

ارزیابی خوردگی آلیاژ آلومینیوم- منیزیم H ۳۲۱-AA۵۰۸۳ در محیط NaCl ساکن به روش امپدانس الکتروشیمیایی

کوروش جعفرزاده^۱، تقی شهرابی^۱، سید محمد مهدی هادوی^۲، میرقاسم حسینی^۳

۱- گروه خوردگی، بخش مهندسی مواد، دانشگاه تربیت مدرس

۲- دانشگاه صنعتی مالک اشتر، تهران، ۳- دانشکده شیمی، دانشگاه تبریز

چکیده

در این تحقیق از تکنیک EIS به منظور مطالعه رفتار خوردگی آلیاژ آلومینیوم- منیزیم H ۳۲۱-AA۵۰۸۳ در محیط NaCl ۳/۵٪ استفاده شد. داده‌های امپدانس طی ۲۴۰ ساعت از مدت غوطه‌وری و در زمانهای مختلف بدست آمده و سپس سطح و مقطع نمونه‌ها توسط SEM و EDAX مورد مطالعه قرار گرفت.

بررسی‌های انجام شده نشان داد که امپدانس سطح نمونه در زمانهای مختلف تحت کنترل واکنشهایی است که بر روی لایه پاسیو روی ترکیبات بین‌فلزی و همچنین لایه پاسیو زمینه رخ می‌دهد. بنحوی که با تشدید نرخ واکنشهای آندی و کاتدی در ۲۴ ساعت اولیه، امپدانس کل سطح کاهش یافته ولی پس از تجمع محصولات خوردگی در داخل حفرات و فروکش نمودن واکنشهای کاتدی بر روی ترکیبات بین‌فلزی، امپدانس سطح دوباره افزایش می‌یابد. همچنین وقوع خوردگی حفره‌ای بر روی این آلیاژ و ناهمگنی سطحی ناشی از آن باعث بروز رفتار غیر ایده‌آل در خازن مورد استفاده در مدارهای الکتریکی شده و المان فاز ثابت در این مدارها جایگزین می‌گردد.

واژه‌های کلیدی: خوردگی، آلیاژ آلومینیوم- منیزیم H ۳۲۱-AA۵۰۸۳، امپدانس، خوردگی حفره‌ای، ترکیب بین فلزی، لایه پاسیو.

EIS study on corrosion behaviour of AA 5083-H321 Aluminum-Magnesium alloys in stagnant NaCl solution.

K. Jafarzadeh¹, T. Shahrabi¹, S.M.M. Hadavi², M.G. Hosseini³

¹Materials Engineer. Department., Tarbiat Modares University

² Malek Ashtar University., Tehran, ³ Faculty of Chemistry, Tabriz University., Tabriz

Abstract _ In this research, EIS technique was utilized to study the corrosion behaviour of AA5083-H321 aluminum-magnesium alloy in 3.5% NaCl solution. Impedance spectra were obtained during 240 hours of exposure of the sample to the test solution. The surface and cross section of the samples were studied by scanning electron microscopy (SEM) and EDAX analysis.

The results indicated the the impedance of the surface is controlled by the reactions which occur in the passive layer on top of intermetallic particles and substrate. Intensification of cathodic and anodic reactions at the first 24 hours decreases the impedance of the surface. However accumulation of corrosion products inside the pits and subsequently suspension of cathodic reactions on top of intermetallic particles tends the impedance of the surface to decrease. Meanwhile pitting corrosion provides inhomogeneous surface which prevents the capacitors to behave ideally. Therefore capacitors are substituted by constant phase element.

Keywords: Pitting Corrosion, AA5083-H321 Aluminum-Magnesium Alloy, Electrochemical Impedance Spectroscopy, intermetallic Particle, Passive Layer

مقدمه

احیای اکسیژن و تشکیل یون هیدروکسید می‌باشد که در اثر آن لایه اکسیدی اطراف ترکیب بین‌فلزی حل می‌شود. وقتی این لایه حل شد، قلیایی شدن موضعی موجب ایجاد خوردگی شیاری در فصل مشترک بین ذره و زمینه شده و ذره را از زمینه جدا می‌کند. واکنش آندی متناظر با واکنش کاتدی مزبور نیز رشد لایه پاسیو بر روی زمینه و افزایش ضخامت این لایه است. ضمن اینکه واکنش آلومینیوم با یون کلر موجود در محلول می‌تواند محصول خوردگی را در اطراف ترکیب بین فلزی ایجاد کند [۱۴-۱۰، ۱۷].

مطالعات متعددی به منظور بررسی رفتار آلیاژهای آلومینیوم در محلولهای کلریدی منتشر شده و مدل‌های مختلفی در این خصوص ارائه گردیده است. Barbucci یک مدل ۴ حلقه‌ای را به منظور تشریح اثر ترکیبات بین‌فلزی در شکست لایه پاسیو روی آلومینیوم در محیط کلریدی ارائه داده است [۱۵]. در مدل پیشنهادی توسط Mansfeld جهت آنالیز پاسخ سطح به اغتشاش، کسر سطحی اشغال شده توسط حفرات لحاظ شده است [۱۶]. Munoz و Bessone نقش فیلم نمک سطحی روی آلومینیوم را توسط EIS بررسی کرده‌اند [۱۷]. برخی دیگر از تکنیک EIS برای ارزیابی رفتار اکتیو، پاسیو و ترانسپاسیو نمونه‌ها در پتانسیلهای مختلف و محیطهای متفاوت در

آلیاژ آلومینیوم- منیزیم AA۵۰۸۳-H۳۲۱ یکی از مناسبترین آلیاژها به منظور ساخت قایقهای تندرو، زیردریایی‌ها، سیستمهای نمک زدایی و غیره می‌باشد [۱۰، ۱۱]. خوردگی حفره‌ای نیز شکل عمده خوردگی بر روی این آلیاژها در آب دریا و در محیط NaCl است [۳، ۴].

تئوریهای مختلفی به منظور تشریح مکانیزم خوردگی حفره‌ای و اثر عواملی چون نوع آنیون موجود و ویژگیهای لایه پاسیو سطحی بر روی آلومینیوم ارائه شده است. تقریباً تمام محققین بر این اعتقادند که مقاومت به خوردگی آلومینیوم بیشتر به خاطر تشکیل لایه اکسیدی کریستالی روی سطح آن می‌باشد. ولی در اکثر این تحقیقات بیشتر بر روی رفتار خوردگی آلومینیوم غیر آلیاژی در محیط NaCl تأکید شده است [۵، ۶، ۷، ۸].

