آشپزخانه کاربرد دارند [۱]. در بسیاری از کاربردها علاوه بر مقاومت به خوردگی، سختی بالا و مقاومت به سایش نیز مورد نیاز است. سختی پایین این فولادها باعث شده تا مقاومت به سایش این فولادها پایین باشد. در قطعات متحرک، این فولادها حین تماس با یکدیگر و یا قطعات دیگر دچار سایش می شوند [۲-۴]. راه های متعددی برای افزایش سختی سطحی و مقاومت به سایش در این فولادها مطالعه شده است [۵]. در سال های اخیر، نیتراسیون پلاسمایی فولادهای زنگ نزن آستنیتی در دماهای پایین، به صورت وسیعی مورد مطالعه و بررسی قرار گرفته و هم اکنون به صورت صنعتی نیز مورد استفاده قرار می گیرد [۵-۱۶]. در دماهای پایین فرایند، در اثر نفوذ نیتروژن یک لایه غنی از نیتروژن به صورت محلول جامد بین نشین در سطح فولاد تشکیل می شود. انحلال مقادیر زیاد نیتروژن به صورت محلول جامد منجر به انبساط شبکه آستنیت می شود. تشکیل فاز آستنیت انبساط یافته [۵ و ۱۴ و ۱۶]، نه تنها منجر به بهبود مقاومت سایشی و سختی سطحی می شود، بلکه مقاومت به خوردگی فولادهای زنگ نزن آستنیتی را نیز بهبود می بخشد [۵ و ۱۰ و ۱۲ و ۱۵-۲۰].

تحقیقات نشان داده است [۱۲ و ۱۵] که نیتراسیون پلاسمایی فولادهای زنگ نزن آستنیتی در دماهای بالا، علی رغم بهبود سختی سطحی و مقاومت سایشی، باعث افت مقاومت به خوردگی این فولادها می شود. از آنجا که مقاومت به خوردگی فولادهای زنگ نزن آستنیتی مدیون تشکیل لایه متراکم اکسید کروم می باشد، نیتراسیون پلاسمایی در دماهای بالا، باعث رسوب نیتريد کروم شده و لذا تخلیه کروم

از نواحی مجاور رسوبات مذکور، باعث از بین رفتن پیوستگی لایه متراکم اکسیدی شده و بنابراین مقاومت به خوردگی فولادهای زنگ نزن آستنیتی کاهش می یابد [۱۲ و ۱۵].

به طور کلی، تاثیر پارامترهای مختلف از جمله دما، فشار گاز و زمان نیتراسیون بر سختی سطحی، مقاومت سایشی و مقاومت خوردگی فولادهای زنگ نزن آستنیتی نیتزیده شده مورد تحقیق و بررسی قرار گرفته است [۹ و ۱۰ و ۱۵ و ۱۷ و ۲۱]. با این وجود، شرایط بهینه مناسبی جهت انجام نیتراسیون پلاسمایی و حصول خواص مناسب مورد نیاز در دسترس نبوده و نیازمند مطالعات بیشتری در این زمینه می باشد.

در این مقاله تاثیر غلظت نیتروژن در ترکیب گاز مورد استفاده در عملیات نیتراسیون پلاسمایی در دماهای 450°C و 500°C بر مقاومت به خوردگی فولاد زنگ نزن آستنیتی مورد بررسی قرار گرفته است. با توجه به این که دمای 450°C به عنوان دمای مرز برای تشکیل رسوبات نیتريد کروم به شمار می رود، عمده آنالیزهای ساختاری و مقاومت به خوردگی برای این دما مورد بررسی قرار گرفته است.

۲- مواد و روش تحقیق

نمونه های استوانه ای شکل با ضخامت ۹ و قطر ۳۰ میلی متر از جنس فولاد زنگ نزن آستنیتی ۳۰۴ با ترکیب شیمیایی مندرج در جدول ۱ با برش از یک میلگرد طولانی تهیه شد. ترکیب شیمیایی عنصری فولاد اولیه با استفاده از آنالیز کوانتومتری تعیین گردید. سطح یک طرف تمامی نمونه ها تا شماره ۳۰۰۰ سنباده زنی شده، سپس توسط خمیر الماسه با اندازه دانه ۱ میکرون پولیش و صیقلی شد. قبل از انتقال به داخل محفظه نیتراسیون، نمونه ها در حمام های تمیز کاری مافوق صوت حاوی استون و متانول هر کدام به مدت ۱۰ دقیقه چربی زدایی شده و سپس با جریان آب مقطر شستشو داده شدند.

عملیات نیتروژن دهی پلاسمایی فولاد زنگ نزن آستنیتی ۳۰۴ با استفاده از تجهیزات نیتراسیون پلاسمایی بر اساس تخلیه

۲۵۰ mV کمتر و ۱۲۵۰ mV بیشتر از پتانسیل مدار باز ثبت گردید.

۳- نتایج و بحث

الگوهای پراش اشعه ایکس نمونه های فولاد زنگ نزن آستنیتی ۳۰۴، قبل و بعد از نیتراسیون پلاسمایی در دمای 450°C در شکل ۱ نشان داده شده است. الگوی پراش اشعه ایکس نمونه نیتریده نشده (اولیه)، حاوی پیک های فاز آستنیت است که شدیدترین پیک در زاویه $43/58$ درجه ظاهر شده است. پیک ایجاد شده در زاویه $44/3$ درجه مربوط به فاز مارتزیت بوده و به احتمال زیاد از استحاله فازی آستنیت در سطح نمونه در اثر کار مکانیکی ناشی از سنباده زنی در مرحله آماده سازی نمونه حاصل شده است. در الگوهای تفرق نمونه های نیتریده شده پیک های مربوط به تشکیل فاز آستنیت انبساط یافته ظاهر شده اند که با γ_N در شکل مشخص شده اند. شدت پیک های γ_N با افزایش مقدار نیتروژن در ترکیب گاز پلاسمای افزایش پیدا کرده است. در حالی که در ترکیب گاز $N_2/25$ ، شدیدترین پیک فاز آستنیت انبساط یافته یعنی پیک (100) به صورت یک پیک شانه ای و ادغام شده با پیک اصلی آستنیت یعنی (100) ظاهر شده است، با افزایش مقدار نیتروژن در ترکیب گاز پلاسمای شدت این پیک زیاد شده و میزان جابه جایی آن نیز به سمت زوایای کوچک تر بیشتر می شود. بزرگترین شدت و بیشترین جابه جایی پیک (100) γ_N در ترکیب گاز حاوی 75% نیتروژن به دست آمده است. از آنجا که میزان جابجایی پیک های فاز آستنیت انبساط یافته بستگی به درصد نیتروژن حل شده در ساختار آستنیت دارد [۲۲]، لذا می توان انتظار داشت با افزایش مقدار نیتروژن در ترکیب گازی میزان نیتروژن حل شده در آستنیت بیشتر شود. در الگوی پراش اشعه ایکس نمونه های نیتریده شده در غلظت 50% و 75% نیتروژن (شکل ۱)، پیک های جدیدی مربوط به فاز نیتريد کروم ظاهر شده است. با افزایش غلظت نیتروژن در ترکیب گاز ورودی، پیک های مربوط به رسوبات نیتريد کروم با شدت بیشتری ظاهر می شوند.

الکتریکی نورانی جریان مستقیم (dc) با ولتاژ اعمالی 520 ولت و شدت جریان 2 آمپر انجام گرفت. کلیه نمونه ها در دو دمای 450°C و 500°C به مدت 6 ساعت در سه ترکیب مختلف گازی $H_2/75 - N_2/25$ ، $H_2/50 - N_2/50$ و $H_2/25 - N_2/75$ تحت عملیات نیتروژن دهی قرار گرفتند. به منظور بررسی ساختار و نوع فازهای تشکیل شده، از دستگاه پراش اشعه ایکس ADVANCED-D8 BRUKER با پرتو $\text{Cu-K}\alpha$ (با طول موج $\lambda = 1.5405 \text{ \AA}$)، تحت ولتاژ 40 KeV و جریان 40 mA استفاده شد. ثبت الگوهای تفرق از زاویه 20 الی 100 درجه و با گام زاویه ای 0.5 درجه و زمان شمارش یک ثانیه در هر گام زاویه ای صورت پذیرفت. جهت ارزیابی لایه نیتريدی تشکیل شده و همچنین مشاهده تغییرات مورفولوژی سطحی در بزرگنمایی های بالاتر، از دستگاه SEM ساخت شرکت CamScan مدل MV 2300 استفاده شد.

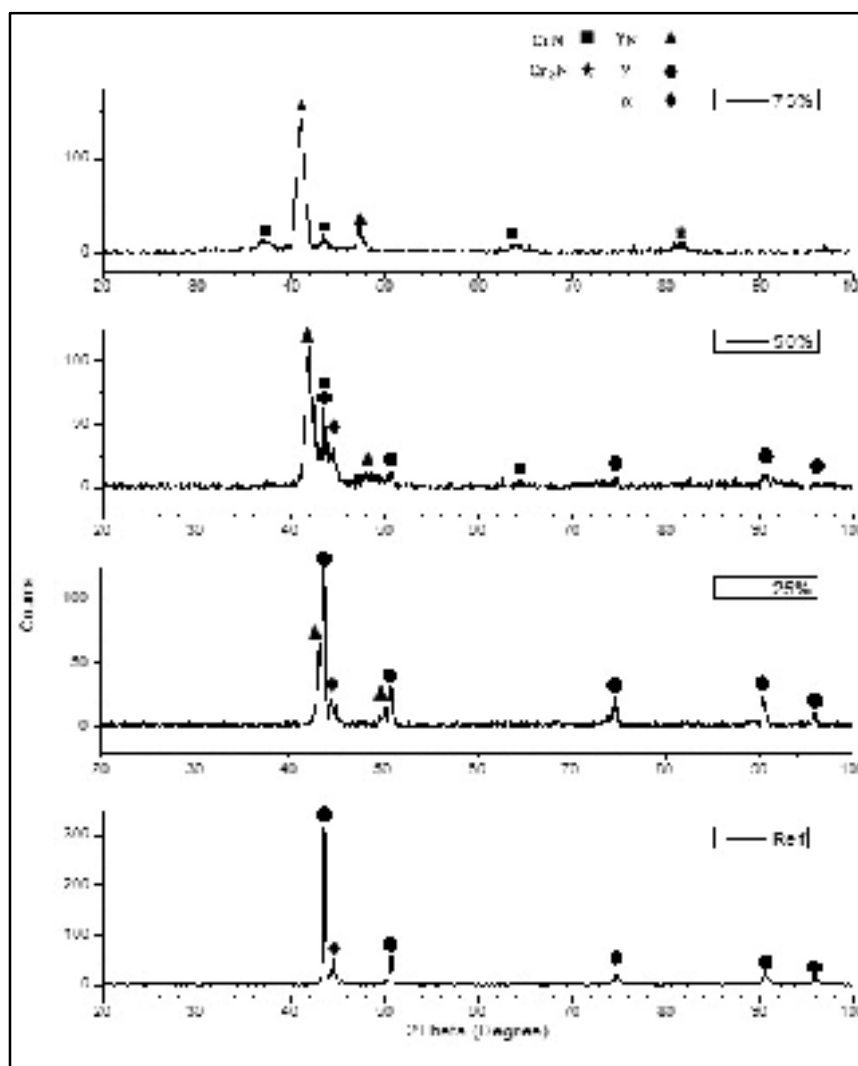
اندازه گیری ضخامت لایه نیتريدی با استفاده از تصاویر SEM از سطح مقطع نمونه ها و نرم افزار Clemex صورت گرفت. برای اندازه گیری سختی سطحی نمونه ها قبل و بعد از عملیات نیتراسیون پلاسمایی، از دستگاه ریزسختی سنج MDPEL-M400 GL استفاده شد. ریز سختی سنجی با استفاده از فرورونده و بیکرز با بار اعمالی 50 gF و مدت زمان اعمال بار 10 s انجام یافت. سختی سنجی از سه نقطه سطحی با فاصله کافی از همدیگر و از لبه نمونه ها انجام و مقدار متوسط آنها به عنوان مقدار عددی سختی و انحراف معیار داده های فوق به عنوان محدوده خطا گزارش گردید. آزمایش پلاریزاسیون مطابق استاندارد ASTM G5-94 با استفاده از دستگاه پتانسیو استات ZAHNER انجام پذیرفت. قبل از آزمون های خوردگی سطح تمامی نمونه ها با استفاده از استون به مدت 10 دقیقه در داخل حمام تمیزکاری مافوق صوت چربی زدایی و تمیز شد. آزمایش مذکور با استفاده از یک سلول سه الکترودی، شامل الکترود کار (نمونه مد نظر)، الکترود شاهد (کالومل اشباع) و الکترود مخالف (از جنس پلاتین و با مساحت 1 cm^2) و در محلول $3/5 \text{ NaCl}$ انجام گرفت. نمودارهای پلاریزاسیون در محدوده پتانسیل اعمالی

جدول ۱: ترکیب شیمیایی عنصری فولاد زنگ نزن آستنیتی ۳۰۴ بر اساس آنالیز کوانتومتری

%C	%Ni	%Cr	%Mn	%Si	%P	%S	%N	%Mo
۰/۰۲۹	۸/۰۲۰	۱۸/۶۵۸	۰/۳۲۱	۰/۴۲۷	۰/۰۵۹	۰/۰۳۳	۰/۰۷۸	۰/۳۲۱
%Co	%Cu	%Nb	%Ti	%V	%W	%Sn	%Al	%Fe
۰/۳۴۰	۰/۷۵۰	۰/۰۵۲	۰/۰۳۲	۰/۰۷۵	۰/۰۴۸	۰/۰۱۶	۰/۰۵۲	تبادل

نیتراسیون پلاسمایی فولادهای زنگ نزن آستنیتی به شمار می‌رود، لذا افزایش غلظت نیتروژن نیز به عنوان عاملی در جهت تشکیل فاز نیتريد کروم نقش مهمی را بازی می‌کند. در دمای نیتراسیون 500°C ، بررسی الگوهای پراش اشعه ایکس حاکی از تشکیل رسوبات نیتريد کروم در تمامی ترکیب های گاز پلاسمای مورد مطالعه است.

این امر نشان گر افزایش درصد حجمی رسوبات نیتريد کروم با افزایش مقدار نیتروژن محلول فاز آستنیت است. این فاز بیشتر در مرزدانه ها رسوب می‌کند. با این که تشکیل رسوب نیتريد کروم وابسته به دما بوده [۲۳] و در نیتراسیون در دماهای بالا اتفاق می‌افتد، ولی با توجه به این که دمای 450°C به عنوان دمای مرز تشکیل رسوبات نیتريد کروم در



شکل ۱: الگوهای پراش اشعه ایکس فولاد AISI 304 قبل و بعد از نیتراسیون پلاسمایی در دمای 450°C و به مدت ۶ ساعت.

نیتروژن در شبکه آستنیت بیشتر می شود. از آنجا که نیتروژن به صورت بین نشین در شبکه آستنیت حل می شود، مقدار نیتروژن حل شده تاثیر به سزایی در افزایش سختی خواهد داشت. لذا درصد وزنی بالای نیتروژن منجر به انبساط بیشتر شبکه بلوری آستنیت می شود. لازم به ذکر است که هر قدر مقدار نیتروژن محلول در شبکه آستنیت بیشتر شود بعد از خنک شدن نمونه تا دمای محیط تنش پسماند فشاری بالاتری در لایه نیتزیدی ایجاد می شود. در حضور تنش های پسماند فشاری مقدار سختی بالاتری اندازه گیری می شود. از طرف دیگر با افزایش دما رسوبات نیتريد کروم به راحتی و در مقادیر زیادتری در ساختار لایه نیتزیدی ایجاد می شود. بررسی های ریزساختاری در مطالعات قبلی [۲۴] نشان داده اند که در کنار تشکیل رسوبات نیتزیدی درشت عمدتاً در مرز دانه ها، رسوبات خیلی ریز نیتريد کروم در داخل دانه ها نیز تشکیل می شوند. تشکیل رسوبات نیتزیدی سخت پراکنده شده در ساختار باعث افزایش سختی می شود.

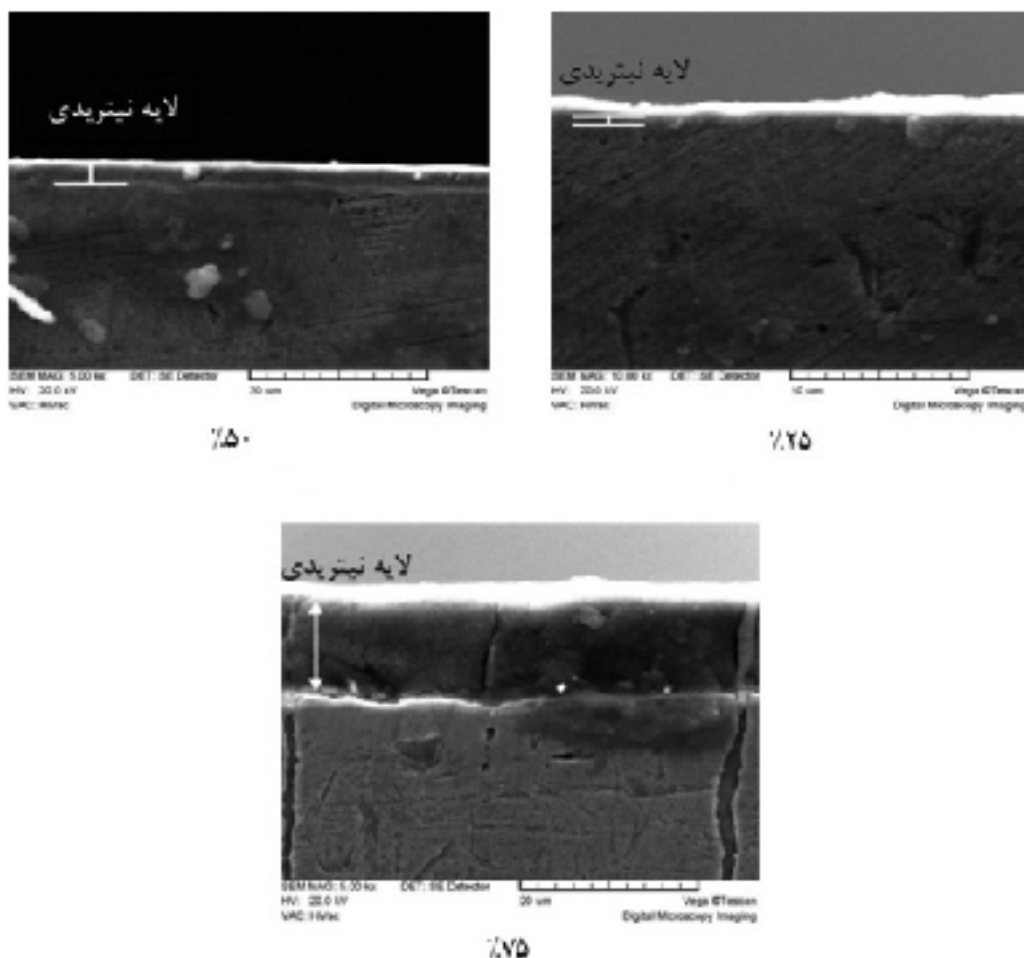
غلظت نیتروژن در گاز پلاسمای نیز از نظر میزان نیتروژن محلول در شبکه آستنیت و میزان رسوبات نیتريد کروم در سختی لایه نیتزیدی تاثیر گذار است. با افزایش دما و غلظت نیتروژن در ترکیب گاز پلاسمای ضحامت لایه نیتزیدی نیز زیاد می شود. با توجه با اینکه مقدار بار اعمالی در اندازه گیری سختی ثابت بود در نمونه هایی با ضحامت کمتر که عمق نفوذ فرو رونده می تواند قابل توجه بوده و سختی لایه می تواند متاثر از سختی کم زیر لایه باشد.

