

تأثیر تابش نور ماوراء بنفش بر رفتار خوردگی فولاد کربنی

حمید رضا ریاضی^۱، ایمان دانایی^{۲*}، محمود پیکری^۳

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد، دانشکده نفت آبادان، دانشگاه صنعت نفت، آبادان، ایران

۲- استادیار، دانشکده نفت آبادان، دانشگاه صنعت نفت، آبادان، ایران

۳- استادیار، دانشکده نفت آبادان، دانشگاه صنعت نفت، آبادان، ایران

*danaee@put.ac.ir

(تاریخ دریافت: ۹۰/۰۶/۰۵، تاریخ پذیرش: ۹۱/۰۲/۲۳)

چکیده

خوردگی فولاد کربنی در محیط سدیم کلرید با استفاده از آزمایش‌های پلاریزاسیون، امپدانس و کروئوآمپرومتری زیر تابش نور ماوراء بنفش بررسی شده است. در آزمایش پلاریزاسیون در حالت تابش نور ماوراء بنفش نسبت به حالت تاریک افزایش جریان خوردگی مشاهده می‌شود. در داده‌های امپدانس نیز کاهش در مقاومت انتقال بار سیستم در زمان تابش نور ماوراء بنفش مشخص است. هم‌چنین کاهش وزن نمونه‌های فولاد کربنی در آزمون غوطه وری نشان می‌دهد که خوردگی فولاد کربنی در محلول سدیم کلرید زیر نور ماوراء بنفش بیشتر از حالت تاریک است. در واقع اکسید آهن تشکیل شده روی سطح فولاد کربنی تحت تابش نور ماوراء بنفش رفتاری نیمه هادی گونه از خود نشان می‌دهد.

واژه‌های کلیدی

خوردگی نوری، امپدانس، مدار معادل، فولاد کربنی، نور UV

۱- مقدمه

لایه‌ی اکسیدی یا لایه‌ی رویین گزارش شده است که روی سطح فلزات تشکیل می‌شود و نقش نیمه هادی را بازی می‌کند [۸-۹]. تاثیر تابش نور در عبور جریان الکتریکی درون فلز و تغییر اختلاف پتانسیل در حالت وجود نور و تاریکی امری شناخته شده است [۱۰]. فولاد کربنی در سازه‌های دریایی و خطوط لوله‌ی بدون پوشش زیر آب دریا بسیار کاربرد دارد چراکه زنگ تشکیل شده روی سطح فولاد از پیشرفت خوردگی جلوگیری می‌کند. هم‌چنین این سازه‌های فولادی در آب‌های کم عمق تحت تابش شدید نور خورشید قرار دارند، ولی با این

رفتار خوردگی فولاد کربنی در محیط آب دریا تابع عواملی چون رطوبت، دما، آلاینده‌ها، یون‌های خورنده، pH آب دریا می‌باشد. در سال‌های اخیر تاثیر تابش نور خورشید و نور ماوراء بنفش (UV) روی خوردگی فلزات اهمیت خاصی پیدا کرده است [۱-۷]. در تحقیقات گذشته گزارش شده است که کاهش وزن فلز روی خالص و آلیاژهای روی غوطه‌ور در آب تحت تابش UV بیشتر از حالت تاریک است [۱-۲] و در فلزات دیگر مثل فولاد زنگ نزن ۳۰۴ و آلومینیوم، تابش UV از خوردگی حفره‌ای این فلزات جلوگیری می‌کند [۳-۴]. این اثرات ناشی از

اتمام هر آزمایش، الکتروود از داخل محلول بیرون آورده شده و توسط آب مقطر شسته و در محیط خلا خشک شده است. بعد از آن زنگ روی نمونه‌ها با دست شسته شده و توسط تمیز کننده‌ی آلتراسونیک در محلول ۱۰٪ دی آمونیوم هیدروژن سیترات زنگ‌های باقی مانده نیز حل شده و دوباره با آب مقطر شسته شده و در آخر وقتی که نمونه کاملاً خشک شد آن را وزن کرده تا کاهش وزن آن مشخص شود.