آلیاژهای آلومینیوم- منیزیم خواص مکانیکی خود را مدیون وجود ترکیبات بین فلزی می‌باشند [۹، ۴]. یکی از خواص نامطلوب این ترکیبات بین فلزی در آلومینیوم، اثر دپلاریزه کننده آنها است. این موضوع ثابت شده که حضور ترکیبات بین فلزی با ویژگی کاتدی عامل وقوع خوردگی حفره‌ای در آلیاژهای آلومینیوم- منیزیم است. در واقع ترکیب شیمیایی متفاوت ترکیب بین فلزی و فاز زمینه باعث ایجاد یک پیل گالوانیک بین این دو جزء می‌شود. واکنش کاتدی در این پیل

نمونه‌های مورد استفاده از آلیاژ آلومینیوم-منیزیم AA۵۰۸۳-H۳۲۱ با ترکیب آرایه شده در جدول ۱ می‌باشند. نمونه‌های مزبور به شکل استوانه به قطر ۲۰ میلی‌متر و ارتفاع ۱۵ میلی‌متر بوده و بالا و پایین نمونه‌ها با رنگ دو لایه اپوکسی پوشیده شده است [۲۲]، بنحوی که فقط سطح جانبی نمونه‌ها در معرض الکترولیت قرار می‌گرفت. این نمونه‌ها با کاغذ سنباده SiC تا شماره ۱۵۰۰ پرداخت شده و سپس توسط خمیر آلومینا تا ۶ میکرومتر پولیش گردید. قبل از انجام هر تست نمونه‌ها توسط استن چربی‌گیری شده و در آب مقطر شستشو داده شدند. به منظور رسیدن به شرایط پایا قبل از اجرای آزمونها، نمونه‌ها ۲۴ ساعت قبل از هر آزمایش در آب مقطر قرار می‌گرفتند [۲۳]. محیط تست نیز عبارت بود از: محلول NaCl با pH=۷ در دمای اتاق.

خصوص خوردگی آلومینیوم در محیطهای کلریدی بهره گرفته‌اند [۲۰-۱۸]. به غیر از تحقیقات انجام شده توسط Botana و همکارانش، مطالعات کمی در خصوص ارزیابی نقش ترکیبات بین فلزی در خوردگی حفره‌ای آلیاژهای آلومینیوم-منیزیم توسط EIS صورت گرفته است. این محققین برای بررسی رفتار آلیاژ آلومینیوم-منیزیم ۵۰۸۳ در محیط NaCl مدلی شامل ۲ یا ۳ ثابت زمانی آرایه داده‌اند که در آن فرض شده خازنها به صورت ایده آل رفتار می‌کنند [۲۱].

هدف از این تحقیق آرایه یک مدار الکتریکی برای تحلیل رفتار لایه پاسیو، حفرات و زمینه در آلیاژ آلومینیوم-منیزیم AA۵۰۸۳-H۳۲۱ در معرض محلول NaCl هوادهی و هوادایی شده در زمانهای مختلف و ارزیابی نوع رفتار خازنها در مدار الکتریکی پیشنهادی می‌باشد.

روش انجام آزمایش

جدول ۱: ترکیب شیمیایی نمونه آلیاژ آلومینیوم-منیزیم AA5083-H321 برای انجام تستها

عنصر	Mg	Si	Mn	Cr	Fe	Cu	Zn	Ti	Al
درصد وزنی	۴/۶	۰/۲	۰/۸	۰/۰۹	۰/۷	۰/۲۸	۰/۰۵	۰/۰۵	مابقی

لاگین به فاصله بسیار نزدیک از سطح نمونه قرار داشته و پتانسیل نمونه بر حسب آن اندازه‌گیری می‌شد.

سل الکتروشیمیایی شامل بشر با حجم یک لیتر می‌باشد که الکتروود کار در وسط قرار داشته و توری پلاتین نیز به عنوان الکتروود کمکی به صورت دایره‌ای با فاصله شعاعی یکسان در اطراف نمونه قرار داشت. الکتروود مرجع کالومل اشباع توسط یک

داده شده است. آنالیز EDAX از ذره بین فلزی و محصول خوردگی نیز در شکل‌های (ج) و (د) ارائه شده است.

آنالیز ذرات بین فلزی که حاوی عناصر Fe، Mn و Cr بوده و مورفولوژی ارائه شده در شکل (ب) حاکی از این امر است که این ذرات نقش کاتدی نسبت به زمینه دارند [۷]، لذا می‌توانند موجب بروز خوردگی حفره‌ای شوند. شکل (د) که آنالیز محصول خوردگی را نشان می‌دهد، حاکی است که این محصول از واکنش آلومینیوم زمینه با یون کلر حاصل می‌شود که برخی از منابع آن را به صورت $AlCl_3$ [۱۷] معرفی کرده‌اند.

با توجه به مکانیزم خوردگی حفره‌ای که در مقدمه به آن اشاره شد، می‌توان اجزای موجود در سطح نمونه را به صورت شکل ۲ (الف) شبیه‌سازی نمود.

وقتی نمونه در پتانسیل مدار باز خود قرار دارد، به موازات واکنش کاتدی احیای اکسیژن و تشکیل یون هیدروکسید بر روی ترکیبات بین‌فلزی، لایه پاسیوی که بطور طبیعی بر روی نمونه موجود است نیز با انتقال یونهای Al^{+3} از میان آن رشد می‌کند.

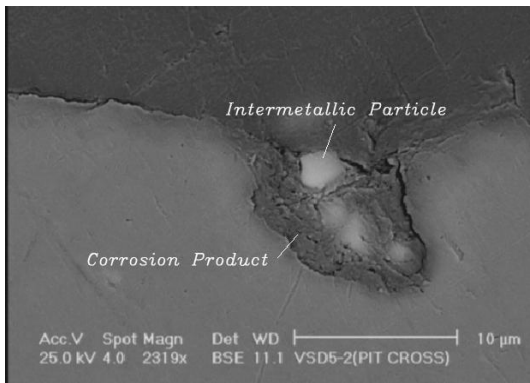
به منظور هوازدایی محلول نیز، ۳۰ دقیقه قبل از انجام هر تست، دمش گاز نیتروژن آغاز شده و تا پایان تست ادامه می‌یافت.