منحنی های پلاریزاسیون نمونه های فولاد زنگ نزن آستنیتی نیتزیده شده در دمای 450°C و در غلظت های مختلف نیتروژن در ترکیب های گاز پلاسمای در شکل ۵ نشان داده شده است. در نمونه های نیتزیده شده، پتانسیل خوردگی نسبت به نمونه اولیه به مقادیر مثبت تر انتقال یافته است. بیشترین انتقال در نمونه نیتزیده شده در ترکیب گاز حاوی ۲۵٪ نیتروژن اتفاق افتاده است. انتقال پتانسیل خوردگی به سمت مقادیر مثبت از نظر ترمودینامیکی، نشان دهنده افزایش مقاومت به خوردگی با انجام نیتراسون پلاسمایی است.

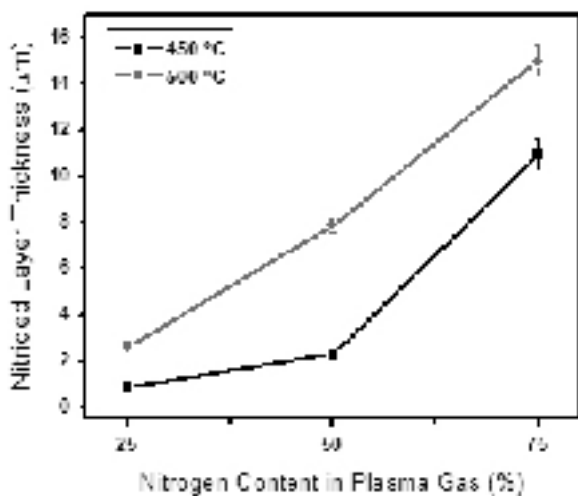
تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از سطح مقطع نمونه های نیتزیده شده در دمای 450°C و در ترکیب های مختلف گاز ورودی در شکل ۲ نشان داده شده است. شکل ۳ تغییرات ضحامت لایه نیتزیدی برای نمونه های نیتزیده شده در دماهای 450°C و 500°C را بر حسب مقدار نیتروژن در ترکیب گاز پلاسمای نشان می دهد. در دمای 500°C لایه نیتزیده شده ضخیم تری نسبت به دمای 450°C به دست آمده است. این امر می تواند ناشی از ضریب نفوذ بالاتر نیتروژن در دمای 500°C باشد.

با افزایش مقدار نیتروژن در ترکیب گاز پلاسمای در هر دو دما ضحامت لایه نیتزیده شده افزایش می یابد؛ به طوری که کمترین ضحامت لایه نیتزیدی در دماهای 450°C و 500°C در ترکیب گاز پلاسمای حاوی ۲۵٪ به ترتیب به بزرگی $0.9\text{ }\mu\text{m}$ و $2.6\text{ }\mu\text{m}$ و بیشترین ضحامت لایه نیتزیدی در این دماها در ترکیب گاز پلاسمای حاوی ۷۵٪ نیتروژن به ترتیب $11\text{ }\mu\text{m}$ و $15\text{ }\mu\text{m}$ به دست آمده است. افزایش ضحامت لایه نیتزیدی بر حسب ترکیب گاز را می توان به افزایش غلظت سطحی نیتروژن در سطح فولاد ربط داد که با افزایش غلظت N_2 در ترکیب گاز ورودی، بیشتر می شود. به این ترتیب اختلاف غلظت بزرگتری بین سطح و عمق نمونه از نظر غلظت نیتروژن محلول به وجود آمده و نیروی محرکه بزرگتری برای نفوذ نیتروژن فراهم می شود. این امر باعث تسریع در امر نفوذ شده و پروفیل نیتروژن پهن تر و ضحامت لایه نیتزیدی بزرگتری به وجود می آید.

تاثیر غلظت نیتروژن بر سختی سطحی فولاد زنگ نزن آستنیتی ۳۰۴، قبل و بعد از نیتراسیون پلاسمایی در شکل ۴ نشان داده شده است. به طور کلی عملیات نیتراسیون پلاسمایی باعث افزایش سختی سطحی قطعه می شود. میزان افزایش سختی سطحی با افزایش دمای فرایند نیتراسیون و افزایش غلظت نیتروژن در ترکیب گاز ورودی، افزایش می یابد. بیشترین مقدار سختی در دمای نیتراسیون 500°C و در غلظت ۷۵٪ نیتروژن و به میزان $1424\text{ HV}_{0.05}$ به دست آمده است. تاثیر دما روی سختی لایه نیتزیده شده از دو نظر قابل بررسی است. اول این که با افزایش دما میزان حلالیت



شکل ۲: تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی تهیه شده از سطح مقطع نمونه فولاد زنگ نزن ۳۰۴ بعد از عملیات نیتراسیون پلاسمایی در دمای 450°C و با غلظت های مختلف نیتروژن.

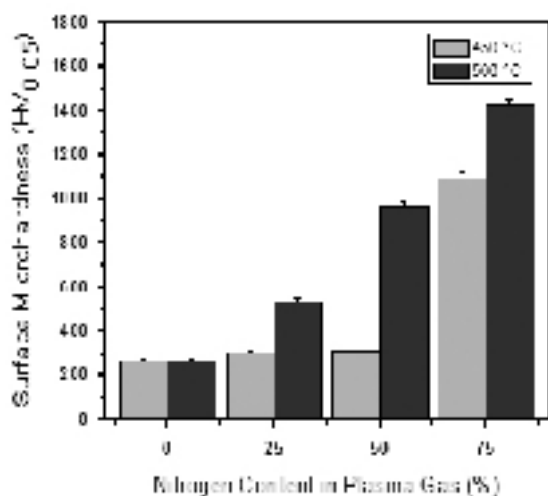


شکل ۳: ضخامت لایه نیتriding بر حسب میزان نیتروژن در ترکیب گاز ورودی نیتراسیون پلاسمایی فولاد زنگ نزن آستنیتی ۳۰۴.

شکل ۶ مقادیر چگالی جریان خوردگی محاسبه شده از نمودارهای پلاریزاسیون نمونه های نیتریده نشده و نیتریده شده در دماهای 450°C و 500°C برحسب غلظت نیتروژن در ترکیب گاز پلاسم را نشان می دهد. ملاحظه می شود تنها چگالی جریان نمونه نیتریده شده در دمای 450°C در غلظت $25\% \text{N}_2$ نسبت به نمونه نیتریده نشده کمتر بوده و مقاومت به خوردگی آن بیشتر است. در دماهای 450°C با افزایش غلظت نیتروژن چگالی جریان خوردگی نمونه های نیتریده شده افزایش و مقاومت به خوردگی آنها کاهش می یابد؛ به طوری که کمترین مقاومت به خوردگی مربوط به نمونه نیتریده شده در غلظت $75\% \text{N}_2$ می شود. در دماهای 500°C در هر سه ترکیب گاز مطالعه شده نمونه های نیتریده شده مقاومت به خوردگی کمتری از نمونه نیتریده نشده

چگالی جریان خوردگی تا حدودی کمتر از از مقادیر گزارش شده در شکل ۶ خواهد بود.

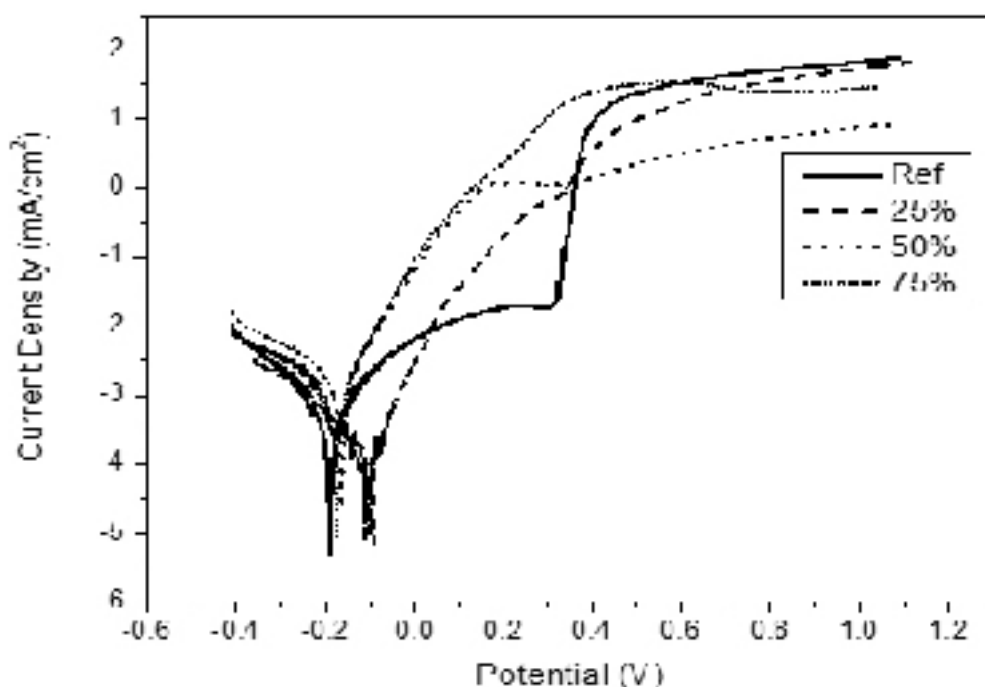
بررسی دقیق تر منحنی های پلاریزاسیون مطابق شکل ۵ نشان می دهد که نمونه نیتریده نشده در چگالی جریان 0.02 mA/cm^2 رفتار روین از خود نشان می دهد و لایه روین تشکیل شده تا پتانسیل حدود 0.31 V پایدار باقی می ماند.



شکل ۴: تأثیر غلظت نیتروژن بر سختی سطحی در عملیات نیتراسیون پلاسمایی فولاد زنگ نزن آستنیتی ۳۰۴.

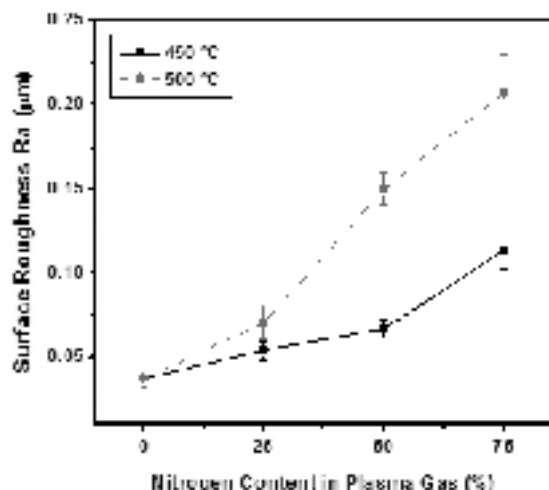
دارند. در دمای 450°C مقاومت به خوردگی وابستگی بیشتری نسبت به ترکیب گاز پلاسما و در نتیجه مقدار نیتروژن نفوذ کرده به داخل قطعه از خود نشان می دهد. علت افزایش سرعت خوردگی و کاهش مقاومت به خوردگی با افزایش غلظت گاز در دمای 450°C و پایین بودن مقاومت به خوردگی نمونه های نیتریده شده در دمای 500°C به تشکیل رسوبات نیتريد کروم در لایه نیتريدی مربوط می شود.

لازم به ذکر است که چگالی جریان خوردگی گزارش شده در شکل ۶ با تقسیم جریان خوردگی اندازه گیری شده به مساحت اسمی (اولیه) نمونه محاسبه شده است؛ در صورتی که بعد از نیتراسیون پلاسمایی زبری سطح افزایش یافته و در نتیجه سطح موثر در معرض محیط خورنده بیشتر از سطح مقطع اسمی نمونه می شود. شکل ۷ نشان گر تغییرات زبری سطح نمونه های نیتریده شده با دما و ترکیب گاز پلاسما است. ملاحظه می شود با افزایش دمای فرایند و غلظت نیتروژن در گاز پلاسما و در نتیجه ضخامت لایه نیتريدی، زبری سطح افزایش می یابد. افزایش زبری سطح در اثر فعال شدن سیستم های لغزشی و تفاوت در میزان نفوذ نیتروژن در دانه های مختلف اتفاق می افتد [۲۵]. لذا مقادیر واقعی



شکل ۵: نمودار پلاریزاسیون فولاد AISI 304 قبل و بعد از نیتراسیون پلاسمایی در دمای 450°C .

افزایش چگالی جریان در حین از بین رفتن لایه رویین در نمونه های نیتریده شده در گاز حاوی ۵۰٪ و ۷۵٪ با شیب کاملاً ملایمی صورت می گیرد.



شکل ۷: تغییرات زبری سطح بر حسب غلظت نیتروژن در گاز پلازما در دماهای مختلف نیتراسیون.

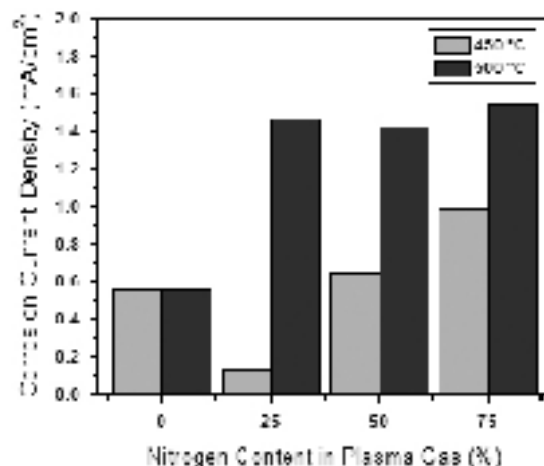
نتایج و بررسی های فوق نشان می دهد که انحلال نیتروژن در فولاد زنگ نزن آستنیتی مقاومت به خوردگی حفره ای نمونه های نیتریده شده را افزایش می دهد. افزایش مقاومت به خوردگی حفره ای در اثر نیتروژن دهی در تعداد زیادی از تحقیقات قبلی نیز مشاهده شده است [۱۵ و ۲۴]. این افزایش وقتی اتفاق می افتد که نیتروژن به صورت محلول جامد در آستنیت حل شده باشد. به طور کلی تاثیر عناصر آلیاژی بر مقاومت به خوردگی حفره ای فولادهای زنگ نزن آستنیتی را با استفاده از عدد هم ارز مقاومت حفره ای (PREN) مطابق رابطه زیر بیان می کنند [۱۵ و ۲۶]:

(۱) $PREN = \%Cr + 3.3(\%Mo) + 16(\%N)$

رابطه فوق نشان گر این است که با افزایش عناصر آلیاژی نظیر کروم، مولیبدن و نیتروژن مقاومت به خوردگی حفره ای نیز افزایش می یابد [۲۶]. در این رابطه، از آنجا که ضریب نیتروژن ۱۶ است لذا تاثیر آن در افزایش مقاومت به حفره دار شدن نسبت به سایر عناصر زیاد است.

مکانیزم های متعددی برای افزایش مقاومت به خوردگی حفره ای توسط نیتروژن ارائه شده است. در مکانیزم

وقتی لایه رویین از بین می رود چگالی جریان از 0.02 mA/cm^2 به حدود 11 mA/cm^2 افزایش می یابد (حدود ۵۵۰ برابر) که نشان گر خوردگی حفره ای شدید در این فولاد است. نمونه های نیتریده شده در دمای 450°C رفتار رویین شدن را به صورت ضعیفی در محدوده باریکی از پتانسیل نشان می دهند؛ به طوریکه در نمونه نیتریده شده در غلظت ۲۵٪ نیتروژن، در محدوده 0.277 V تا 0.337 V یک لایه رویین تشکیل شده و با افزایش پتانسیل از مقدار 0.337 V خوردگی حفره ای و شکستن لایه رویین شروع می شود. از منحنی پلاریزاسیون، افزایش چگالی جریان مربوط به از بین رفتن لایه رویین در این نمونه حداکثر ۶ برابر و از 0.77 mA/cm^2 به حدود 4.4 mA/cm^2 به دست آمد. در نمونه نیتریده شده در غلظت ۵۰٪ نیتروژن لایه رویین در محدوده 0.15 V تا 0.35 V تشکیل می شود و با افزایش پتانسیل از 0.35 V ، چگالی جریان افزایش یافته و لایه رویین از بین می رود. نمونه نیتریده شده در غلظت ۷۵٪ نیتروژن رفتار متفاوتی نسبت به دو نمونه قبلی نشان می دهد؛ به طوریکه می توان گفت طی دو مرحله رویین شدن فلز اتفاق می افتد. لایه رویین اولیه فقط در محدوده کوچکی از پتانسیل به صورت نا پایدار وجود داشته (0.20 V تا 0.227 V) و خارج از این محدوده شروع به شکستن می کند، تا این که در مقدار پتانسیل 0.67 V لایه رویین ثانویه تشکیل می شود.