دستگاه مورد استفاده در آزمایشات الکتروشیمیایی، دستگاه پتانسیوستات و گالوانوستات (PGSTAT 302N) AutoLab است که توسط کامپیوتر کنترل می‌شود. نرخ اسکن در تمام آزمایشات ۱ mV/s است.

آزمایشات الکتروشیمیایی در پیل‌های سه الکتروود انجام شده است که الکتروود پلاتین به عنوان الکتروود کمکی و الکتروود کالومل به عنوان الکتروود مرجع استفاده شده است. آزمایشات پلاریزاسیون در بشرهایی محتوی ۲۰۰ ml از ۳٪ NaCl و در دمای $25 \pm 1^\circ\text{C}$ انجام شده است.

آزمایشات امپدانس نیز در همان دما و با همان الکترودهای مشابه آزمون‌های پلاریزاسیون انجام شده است. محدوده‌ی سیگنال فرکانس‌ها از ۱۰ mHz تا ۱۰۰ kHz و دامنه‌ی جریان AC، ۱۰ mV می‌باشد. نمودارهای امپدانس به صورت نایکوئیست رسم شده‌اند.

در تمامی آزمایشات پلاریزاسیون و امپدانس، قبل از شروع آزمایش، الکتروود کاری به مدت ۲۰ تا ۲۵ دقیقه جهت رسیدن به حالت پایا و تعادل با الکتروولیت در محلول قرار گرفته است. مدار معادل داده‌های امپدانس توسط نرم افزار Home Written least square و بر مبنای روش Marquardt برای بهینه کردن تابع و روش وزن دهی Mcdonald برای بخش حقیقی و مجازی امپدانس انجام شد [۱۱-۱۲]. برای انجام آزمون کروئومپرومتری از دستگاه پتانسیوستات در یک پتانسیل ثابت استفاده شده است. اندازه گیری غلظت اکسیژن توسط دستگاه DISSOLVED OXYGEN METTER LUTRON DO-5509 انجام شده است.

حال، هنوز اثر تابش نور UV روی رفتار خوردگی و تشکیل زنگ در فولاد کربنی ناشناخته است. هدف از این مقاله بررسی اثر تابش نور UV و نور خورشید روی نرخ خوردگی و رفتار خوردگی فولاد کربنی در محلول سدیم کلرید و مقایسه‌ی این رفتار با حالت تاریک و بدون نور است.

۲- مواد و روش تحقیق

از الکترودهای فولاد کربنی (C: ۰/۱۶ wt/، Si: ۰/۳۲ wt/، Fe: Bal، S: ۰/۰۲ wt/، P: ۰/۰۳ wt/، Mn: ۰/۳۵ wt/.) به عنوان الکتروود کاری در آزمایشات استفاده شده است. نمونه‌های فولاد کربنی از یک میله‌ی استوانه‌ای بریده شده‌اند. این نمونه‌ها توسط یک لایه‌ی نازک لاک پوشیده شده و با رزین پلیمری مانت شده‌اند تا سطح موثر هر الکتروود برابر با 0.81 cm^2 شود. برای آزمایش غوطه وری، نمونه‌های مکعبی با سطح موثر 6.26 cm^2 از همان فولاد کربنی بریده شده‌اند. سطوح تمام نمونه‌ها قبل از هر آزمون با سمباده‌های ۲۲۰، ۴۰۰، ۶۰۰، ۸۰۰ و ۱۰۰۰ پرداخت شده و توسط استون چربی زدایی شده و با آب مقطر شسته شده است.

آزمون‌های خوردگی در دمای اتاق و در محلول آبی ۳٪ NaCl و در سه حالت تاریکی، سایه و تحت تابش نور UV بوسیله دستگاه آزمایشگاهی مدل VETTER GMBH با طول موج $\lambda = 365 \text{ nm}$ انجام شده‌اند. نمونه از زمان قرار گرفتن در محلول تا پایان آزمایش‌های الکتروشیمیایی تحت تابش نور قرار گرفته است. برای اطمینان از نتایج حاصل از آزمون‌های الکتروشیمیایی، آزمایش غوطه وری نیز در سه حالت نور آفتاب، سایه و تاریکی انجام شد، که برای هر حالت از دو نمونه برای مدت زمان ۷ روز استفاده شد. در این حالت نمونه‌ها تحت شرایط اتمسفری نور آفتاب مورد بررسی قرار گرفته‌اند.