داده های امپدانس با استفاده از یک پتانسیواستات / گالوانواستات مدل (EG&G Princeton Applied Research 273A) متصل به یک آنالیزگر پاسخ فرکانس مدل ۱۰۲۵ در فواصل زمانی مختلف بدست آمدند. دامنه سیگنال AC اعمال شده، $\pm 10\text{mv}$ بوده و مدار معادل جهت شبیه سازی پاسخ امپدانس نیز توسط نرم افزار ZView2 ایجاد شد.

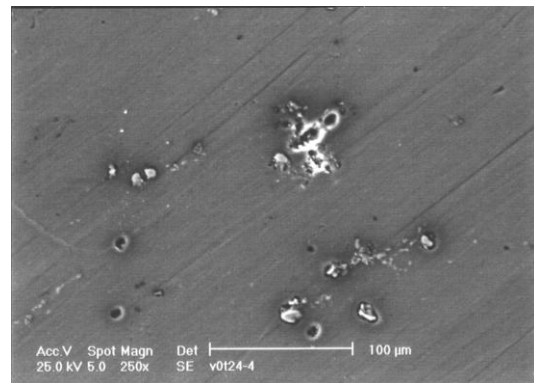
کلیه اندازه‌گیریهای الکتروشیمیایی در پتانسیل مدار باز نمونه و در محدوده فرکانس ۱۰۰ کیلوهرتز تا ۲۰ میلی‌هرتز انجام گرفتند.

بحث و نتایج

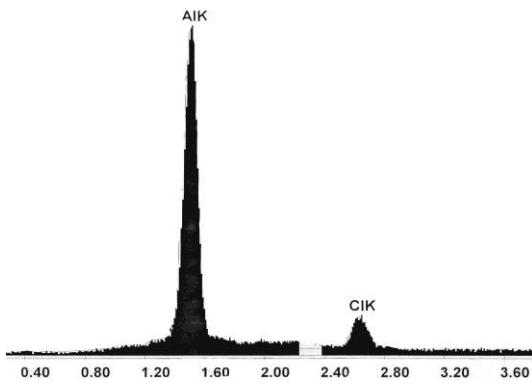
شکل ۱ (الف) سطح نمونه را پس از ۲۴ ساعت غوطه‌وری در محلول ۳/۵٪ NaCl نشان می‌دهد. این شکل حفراتی را نشان می‌دهد که از واکنش کاتدی بر روی ترکیبات بین فلزی ناشی شده‌اند. حضور این ترکیبات بین فلزی در داخل حفرات که توسط محصولات خوردگی محاصره شده‌اند، در مقطع یک حفره در شکل (ب) نشان



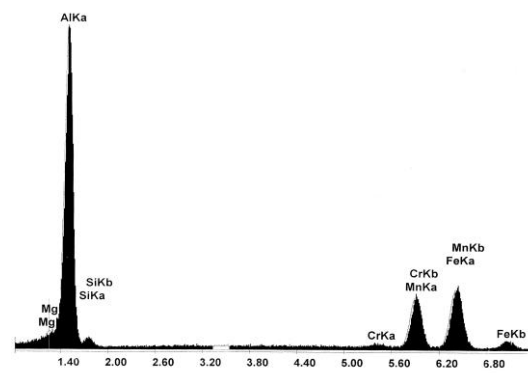
(ب)



(الف)



(د)



(ج)

شکل ۱: (الف) تصویر میکروسکوپ الکترونی از سطح نمونه قرار گرفته در محلول NaCl پس از ۲۴ ساعت

(ب) تصویر میکروسکوپ الکترونی از مقطع نمونه قرار گرفته در محلول NaCl پس از ۲۴ ساعت

(ج) آنالیز EDAX از ذره بین‌فلزی در داخل حفره در شکل (ب)

(د) آنالیز EDAX از محصول خوردگی در داخل حفره در شکل (ب)

مدارالکتریکی جهت شبیه‌سازی مدل شکل ۲(الف)

را به صورت شکل ۲(ب) نشان داد که در آن:

$R_s =$ مقاومت جبران نشده بین الکتروود کار

و الکتروود مرجع ($\Omega.cm^2$)

$R_{int} =$ مقاومت لایه پاسیو روی ذره بین

فلزی ($\Omega.cm^2$)

این فرآیند با انتقال جاخالیهای آلومینیوم در

نزدیکی فصل مشترک بستر/لایه پاسیو به فصل

مشترک لایه پاسیو/محلول رخ می‌دهد [۱۵]. بنابراین

سه عامل در خوردگی حفره‌ای این آلیاژ دخیل

می‌باشند: فصل مشترک بستر/لایه پاسیو، خود لایه

پاسیو و ذره بین‌فلزی. در نتیجه می‌توان

$CPE_{dl} =$ المان فاز ثابت در لایه دو گانه

الکتریکی ($\mu F.cm^{-2}$)

$R_t =$ مقاومت به پلاریزاسیون ($\Omega.cm^2$)

$C_{int} =$ ظرفیت لایه پاسیو روی ذره بین

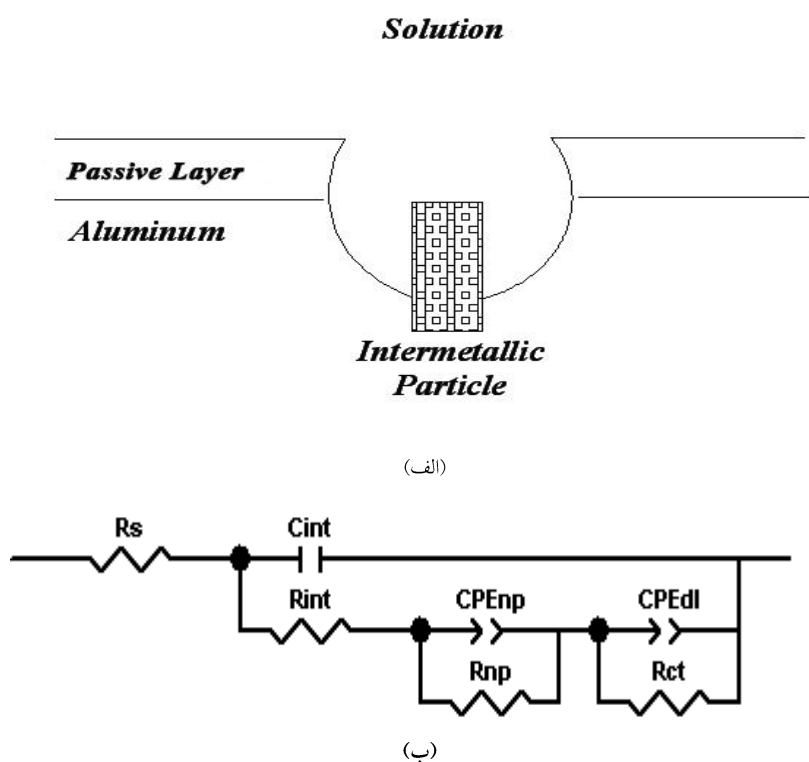
فلزی ($\mu F.cm^{-2}$)