شکل ۸: تأثیر غلظت نیتروژن در گاز پلازما بر چگالی جریان خوردگی نمونه های نیتریده نشده و نیتریده شده.

۴- نتیجه گیری

نیتراسیون پلاسمایی فولاد زنگ نزن آستنیتی ۳۰۴ در دماهای فرایند 450°C و 500°C با استفاده از تجهیزات نیتراسیون پلاسمایی جریان مستقیم (DC) در مخلوط گازی $\text{H}_2\text{-N}_2$ حاوی ۲۵٪، ۵۰٪ و ۷۵٪ نیتروژن انجام گرفت. بر اساس مشخصه یابی لایه های نیتزیدی و آنالیزهای انجام شده، نتایج زیر قابل ارائه است:

✓ در دمای نیتراسیون 450°C و در ترکیب گاز پلاسمای حاوی ۲۵٪ نیتروژن لایه نیتزیدی عاری از رسوبات نیتزید کروم بوده و با افزایش غلظت نیتروژن علاوه بر آستینیت انبساط یافته رسوبات نیتزید کروم نیز تشکیل می شود.

✓ با افزایش دما و غلظت نیتروژن در ترکیب گاز پلاسمای ضخامت لایه نیتزیدی، سختی و زبری سطحی در نمونه های نیتزیده شده بیشتر می شود. بیشترین سختی به میزان $1424 \text{HV}_{0.05}$ برای نمونه نیتزیده شده در دمای 500°C و غلظت نیتروژن ۷۵٪ به دست آمد. تشکیل رسوبات نیتزیدی نقش قابل توجهی در افزایش سختی لایه های نیتزیدی علاوه بر تشکیل آستینیت انبساط یافته ایفا می کند.

✓ نیتراسیون پلاسمایی در دمای 450°C و در ترکیب گازی $\text{H}_2 - 75\% - \text{N}_2 25\%$ باعث بهبود مقاومت به خوردگی فولاد زنگ نزن آستنیتی ۳۰۴ می شود. افزایش غلظت نیتروژن در ترکیب گاز ورودی (غلظت $50\% \text{N}_2$ و بیشتر) و یا دمای فرایند نیتروژن دهی باعث کاهش مقاومت به خوردگی فولاد زنگ نزن آستنیتی ۳۰۴ به علت تشکیل رسوبات نیتزید کروم می شود.

✓ نیتراسیون پلاسمایی منجر به افزایش مقاومت به خوردگی حفره ای فولاد زنگ نزن آستنیتی ۳۰۴ می شود.

پیشنهادی توسط بابا [۲۷] نقش نیتروژن در بهبود مقاومت به خوردگی حفره ای به صورت زیر تشریح می شود: هنگامی که فولاد زنگ نزن آستنیتی حاوی نیتروژن بین نشین تحت خوردگی حفره ای قرار می گیرد، اتم های نیتروژن، آزاد شده و با H^+ تشکیل NH_4^+ می دهند. این واکنش باعث کاهش یون های H^+ شده و لذا pH محلول افزایش می یابد که این امر باعث روپین شدن مجدد فلز می شود [۲۷]. در نمونه های نیتزیده شده در دمای بالای فرایند و یا غلظت های بالای نیتروژن همه نیتروژن جذب شده به صورت محلول جامد در نیامده، بلکه مقدار قابل توجهی از آن به صورت نیتزید کروم رسوب می کند. میزان نیتزید کروم تشکیل شده مطابق الگوهای پراش اشعه ایکس (شکل ۱) با افزایش غلظت نیتروژن و دمای نیتراسیون بیشتر می شود.

با افزایش میزان نیتروژن در نمونه های نیتزیده شده و همچنین به دلیل دمای بالای فرایند نیتراسیون، کروم موجود در ساختار فولاد نفوذ کرده و با نیتروژن، به صورت نیتزید کروم در مرزخانه ها رسوب می کند. علاوه بر اینکه تشکیل رسوب می تواند مکانیزم خوردگی لایه نیتزیدی را تحت تاثیر قرار دهد، میزان نیتروژن فعال در جلوگیری از خوردگی حفره ای را نیز کاهش می دهد.

تشکیل نیتزید کروم منجر به تخلیه شدن قشر نازکی از مرزخانه از کروم شده و طی دو مکانیزم متفاوت منجر به افزایش شدت خوردگی می شود. مکانیزم اول مربوط به کاهش غلظت کروم موجود به زیر مقدار بحرانی لازم برای تشکیل لایه روپین می شود. مکانیزم دوم مربوط به تشکیل پیل گالوانیکی بین فاز نیتزید کروم و ناحیه آستینیت فقیر از کروم می شود. بدین ترتیب این نواحی به شدت مستعد خوردگی می شوند.

مراجع

1. M. McGuire, *Stainless steels for design engineers*, ASM International, 2008.
2. Z. Y. Yang, M. G. S. Naylor, D. A. Rigney, Sliding wear of 304 and 316 stainless steels, *Wear*, Vol. 105, 1985, pp. 73-86.
3. K.-L. Hsu, T. M. Ahn and D. A. Rigney, Friction, wear and microstructure of unlubricated austenitic stainless steels, *Wear*, Vol. 60, 1980, pp.13-37.
4. A. F. Smith, Influence of environment on the unlubricated wear of 316 stainless steel at room temperature, *Tribol. Inter.*, Vol. 19, 1986, pp. 3-10.
5. T. Bell, Surface engineering of austenitic stainless steel. *Surface Engineering*, Vol. 18, No. 6, 2002, pp. 415-422.
6. L. Poirier, Y. Corre, J. P. Lebrun, Solutions to improve surface hardness of stainless steels without loss of corrosion resistance, *Surface Engineering*, Vol. 18, No. 6, 2002, pp. 439-442.
7. J. P. Lebrun, L. Poirier, D. Hertz and C. Lincot, Environmentally friendly low temperature plasma processing of stainless steel components for nuclear industry, *Surf. Eng.*, Vol. 18, No. 6, 2002, pp. 423-428.
8. Y. Sun T. Bell, G. Wood, Wear behaviour of plasma-nitrided martensitic stainless steel, *Wear*, Vol. 178, 1994, pp. 131-138.
9. C. M. Lepienski, F. C. Nascimento, C. E. Foerster, S. L. R. da Silva, C. J. de M. Siqueira, C. Alves Jr, Glow discharge nitriding in AISI 304 at different nitrogen-hydrogen atmospheres: Structural, mechanical and tribological properties, *Mater. Sci. Eng. A*, Vol. 489, 2008, pp. 201-206.
10. Z. Cheng, C. X. Li, H. Dong, T. Bell, Low temperature plasma nitrocarburising of AISI 316 austenitic stainless steel, *Surf. Coat. Technol.*, Vol. 191, 2005, pp.195-200.
11. J. F. Lin, K. W. Chen, C. C. Wei, C-F. Ai, The effects of differing nitrogen implantation conditions on penetration depth, mechanical properties, and tribological behavior of plasma-nitrided AISI 304 stainless steel, *Surf. Coat. Technol.*, Vol. 197, 2005, pp. 28-38.
12. W. Liang, Surface modification of AISI 304 austenitic stainless steel by plasma nitriding, *Appl. Surf. Sci.*, Vol. 211, 2003, pp. 308-314.
13. W. Liang, X. Bin, Y. Zhiwei, S. Yaqin, The wear and corrosion properties of stainless steel nitrided by low-pressure plasma-arc source ion nitriding at low temperatures. *Surf. Coat. Technol.*, Vol. 130, 2000, pp. 304-308.
14. N. Yasumaru, Low temperature ion nitriding of austenitic stainless steels, *Mater. Trans., JIM*, Vol. 39, No.10, 1998, pp. 1046-1052.
15. C. X. Li, T. Bell, Corrosion properties of active screen plasma nitrided 316 austenitic stainless steel, *Corr. Sci.*, 2004. 46: p. 1527-1547.
16. J. P. Rivière, C. Templier, A. Declémy, O. Redjda, Y. Chumlyakov, G. Abrasonis, Microstructure of expanded austenite in ion-nitrided AISI 316L single crystals, *Surf. Coat. Technol.*, Vol. 201, 2007, pp. 8210-8214.
17. M. Kuczynska-Wydorska, J. Flis, Corrosion and passivation of low-temperature nitrided AISI 304L and 316L stainless steels in acidified sodium sulphate solution, *Corr. Sci.*, Vol. 50, 2008, pp. 523-533.
18. Y. Sun, Enhancement in corrosion resistance of austenitic stainless steel by surface alloying with nitrogen and carbon. *Materials Letters*, Vol. 59, 2005, pp. 3410-3413.
19. L. Nosei, S. Farina, M. Ávalos, L. Náchez, B.J. Gómez, J. Feugeas, Corrosion behavior of ion nitrided AISI 316L stainless steel, *Thin Solid Films*, Vol. 516, 2008, pp. 1044-1050.

20. J. Flis, M. K., Effect of Low-Temperature Plasma Nitriding on Corrosion of 304L Stainless Steel in Sulfate and Chloride Solutions, *Journal of Electrochemical Society*, Vol. 151, 2004, pp. B573-B580.
21. J. N. Feugeas, B. J. Gomez, G. Sanchez, J. Ferron, A. Craievich, Time evolution of Cr and N on AISI 304 steel surface during pulsed plasma ion nitriding. *Thin Solid Films*, Vol. 424, 2003, pp. 130-138.
22. R. Valencia-Alvarado, γ_N -shift as a function of N_2 content in AISI 304 nitriding. *Vacuum*, Vol. 81, 2007, pp. 1434-1438.
23. L. E. Murr, A. Advani, S. Shankar, D. G. Atteridge, Effects of deformation (strain) and heat treatment on grain boundary sensitization and precipitation in austenitic stainless steels. *Materials Characterization*, Vol. 24, No. 2, 1990, pp. 138-158.
24. A. Toro, W. Z. Misiolek, A. P. Tschiptschin, Correlations between microstructure and surface properties in a high nitrogen martensitic stainless steel, *Acta Mater.*, Vol. 51, 2003, pp. 3363-3374.
25. A. Akbari, R. Mohammadzadeh, C. Templier, J.P. Riviere, Effect of the initial microstructure on the plasma nitriding behavior of AISI M2 high speed steel. *Surf. Coat. Technol.*, Vol. 204, 2010, pp. 4114-4120.
26. L. L. Shreir, R. A. Jarman, G. T. Burstein, *Corrosion, Metal/Environment Reactions*. 3rd ed., Vol. 1, Oxford: Butterworth-Heinemann, 1994.
27. H. Baba, T. Kodama, Y. Katada, Role of nitrogen on the corrosion behavior of austenitic stainless steels. *Corr. Sci.*, Vol. 44, 2002, pp. 2393-2407.

بررسی امکان استفاده از تکنیک پالس گذرای گالوانواستاتیک در خوردگی میلگردهای تیر بتنی

علی قدس*^۱، محمدرضا سهرابی^۲، محمود میری^۲

^۱ دانشجوی دکتری سازه، گروه عمران، دانشگاه سیستان و بلوچستان

^۲ استادیار گروه عمران، دانشگاه سیستان و بلوچستان

* نویسنده مسئول: ghodscivil@gmail.com

تاریخ دریافت: ۱۳۹۰/۱۱/۱۷ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۱/۰۴/۱۵

چکیده

در این مقاله آهنگ خوردگی میلگرد در سازه های بتنی به روش پاسخ پتانسیل گذرا در فصل مشترک خوردگی با ایجاد اختلال پالس گالوانواستاتیک کوچک بررسی شده است. در این پژوهش اندازه گیری ها روی میلگردهای فولادی در حال خورده شدن در تیر بتنی، تحت شرایط خوردگی شدید انجام شده است. مدت اعمال پالس گالوانیک بین ۵ تا ۱۸۰ ثانیه بوده و فاصله جانبی نقطه اندازه گیری از میلگرد بین صفر تا ۴۰۰ میلی متر تغییر نموده است. جهت بررسی نتایج پاسخ گذرای الکتروشیمیایی از آهنگ نمونه گیری یک کیلوهرتز استفاده شده که امکان معادل سازی خوردگی به مجموعه ای از خازن ها و مقاومت های قابل تفکیک را بر خلاف روش های دیگر فراهم می نماید. مقادیر این خازن ها و مقاومت ها متناسب با شرایط خوردگی میلگرد می باشند. در این مقاله در ابتدا آهنگ خوردگی از طریق اجزای مقاومتی مرتبط با فصل مشترک خوردگی محاسبه و سپس با آهنگ خوردگی به دست آمده از روش مقاومت پلاریزسیون خطی (LPR) که کاربرد فراوانی دارد مقایسه شده است. نتایج نشان می دهد روش پالس گذرای گالوانواستاتیک امکان ارزیابی مقاومت پلاریزسیون خطی را فراهم می کند و مقادیر خوردگی به دست آمده از آن قابل اعتمادتر از روش LPR می باشد.

کلمات کلیدی: گالوانواستاتیک، خوردگی میلگرد، پالس گذرا، مقاومت پلاریزسیون خطی.

Studying the Possibility of Using Galvanostatic Pulse Transient Technique in Concrete Beam Bars Corrossion

Ali Ghods ^{*1}, Muhammadreza Sohrabi ², Mahmoud Miri ²

1. PhD student, Civil Eng. Dept., University of Sistan and Baluchestan

2. Assistant professor, Civil Eng. Dept., University of Sistan and Baluchestan

* Corresponding Author: ghodscivil@gmail.com

Submission: February 05, 2012 Acceptance: July 05, 2012

Abstract

In this paper, corrosion rate of bars in concrete structures was examined using transient potential response at corrosion intersection method by stimulating a small galvanostatic pulse. In this study, measurements on steel bars subjected to corrosion in concrete beam were conducted under intensive corrosion conditions. Times of applying galvanic pulse are between 5 and 180 second and lateral distance of measuring point from the bar varies between 0 and 400 mm. To evaluate transient electrochemical responding results, 1 kHz sampling rate was used which allows corrosion equalization with a set of distinguishable capacitors and resistors, despite other methods, their values are proportionate to the bar corrosion conditions. Here, first, corrosion rate is calculated through resistor elements connected with corrosion intersection and then it is compared to the corrosion rate determined using the widely used method Linear Polarization Resistance (LPR). The results demonstrate that Galvanostatic pulse transient technique allows evaluation of Linear Polarization Resistance, and corrosion values gained are more reliable than LPR method.

Keywords: Galvanostatic, Bars Corrosion, Transient pulse, Linear Polarization Resistance.

۱- مقدمه

خوردگی میلگردها در سازه های بتنی به عنوان عامل اصلی خرابی در طول عمر مفید آنها شناخته می شود. در دو دهه گذشته تلاش های قابل توجهی برای تحقیق و توسعه در بحث ارزیابی خوردگی میلگردها در بتن مسلح انجام شده است، اما ابزارهای موثر برای تعیین آهنگ خوردگی سازه های بتن مسلح هنوز در دسترس نیست. برای ارزیابی تعادل خوردگی و آهنگ خوردگی میلگرد در بتن تکنیک های الکتروشیمیایی ارایه شده اند که امکان برآورد بقیه عمر سازه بتنی را فراهم می کنند. معروف ترین و جا افتاده ترین روش در این میان روش تعیین پتانسیل نیم پیل است [۱]، اما این روش تنها محل خوردگی احتمالی را مشخص می کند و در مورد آهنگ خوردگی، ارزیابی کمی انجام نمی دهد.

روش مقاومت پلاریزاسیون خطی یا LPR برای اندازه گیری مستقیم آهنگ خوردگی میلگرد در بتن ارایه شد [۸-۲]. در سال های اخیر این روش بسیار رشد داشته و برای ارزیابی سازه های بتنی که در معرض خوردگی هستند مورد استفاده قرار گرفته است. در این روش یک اختلال DC به میلگرد در حال خورده شدن از سطح بتن وارد می شود و بعد از گذشت زمان از پیش تعیین شده (که در طول آن تعادل جدید برقرار می گردد) پاسخ حالت پایدار به این اختلال اندازه گیری می شود. در روش LPR گالوانواستاتیک اختلال جریان کوچک I_{app} اعمال و تغییرات حاصله در پتانسیل الکتروشیمیایی V_{max} اندازه گیری می گردد. مقاومت پلاریزاسیون R_p را می توان از روی I_{app} و V_{max} محاسبه نمود. در اکثر موارد، معلوم شده است مادامی که حداکثر انحراف V_{max} از پتانسیل تعادل، کمتر از ۳۰ میلی ولت است، آهنگ خوردگی دارای تناسب معکوس با R_p است. راه دیگر برای انجام اندازه گیری های LPR، نتایج روش LPR پتانسیواستاتیک است که اختلال پتانسیل کوچک (ΔE) اعمال و پاسخ جریان حاصله (ΔI) اندازه گیری می شود. هرچند روش LPR مزایای زیادی نسبت به روش نیم پیل دارد و امکان ارزیابی و به دست آوردن مستقیم آهنگ خوردگی را فراهم می کند، اما این روش عیوبی هم دارد؛

ابتدا اینکه اندازه گیری مقاومت پلاریزاسیون از سطح بتن انجام می گردد و نه از سطح میلگرد. بنابراین مقاومت پوشش بتن در آن وارد می شود. مقاومت بتن باید به صورت مستقل اندازه گیری و از مقاومت پلاریزاسیون اندازه گیری شده از سطح بتن کم شود. حتی زمانی که اثر مقاومت پوشش بتن جبران می شود، R_p اندازه گیری شده ممکن است شامل دیگر مؤلفه های مقاومت که ارتباط مستقیمی با خوردگی در سطح میلگرد ندارند باشد؛ مثل اثر پخش آهسته یون در بتن و اثر پوسته ای شدن سطح بتن که قابل تفکیک از R_p نمی باشند. مشکل دیگر، انتخاب زمان تعادل مناسب، هنگامی است که پاسخ جریان با تغییر پتانسیل اعمالی اندازه گیری می گردد [۹-۱۱]. انتخاب یک زمان اندازه گیری نامناسب در مواردی که کاملاً تعادل جدیدی برقرار نشده است می تواند سبب ایجاد خطاهای شدید شود. بنابراین، برای محاسبه دقیق آهنگ خوردگی باید زمان اندازه گیری مناسب برای تعیین مستقیم فرایند مربوط به خوردگی انتخاب شود.