برای آزمون‌های پلاریزاسیون، نمونه ۱۵ mm زیر سطح محلول قرار داده شد، به صورتی که سطح محلول در تماس با هوای آزاد باشد. در آزمون غوطه وری، نمونه ۷ cm زیر سطح محلول قرار داشت و حجم محلول یک لیتر در نظر گرفته شد. بعد از

۳- نتایج و بحث

۳-۱- آزمون غوطه وری

کربنی و محلول سبب افزایش نرخ خوردگی فولاد کربنی در آن محلول می‌شود.

جدول (۱): کاهش وزن و نرخ خوردگی بدست آمده از آزمون غوطه وری

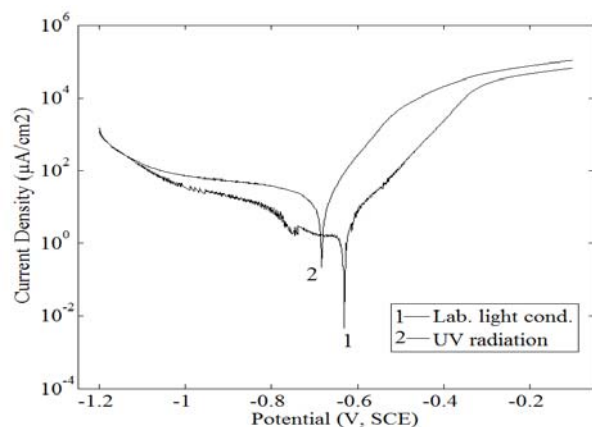
نرخ خوردگی (mpy)	کاهش وزن (mg)	
۱۲/۵۹	۲۹/۷	آفتاب ۱#
۱۲/۳۸	۲۹/۲	آفتاب ۲#
۶/۳۲	۱۴/۹	سایه ۱#
۵/۶۸	۱۳/۴	سایه ۲#
۴/۲۰	۹/۹	تاریک ۱#
۳/۲۰	۹/۴	تاریک ۲#

آزمون غوطه وری در سه حالت تابش نور آفتاب، سایه و تاریکی انجام شد، که برای هر کدام دو الکتروود به مدت ۷ روز استفاده شد. جدول (۱) کاهش وزن و نرخ خوردگی هر دو نمونه در هر کدام از شرایط را نشان می‌دهد. این نتایج نشان می‌دهد که نرخ خوردگی فولاد کربنی تحت تابش نور خورشید ۳/۵ برابر حالت‌های سایه و تاریکی است. یعنی در محلول‌های یکسان تنها تابش نور خورشید بر سطح فلز و محلول سبب افزایش نرخ خوردگی شده است.

۳-۲ رفتار خوردگی فولاد کربنی تحت نور UV

منحنی‌های پلاریزاسیون آندی و کاتدی مربوط به حالت تابش نور UV و عدم تابش آن در شکل (۱) نشان داده شده است. منحنی‌های پلاریزاسیون آندی نشان می‌دهند که فولاد کربنی همواره در حالت فعال بوده و اثری از گذر بین حالت فعال و روین وجود ندارد و رفتار این نمونه‌ها کاملاً تافلی است.