$R_{np} =$ مقاومت لایه پاسیو خالص

($\Omega.cm^2$)

$CPE_{np} =$ المان فاز ثابت در لایه پاسیو

خالص ($\mu F.cm^{-2}$)

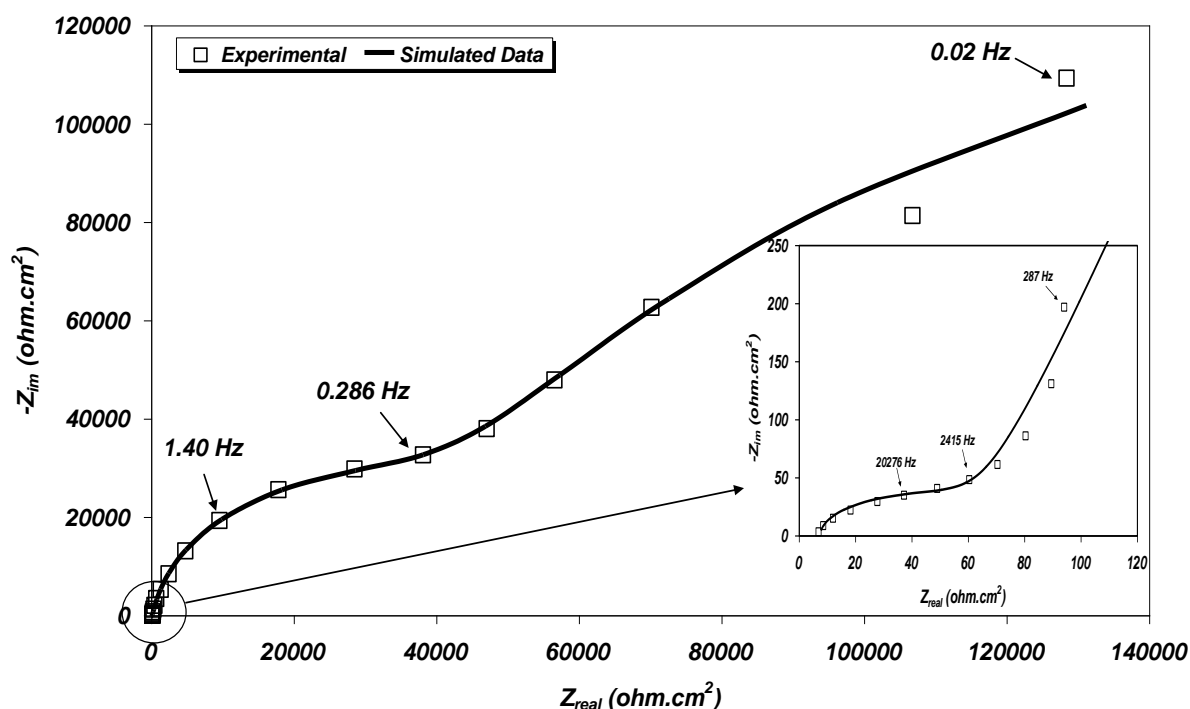


شکل ۲: (الف) تصویر شماتیک از حفره و لایه‌های موجود بر روی آلومینیوم از نمای عرضی

(ب) مدار معادل شبیه‌سازی شده به عناصر الکتریکی موجود در شکل (الف)

می‌پیوندد. در فرکانسهای متوسط پاسخ مربوط به لایه پاسیو را می‌توان مشاهده نمود و در فرکانسهای پایین‌تر نیز پاسخ کندترین فرآیند در سیستم یعنی انتقال یونهای Al^{+3} از میان لایه پاسیو ظاهر خواهد شد [۲۰، ۱۵].

در شکل ۳، منحنی نایکوئیست از نمونه غوطه‌ور در محلول ۳/۵٪ از NaCl به مدت ۱ ساعت ارایه شده است. همانطور که در این شکل نیز دیده می‌شود، پاسخ لایه پاسیو روی ذرات بین‌فلزی به اغتشاش در فرکانسهای بالا به وقوع



شکل ۳: منحنی نایکوئیست از نمونه آلیاژ آلومینیوم-منیزیم AA5083-H321 پس از ۱ ساعت غوطه‌وری در محلول ۳/۵٪ NaCl

مقابل R_{np} بسیار ناچیز می‌باشد. با توجه به اینکه اثر زمان غوطه‌وری روی اکتیویته سیستم باید در مقادیر مقاومت انعکاس یابد، لذا پاسخ کل ذره بین فلزی و لایه پاسیو در قالب R_p و CPE_p نشان داده شده و به صورت معادله (۱) بیان می‌شود. این بدان معنی است که مقدار R_p توسط R_{np} کنترل می‌شود. بنابراین مدار معادل شکل ۴(الف) جایگزین مدار معادل شکل ۲(ب) می‌شود که در آن:

$$R_p = R_{np} + R_{int} \quad (1)$$

CPE نیز به صورت T در جداول ۲، ۳ و ۴ نشان داده شده که در آن:

$$Z_{CPE} = 1/[T(j\omega)^n] \quad (2)$$

در این شکل دیده می‌شود که انطباق خوبی بین نمودار شبیه‌سازی شده توسط مدار الکتریکی شکل ۲(ب) و داده‌های آزمایشگاهی وجود دارد. خوردگی حفره‌ای نمونه، نوعی ناهمگنی روی سطح ایجاد خواهد کرد که باعث ایجاد رفتار غیر ایده‌آل در خازن و لهیدگی [۲۴ و ۲۵] منحنی‌های نایکوئیست در شکل ۳ شده است. بنابراین از المان فاز ثابت (CPE) به جای خازن در مدار معادل شکل ۲(ب) استفاده شده است. ضمن اینکه نتایج بررسی‌های امپدانس در ۱ ساعت اول از زمان غوطه‌وری (جدول ۲)، و نتایج اخذ شده در محلول هوازدایی شده (جدول ۳) نشان داد که R_{int} در

جدول ۲: مقایسه پارامترهای مربوط به حفرات و لایه پاسیو خالص

که در ۱ ساعت اولیه از زمان غوطه‌وری اخذ شده است.