در این مقاله امکان استفاده از روش پاسخ پالس گذرای گالوانواستاتیک برای تیر بتنی با هدف حل مشکلات فوق الذکر مورد بررسی و ارزیابی قرار گرفته است. در این روش یک اختلال پالس گالوانواستاتیک افزاینده از سطح بتن و به روشی مشابه با LPR به میلگرد اعمال و بجای انتظار برای ایجاد تعادل پتانسیل الکتروشیمیایی جدید (بعد از اعمال اختلال جریان و قبل از اندازه گیری تغییر پتانسیل) پاسخ گذرا اندازه گیری می گردد. تحلیل این پاسخ گذرا امکان مشخص نمودن مدل خازن- مقاومت جهت مجزا کردن مقاومت های غیر مرتبط با فرایند خوردگی (مانند پوشش بتن روی میلگرد) و همچنین امکان به دست آوردن دقیق تر آهنگ خوردگی نسبت به روش LPR را فراهم می کند. این روش اولین بار توسط نیوتن و همکاران برای اندازه گیری خوردگی نمونه های بتنی مکعبی مورد استفاده قرار گرفت که نتایج نشان گر دقت بالای این روش بود [۱۲] و سپس توسط گلاس [۱۳]، گزالس [۱۴]، ساتیانارایانان [۱۱] و همکارانش توسعه یافت. در سال ۲۰۰۰ سو و همکاران [۱۵] الگوریتم خاصی را

آزمایش از دستگاه AUTOLAB 302N برای ایجاد اختلال جریان استفاده شد. این دستگاه در صورت نیاز می‌تواند جریان ۱، ۰/۱ و ۰/۰۱ میلی آمپر را اعمال نماید. پاسخ ولتاژ گذرا، با استفاده از این دستگاه با آهنگ نمونه گیری ۱ کیلوهرتز برای جمع آوری داده های پاسخ دینامیکی، پایش و زمان اندازه گیری از ۵ ثانیه تا ۱۸۰ ثانیه انتخاب شد. اختلال جریان تغییر پتانسیل اولیه بین ۲۰ تا ۳۰ میلی ولت را که در منطقه خطی پیشنهادی استرن-گری قرار می‌گیرد، ایجاد می‌کند [۱۷]. بنابراین آزمایش‌های اولیه همواره با استفاده از کوچک‌ترین پالس ممکن انجام می‌شوند. اگر این پالس، سیستم را به اندازه کافی مختل نکند، میلگرد می‌تواند مجدداً به تعادل برسد و جریان برای تغییر پتانسیل مطلوب افزایش می‌یابد. در این مقاله تمام نتایج آزمایش‌های انجام شده روی نمونه میلگرد C1 در این منطقه خطی قرار می‌گیرند، اما بیشتر نتایج آزمایش‌های انجام شده روی میلگرد N1، تغییر پتانسیل بزرگ‌تر از منطقه خطی را حتی اگر از کوچک‌ترین پالس ممکن ۰/۰۱ میلی آمپر استفاده شود، به خود دیدند. به این ترتیب نوعی عدم دقت را انتظار داریم اما آهنگ خوردگی میلگرد N1 آن قدر کوچک است که خطاهای اندازه گیری ناشی از پتانسیل، بیرون از منطقه خطی قرار می‌گیرد که چندان اهمیت ندارد.

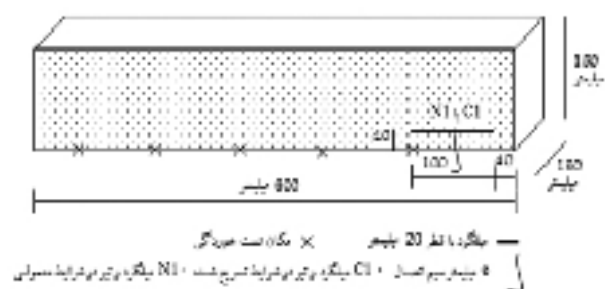
داده های جمع آوری شده از پاسخ پتانسیل گذرا برای به دست آوردن مدار الکترونیک معادل شکل ۳ آنالیز شدند [۱۸]. در اکثر موارد یک مدار ساده راندلس را می‌توان برای مدل نمودن منطقه پوشش بتن و فصل مشترک خوردگی میلگرد استفاده نمود. در این مدار R_Ω مقاومت اهمی پوشش بتن روی میلگرد، C_{dl} خازن دو لایه در سطح میلگرد که نمایانگر لایه رویین روی میلگرد و R_{ct} مقاومت انتقال بار خوردگی در سطح میلگرد می‌باشد. در زمان t ، پاسخ پتانسیل الکتروشیمیایی گذرا (V_t) به اختلال جریان (I_{app}) مطابق شکل ۴ به صورت زیر به دست می‌آید:

$$V_t = I_{app} R_\Omega + I_{app} R_{ct} [1 - \exp(-t / (R_{ct} C_{dl}))] \quad (۱)$$

برای اندازه گیری نرخ خوردگی بتن با این روش در مقایسه با روشهای دیگر ارائه دادند. همچنین پورسایی [۱۶] نیز از این روش جهت ارزیابی چگالی جریان خوردگی و ثابت استرن-گری استفاده نمود که نتایج نشانگر مزیت استفاده از این روش می‌باشد.

۲- مواد و روش تحقیق

با توجه به شکل ۱ اندازه گیری‌های پالس گذرای گالوانواستاتیک و مقاومت پلاریزاسیون خطی LPR روی طول‌های کوتاه میلگرد در تیر بتنی $150 \times 150 \times 600$ میلی‌متر با مقاومت فشاری ۲۸ روزه ۳۳ مگاپاسکال و نسبت آب به سیمان ۰/۶ انجام شد. قطر میلگردها ۲۰ میلی‌متر، طول آنها ۱۰۰ میلی‌متر، ضخامت پوشش بتن آنها ۴۰ میلی‌متر، مساحت سطح میلگردها برابر $6/28$ سانتی‌متر مربع و دارای علائم مشخصه N1 و C1 می‌باشند. C1 نشانگر میلگرد در بتن معمولی است که در محیط تسریع شده (محلول حاوی ۵ درصد کلرید سدیم با اعمال ولتاژ ۶ ولت) به مدت ۹۰ روز نگهداری شده است، در حالیکه N1 بیانگر نمونه مشابه ولی بدون اعمال ولتاژ می‌باشد.

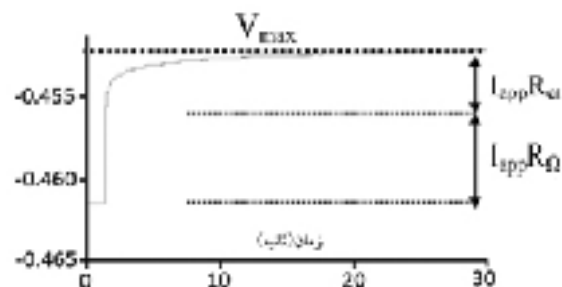


شکل ۱: جزئیات مشخصات تیر بتنی (میلی‌متر).

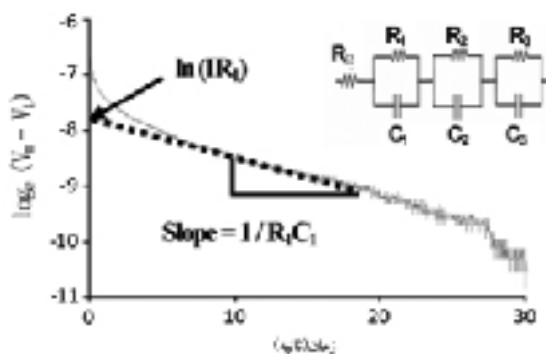
۲-۱- اندازه گیری پالس گذرای گالوانواستاتیک

مطابق شکل ۲ سیستم اندازه گیری سه الکترودی در این آزمایش استفاده شده است. جریان از الکترود کمکی به میلگرد وارد می‌شود که این الکترود با استفاده از یک اسفنج میرا به بتن متصل است و پتانسیل گذرای میلگرد با الکترود مرجع میانی (کلراید نقره/نقره) اندازه گیری می‌شود. در این

خوردگی بهتر است به صورت مجموعه ای از خازن- مقاومت موازی مدل شود. بخش خطی نمودار $\text{Log}_e(V_{\max}-V_t)$ همراه با t را می توان به کرات در دوره های زمانی مختلف برای به دست آوردن مقادیر متناظر مقاومت و خازن استفاده کرد (شکل ۵).



شکل ۴: پاسخ پتانسیل گذرا برای C1.



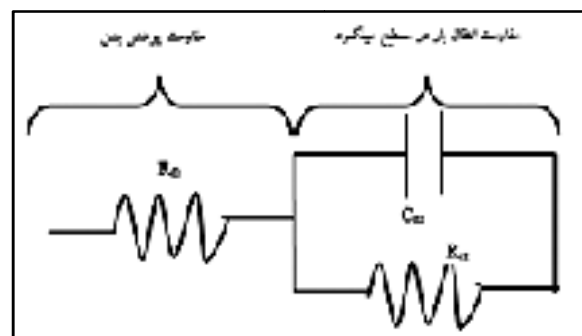
شکل ۵: نمودار $\text{Log}_e(V_{\max}-V_t)$ با زمان برای C1.

از این رو اجزای تفکیک شده را می توان با به دست آوردن شیب هر قسمت، آنالیز و مقاومت و خازن را برای هر بخش تعیین نمود. با معلوم نمودن مقادیر مقاومت و خازن، ثابت زمانی این اجزا به دست می آید که حاصل R_{ct} و C_{dl} است. هر بخش این سیستم را می توان به یک فرایند متفاوت مرتبط نمود. بعضی از این اجزا را می توان به فرایند خوردگی مرتبط نمود، در حالی که بعضی دیگر را می توان به پدیده های دیگری مانند اثر پخش یونی بتن و یا خواص دی الکتریک محیط مرتبط دانست. مقادیر خازن و ثابت زمانی را می توان برای تصمیم گیری در مورد مقاومت هایی که به فرایند خوردگی میانی ارتباط دارند به کار برد. بنابراین جریان

که در آن، R_{ct} مقاومت اهمی پوشش بتن، C_{dl} خازن دو لایه در سطح میلگرد و R_{ct} مقاومت انتقال بار خوردگی در سطح میلگرد است.



شکل ۲: دستگاه اندازه گیری سه الکتروود برای میلگرد در بتن.



شکل ۳: مدار نمونه راندلس [۱۸].

بعد از زمان تعادل مناسب، پاسخ گذرا به پتانسیل پایدار $(V_{\max})$ می رسد که با معادله زیر بیان می شود:

$$V_{\max} - V_t = I_{app} R_{ct} \exp[-t / (R_{cc} C_{dl})] \quad (2)$$

معادله ۲ را می توان با تبدیل لگاریتمی زیر به صورت معادله ۳ بیان نمود:

$$\text{Log}_e(V_{\max}-V_t) = \text{Ln}(I_{app} R_{ct}) - (t / (R_{cc} C_{dl})) \quad (3)$$

نمودار $\text{log}_e(V_{\max}-V_t)$ با زمان t را می توان به صورت نموداری خطی با شیب $1/R_{ct} C_{dl}$ در نظر گرفت (شکل ۵) که به کمک آن می توان R_{ct} و C_{dl} را به دست آورد.

از آنجا که فصل مشترک بتن و میلگرد در حال خوردگی بسیار پیچیده تر از مدل ساده راندلس (یک مقاومت موازی با یک خازن) است، بنابراین نتایج آزمایش حاصله از سیستم

شدند. مقاومت‌های پلاریزاسیون و آهنگ‌های خوردگی i_{corr} برای میلگرد در سازه‌های بتنی در جدول ۱ ارائه شده‌اند [۲۱].

۳- نتایج

پاسخ پتانسیل گذرای الکتروشیمیایی به جریان اعمالی در شکل ۴ ترسیم شده است. افزایش آنی اولیه به خاطر مقاومت اهمی پوشش بتن است که در ابتدا محاسبه و از داده‌های مقاومتی دیگر کم می‌شود. در معادله ۳ ملاحظه می‌شود که نمودار $\text{Log}_e(V_{\max}-V_t)$ در برابر زمان، نموداری خطی با شیب $1/R_{ct}C_{dl}$ به دست می‌دهد که محور عمودی را در $\text{Ln}(I_{app}R_{ct})$ به صورت شکل ۵ قطع می‌کند. تحلیل پتانسیل‌های گذرا در این مقاله بین دو تا چهار مجموعه مقاومت و خازن مجزا انجام می‌شود. نتایج پالس گذرای گالوانواستاتیک در جداول ۲ تا ۵ و نتایج LPR در جدول ۶ و مقایسه آهنگ خوردگی‌ها با این دو روش در جدول ۷ آمده است. به کمک مقدار i_{corr} در جدول ۱، میلگرد C1 تیر در محیط تسریع شده را می‌توان به صورت میلگرد در حال خورده شدن فعال با آهنگ خوردگی بالا طبقه بندی نمود، اما میلگرد N1 را میلگرد غیرفعال بر اساس نتایج LPR و پالس گذرا گالوانواستاتیک نامید.

جدول ۱: آهنگ‌های خوردگی برای میلگرد در تیر

بتنی [۲۱]

$i_{corr}(\mu A/cm^2)$	$R_{ct}(K\Omega cm^2)$	نرخ خوردگی
۱۰-۱۰۰	۰/۲۵-۲/۵	بسیار بالا
۱-۱۰	۲/۵-۲۵	بالا
۰/۱-۱	۲۵-۲۵۰	پایین
<۰/۱	<۲۵۰	غیر فعال

۳-۱- تعیین ثابت‌های زمانی با فرایندهای خوردگی

تحلیل پتانسیل‌های گذرا، امکان شناسایی چندبخش با ثابت‌های زمانی مختلف را فراهم می‌کند. در بررسی این بخش‌ها، مقادیر مقاومت‌های تعیین شده را می‌توان با روشی مشابه روش امپدانس (AC) به فرایند خوردگی نسبت داد [۲۲ و ۲۳].

خوردگی (I_{corr}) را می‌توان با استفاده از معادله ۴ از مقاومت پلاریزاسیون (R_{ct}) که مجموع هر کدام از مقاومت‌های مرتبط با فرایند خوردگی است حساب نمود:

$$I_{corr} = B/R_{ct} \quad (۴)$$

که در آن B ثابت استرن-گری است که معمولاً برای خوردگی فعال برابر ۲۵ میلی ولت [۱۹] و برای خوردگی غیرفعال برابر ۵۰ میلی ولت [۲۰] فرض می‌شود.

۲-۲- اندازه گیری مقاومت پلاریزاسیون خطی

اندازه گیری‌های مقاومت پلاریزاسیون خطی LPR روی میلگردها با دستگاه سه الکترودی (شکل ۱) با روش پتانسیواستاتیک و گالوانواستاتیک انجام شد. در روش پتانسیواستاتیک، میلگرد به صورت لحظه‌ای تا ۱۰ میلی‌ولت (ΔE) در جهت مثبت پلاریزه می‌شود و این جریان می‌تواند برای دوره زمانی انتخابی یعنی ۹۰ ثانیه متعادل شود. در پایان این دوره تعادل، مقاومت پلاریزاسیون (R_p) با استفاده از معادله زیر حساب می‌شود:

$$R_p = \Delta E / \Delta I \quad (۵)$$

از آنجا که مقاومت R_{Ω} (مقاومت پوشش بتن) در اندازه‌گیری‌ها وارد شده است لذا باید R_p را اصلاح کرد. مقاومت پوشش بتن با اندازه گیری AC، ۳۰۰ هرتز قبل از اندازه گیری LPR تعیین شد. مقاومت انتقال بار R_{ct} آهنگ جریان خوردگی I_{corr} را کنترل می‌کند که به صورت زیر محاسبه می‌شود:

$$I_{corr} = B / (R_p - R_{\Omega}) = B / R_{ct} \quad (۶)$$

به علاوه:

$$i_{corr} = I_{corr} / A \quad (۷)$$

که در آن B ثابت استرن-گری، i_{corr} چگالی جریان خوردگی و A مساحت سطح میلگرد است.