این نمودارهای پلاریزاسیون تافل نشان می‌دهند که نرخ خوردگی فولاد کربنی با وجود تابش نور UV روی سطح فلز و محلول بسیار بیشتر از نرخ خوردگی آن در شرایط نور آزمایشگاه است. از آنجایی که تمام عوامل دیگر مثل pH، دما و غلظت محلول در شرایط مختلف یکسان بوده است می‌توان نتیجه گرفت که تابش نورهای پراثری مثل UV به سطح فولاد



شکل (۱): منحنی‌های پلاریزاسیون فولاد کربنی در محلول ۳/۵٪ NaCl تحت نور UV و نور آزمایشگاه (۲۵ دقیقه تابش نور)

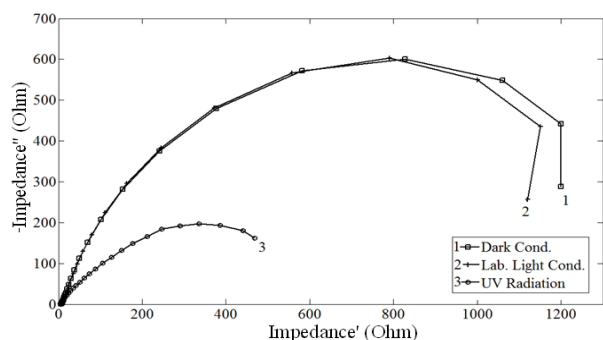
جدول (۲): پارامترهای پلاریزاسیون در خوردگی فولاد کربنی در محلول ۳/۵٪ NaCl

$-\beta_c$ (mV/dec)	β_a (mV/dec)	E_{corr} (mV)	I_{corr} (μ A)	CR (mpy)	R_p (Ω)	
۸۵۴	۶۸/۴	-۶۶۶	۲۲/۷	۱۲/۷۸	۱۲۱۱	۲۵ دقیقه تابش نور UV
۳۳۱	۸۰/۵	-۶۳۲	۲/۴۶	۱/۳۸	۱۱۲۸۷	۲۵ دقیقه نور آزمایشگاه

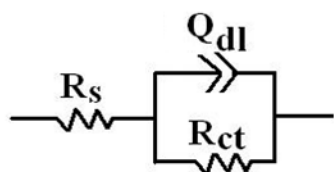
محلول بسیار بیشتر از نرخ خوردگی آن در شرایط نور آزمایشگاه است. از آنجایی که تمام عوامل دیگر مثل pH، دما و غلظت محلول در شرایط مختلف یکسان بوده است می‌توان نتیجه گرفت که تابش نورهای پراثری مثل UV به سطح فولاد کربنی و محلول سبب افزایش نرخ خوردگی فولاد کربنی در آن محلول می‌شود. این نتایج با نتایج حاصل از آزمایشات

محاسبات تافل در جدول (۲) آمده است که در آن R_p ، β_b ، β_a ، CR، I_{corr} ، E_{corr} به ترتیب پتانسیل خوردگی، چگالی جریان خوردگی، نرخ خوردگی، ثابت آندی تافل، ثابت کاتدی تافل و مقاومت پلاریزاسیون است.

این نمودارهای پلاریزاسیون تافل نشان می‌دهند که نرخ خوردگی فولاد کربنی با وجود تابش نور UV روی سطح فلز و



شکل (۳): نمودار نایکوئیست فولاد کربنی در محلول ۳/۵٪ NaCl تحت نور UV، نور آزمایشگاه و تاریکی (۲۵ دقیقه تابش نور)



شکل (۴): مدار معادل استفاده شده برای تحلیل داده‌های بدست آمده از فولاد کربنی در محلول ۳/۵٪ NaCl