Time (hr)	R_{int} (ohm.cm ²)	C_{int} (μF.cm ⁻²)	R_{np} (ohm.cm ²)	T_{np} (μF.cm ⁻² .s ⁿ⁻¹)	n_{np}
۱	۶۶	۰/۲۹	۳۴۸۲۳	۰/۶۵	۰/۹

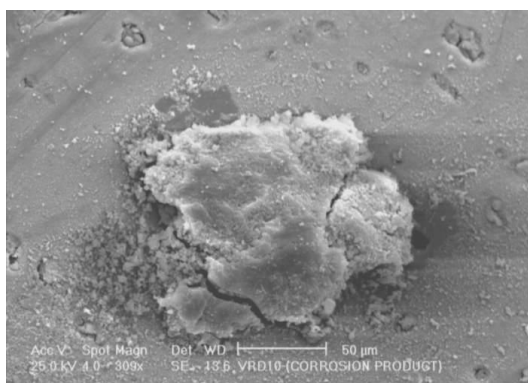
جدول ۳: مقایسه پارامترهای مربوط به حفرات و لایه پاسیو خالص

که در محلول هوازدایی شده اخذ شده است.

Time (hr)	R_{int} (ohm.cm ²)	C_{int} (μF.cm ⁻²)	R_{np} (ohm.cm ²)	T_{np} (μF.cm ⁻² .s ⁿ⁻¹)	n_{np}
۱	۱۲۶	۰/۲۸	۲۸۳۲	۰/۰۰۳۴	۰/۹۶
۳	۱۲۰	۰/۳۱	۲۵۷۵	۰/۰۰۶	۰/۹۷
۶	۹۴	۰/۳۷	۶۹۴۳۷	۱۰	۰/۹۵

جدول ۴: مقادیر عناصر مدار معادل انطباق یافته با طیف بدست آمده در محلول ۳/۵٪ NaCl

Time (hr)	R_p (ohm.cm ²)	T_p (μF.cm ⁻² .s ⁿ⁻¹)	n_p	R_{ct} (ohm.cm ²)	T_{dl} (μF.cm ⁻² .s ⁿ⁻¹)	n_{dl}
۱	۳۴۹۰۲	۰/۹۵	۰/۹۷	۱۱۲۳۵۸	۳۴/۲	۰/۷۹
۳	۵۱۷۲۳	۱۰	۰/۸۸	۱۳۹۶۱	۱۱۳	۰/۸۱
۶	۴۶۰۷۱	۱۰/۲۵	۰/۸۸	۸۹۵۱	۱۶۹	۰/۸۶
۱۲	۳۶۷۲۶	۱۰/۸۵	۰/۸۹	۲۷۸۳	۱۵۳	۰/۷۶
۲۴	۲۳۸۳۷	۱۰/۷۳	۰/۹	۹۸۸۶	۲۲۱	۰/۸۹
۷۲	۲۵۸۸۵	۸/۱۲	۰/۹۵	۱۶۲۴۵	۲۴۳	۰/۸۷
۱۲۰	۲۷۴۸۱	۷/۸۴	۰/۹۴	۱۸۴۵۱	۱۸۷	۰/۸۳
۱۶۳	۳۱۹۲۴	۷/۸۴	۰/۹۴	۲۴۳۸۴	۱۱۱	۰/۸۲
۲۴۰	۴۷۲۳۶	۰/۲۲	۰/۹۲	۲۷۷۳۱	۵۹	۰/۸۳



شکل ۴: محصول خوردگی تجمع یافته در دهانه حفره پس از ۱۰ روز غوطه‌وری در محلول کلرور سدیم

در این رابطه: $R_s =$ مقاومت جبران نشده بین الکتروود کار

و الکتروود مرجع ($\Omega.cm^2$)

$CPE_p =$ المان فاز ثابت در لایه پاسیو

ناخالص ($\mu F.cm^{-2}$)

$R_p =$ مقاومت لایه پاسیو ناخالص

($\Omega.cm^2$)

$CPE_{dl} =$ المان فاز ثابت در لایه دوگانه

فصل مشترک بستر/لایه پاسیو ($\mu F.cm^{-2}$)

$R_{ct} =$ مقاومت انتقال بار در لایه دوگانه

فصل مشترک بستر/لایه پاسیو ($\Omega.cm^2$)

همانطور که در مقدمه نیز ذکر شد، با آغاز

فرآیند احیای اکسیژن بر روی ذرات بین فلزی، در

اطراف این ذرات یون هیدروکسید (OH^-) ایجاد

شده که این باعث انحلال زمینه اطراف این ذرات و

افزایش مساحت نمونه در تماس با محلول خورنده

می‌شود. ولی پس از حذف ترکیب بین فلزی، pH

در داخل حفره کاهش یافته و شرایط جهت پاسیو

شدن کف حفره فراهم می‌شود [۱۳ و ۳] به طوری که

باعث افزایش میزان مساحت لایه پاسیو در زمینه

$n =$ زاویه چرخش منحنی نایکوئیست

$T =$ ثابت معادل C بر حسب $F.cm^{-2}.s^{n-1}$

قطع اتصال الکتریکی بین ذرات بین فلزی و

محلول توسط محصولات خوردگی داخل حفرات

و متوقف شدن واکنش کاتدی بر روی ذره بین فلزی

(شکل‌های ۱(ب) و ۴)، همچنین خوردگی شیاری

بین ذره بین فلزی و فاز زمینه که منجر به جدایش

ذره بین فلزی از سطح آلیاژ می‌شود [۳ و ۱۳]، دلیل

دیگری بر حذف R_{int} و C_{int} از مدار معادل نشان

داده شده در شکل ۲(ب) می‌باشد.