در روش گالوانواستاتیک اختلال جریان کوچک $(\Delta I)_{app}$ اعمال و تغییرات حاصله در پتانسیل الکتروشیمیایی $\Delta E / V_{\max}$ بعد از تعادل جدید اندازه گیری می‌شود (یعنی بعد از ۹۰ ثانیه). مقاومت انتقال بار (R_{ct}) و آهنگ خوردگی (i_{corr}) به همان شیوه با استفاده از معادلات ۵-۷ حساب

جدول ۲: نتایج برای میلگرد خورده شده فعال C1 در فواصل جانبی مختلف (پالس ۹۰ ثانیه و ۰/۰۱ میلی آمپر)

مقاومت ($k\Omega cm^2$)	فاصله جانبی (میلی متر)				
	۰	۱۰۰	۲۰۰	۳۰۰	۴۰۰
R_{Ω}	۲۳/۴	۴۰/۳	۵۶	۷۲/۸	۹۷/۵
$R_1(C1>1000 \mu F/cm^2)$	۹/۷	۱۰/۱	۱۳	۱۴/۸	۱۷
$R_2(100<C2>1000 \mu F/cm^2)$	۶/۸	۷/۲	۶/۱	۷/۱	۷/۴
$R_3(10<C3>100 \mu F/cm^2)$	۴/۸	۵/۲	۴/۴	۴/۵	۵/۴
$R_4(1<C4>10 \mu F/cm^2)$	۵/۲	۵/۲	۳/۵	۶/۱	۵/۶

جدول ۳: نتایج برای میلگرد خورده شده غیر فعال N1 در فواصل جانبی مختلف (پالس ۹۰ ثانیه و ۰/۰۱ میلی آمپر)

مقاومت ($k\Omega cm^2$)	فاصله جانبی (میلی متر)				
	۰	۱۰۰	۲۰۰	۳۰۰	۴۰۰
R_{Ω}	۲۹/۳	۴۴/۲	۴۹/۴	۵۷/۲	۷۰/۲
$R_1(50<C1>100 \mu F/cm^2)$	۱۲۰۶	۱۳۵۳	۱۲۸۹	۱۱۲۰	۱۱۸۷
$R_2(30<C2>50 \mu F/cm^2)$	۸۴/۵	۱۱۳	۷۸	۶۶/۳	۶۷/۶
$R_3(10<C3>30 \mu F/cm^2)$	۴۶/۸	۵۲	۳۱/۲	۳۹	۲۶
$R_4(1<C4>10 \mu F/cm^2)$	-	۱۱	۱۴/۳	۱۲/۴	۱۰/۴

جدول ۴: نتایج برای میلگرد خورده شده فعال C1 در زمان‌های اندازه گیری مختلف (پالس ۰/۰۱ میلی آمپر)

T (s)	R_{Ω} ($k\Omega cm^2$)	R_1 ($k\Omega cm^2$)	C_1 ($\mu F/cm^2$)	R_2 ($k\Omega cm^2$)	C_2 ($\mu F/cm^2$)	R_3 ($k\Omega cm^2$)	C_3 ($\mu F/cm^2$)	R_4 ($k\Omega cm^2$)	C_4 ($\mu F/cm^2$)	ΣR_{ct} ($k\Omega cm^2$)	i_{corr} ($\mu A/cm^2$)
۵	۱۶/۲	۶	۵۷۰	۵/۴	۷۷	۳/۱	۱۵	-	-	۱۴/۵	۱/۷۲
۱۰	۱۶/۲	۶/۹	۷۰۶	۵/۳	۷۱	۳/۶	۱۰	-	-	۱۵/۸	۱/۵۸
۳۰	۱۶/۲	۶/۹	۳۵۴۱	۴/۸	۶۰۶	۵/۴	۵۲	۳	۱۰	۱۳/۲	۱/۹
۶۰	۱۶/۲	۹/۲	۴۸۷۶	۴/۶	۸۸۲	۵/۴	۶۹	۳/۶	۱۰/۱	۱۳/۶	۱/۸۴
۹۰	۱۶/۲	۱۰/۲	۶۶۴۳	۵	۱۱۶۸	۶/۱	۶۸	۳/۶	۹/۹	۹/۷	۲/۵۷
۱۸۰	۱۶/۲	۱۹/۹	۷۷۵۲	۴/۹	۹۰۵	۵/۸	۶۵	۳/۵	۱۰	۱۴/۲	۱/۷۶

جدول ۵: نتایج برای میلگرد خورده شده غیر فعال N1 در زمان‌های اندازه گیری مختلف (پالس ۰/۰۱ میلی آمپر)

T (s)	R_{Ω} ($k\Omega cm^2$)	R_1 ($k\Omega cm^2$)	C_1 ($\mu F/cm^2$)	R_2 ($k\Omega cm^2$)	C_2 ($\mu F/cm^2$)	R_3 ($k\Omega cm^2$)	C_3 ($\mu F/cm^2$)	R_4 ($k\Omega cm^2$)	C_4 ($\mu F/cm^2$)	ΣR_{ct} ($k\Omega cm^2$)	i_{corr} ($\mu A/cm^2$)
۵	۳۸/۸	۳۰۶	۱۶	۷۴	۱۷	-	-	-	-	۳۸۰	۰/۰۶۶
۱۰	۳۸/۸	۴۸۶	۱۹/۵	۱۱۲	۲۳	-	-	-	-	۵۹۸	۰/۰۴۲
۳۰	۳۸/۸	۹۷۷	۲۷/۳	۱۹۴	۴۹	-	-	-	-	۱۱۷۱	۰/۰۲۱
۶۰	۳۸/۸	۱۳۸۶	۳۴	۲۱۴/۵	۷۳	-	-	-	-	۱۶۰۰	۰/۰۱۶
۹۰	۳۸/۸	۱۵۷۸	۳۶/۴	۱۸۴	۹۱	-	-	-	-	۱۷۶۲	۰/۰۱۴
۱۸۰	۳۸/۸	۱۸۰۹	۴۳	۱۰۴	۲۱۲	۹۰	۳۲/۵	۳۱	۹/۲	۲۰۳۴	۰/۰۱۲

که ممکن است مرتبط با فرایند خوردگی باشند. جدول ۴ تغییرات مقاومت‌ها و خازن‌ها با ثابت‌های زمانی مختلف را برای میلگرد فعال C1 در زمان‌های مختلف نمایش می‌دهد که در آن R_1 با افزایش زمان اندازه‌گیری افزایش می‌یابد، اما مقاومت‌های R_2 ، R_3 و R_4 تغییر شدیدی نمی‌کنند. به علاوه، مقدار ظرفیت خازن مرتبط با این مقاومت (R_1) نیز به شدت با افزایش زمان اندازه‌گیری به ویژه بعد از ۳۰ ثانیه تغییر می‌کند. اما ظرفیت خازن‌های اندازه‌گیری شده در میلگرد غیر فعال نسبت به زمان تغییر نمی‌کنند (جدول ۵).

همان‌طور که در نتایج فوق مشاهده می‌شود، مقاومت مؤلفه‌های مربوط به ظرفیت‌های بزرگ‌تر از $1000\mu F/cm^2$ را می‌توان به مقاومت پخش یونی در بتن نسبت داد و باید در تعیین مقاومت R_{ct} از آنها صرف نظر نمود. جدول ۴ همچنین نشان می‌دهد افزایش زمان اندازه‌گیری اثر زیادی بر مؤلفه‌های مقاومتی نمی‌گذارد. این نشان می‌دهد زمان اندازه‌گیری ۵ ثانیه برای پایداری کامل پاسخ، کافی است. این بدان علت است که فرایند خوردگی میلگردها با آهنگ خوردگی بالا را می‌توان با اجزایی که ثابت‌های زمانی نسبتاً کوتاهی دارند کنترل نمود. اما وضعیت متفاوت میلگرد غیرفعال در جدول ۵ نشان می‌دهد فرایند خوردگی میلگرد غیرفعال با اجزای مرتبط با ثابت‌های زمانی طولانی‌تر کنترل می‌شود. این جدول همچنین نشان می‌دهد زمان اندازه‌گیری ۹۰ ثانیه برای اندازه‌گیری ثابت زمانی در خوردگی میلگرد غیر فعال مورد نیاز است. اما در عمل زمان اندازه‌گیری ۳۰ ثانیه، تقریبی نزدیک هم برای میلگرد خورده شده فعال و غیرفعال است.

اما نکته مهم این است که ظرفیت‌های بی‌ش از $1000\mu F/cm^2$ دارای ثابت‌های زمانی ۳۰ ثانیه یا کمتر برای میلگردهای فعال هستند. از این رو این اجزا را می‌توان در ارزیابی و تعیین آهنگ‌های خوردگی به‌دست آمده از روش LPR داخل نمود که غالباً از مدت تعادل ۳۰ ثانیه استفاده می‌کنند.

اما انتخاب مطمئن اجزای مقاومتی مناسب (در فرایند خوردگی) برای استفاده در تعیین مقاومت پلاریزاسیون (R_{ct}) دشوار است، زیرا مقادیر ظرفیت را می‌توان توسط چند عامل تغییر داد که از جمله آنها می‌توان به زمان اندازه‌گیری اشاره نمود.

اندازه‌گیری پالس گذرای گالوانواستاتیک در آزمایش‌ها بر روی میله‌های C1 (فولاد در حال خورده شدن با آهنگ خوردگی بالا) و N1 (فولاد غیرفعال) با الکتروود مینا و کمکی در فواصل جانبی متفاوت از میله در امتداد سطح تیر انجام شد. دلیل موجود آن است که بخشی از پاسخ به خاطر بخش میانی خوردگی بتن و میلگرد باید ثابت بماند، در حالی که بخش پاسخ ناشی از بتن درحالی که مجموعه الکتروود مینا و کمکی از میله دور می‌شود باید تغییر کند. بنابراین امکان مشخص کردن ارتباط بین اجزای مدار الکترونیکی معادل با فرایند خوردگی فراهم می‌شود. نتایج به صورت خلاصه در جداول ۲ و ۳ آورده شده است.

نتایج جدول ۲ برای میلگرد فولادی در حال خورده شدن (C1) راهنمای خوبی برای مشخص نمودن ارتباط فرایند خوردگی با مقاومت‌هایی است که از روش پالس گذرای گالوانواستاتیک به‌دست آمده‌اند. مقاومت پوشش فوقانی بتن (R_N) با افزایش فاصله جانبی از میلگرد افزایش می‌یابد، زیرا بین میلگرد و الکتروود مینا بتن زیادی وجود دارد. همچنین ملاحظه می‌شود که مقاومت R_1 با افزایش فاصله جانبی از میلگرد افزایش می‌یابد و همه این موارد به خاطر ظرفیت‌های بزرگ‌تر از $1000\mu F/cm^2$ است. اما مقاومت‌های R_2 ، R_3 و R_4 با افزایش فاصله جانبی از میلگرد نسبتاً ثابت می‌مانند. بنابراین مقاومت R_1 ارتباطی با خوردگی در فصل مشترک میلگرد و بتن ندارد و احتمالاً همان‌طور که نیوتن و همکارانش [۱۲] اشاره نموده‌اند، ناشی از اثرات پخش در بتن است.

جدول ۳ نتایج مختلف برای میلگرد غیر فعال N1 را نمایش می‌دهد. مقاومت پوشش بتن (R_N) با افزایش فاصله جانبی از میلگرد افزایش می‌یابد و نیز تمامی مقاومت‌های (R_1 - R_4) با فاصله جانبی از میلگرد نسبتاً ثابت می‌مانند و این نشان می‌دهد

۲-۳- مقایسه نرخ خوردگی تعیین شده با تکنیک LPR و پالس گذرای گالوانواستاتیک

اندازه گیری‌های LPR در میلگردها با استفاده از روش گالوانواستاتیک و پتانسیو استاتیک اجرا و نتایج در جدول ۶ آورده شده است. ملاحظه می‌شود نرخ خوردگی با روش LPR گالوانواستاتیک بیشتر از روش پتانسیو استاتیک است.

جدول ۷ نرخ خوردگی‌های محاسبه شده با آزمایش‌های LPR و پالس گذرای گالوانواستاتیک را نمایش می‌دهد. برای مقایسه مستقیم میان این دو روش، نرخ خوردگی در پالس گذرای گالوانواستاتیک با جمع کردن مقاومت تمام بخش‌های جدا شده و یا کم کردن مقاومت‌هایی که به ظرفیت‌های بیش از $1000\mu F/cm^2$ مرتبط هستند به دست آمد.

نرخ‌های خوردگی محاسبه شده با استفاده از روش LPR معمولاً کمتر از نرخ‌های محاسبه شده با روش پاسخ پالس گذرای گالوانواستاتیک هستند. تفاوت در نرخ خوردگی این دو روش برای میلگردهای فولادی حدود سه برابر است که این مقدار در نرخ خوردگی‌های بالاتر مشخص تر است.

جدول ۷ همچنین نشان می‌دهد نرخ خوردگی محاسبه شده با روش پالس گذرا بسیار بیشتر است، زیرا اجزای مقاومتری مربوط به ظرفیت‌های بیش از $1000\mu F/cm^2$ حذف شده‌اند.

بنابراین نتایج نشان می‌دهند در روش پالس گذرا امکان جداسازی اجزای مقاومتری فراهم شده است و مقاومت‌های غیر مرتبط با خوردگی کسر شده‌اند و آهنگ‌های خوردگی مطمئن‌تری در روش پالس گذرا برای میلگردها نسبت به روش LPR به دست می‌آید.

۴- نتیجه گیری

در این مقاله با استفاده از سه روش پاسخ گذرای پالس گالوانواستاتیک، LPR گالوانواستاتیک و LPR پتانسیو استاتیک به بررسی خوردگی میلگرد در تیر بتنی پرداخته شد که نتایج به صورت زیر می‌باشد:

✓ تکنیک پاسخ گذرای پالس گالوانواستاتیک در این مقاله امکان شناخت دو تا چهار مجموعه مقاومتی و خازنی را با توجه به نقاط مختلف در نظر گرفته شده بر روی بتن و نیز فرایند خوردگی که باعث تغییر در C_{dl} (لایه رویین روی میلگرد) و R_{ct} (مقاومت انتقال بار خوردگی در سطح میلگرد) می‌شود، فراهم نمود.

✓ نتایج پالس گذرای گالوانواستاتیک در زمان اندازه گیری به ویژه برای میلگرد فعال نشان می‌دهد مقاومت اجزا با ظرفیت‌های بالاتر از $1000\mu F/cm^2$ به احتمال زیاد به اثر پخش یونی بتن مرتبط است و با خوردگی ارتباطی ندارد.

جدول ۶: نتایج اندازه گیری LPR (پالس ۹۰ ثانیه)

LPR پتانسیو استاتیک		LPR گالوانواستاتیک		میلگرد
$R_{ct}(k\Omega cm^2)$	$R\Omega(k\Omega cm^2)$	$R_{ct}(k\Omega cm^2)$	$R\Omega(k\Omega cm^2)$	
۴۵/۷	۲۲/۳	۴۲/۷	۲۰/۴	C1
۴۰۶۲	۲۷	۳۲۵۰	۲۸	N1

جدول ۷: مقایسه نرخ خوردگی روش پالس گذرا گالوانواستاتیک و LPR (پالس ۹۰ ثانیه)

LPR پتانسیو استاتیک		LPR گالوانواستاتیک		روش پالس گذرا گالوانواستاتیک				میلگرد
icorr	$R_{ct}(k\Omega cm^2)$	icorr	$R_{ct}(k\Omega cm^2)$	icorr	$R_{ct}(k\Omega cm^2)$	icorr	$R_{ct}(k\Omega cm^2)$	
۰/۵۴۷	۴۵/۷	۰/۵۸۵	۴۲/۷	۲/۵۷	۹/۷	۱/۰۰۴	۲۴/۹	C1
۰/۰۰۶۱	۴۰۶۲	۰/۰۰۷۷	۳۲۵۰	۰/۰۱۴	۱۷۶۲	۰/۰۱۴	۱۷۶۲	N1

✓ در مقایسه روش پالس گذرای گالوانواستاتیک با روش امیدانس که در آن اندازه گیری در حوزه فرکانس انجام شده و از جریان متناوب استفاده می شود، می توان گفت در صورتی که محیط الکترولیت وجود داشته باشد روش امیدانس اگر چه مقاومت الکترولیت را هم اندازه گرفته و در نتایج دخیل می نماید اما یک نظارت پیوسته و معقول بر روی سیستم امکان پذیر می نماید که به عنوان حسن آن مطرح است، اما با توجه به عدم امکان غوطه وری سازه های بتنی (خصوصاً در مقیاس بزرگ و در حال بهره برداری) و همچنین خطای ناشی از تناوب جریان، استفاده از این روش با محدودیت مواجه بوده و استفاده از روش پالس گذرای گالوانواستاتیک مناسب تر است؛ ضمن آنکه در روش پالس گذرای گالوانواستاتیک نیز امکان تعیین عناصر ظرفیتی و مقاومتی واکنش الکتروشیمیایی خوردگی به طور جداگانه همانند روش امیدانس وجود دارد.

✓ به علاوه، این اجزا با ظرفیت های بسیار بالا دارای ثابت های زمانی در بازه ۳۰ ثانیه و کمتر برای میلگرد فعال هستند. از این رو در تعیین آهنگ خوردگی میلگرد فعال زمان تعادل ۳۰ ثانیه را باید لحاظ نمود.

✓ در میلگرد غیر فعال، اثر زمان اندازه گیری روی تعیین نرخ خوردگی قابل توجه است، زیرا در این حالت مقاومت ها با ثابت زمانی طولانی تر، به فرایند خوردگی وابسته هستند. اما در عمل، زمان اندازه گیری ۳۰ ثانیه تقریبی نزدیک تر برای هردو میلگرد فعال و غیر فعال است.

✓ حذف اجزای مقاومتی بر اساس ظرفیت بالا سبب افزایش نرخ خوردگی به دست آمده با ضریب ۲ می شود.

✓ آهنگ های خوردگی محاسبه شده از داده های پالس گذرای گالوانواستاتیک معمولاً بیشتر از مقادیر به دست آمده با روش LPR هستند. این تفاوت ها دارای ضریب تقریبی ۳ هستند.

✓ به طور کلی نتایج به دست آمده نشان می دهند تکنیک پالس گذرای گالوانواستاتیک می تواند آهنگ خوردگی های مطمئن تری نسبت به روش LPR به دست دهد.

مراجع

1. American Society for Testing and Materials, Standard Test Method for Half-Cell Potentials of Uncoated Reinforcing Steel in Concrete, ASTM C876-91, Philadelphia, 1991.
2. M. Stem and A.L. Geary, Electrochemical Polarization: I.A. theoretical analysis of the shape of polarization curves, Journal of Electrochemical Soc., vol. 104, No.1, 1957, Pp. 56-63.
3. M. Stem and E.D. Weisert, Experimental observations on the relations between polarization resistance and corrosion rate, Proc. American Society Testing, Materials 59, 1958, Pp. 1280.
4. W.J. Lorenz and F. Mansfeld, Determination of corrosion rates by electrochemical DC and AC methods, Corrosion Science, Vol. 21, No. 9, 1981, Pp. 647-672.
5. I. Epelboin, C. Gabrielli, M. Keddam and H. Takenouti, Alternating-current impedance measurements applied to corrosion studies and corrosion-rate determination, Electrochemical Corrosion Testing, ASTM STP 727, F. Mansfeld and U. Bertocci, Ed., 1981, Pp. 150-166.
6. C. Gabrielli, M. Keddam, H. Takenouti, V. Q. Kinh and F. Bourelle, The relationship between the impedance of corroding electrode and its polarization resistance determined by a linear voltage sweep technique, Electrochimical Acta, Vol. 24, 1979, Pp. 61-65.
7. D.D. McDonald and M.C.H. McKubre, Electrochemical Impedance Techniques in corrosion science, Electrochemical Corrosion Testing ASTM STP 727, F. Mansfeld and U. Bertocci Ed., 1981, Pp. 110-149.
8. S. G. Millard, K. R. Gowers and R. P. Gill, Practical Field Measurement of Reinforcement Corrosion in Concrete Using Linear Polarization Methods, British Journal of Non-Destructive Testing, Vol.34, No.9, 1992, Pp. 444-452.