$$Z(\omega) = R_s + \frac{1}{\frac{1}{R_{ct}} + i\omega C} \quad (1)$$

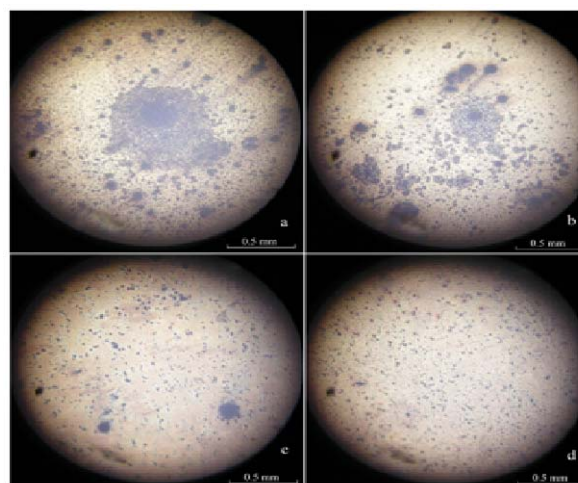
که در آن ω فرکانس بر حسب رادیان بر ثانیه است $\omega = 2\pi f$ و f فرکانس بر حسب هرتز است. برای شبیه سازی بهتر امپدانس فولاد لازم است که در مدار معادل، به جای خازن (C) از المان فاز ثابت Q (CPE) استفاده شود [۱۳]. المان فاز ثابت CPE_{dl} ، R_s و R_{ct} به ترتیب بیانگر ظرفیت خازنی لایه ی دوگانه، مقاومت محلول و مقاومت انتقال بار است. المان فاز ثابت در اثر زبری میکروسکوپی در سطح الکتروود بوجود می آید [۱۲-۱۳].

نمودار نایکوئیست در شکل (۳) کاملاً نتایج پلاریزاسیون پتانسیودینامیک را تایید می کند. مشاهده می شود که مقاومت انتقال بار R_{ct} در حضور نور UV نسبت به شرایط نور آزمایشگاه و تاریکی کاهش قابل توجهی داشته است. این داده ها تغییری در خواص الکتریکی منطقه ی انتقال بار به علت تابش نور UV را نشان می دهند. مقاومت محلول نیز با تابش نور UV کاهش می یابد، اما این کاهش زیاد نیست و در واقع بیشترین اثر نور UV بر واکنش های انتقال بار است که به علت رسانش بیشتر محصولات خوردگی روی سطح تحت نور UV است.

غوطه وری بسیار همخوانی دارد. در شکل (۲) تصویر سطح الکتروود فولاد کربنی را پس از پلاریزه شدن آن ها در جریان ثابت تحت نور UV و زیر نور آزمایشگاه نشان داده شده است. جدول (۲) پارامترهای پلاریزاسیون در خوردگی فولاد کربنی در محلول ۳/۵٪ NaCl را نشان می دهد. همان طور که مشاهده می شود شرایط تابش نور UV بسیار خورنده تر است و تخریب سطح فلز بیشتر است.

نتایجی که از نمودارهای پلاریزاسیون بدست آمد، توسط آزمایشات امپدانس در پتانسیل OCP و در سه شرایط مختلف تکمیل شد. نمودار نایکوئیست فولاد کربنی در محلول ۳/۵ wt% NaCl و در پتانسیل OCP در شکل (۳) نشان داده شده است. داده های بدست آمده نشان می دهد که نمودار امپدانس شامل یک حلقه ی خازنی مربوط به مقاومت انتقال بار و خازن لایه ی دوگانه است. نتایج حاصل از آزمایشات امپدانس با مدل مدار معادل الکتریکی که در شکل (۴) نشان داده شده است تحلیل شد. جدول (۳) پارامترهای مدار معادل الکتریکی بدست آمده از شکل (۳) را نشان می دهد.

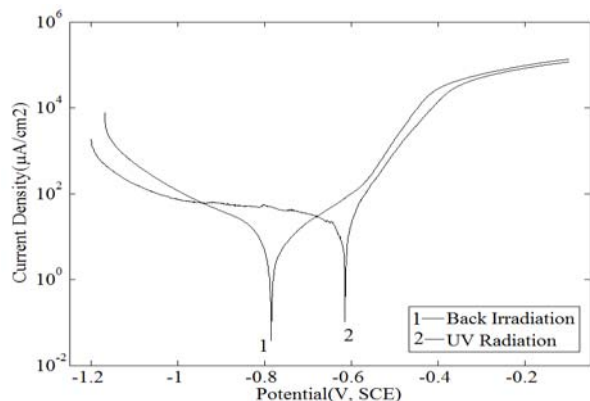
ساده ترین حالت تابع امپدانس، $Z(\omega)$ ، شامل مقاومت R_{ct} و خازن C به طور موازی است که هر دو با یک مقاومت R_s سری هستند.