شکل ۵(ب) منحنی نایکوئیست نمونه

غوطه‌ور در محلول $NaCl$ را به مدت ۲۴۰ ساعت

نشان می‌دهد که توسط مدار معادل نشان داده شده

در شکل ۵(الف) شبیه سازی شده است. ملاحظه

می‌شود که انطباق خوبی بین داده‌های آزمایشگاهی

و مقادیر شبیه سازی شده در این منحنی‌ها وجود

دارد. بنابراین می‌توان تمام تغییرات روی نمونه را

با مدار معادل شکل ۵(الف) تشریح نمود که در آن:

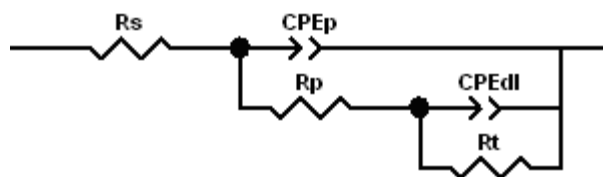
$$C = \epsilon \epsilon_0 \cdot A \cdot d$$

(۳)

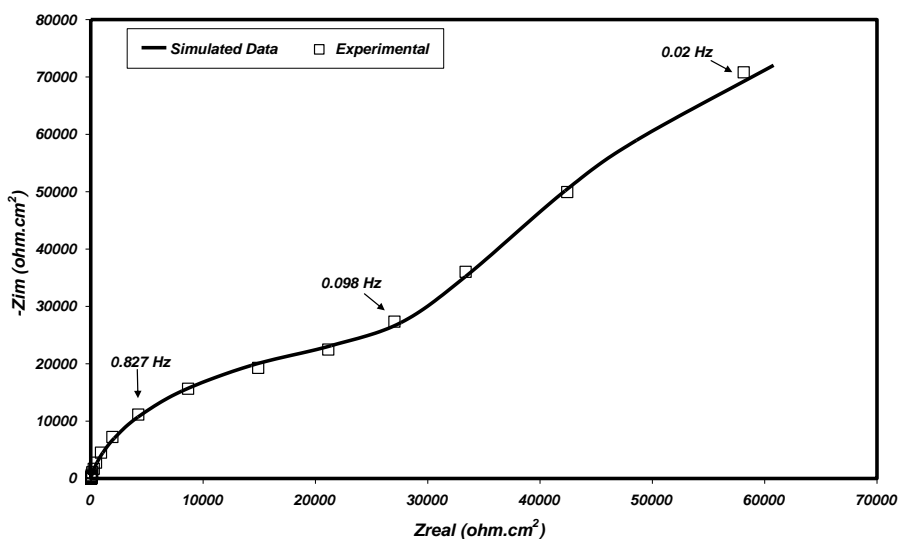
اطراف ترکیب بین فلزی خواهد شد، لذا بر اساس

که در آن:

معادله [۶، ۲۶]



(الف)



(ب)

شکل ۵: (الف) مدار معادل پیشنهادی برای ارزیابی پاسخ سیستم

(ب) انطباق خوب بین داده‌های آزمایشگاهی و شبیه‌سازی شده در منحنی نایکوئیست نمونه پس از ۲۴۰ ساعت غوطه‌وری در محلول ۳/۵ NaCl

همانطور که در جدول ۴ نیز نشان داده شده

$C =$ ظرفیت خازن الکتریکی معادل با T در

است، مقدار T_p تا ۱۲ ساعت از زمان غوطه‌وری

معادله (۲)

افزایش یافته و پس از آن کاهش می‌یابد. همین

$\epsilon_0 =$ نفوذپذیری الکتریکی در خلاء

جدول نشان می‌دهد که مقدار R_p به جز در ۱

$\epsilon =$ نفوذپذیری الکتریکی

ساعت اولیه که در آن سیستم از نظر الکتروشیمیایی

$A =$ مساحت

ناپایدار است، کاهش می‌یابد. چون وقتی نمونه در

$d =$ ضخامت لایه،

محلول خورنده غوطه‌ور می‌شود، واکنشهای کاتدی

میزان T_p افزایش می‌یابد.

بر روی ذرات بین‌فلزی آغاز می‌شوند. بنابراین رفتار

الکتروشیمیایی سطح تحت کنترل لایه پاسیو روی ذرات بین‌فلزی است. بنحوی که پس از گذشت ۳ ساعت از زمان غوطه‌وری، و پایداری الکتروشیمیایی سطح، مقدار R_p به حدود 51723 ohm.cm^2 می‌رسد.

با توجه به معادله ۱، مقاومت کل لایه‌های موجود بر روی سطح (R_p) تحت کنترل مقاومت لایه پاسیو خالص (R_{np}) می‌باشد. نظر به تغییرات ایجاد شده در جدول ۴ در طی ۲۴ ساعت از زمان غوطه‌وری، لایه پاسیوی که به صورت طبیعی بر روی سطح موجود می‌باشد، رشد می‌کند. این فرآیند به واسطه نفوذ یونهای Al^{+3} به طرف بیرون صورت می‌گیرد که منجر به کاهش مقاومت لایه پاسیو (R_p) در این فاصله زمانی خواهد شد. لایه پاسیو ضخیمی که پس از ۲۴ ساعت از زمان غوطه‌وری بر روی سطح تشکیل می‌شود، با کند کردن نفوذ یون Al^{+3} باعث افزایش مجدد میزان R_p می‌شود. این مساله با کاهش مقدار T_p پس از گذشت ۲۴ ساعت از زمان غوطه‌وری تایید می‌گردد. چرا که بر اساس معادله (۳)، افزایش ضخامت لایه پاسیو موجب کاهش مقدار T_p خواهد شد.

در جدول ۴ قابل مشاهده است که در ۱ ساعت اولیه از زمان غوطه‌وری، مقاومت در فصل مشترک بستر/لایه پاسیو (R_{ct}) بسیار بالا است. در همین دوره زمانی، فقط ذرات بین‌فلزی نقش موثر در

رویداد واکنشهای آندی و کاتدی دارند و فصل مشترک مورد بحث مشارکتی در واکنشهای خوردگی ندارد. پس از گذشت ۱ ساعت از زمان غوطه‌وری، واکنشهای کاتدی روی ترکیبات بین‌فلزی منجر به قلیایی شدن فضای اطراف ذرات بین‌فلزی می‌شود. این محیط قلیایی لایه اکسیدی زمینه اطراف این ذرات بین‌فلزی را حل کرده و این ذرات را از بستر خود جدا می‌کند و باعث می‌شود که زمینه دوباره پاسیو شود [۳ و ۱۳]. در نتیجه مساحت فصل مشترک بستر / لایه پاسیو افزایش می‌یابد.