9. D. W. Law, S. G. Millard and J. H. Bungey, Use of Galvanostatic Pulse Measurements on Active Reinforcing Steel in Concrete to Assess Corrosion Rates, *British Corrosion Journal*, Vol.36, No.1, 2001, Pp. 75-80.
10. J. A. Gonzalez, J. M. Miranda and S. Feliu, Considerations on Reproducibility of Potential and Corrosion Rate Measurements in Reinforced Concrete, *Corrosion Science*, Vol.46, 2004, Pp. 2467-2485.
11. S. Sathiyarayanan, P. Natarajan, K. Saravanan, S. Srinivasan and G. Venkatachari, Corrosion Monitoring of Steel in Concrete by Galvanostatic Pulse Technique, *Cement and Concrete Composites*, Vol.28, 2006, Pp. 630-637.
12. C. J. Newton and J. M. Sykes, A Galvanostatic Pulse Technique for Investigation of Steel Corrosion in Concrete, *Corrosion Science*, Vol.28, No.11, 1988, pp. 1051-1073.
13. GK. Glass, CL. Page, NR. Short and SW. Yu, An investigation of galvanostatic transient methods used to monitor the corrosion of rate of steel in concrete, *Corrosion Science*, Vol. 35, 1993, Pp. 1585.
14. JA. Gonzalez, A. Cobo, MN. Gonzalez and S. Feliu, On-site determination of corrosion rate in reinforced concrete structures by use of galvanostatic pulse, *Corrosion Science*, Vol. 43, 2001, Pp. 611-625.
16. Lu. Cui and Peiyu. Yan, An algorithm of galvanostatic pulse method to determine the corrosion status of reinforcement in concrete, *Corrosion Science*, Vol. 42, 2000, Pp. 675-686.
16. A. Poursaee, Potentiostatic transient technique, a simple approach to estimate the corrosion current density and Stern-Geary constant of reinforcing steel in concrete, *Cement and Concrete Research*, Vol. 40, 2010, Pp. 1451-1458.
17. M. Stern and A. L. Geary, Electrochemical Polarisation: Theoretical Analysis of the Shape of Polarization Curves, *Journal of the Electrochemical Society*, Vol.104, No.1, 1957, Pp. 56-63.
18. J. E. B. Randles, Kinetics of Rapid Electrode Reactions, *Discussion of the Faraday Society*, Vol. 1, No. 1, 1947, Pp. 11-19.
19. J. P. Broomfield, *Corrosion of Steel in Concrete Understanding, Investigation and repair*, E & FN Spon, 1997, Pp. 201.
20. C. Andrade and C. Alonso, Corrosion Rate Monitoring in the Laboratory and On-Site, *Construction and Building Materials*, Vol. 10, No. 5, 1996, Pp.315-322.
21. J. P. Broomfield, Techniques to Assess the Corrosion Activity of Steel-reinforced Concrete Structures, ASTM STP 1276, eds. N. S. Berke, E. Escalante, C. K. Nmai, D. Whiting, West Conshohocken, 1996, Pp. 91-106.
22. K. R. Gower and S. G. Millard, Electrochemical Techniques for Corrosion Assessment of Reinforced Concrete Structures, *Proceeding of Institute Civil Engineering, Structures and Bridges*, Vol. 134, May 1999, Pp. 129-137.
23. Y. Schiegg, Online-monitoring to Detect Corrosion of Rebars in Reinforced Concrete, PhD Thesis, No. 14583, ETH Zurich, 2002.

تشخیص ترک های تنش سولفیدی (SSC) با استفاده از مدل سازی تکنیک آرایه فازی

مصطفی مردانی خراط^{۱*}، ابولفضل متشکر^۱، غلامرضا راشد^۲

^۱ کارشناس ارشد مهندسی بازرسی فنی، دانشگاه صنعت نفت

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

* نویسنده مسئول: mardani.kharat@yahoo.com

تاریخ دریافت: ۱۳۹۰/۱۱/۰۳ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۱/۰۴/۲۲

چکیده

اهمیت انرژی حاصل از نفت و گاز، سبب شده که همواره رفتار فولادهای مورد کاربرد در خطوط انتقال نفت و گاز، به ویژه فولادهای پر استحکام، مورد توجه کشورهای نفت خیز و صنعتی قرار گیرد. خطوط لوله به کارگیری شده در محیط های ترش، دچار انواع خوردگی، به خصوص تخریب های ناشی از تردی هیدروژنی می شوند. زمانی که سولفید در محیط سرویس دهی لوله موجود باشد، پدیده ترک خوردگی تنش سولفیدی (SSC) که از انواع متداول تردی هیدروژنی است، می تواند رخ دهد. ابعاد ریز و اثرات مخرب این نوع ترک ها سبب شده که تشخیص ترک های خوردگی هیدروژنی از اهمیت خاصی برخوردار شود. یکی از روش های نوین در تشخیص این نوع ترک ها استفاده از تکنیک آرایه فازی اولتراسونیک در آزمایش های غیر مخرب می باشد. در این مقاله، آزمون اولتراسونیک آرایه فازی با استفاده از روش اجزاء محدود مدل سازی شده و چگونگی رفتار امواج اولتراسونیک در برخورد با عیوب صفحه ای مورد بررسی قرار گرفته است. سپس آزمون آرایه فازی بر روی بلوکی از جنس فولاد کربنی دارای عیب مصنوعی صفحه ای و نمونه ای از جوش جناغی یک طرفه (۷ شکل) دارای ترک تنش سولفیدی، انجام شد. نتایج آزمایشگاهی آزمون آرایه فازی، با نتایج مدل سازی مطابقت داشت و نشان داد که مدل پیشنهاد شده، راهکاری مناسب برای تشخیص ترک تنش سولفیدی می باشد.

کلمات کلیدی: خوردگی سولفیدی، آرایه فازی، روش اجزاء محدود.

Detection of Sulfide Stress Cracks (SSC) with the Use of Modeling of Phased Array Technique

Mostafa Mardani Kharat ^{*1}, Abolfazl Moteshakker ¹, Gholamreza Rashed ²

1. M. Sc. in Technical Inspection, University of Petroleum Industries

2. Assistant professor, Technical Inspection Faculty, University of Petroleum Industries

* Corresponding Author: mardani.kharat@yahoo.com

Submission: January 22, 2012

Acceptance: July 12, 2012

Abstract

The importance energy from the oil and gas that has caused the behavior of the steels used in oil and gas pipelines, especially high-strength steels, has been considered by oil-rich and industrial countries. The deployment pipelines in sour environments are more prone to corrosion, particularly destruction caused by hydrogen brittleness. The phenomenon of sulfide stress cracking (SSC) can occur when sulfide is present in the service pipe. Small dimensions and the destructive effects of this type of crack have made that detection of the hydrogen corrosion cracks is especially important. A new method for Detection of these type cracks is use of phased array ultrasonic technique. The finite element method is used for modeling the phased array technique in a two-dimensional geometry. Ultrasonic waves are generated in samples with slit and the interactions of waves with this discontinuity are monitored. Phase array tests were carried out on carbon steel blocks with slits and and a sample of the weld that have sulfide stress crack. To investigate reliability and efficacy of the proposed approach phased array numerical results are compared with the experimental results.

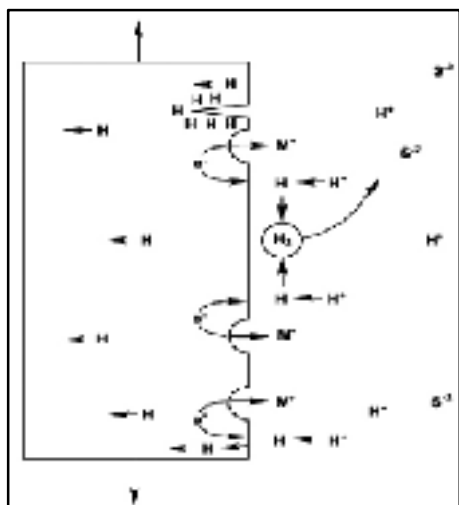
Keywords: Sulfide corrosion, Phased array, Finite element method.

۱- مقدمه

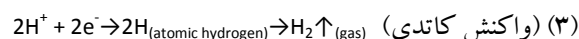
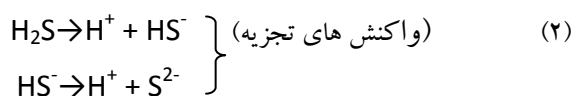
ترک خوردگی تنش سولفیدی^۱ از مهم ترین مشکلات ناشی از هیدروژن در فولادهای خطوط لوله انتقال نفت و گاز، حین سرویس دهی در محیط های ترش حاوی سولفید هیدروژن (H_2S) می باشد و سالیانه ده ها میلیون دلار برای تعویض و تعمیر این خطوط هزینه می شود [۲ و ۱]. گسترش صنعت نفت و گاز، روش های جدید استخراج نفت و نیاز به عملکرد خطوط لوله در شرایط فشار بالا و محیط ترش، تمایل به استفاده از فولادهایی با استحکام تسلیم بالاتر، قابلیت جوشکاری بهتر و چقرمگی مناسب تر را افزایش داده است. این خواص با کنترل میزان ناخالصی ها، استفاده از عناصر آلیاژی مناسب، فرایندهای ترمومکانیکی ساخت لوله و استفاده از فرایند نورد کنترل شده به دست می آیند. فولادهای کم آلیاژ و پر استحکام^۲ به دلیل خواص مکانیکی مناسب، قابلیت جوشکاری و شکل پذیری، کاربرد وسیعی در صنایع نفت و گاز پیدا کرده اند. از دیگر مزایای مهم این فولادها می توان به وزن پایین، حذف عملیات پرهزینه مثل کوئنچ- تمپر و در نتیجه کاهش هزینه های ساخت اشاره کرد. این فولادها حاوی حدود ۰/۲ درصد کربن و کمتر از ۲ درصد عناصر آلیاژی می باشند. همچنین استحکام تسلیم آنها در محدوده ۲۷۵ - ۵۵۰ Mpa و استحکام کششی در حدود ۴۵۰ - ۶۵۰ Mpa است [۳ و ۱]. پدیده ترک خوردگی تنش سولفیدی نوعی ترک خوردگی ترد است که در سطح مرطوب آلیاژهای حساس، در حضور H_2S رخ می دهد. فولادهای با استحکام بالاتر از ۵۵۰ MPa و سختی بیشتر از ۲۲ HRC بیشترین حساسیت را به این پدیده دارند [۴-۶].

۱-۱- مکانیزم عملکرد هیدروژن در محیط ترش

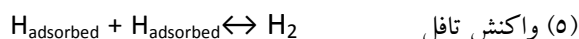
مطابق شکل ۱، در اثر خوردگی سطح لوله فولادی در معرض محیط ترش، اتم های هیدروژن می توانند تولید شوند. هیدروژن اتمی، مطابق با واکنش های متداول ۱-۳، در محیط آبی حاوی H_2S تولید می شود [۷-۹].



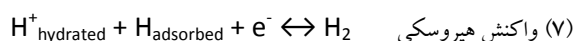
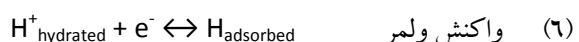
شکل ۱: شمایینک خوردگی سطح فولاد در محیط سولفیدی و ایجاد اتم هیدروژن [۷].



با این وجود، بسته به طبیعت فلز، دو مکانیزم مختلف برای احیای یون های هیدروژن وجود دارد [۱۰]:
الف) مکانیزم ولمر^۳ - تافل^۴ (احیای الکتروشیمیایی و پس از آن ترکیب مجدد شیمیایی):



ب) مکانیزم ولمر-هیروسکی^۵ (احیای الکتروشیمیایی و پس از آن ترکیب مجدد الکتروشیمیایی):



اتم های هیدروژن تمایل دارند برای تشکیل مولکول های گازی هیدروژن با هم ترکیب شوند. با این وجود، ترکیباتی

^۳ Volmer

^۴ Tafel

^۵ Heyrovsky

^۱ Sulfide stress cracking (SSC)

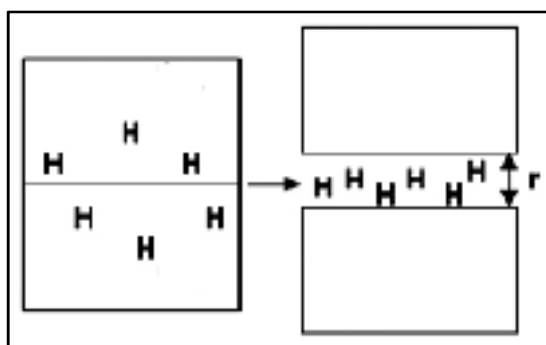
^۲ High strength low alloy (HSLA)

که C ، x و t به ترتیب غلظت، فاصله نفوذ و زمان نفوذ است و D_{eff} ، ضریب نفوذ مؤثر و در بردارنده اثر موانع نفوذی می باشد [۱۰]:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_{eff} \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (۸)$$

مکانیزم های مختلفی برای اثر هیدروژن بر عملکرد و رفتار فلز در محیط های ترش بیان شده است که متأسفانه هیچ کدام به طور کامل نمی تواند این پدیده را توجیه کند. در ادامه دو مورد از معتبرترین و متداول ترین مکانیزم ها برای توجیه اثر هیدروژن بر رفتار فلز در محیط ترش آورده شده است [۱۰]:

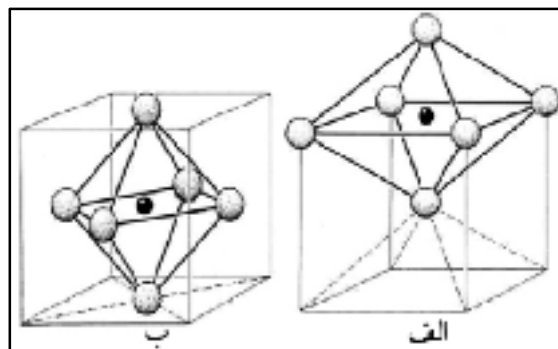
الف) تئوری تشدید ناپیوستگی (عدم چسبندگی) توسط هیدروژن (HEDE)^۲: مطابق با این تئوری که توسط تریانو^۳ ارائه شده است، هیدروژن موجود در داخل قطعه، نیروهای چسبندگی اتم های کریستال در امتداد صفحات کریستالوگرافی یا به عبارتی انرژی تشکیل سطح کلیواژ (شکست ترد) را کاهش می دهد (شکل ۳). این تئوری می تواند برای توجیه شکست بین دانه ای، در جایی که غلظت زیادی از اتم های هیدروژن در مرز دانه ها تجمع کرده اند، به کار رود. با این وجود، رفتار پلاستیسته مشاهده شده همراه با برخی شکست ها، توسط این تئوری توجیه نمی شود [۱۰ و ۱۵].



شکل ۳: شماتیک تئوری تشدید ناپیوستگی (عدم چسبندگی) توسط هیدروژن (HEDE) [۱۰].

ب) تئوری افزایش موضعی پلاستیسته توسط هیدروژن (HELP)^۴: این تئوری بیان می دارد که حضور هیدروژن در

مثل S^{2-} ، HS^- و H_2S مانع از ترکیب مجدد اتم های هیدروژن بر سطح فلز می شوند و نفوذ هیدروژن به داخل فلز را تسهیل می کنند. در مقابل وجود فیلم های اکسیدی بر سطح، موانعی برای جذب هیدروژن اتمی هستند [۱۰-۱۳]. بنابراین، مقداری از هیدروژن های اتمی به داخل فولاد نفوذ می کنند. اتم های هیدروژن نفوذ کرده در داخل فولاد، در مکان هایی مانند عیوب متالورژیکی و یا فصل مشترک بین آخال غیر فلزی و زمینه فولاد تجمع کرده و در آن محل گاز هیدروژن با فشار بالا تشکیل شده که سبب تمرکز تنش در آن مکان می شود. پس از آن، در صورتی که مقدار هیدروژن به مقدار بحرانی برسد، ترک می تواند ایجاد شود [۱۴]. این مکان های تجمع هیدروژن، عیوب متالورژیکی همچون آخال های غیرفلزی، رسوبات بزرگ و ریزساختارهای سخت موضعی هستند [۱۱]. همچنین، اتم هیدروژن دارای حجم کوچکی است و می تواند به راحتی در ماده نفوذ کرده و مطابق با شکل ۲، مکان های بین نشین اتمی را اشغال کند. هیدروژن بین نشین قابل برگشت است و در دمای اتاق می تواند به خارج از فلز نفوذ کند [۱۰].



شکل ۲: مکان های بین نشین اشغال شده توسط اتم هیدروژن: الف: ساختار کریستالی bcc، ب: ساختار کریستالی fcc [۱۰].