بر اساس معادله (۳)، این امر منجر به افزایش T_{dl} تا ۷۲ ساعت از زمان غوطه‌وری مطابق داده‌های جدول ۴ خواهد شد ولی پس از افزایش ضخامت لایه پاسیو و کند شدن نفوذ Al^{+3} از میان آن دوباره کاهش می‌یابد. زیرا که کاتیونهای آلومینیوم مورد نیاز برای نفوذ به سمت بیرون باید از این فصل مشترک تامین شود. ولی پس از ۷۲ ساعت، کاهش فعالیت در این فصل مشترک منجر به افزایش مقاومت انتقال بار (R_{ct}) شده و بدین ترتیب با کاهش میزان بارهای تجمع یافته در آن و بر اساس معادله (۴) مقدار T_{dl} کاهش خواهد یافت.

$$C=Q/V \quad (4)$$

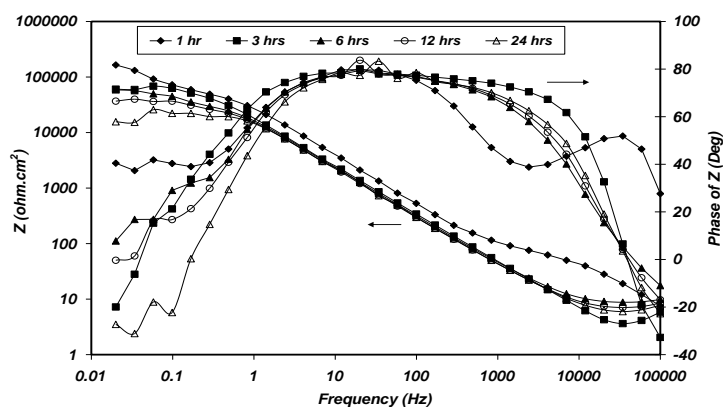
$$C = \text{ظرفیت خازن لایه دوگانه} (F.cm^{-2})$$

پایین تابع نفوذ کاتیونهای آلومینیوم از میان لایه پاسیو می‌باشد، می‌توان چنین بیان کرد که در ۲۴ ساعت اولیه، به موازات تشدید واکنش کاتدی بر روی ترکیبات بین‌فلزی، واکنش آندی که در حقیقت مروج رشد لایه پاسیو است، نیز شدت می‌یابد که این واکنش نیز خود تابع نرخ نفوذ کاتیون آلومینیوم به سمت بیرون می‌باشد. در نتیجه امپدانس سطح در فرکانسهای پایین کاهش خواهد یافت.

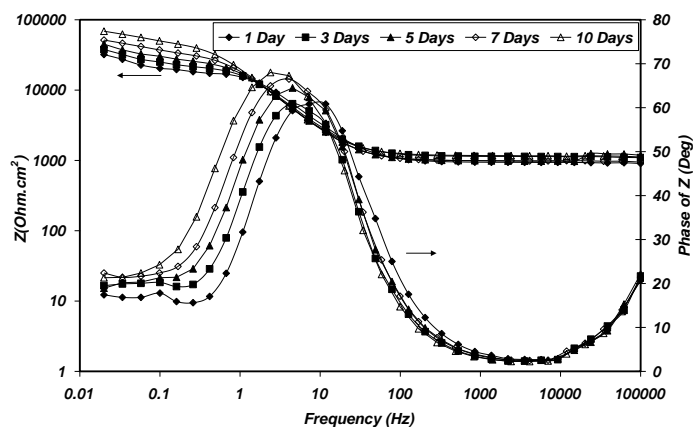
$Q =$ بار الکتریکی تجمع یافته در خازن لایه دوگانه (Coulomb)

$V =$ ولتاژ در لایه دوگانه الکتریکی (V)

با توجه به توضیحات ارائه شده کاهش امپدانس در منحنی بد شکل ۶(الف) با افزایش زمان غوطه‌وری را می‌توان در ابتدا به افزایش اکتیویته در نواحی اطراف ترکیب بین‌فلزی و بعد به رشد لایه پاسیو بر روی زمینه در طی ۲۴ ساعت اولیه نسبت داد. با توجه به اینکه امپدانس سطح در فرکانسهای



(الف)



(ب)

شکل ۶: نمودار بد برای آلیاژ AA5083-H321 پس از غوطه‌وری در محلول ۳/۵٪ NaCl پس از (الف) ۲۴ ساعت (ب) ۲۴۰ ساعت (۱۰ روز)

این در حالی است که در زمانهای بیشتر از ۲۴ ساعت افزایش مقادیر امپدانس موهومی در نتیجه افزایش ضخامت لایه پاسیو و کاهش میزان T_p منجر به افزایش میزان زاویه فاز در فرکانسهای پایین خواهد شد. ولی چون به موازات آن امپدانس واقعی نیز افزایش می‌یابد، تغییرات زاویه فاز در فرکانسهای پایین چندان مشهود نمی‌باشد.

نتیجه گیری

گرچه واکنشهای کاتدی در لایه اکسیدی بر روی ترکیبات بین‌فلزی موجب انحلال این لایه در ۱ ساعت اولیه از زمان غوطه‌وری و حذف حلقه مربوط به این بخش از منحنی‌های EIS می‌شود ولی مقاومت به خوردگی نمونه تا ۲۴ ساعت اولیه تحت کنترل ترکیبات بین‌فلزی موجود در داخل حفرات می‌باشد. بنحوی که شدت بالای واکنش کاتدی در ۲۴ ساعت اولیه از زمان غوطه‌وری موجب تشدید واکنشهای آندی متناظر که در حقیقت رشد لایه پاسیو روی آلومینیوم می‌باشد، خواهد شد که عامل کاهش امپدانس سطح در ۲۴ ساعت اولیه از زمان غوطه‌وری است. ولی جدایش ترکیبات بین‌فلزی از داخل حفرات که توسط برخی محققین ذکر شده و تجمع محصولات خوردگی در داخل حفرات که باعث می‌شود فضای داخل حفرات به خصوص ترکیبات بین‌فلزی از محلول اطراف آن از نظر الکتریکی عایق شده، باعث کند

از طرفی دیده شد که در این فاصله زمانی، به دلیل افزایش مساحت پوشیده شده توسط لایه پاسیو، میزان T_p افزایش می‌یابد. بدین ترتیب امپدانس موهومی سطح نیز کاهش خواهد یافت. لذا بر اساس معادله (۵)، میزان زاویه فاز نیز کاهش خواهد یافت که در شکل ۶(الف) و در فرکانسهای پایین نیز به وضوح قابل مشاهده است.