نیروی پیش برنده نفوذ اتم های هیدروژن در داخل فلز، شیب غلظتی هیدروژن می باشد. حضور موانع نفوذی مانند عیوب متالورژیکی و آخال، نفوذ هیدروژن را به تأخیر می اندازد. پدیده نفوذ بر اساس قانون فیک^۱ از رابطه (۸) پیروی می کند

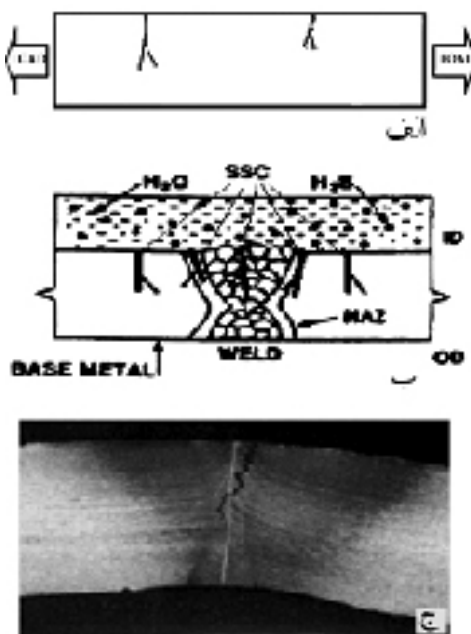
² Hydrogen enhanced decohesion

³ Troiano

⁴ Hydrogen enhanced localized plasticity

¹ Fick

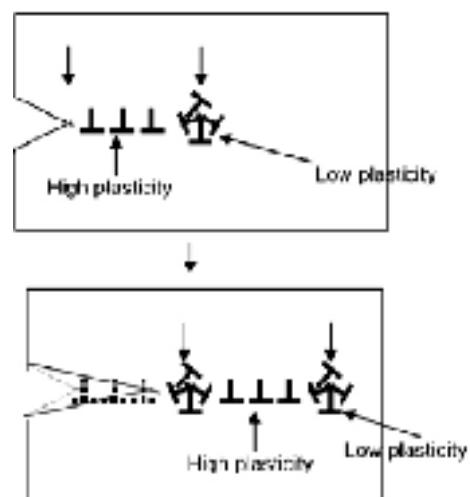
خط لوله همچون رطوبت، محصولات ترش و یا آب و خاک حاوی باکتری های احیا کننده سولفات می توانند سبب ترک خوردگی تنش سولفیدی در خطوط لوله، به ویژه در نقاط حساس و تحت تنش مانند مناطق جوشی شوند که این پدیده در شکل ۵ به صورت شماتیک نشان داده شده است [۱۷].



شکل ۵: الف) شماتیک ترک خوردگی تنش سولفیدی [۱۸]،
ب) شماتیک ترک خوردگی تنش سولفیدی در یک اتصال جوشی، ج) نمایی واقعی از ترک تنش سولفیدی در فلز جوش [۱۷].

متغیرهای محیطی که ورود هیدروژن به داخل فولاد را افزایش می دهند، مانند pH پایین و فشار جزئی بالای H_2S ، تمایل به ترک خوردن را افزایش می دهند، زیرا این دو پارامتر بر نفوذ اتم های هیدروژن در فولاد اثرگذار می باشند. جوشکاری بر سطوح آلوده و چرب فلز پایه، استفاده از الکترود جوشکاری آلوده به چربی یا مرطوب، قیود و طرح اتصال نامناسب که سبب ایجاد تنش در قطعه شده و نرخ سرد شدن بالا که سبب ایجاد ساختارهای حساس شده، سبب ترک خوردگی ناشی از هیدروژن می شود. نوع ریزساختار نیز بر پدیده تردی هیدروژنی و ترک خوردگی تنش سولفیدی تأثیرگذار است. مثلاً ساختار آستنیتی دارای حلالیت بالاتری برای هیدروژن نسبت به ساختار مارتنزیتی

محللول جامد، سبب کاهش برهم کنش بین نابجایی ها، و بین نابجایی ها با دیگر موانع (اتم های کربن، مرزدانه) می شود، که این امر موجب افزایش تحرک نابجایی ها شده و در نتیجه سبب ایجاد مناطق با تغییر شکل موضعی زیاد می شود. هنگام حضور هیدروژن، نابجایی ها توانایی نزدیک تر شدن (فشرده شدن) به یکدیگر و به دیگر موانع را پیدا می کنند که سبب ایجاد تجمع نابجایی فشرده و متراکم می شود (شکل ۴). بنابراین مناطق میکروسکوپی با تغییر شکل زیاد (جایی که H ، تحرک نابجایی ها را افزایش می دهد)، با مناطق با انعطاف پذیری کمتر (جایی که نابجایی ها بسیار متراکم هستند) احاطه شده اند. سپس تنش اعمالی بر این مناطق سخت که بخش کوچکی از مقطع عرضی هستند، متمرکز می شود. زمانی که تنش کششی در این مناطق کوچک از استحکام نهایی بیشتر می شود، شکست ماده رخ می دهد. این تئوری را «تئوری افزایش تنش سیلان» نیز می گویند که توسط بیچم^۱ ارائه شده است [۱۰ و ۱۶].



شکل ۴: شماتیک تئوری افزایش موضعی پلاستیسیته توسط هیدروژن (HELP) [۱۰].

۱-۲- عوامل مؤثر بر ترک خوردگی تنش سولفیدی

مطابق شکل ۵، مشاهده می شود که ترک خوردگی تنش سولفیدی، سبب ایجاد ترک های منفرد و صاف (بین دانه ای و میان دانه ای) در سازه می شود [۱]. عوامل داخلی یا خارجی

¹ Beachem

به طور کلی، کنترل هر یک از عوامل مؤثر بر ترک خوردگی تنش سولفیدی ذکر شده، می تواند در جلوگیری از این پدیده مخرب کارآمد باشد. ابعاد ریز و اثرات مخرب این نوع ترک ها سبب شده که تشخیص ترک های تنش سولفیدی، پیش از وقوع حادثه در صنایع مختلف به ویژه نفت، گاز و پتروشیمی دارای اهمیت باشد. آزمون اولتراسونیک و رادیو گرافی از جمله روش های پر کاربرد در آزمایش های مخرب برای بازرسی می باشند، اما به خاطر ویژگی های آزمون اولتراسونیک این آزمون عملکرد بهتری نسبت به رادیوگرافی در تشخیص عیوب صفحه ای دارد. امروزه آزمون غیر مخرب اولتراسونیک و تکنیک آرایه فازی به دلیل ویژگی هایی نظیر قابل اجرا بودن در شرایط مختلف، سرعت بالای انجام آزمون و همچنین توانایی ارائه نتایج تصویری مختلف، جایگاه ویژه ای در آزمایش های غیرمخرب، جهت تشخیص ترک پیدا کرده است.

۲- روش تحقیق

در این تحقیق، آزمون اولتراسونیک آرایه فازی^۱ با استفاده از روش اجزاء محدود^۲ مدل سازی شده و چگونگی رفتار امواج اولتراسونیک در برخورد با عیوب صفحه ای مورد بررسی قرار گرفت. در ادامه آزمون آرایه فازی بر روی بلوکی از جنس فولاد کربنی دارای عیب صفحه ای مصنوعی و نمونه ای از جوش جناغی (۷ شکل) دارای عیب ترک تنش سولفیدی، انجام شده است و نتایج به دست آمده از روش آزمایشگاهی با روش شبیه سازی مورد مقایسه و بررسی قرار گرفت. ترانسدیوسرهای آرایه فازی از شبکه ای از المان های پیزوالکتریک مجزا با ساختار کامپوزیتی تشکیل می شوند. اساس عملکرد ترانسدیوسرهای آرایه فازی، کنترل مستقل فعالیت هر یک از المان های پیزوالکتریک شبکه، با تأخیر فازی متفاوت نسبت به سایر المان های موجود در شبکه، در ارسال و دریافت امواج اولتراسونیک است [۲۱]. عملکرد و فاز تحریک هر المان، نسبت به سایر المان های شبکه فازی،

است. بنابراین ساختار مارتزیتی حساسیت بیشتری برای ترک خوردگی تنش سولفیدی دارد [۱۹ و ۲۰]. اثر تنش بر پدیده ترک خوردگی تنش سولفیدی به این صورت است که با کاهش تنش اعمالی برای هر نوع ریزساختار، زمان شکست افزایش می یابد. فاکتور شدت تنش آستانه ($K_{I\text{H}}$) مطابق با رابطه (۹) می باشد [۷]:

$$K_{I\text{H}} = 1 - \left(\frac{a}{W} \right) \sigma_{\text{cr}} (\pi a)^{1/2} \quad (9)$$

$$r \left(\frac{a}{W} \right) = 1.12 - 0.23 \left(\frac{a}{W} \right) + 10.6 \left(\frac{a}{W} \right)^2 - 21.7 \left(\frac{a}{W} \right)^3 + 30.4 \left(\frac{a}{W} \right)^4$$

در رابطه (۹)، a ، W و σ_{cr} به ترتیب عمق ترک، عرض نمونه و تنش اعمالی بحرانی می باشند. $K_{I\text{H}}$ بالاتر، مقاومت به ترک خوردگی تنش سولفیدی بهتری دارد. هیدروژن نیز می تواند تحت شیب تنش، به سمت مکان های با تنش بالا نفوذ کند و نفوذ هیدروژن مستقیماً مرتبط با تنش اعمالی در نمونه ها باشد. تحت شرایط وجود تنش، غلظت هیدروژن بحرانی مطابق با رابطه (۱۰) می باشد [۶]:

$$C_{\text{H}} = C_0 \exp \left(\frac{Q_{\text{H}}}{RT} \right) \quad (10)$$

C_{H} ، C_0 ، σ_{H} ، V_{H} و R به ترتیب غلظت بحرانی هیدروژن، غلظت متوسط هیدروژن، تنش هیدرواستاتیک، حجم مولی جزئی هیدروژن، ثابت گازها و دما می باشند. مطابق با رابطه (۱۰) زمانی که غلظت هیدروژن به مقدار بحرانی می رسد، ترک خوردگی تنش سولفیدی رخ می دهد. در مکان هایی نظیر نوک ریشه ترک، حداکثر تنش کششی سه محوری وجود دارد، که اغلب در آن مکان غلظت هیدروژن، به مقدار بحرانی می رسد. همچنین، نابجایی ها مکان های مناسبی برای تجمع اتم های هیدروژن هستند. عناصری همچون نیوبوم، وانادیوم و تیتانیوم سبب ایجاد کربونترید ها و قفل کردن نابجایی ها می شوند. این نوع مانع گذاری، سبب می شود که مقدار هیدروژن با تأخیر بیشتری به مقدار بحرانی برسد که این امر مقاومت به ترک خوردگی تنش سولفیدی را افزایش می دهد [۶]. عملیات حرارتی پس از جوشکاری سبب می شود که فرایند نفوذ هیدروژن سریع تر انجام شود و هیدروژن از قطعه خارج شده و غلظت آن در قطعه پایین آید.

¹ Phased array

² Finite element method

عیوب موجود در قطعه بر روی امواج اولتراسونیک، در پدیده‌های پراش و بازتابش امواج بررسی شده است. برای المان‌بندی مسئله، از المان دو بعدی چهار گرهی کرنش صفحه‌ای CPE4R استفاده شده است که با توجه به طول موج امواج منتشر شده در قطعه (λ)، ابعاد المان‌ها به منظور پایداری نتایج مدل‌سازی و همچنین هم‌گرایی پاسخ‌ها، رابطه زیر را راضاء می‌نماید [۲۴]:

$$\frac{\lambda}{20} < h < \frac{\lambda}{8} \quad (11)$$

به طوری که در این رابطه h ، ابعاد المان‌های مورد استفاده و λ طول موج امواج منتشر شده در قطعه است که به صورت تابعی از فرکانس و سرعت امواج تولید شده تعریف می‌شود. مدل کردن ترنسیدوسرهای آرایه فازی شامل دو بخش مدل کردن صفحه تحریک ناشی از المان‌های پیزوکامپوزیتی ترنسیدوسر و همچنین مدل سازی کفشک^۱ و قوانین تأخیر مورد استفاده در آزمون آرایه فازی است. در حالت کلی، تحریک ناشی از ارتعاش صفحات پیزوالکتریک را می‌توان با استفاده از دو روش بارگذاری نیرویی و یا جابجایی مدل‌سازی نمود. در این تحقیق، مدل سازی تحریک ناشی از ترنسیدوسر بر اساس معادله (۱۲) و با استفاده از اعمال یک پالس نیرویی در دو سیکل و با فرکانس مرکزی ۵ MHz بر روی سطح قطعه انجام می‌شود [۲۵و ۲۶].

$$f(t) = \begin{cases} [1 - \cos(\frac{\pi t}{\tau})] \cos(2\pi f_0 t), & 0 \leq t \leq \tau \\ 0, & t \geq \tau \end{cases} \quad (17)$$

در این معادله f فرکانس ترنسدیوسر و N تعداد سیکل‌های پالس اعمالی است.

در ترنسدیوسرهای آرایه فازی برخلاف ترنسدیوسرهای متداول اولتراسونیک که تابش امواج زاویه‌ای در آنها عمدتاً با استفاده از کفشک انجام می‌شود، روبش زاویه‌ای را می‌توان بدون طراحی از کفشک، با اعمال قوانین تأخیر مشخص برای هریک از المان‌های ترنسدیوسر، طوری اعمال نمود که پالس‌های نیرویی با استفاده از اصل هویگنس^۲ بر اساس یک تأخیر زمانی یکسان بر هر یک از نقاط گرهی

توسط یک پردازش گر اصلی کنترل می شود. استفاده از یک پردازش گر برای تولید و دریافت امواج اولتراسونیک توسط یک ترانسدیوسر آرایه فازی، امکان برنامه ریزی و کنترل شرایط تولید و دریافت موج را برای هر المان ترانسدیوسر به صورت جداگانه فراهم می کند که این امر قابلیت های ویژه و منحصر به فردی نظیر تولید امواج اولتراسونیک با زوایای مختلف، روبش الکترونیکی، تمرکز عمقی و تمرکز عمقی دینامیکی را برای این ترانسدیوسرها به وجود می آورد [۲۲و ۲۳]. استفاده از روش های عددی در مدل سازی و شبیه سازی انتشار امواج اولتراسونیک تولید شده توسط ترانسدیوسرهای آرایه فازی، یکی از روش هایی است که امکان پیش بینی رفتار امواج، تفسیر نتایج به دست آمده و همچنین امکان طراحی بهینه آزمون را فراهم می نماید.

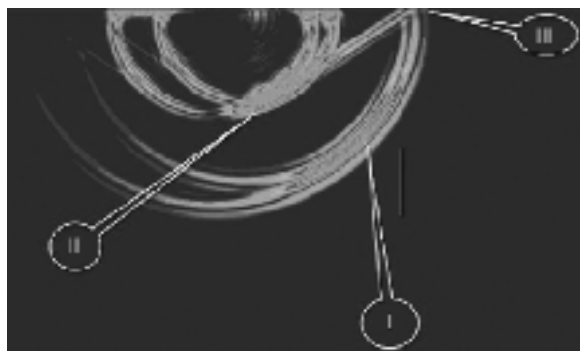
در این تحقیق، مدل سازی عددی انتشار امواج اولتراسونیک تولید شده توسط ترنسدیوسرهای آرایه فازی، با استفاده از روش المان محدود در محیط نرم افزار ABAQUS مدل سازی شده و چگونگی رفتار این امواج در برخورد با عیوب صفحه ای مورد مطالعه و بررسی قرار گرفت. سپس با انجام آزمون اولتراسونیک آرایه فازی بر روی بلوکی از جنس فولاد کربنی دارای عیب مصنوعی صفحه ای و نمونه ای از جوش جناغی یک طرفه (۷ شکل) دارای ترک تشنی سولفیدی به صورت آزمایشگاهی انجام شده و نتایج حاصل از مدل سازی عددی و آزمون آرایه فازی آزمایشگاهی با یکدیگر مقایسه شد. سپس چگونگی رفتار امواج اولتراسونیک تولید شده در آزمون آرایه فازی به منظور ارائه یک روش بهینه برای تشخیص ترک تشنی سولفیدی در آزمون های غیر مخرب مورد مطالعه قرار گرفت.

۱-۲- مدل سازی آزمون آرایه فازی با استفاده از روش المان محدود

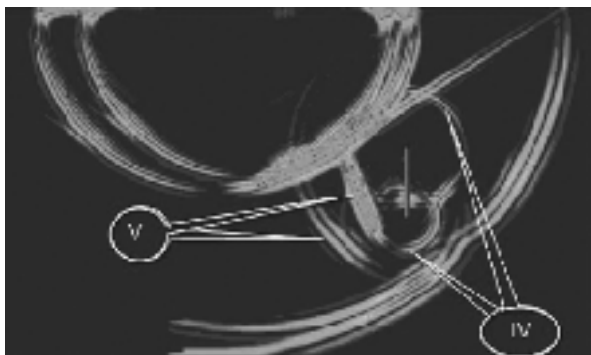
در این بخش، به تشریح چگونگی مدل سازی انتشار امواج اولتراسونیک تولید شده توسط یک ترنسدیوسر آرایه فازی با استفاده از نرم افزار ABAQUS پرداخته شده و تأثیر متقابل

¹ Shoe² Huyghen

داده شده است. همان گونه در شکل (۷) مشاهده می شود پس از برخورد امواج تابشی با زاویه های معین، دو دسته موج پراکندگی (۷) از دو انتهای شیار منتشر می شود. در این شکل همچنین امواج تولید شده پس از برخورد موج طولی با شیار که به دلیل پدیده تبدیل مود به صورت دو موج طولی و عرضی در قطعه منتشر می شوند، قابل مشاهده است.



شکل ۶: ایجاد امواج طولی (I) و امواج عرضی (II) و امواج سطحی (III) در مدل.



شکل ۷: امواج پراکندگی پراش (IV) تولید شده از لبه های بالایی و پائینی شیار و امواج بازتابش ناشی از پدیده تبدیل مد (V).

۳-۲ نتایج آزمایشگاهی آزمون اولتراسونیک آرایه فازی

به منظور بررسی نتایج عددی حاصل از تحلیل های المان محدود انجام شده در بخش قبل، از یک دستگاه اولتراسونیک آرایه فازی مطابق شکل (۸) که دارای ۶۴ کانال از شرکت M2M و یک ترنسیدیوسر آرایه فازی ۵ MHz با پهنای المان ۱۰mm، فاصله مرکز تا مرکز دو المان متوالی

مربوطه بر روی سطح قطعه اعمال شوند [۲۷] که این تاخیر زمانی با استفاده از معادله (۱۳) به دست می آید.

$$\Delta t = \frac{d \sin \theta_s}{c} \quad (13)$$

در این معادله Δt تاخیر زمانی بین دو المان متوالی، d فاصله میان المانها، θ_s زاویه روبش مطلوب و c سرعت موج در قطعه مورد آزمون است.

۳- نتایج و بحث

در این بخش به بررسی و مطالعه نتایج مدل سازی عددی و آزمایشگاهی پرداخته شده است. تحلیل نتایج مدل، با استفاده از روش تحلیل صریح^۱ انجام شده و خروجی های مدل، بر اساس مقادیر جابجایی گرهی ارائه شده است. نتایج آزمایشگاهی با انجام آزمون آرایه فازی بر روی بلوکی از جنس فولاد کربنی دارای عیب مصنوعی صفحه ای و نمونه جوش جناغی یک طرفه (شکل ۷) دارای ترک تنش سولفیدی انجام شد.