$$\theta = \text{Arctg}(-Z_{im}/Z_{re}) \quad (5)$$

θ = زاویه فاز (Deg)

$$Z_{im} = \text{امپدانس موهومی (ohm.cm}^2\text{)}$$

$$Z_{re} = \text{امپدانس واقعی (ohm.cm}^2\text{)}$$

افزایش امپدانس سطح در فرکانسهای پایین در شکل ۶(ب) نیز به دلیل افزایش ضخامت لایه پاسیو می‌باشد. چون در این صورت با کاهش میزان T_p (بر اساس معادله ۳) میزان امپدانس موهومی افزایش می‌یابد. ضمن اینکه امپدانس واقعی لایه نیز به دلیل کند شدن نقل و انتقالات یونی افزایش خواهد یافت. بعلاوه محصولات خوردگی که در داخل حفرات تجمع می‌کنند (شکل ۴)، به عنوان سدی میان ذرات بین‌فلزی و محلول اطراف عمل خواهند کرد که حتی اگر ذره بین‌فلزی نیز داخل حفره موجود باشد، نمی‌توانند به عنوان مراکزی جهت احیای اکسیژن عمل کنند. بنابراین عملاً فرصت دیگری جهت انحلال لایه پاسیو توسط محیط قلیایی ایجاد نخواهد شد که بتواند دوباره موجب کاهش امپدانس سطح شود.

7. Z.S. Smailowska, *Pitting corrosion of aluminum*, Corrosion Science, 41(1999) 1743-1767.

8. R. Jianjun and Z. Yu, *The growth mechanism of pits in NaCl solution under anodic films on aluminum*, Surface and Coating Tech., 191(2005) 311-316.

9. T.D. Burleigh, *Chapter 11: Corrosion of Aluminum and its Alloys*, in the Handbook of Aluminum, Alloy Production and Materials Manufacturing, Vol.2, (2003)421.

10. N. Birbilis & R.C. Buchheit, *Electrochemical characteristics of intermetallic phases in aluminum alloys*, Journal of the Electrochemical Society, B,152(4)(2005) 140-151.

11. M. Bethencourt & F.J. Botana, *The influence of surface distribution of Al₆(Mn,Fe) intermetallics on the electrochemical response of AA5083 aluminum alloy in NaCl solutions*, Materials Science Forum, 289-292 (1998) 567-574.

12. R.E. Melchers, *Influence of temperature on seawater immersion corrosion of aluminum*, British Corrosion Journal, 36(3)(2001) 201-204.

13. A. Aballe, M. Bethencourt, F.J. Botana, M.J. Cano & M. Marcos, *Localized corrosion of alloy AA 5083 in natural 3.5% NaCl Solution*, Corrosion Science, 43(2001) 1657-1674.

14. Ph. Gimenez, *Experimental pH-potential diagrams of aluminum for seawater*, Corrosion, 37(12) (1981)673-682.

شدن واکنشهای کاتدی پس از ۲۴ ساعت می شود. به همین دلیل نرخ واکنشهای آندی در لایه پاسیو که اکنون ضخامت آن نیز افزایش یافته کاهش می یابد. مجموع این اتفاقات باعث می شود که آلیاژ مورد مطالعه تا پایان ۲۲۰ ساعت زمان غوطه وری در محلول کلرید سدیم ساکن از خوردگی ناشی از واکنش کاتدی بر روی ترکیبات بین فلزی مصون بوده و میزان خوردگی کل سطح باشد.

مراجع

1. C.H. Holtyn, *Corrosion protection guidelines for aluminum hulls*, Marine Technology, 22(2) (1985), 155-163.

2. S. Brown, *Feasibility of replacing structural steel with aluminum alloys in shipbuilding industry*, Report published by University of Wisconsin at Madison. May (1999)

3. K. Nisancioglu, *Corrosion protection of aluminum alloys in seawater*, Eurocorr (2004)

4. J.R. Davis, *Corrosion of aluminum and aluminum alloys*, ASM International, (1999) 85-94.

5. Z.A. Foroulis and M.J. Thbrikar, *On the kinetics of breakdown of passivity of preanodized aluminum by chloride ions*, J. of Electrochem. Soc., 122(10) (1975) 81-89.

6. F.J. Martin, *Impedance studies of the passive film on aluminum*, Corrosion Science, 47 (2005) 3187-3201.

23. A. Spirin, *Effect of external polarization on corrosion of structural aluminum alloys in Caspian seawater*, Material Protection, (1967) 515-517.
24. W.S. Tait, *An Introduction to Electrochemical Corrosion Testing for Practicing Engineers And Scientists*, Pairldocs Pub, (1994) 73-76.
25. D.C. Silverman, *Primer on the AC technique, in Electrochemical Techniques for Corrosion Engineering*, R. Baboian, ed., NACE, Houston, (1987) 73.
26. S.E. Freres, M.M. Stefenel, C. Mayer and T. Chierchie, *AC-Impedance measurement on aluminum in chloride containing solutions and below the pitting potential*, J. of Applied Electrochem, 20(1999) 996-999.
15. A. Barbucci & G. Bruzzone, *Breakdown of passivity of Al alloys by intermetallic phases in neutral chloride solution*, Intermetallics, 8(2000) 305-312.
16. F. Mansfeld, *Analysis and interpretation of EIS data for metals and alloys*, technical report No. 26., Univ. of California, Los angles, Ca, USA, 1999.
17. A.G. Munoz, and J.B. Bessone, *pitting of aluminum in non-aqueous chloride media*, Corrosion Science, 43(1999)1447-1463.
18. M. Kliskik, J. Radosevic, S. Gudic and M. Smith, *Cathodic polarization of Al-Sn alloy in sodium chloride solution*, Electrochimica Acta, 41(21-22) 1998) 3241-3255.
19. E. Brillas, P.L. Cabot, F. Cantellas and J.A. Garrido, *Electrochemical oxidation of high purity and homogeneous Al-Mg alloys with low Mg contents*, Electrochimica Acta, 43(7) (1998) 799-812.
20. H.B. Shao, J.M. Wang, and Z. Zhang, *Electrochemical impedance spectroscopy analysis on the electrochemical dissolution of aluminum in alkaline solution*, J. of Electroanalytical Chemistry, 549(2003) 145-150.
21. A. Aballe, M. Bethencourt & F.J. Botana, *Using EIS to study the electrochemical response of alloy AA5083 in solutions of NaCl*, Materials and Corrosion, 52(2001)185-192.
22. SSPC Standards, systems and specifications, 2, edited by Janes rex, 1995, 112-213.