۳-۱ نتایج عددی

در این مقاله به منظور مطالعه تأثیر تابش امواج بر یک عیب صفحه ای، فرایند مدلاسیون در دو بعد و بر روی یک صفحه با ابعاد ۳۰۰×۵۰mm حاوی یک شیار به ارتفاع ۱۰ mm و ضخامت ۰/۷ mm در قسمت میانی صفحه، مدل سازی شده است. در این مدل، تحریک ترنسیدیوسر و کفشک با استفاده از قانون اسنل^۲ [۲۸] به گونه ای اعمال شده است که امواج طولی (I) با زاویه ۴۵° و امواج عرضی (II) با زاویه ۲۲/۵° در قطعه تولید گردد. همان طور که در شکل (۶) ملاحظه می شود علاوه بر امواج طولی و عرضی، امواج سطحی (III) نیز به وجود می آیند. امواج پراکندگی پراش^۳ (IV) تولید شده از لبه های بالا و پائین شیار و امواج بازتابش ناشی از پدیده تبدیل حالت یا مد^۴ (IV) امواج طولی و عرضی در این تحلیل، پس از برخورد امواج تابشی با شیار در شکل (۷) نشان

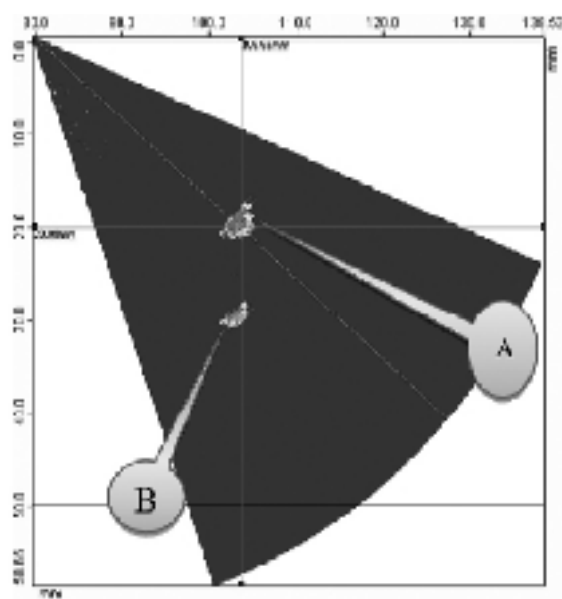
¹ Explicit

² Snell's law

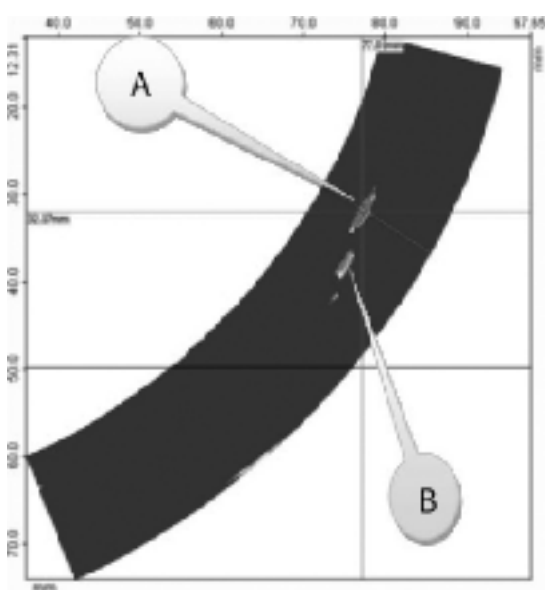
³ Diffracted wave

⁴ Mode conversion

حاصل از تحلیل المان محدود ارائه شده در شکل (۷) مطابقت می کند. آزمایش دیگر بر روی منطقه جوش دارای ترک تنش سولفیدی، انجام شده است که جنس فلز پایه فولاد پر استحکام-کم آلیاژ (API 5L X70) و فرایند جوشکاری الکتروود دستی SMAW^۲ می باشد.



شکل ۹: تصویر روبش قطاعی بلوک دارای عیب صفحه ای.



شکل (۱۰): تصویر روبش قطاعی از جوش دارای ترک.

۰/۶ mm ، فاصله بین المان ها برابر ۰/۱ mm و طول فعال ۳۸/۳ mm استفاده می شود.

با استفاده از این تجهیزات، آزمون اولتراسونیک آرایه فازی بر روی بلوکی از جنس فولاد کربنی با مشخصات مشابه مدل طراحی در تحلیل فوق، که با ابعاد ۳۰۰×۵۰×۵۰ mm حاوی یک شیار به ارتفاع ۱۰ mm و ضخامت ۰/۷ mm در قسمت میانی بلوک انجام شده است. تصویر روبش قطاعی^۱ بلوک دارای شیار در شکل (۹) نشان داده شده است.



شکل ۸: تصاویر دستگاه آرایه فازی، رایانه، پراب و کفشک.

همان گونه که مشاهده می شود در این تصویر نشانه های مربوط به امواج پراکندگی (پراش) ناشی از لبه بالایی (A) و لبه پایینی شیار (B)، تقریباً به صورت هم فاز و فقط با اختلاف فاصله ای به دلیل تفاوت در فاصله طی شده توسط این امواج از لبه های شیار تا نقطه دریافت موج توسط ترنسدیوسر دیده می شود، به طوری که طول عمودی شیار را می توان با توجه به فاصله این دو نشانه اندازه گیری و محاسبه نمود. ملاحظه می شود که نتایج حاصل از این آزمایش با نتایج عددی

^۲ Shield metal arc welding

^۱ Sectorial scan

(FEM) انتشار امواج اولتراسونیک تولید شده توسط ترنسیدوسرهای آرایه فازی و تاثیر متقابل این امواج در برخورد با عیب صفحه ای مدل سازی شده است. مقایسه نتایج حاصل از مدل سازی های عددی و نتایج حاصل از آزمون های اولتراسونیک آزمایشگاهی مربوطه بیانگر مطابقت نتایج عددی و آزمایشگاهی و صحت مدل سازی های انجام شده است. مقایسه نتایج عددی و آزمایشگاهی به دست آمده از بلوک دارای عیب مصنوعی و نمونه ای از جوش جناغی دارای ترک تنش سولفیدی، نشان می دهد که در این قطعات، نشانه های مربوط به امواج پراکشی (پراش) ناشی از لبه بالایی و لبه پایینی شیار، تقریباً به صورت هم فاز و فقط با اختلاف فاصله ای به دلیل تفاوت در فاصله طی شده توسط این امواج از لبه های شیار تا نقطه دریافت موج توسط ترنسیدوسر دیده می شود.

با توجه به نتایج عددی حاصل از تحلیل های المان محدود که از بررسی چگونگی انتشار و رفتار امواج اولتراسونیک بعد از برخورد با عیوب صفحه ای، به دست آمده است، با ایجاد زاویه و تمرکز مناسب باید در تصاویر روبش قطاعی نشانه هایی از موج پراش یافته شود. در شکل (۱۰) تصویر روبش قطاعی جوش دارای عیوب ترک تنش سولفیدی مشاهده می شود. در این تصویر سیگنال های پراش به وجود آمده از برخورد امواج اولتراسونیک با ترک مشاهده می شود. نشانه ایجاد موج پراش از نوک بالایی ترک (A) و نوک پایینی ترک (B) در این شکل مشاهده می شود.

۴- نتیجه گیری

در این تحقیق، با توجه به حساس و خطرناک بودن ترک های هیدروژنی به معرفی یکی از روش های نوین در تشخیص این ترک ها پرداخته شده است. با استفاده از روش اجزاء محدود

مراجع

1. Ramirez E. "Effect of Microstructure on The Sulphide Stress Cracking Susceptibility of a High Strength Pipeline Steel", Corrosion Science 50,(2008),PP.3534-3541.
2. NACE International, 'Sulfide Stress Cracking Resistant Metallic Materials for Oilfield Equipment', NACE International, Houston, TX, 2002.
3. F.J.Winsor, "Welding Of Low Alloy Steel", Welding Vol 6 ASM, 1995.
4. Mioara Elvira Stroe, "Hydrogen Embrittlement Of Ferrous Materials", 2006, Belgium
5. T.V.Bruno, B.D.Crag, J.H.McHaney, "Welding Structure For Sour Service".
6. Ming-Chun Z. "Effect Of Applied Stress and Microstructure On Sulfide Stress Cracking Resistance Of Pipeline Steels Subject to Hydrogen Sulfide", materials Science and Engineering, (2008), A478, pp.43-47.
7. M.Adams, "Sulfide stress cracking and the commercial application of NACE MR0175-84", printed in the U.S.A./8-99, (1999).
8. Wan Keun Kim, Seong Ung Koh, Boo Young Yang, Kyoo Young Kim, "Effect Of Environmental and Metallurgical Factors On Hydrogen Induced Crackig Of HSLA Steels, Corrosion Science, 2008, 50, pp.3336-3342.
9. NACE committee, 'Review of Published Literature on Wet H2S Cracking of Steels through' 1989, 2003.
10. Mioara E. S. "Hydrogen Embrittlement Of Ferrous Materials", (2006), Belgium.
11. J.L. Gonzalez, R. Ramirez, J.M. Hallen, R.A. Guzman, 'Corrosion' 53 (1997) 935.
12. A. Kawashima, K. Hashimoto, S. Shimodaira, 'Corrosion' 32 (1976) 321.
13. Z.A. Lofa, F.L. Kam, Prot. 'Met'. 20 (1974) 12.
14. H.Y. Liou, R.I. Shieh, F.I. Wei, S.C. Wang, Corrosion 49 (1993) 389.
15. A.R.Troiano, "Trans ASM" 52(1960), 54.

16. Beachem .C.D.,Metal."Trans" ,3.437(1972).
17. Bruno T.V." SSC Resistance of Pipeline Welds", Metallurgical consultants,(1988).
18. T.V.Bruno,B.D.Crag,J.H.McHaney," Welding StructureFor Sour Service" .
19. M. Kimura, Y. Miyata, Y. Yamane, T. Toyooka, Y. Nakano, F. Murase, 'Corrosion' 55 (1999) 756.
20. Y. Inohara, N. Ishikawa, S. Endo, in: 'Proceedings of the 13th International Offshore and Polar Engineering Conference', Honolulu Hawaii, May 25–30, 2003, p. 60.
21. R/D Tech Inc, 'Introduction to Phased Array Ultrasonic Technology Applications, first edition', 2004.
22. Waltham,' Advances in Phased Array Ultrasonic Technology Applications', Olympus NDT, 2007.
23. Vincent Lupien, "Principles of Phased Array Ultrasound for Nondestructive Testing", Materials Evaluation, pp 24-32, January, 2007.
24. R. J. Blake, "Numerical Modeling of Rayleigh Wave Scattering from Surface Features", PhD Dissertation, Department of Electronic and Electrical Engineering, University of London, London, 1988.
25. G. Baskaran, C. Lakshmana Rao and K Balasubramaniam, "Simulation of the TOFD Technique Using the Finite Element Method", 2007.
26. F. Honarvar and S. Khorasani, "Simulation of Time-of-Flight Diffraction (ToFD) Technique by Finite Element Method", September, 2010.
27. L. Azar, Y. Shi, S. C. Wooh, "Beam Focusing Behavior of Linear Phased Arrays", NDT & E International, 33, pp 189 – 198, 1999.
28. W. Spaulding and G. C. Wheeler, "ASNT Level II Study Guide Ultrasonic Testing Method", Second Edition, 2002.

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:

دستورالعمل نگارش و ارسال مقالات

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

۱- مقالات قابل پذیرش

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

۲- قوانین چاپ

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

۳- آماده‌سازی مقاله

- ✓ متن مقاله باید در محیط نرم‌افزار Microsoft Word 2003-2010 به‌صورت یک خط در میان (Double-spaced) بر یک روی کاغذ A4 تایپ شود. برای عنوان فارسی مقاله از قلم (Zar, Bold, 16)، برای عناوین نویسندگان و مشخصات آنها به فارسی از قلم (Zar, Regular, 12)، برای چکیده فارسی از قلم (Zar, Regular, 13)، برای متن مقاله از قلم (Zar, Regular, 14)، برای تیتراها از قلم (Zar, Bold, 14)، برای مراجع انگلیسی، چکیده انگلیسی و هر لغت انگلیسی که در متن مقاله ظاهر می‌شود از قلم (Calibri, Regular, 12)، برای عنوان انگلیسی از قلم (Calibri, Bold, 14) و برای عناوین نویسندگان و مشخصات آنها به انگلیسی از قلم (Calibri, Regular, 10) استفاده شده و فاصله متن از لبه صفحه بر روی ۲،۵ سانتیمتر تنظیم شود. متن کامل مقاله به‌همراه چکیده‌های انگلیسی و فارسی نباید از ۱۵ صفحه تجاوز نماید.

- ✓ مقالات ارسالی باید دارای عنوان مقاله به فارسی و انگلیسی، چکیده مقاله به فارسی و انگلیسی، مقدمه، روش تحقیق، نتایج و بحث، نتیجه گیری و مراجع باشد. قراردادن بخشهای تقدیر و ضمایم به اختیار نویسنده است.
- ✓ عنوان مقاله باید گویا، دقیق و رسا بوده و دربرگیرنده محتوی اصلی تحقیق باشد. نام و نام خانوادگی نویسنده/نویسندگان، رتبه علمی و عنوان دانشگاهی، محل تحقیق، تاریخ ارسال و نشانی دقیق به همراه شماره تلفن، نمابر و پست الکترونیک باید در زیر عنوان مقاله ذکر شود. لازم است یکی از نویسندگان به عنوان نویسنده مسئول با علامت (*) مشخص شود تا مابقی مکاتبات مورد نیاز با وی انجام شود. خلاصه مقاله باید حاوی ۲۵۰-۱۵۰ کلمه بوده و شامل بخشهای مقدمه و هدف، روش کار، نتایج و نتیجه گیری باشد. در پایان چکیده مقاله باید ۸-۳ واژه کلیدی ذکر شود. شکلها، جداول و نمودارها باید در محل مناسب خود در داخل متن تنظیم شده و دارای عنوان و زیرنویس (برای شکلها) و بالانویس (برای جداول) کامل باشند. عکسها و شکلهای ارسالی باید اصل، سیاه و سفید و با کیفیت بوده و برای مشخص کردن بخشهای مختلف یک شکل حتما از حروف فارسی استفاده شود. تاکید می شود که فصلنامه از دریافت مقالاتی با تصاویر و شکلهای بی کیفیت و مبهم معذور است.
- ✓ برای بیان مراجع در انتهای مقاله از این الگوها استفاده شود. برای سایر موارد حسب مورد اطلاعات کافی داده شود:

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

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

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

۴- ارسال مقالات

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

۵- فرآیند ارزیابی

مقالات ارسالی توسط هیئت تحریریه و با همکاری کمیته داوران بررسی و پس از تایید نهایی، طبق ضوابط فصلنامه که به ارزش علمی مقاله و یا شخصیت نویسندگان بستگی ندارد، به نوبت چاپ خواهند شد. شایان ذکر است مقالات استخراج شده از رساله کارشناسی ارشد یا دکتری تخصصی در اولویت داوری قرار می گیرند.

۶- اطلاعات تماس

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

تلفن: ۸۸۳۴۴۲۸۷ و ۸۸۳۲۷۳۲۴

نمابر: ۸۸۳۴۷۷۴۹

پست الکترونیک: corrosionengineering@ica.ir

Titles & Authors	Page
Investigating the Effect of Alloying Elements (Tin, Copper and Aluminum) on Corrosion Behavior of Metallurgy Powder Pb-Co₃O₄ Anodes and Comparison with Pb-Ca-Sn Anodes of Sarcheshmeh Copper Complex of Iran <i>Najmeh Lari, Maryam Ehteshamzade</i>	7
New Methods for Detection and Enumeration of Sulfate Reducing Bacteria and Effective Physiologic Features in Detection of SRBs <i>Roha- kasra Kermanshahi, Tahereh Ghashghaei</i>	23
Localized Corrosion of Iron in Chloride Media Containing Oxygen and Nitrogen Molecules: Electrochemical Studies <i>Mohsen Lashgari, Parisa Zeinalkhani</i>	35
Effect of Sand Concentration on Erosion-Corrosion Synergism of AISI 420 Stainless Steel <i>Mohammad Reza Sayyahi, Hamid Reza Ghasemi</i>	43
Effect of Plasma Gas Composition on the Corrosion Resistance of Nitrided 304 Austenitic Stainless Steel <i>Alireza Akbari, Samad Vakili</i>	51
Studying the Possibility of Using Galvanostatic Pulse Transient Technique in Concrete Beam Bars Corrossion <i>Ali Ghods, Muhammadreza Sohrabi, Mahmoud Miri</i>	63
Detection of Sulfide Stress Cracks (SSC) with the Use of Modeling of Phased Array Technique <i>Mostafa Mardani Kharat, Abolfazl Moteshakker, Gholamreza Rashed</i>	75

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

License Holder: Iranian Corrosion Association

Managing Director: Jaber Neshati, PhD

Editor-in-Chief: Mir Ghasem Hosseini, PhD

Editorial Board (In Persian alphabetical order):

Habib Ashassi Sorkhabi, Prof.,

Faculty of Chemistry, University of Tabriz

Mir Ghasem Hosseini, PhD,

Associate Prof., Faculty of Chemistry, University of Tabriz

Ebrahim Heshmat Dehkordi, PhD,

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

Changiz Dehghanian, Prof.,

Faculty of Metallurgy & Materials, University of Tehran

Ahmad Saatchi, Prof.,

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

Rouha Kasra Kermanshahi, Prof.,

Faculty of Microbiology, Al-zahra University

Jaber Neshati, PhD,

Assistant Prof., Research Institute of Petroleum Industry.

Consultants:

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

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

Executive Supervisor, Editor: Mehdi Mohammadi Sabet

Cover Design: Hojjat Abbasian

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

Majid Shah Mirzalou, Najmeh Azimzadeh, Bahareh Mansouri

**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.