شکل (۲): تصویر میکروسکوپ نوری گرفته شده از سطح فولاد کربنی در جریان ثابت (a, b) تحت نور UV، (c, d) زیر نور آزمایشگاه

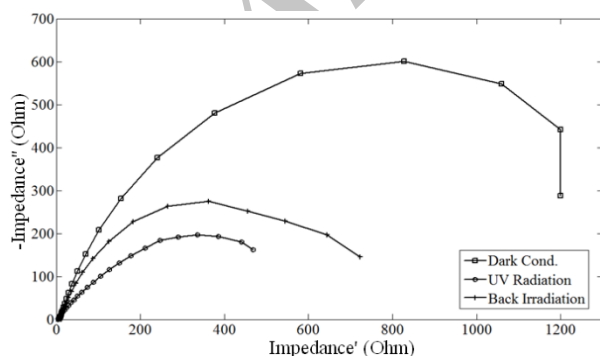
جدول (۳): پارامترهای مدار معادل در خوردگی فولاد کربنی در محلول ۳/۵٪ NaCl

$R_{ct}(\Omega)$	$Q_{dl}(F)$	n	$R_s(\Omega)$	D_s	
۶۵۱	۰/۰۱۸	۰/۶۸	۴/۵	۲/۴۷	تابش نور UV
۱۴۷۵	۰/۰۰۴	۰/۸۳	۵/۹	۱/۲	نور آزمایشگاه
۱۵۱۵	۰/۰۰۶	۰/۸۵	۶/۵	۱/۱۷	تاریکی



شکل (۴): منحنی‌های پلاریزاسیون فولاد کربنی در محلول ۳/۵٪ NaCl تحت تابش مستقیم و غیر مستقیم نور UV

جهت بررسی اینکه اثر نور UV روی نرخ خوردگی به علت تابش آن بر سطح فولاد کربنی یا خود محلول است، نور UV از پشت الکترود به آن تابانیده شد، به طوری که مستقیماً به سطح الکترود نتابد. شکل (۶) منحنی‌های پلاریزاسیون فولاد کربنی را در حالت تابش مستقیم و تابش از پشت نشان می‌دهد و داده‌های پلاریزاسیون نظیر آن در جدول (۵) آمده است.

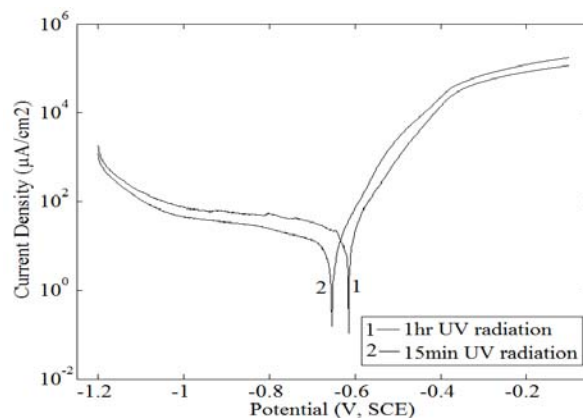


شکل (۷): نمودار نایکوئیست فولاد کربنی در محلول ۳/۵٪ NaCl تحت تابش مستقیم و غیر مستقیم نور UV

مقدار بعد فراکتالی (D_s) هم از میانگین مقادیر n [۱۴] و انحراف آن‌ها از ظرفیت خالص CPE در اندازه گیری‌های امپدانس از معادله زیر بدست می‌آید.

$$D_s = \frac{1}{n} + 1 \quad (2)$$

که در آن n وابسته به فرکانس است، $Q = C(j\omega)^n$. بعد فراکتالی سطح، D_s ، می‌تواند اعداد بین ۲ و ۳ را اختیار کند که برای سطوح صاف نزدیک به ۲ و برای سطوح زبر نزدیک به ۳ است. همان‌طور که دیده می‌شود سیستم در زیر نور UV بعد فراکتالی بالاتری دارد. بنابراین سطح آسیب بیشتری دیده و همان‌طور که از شکل (۲) هم بر می‌آید، خوردگی آن بیشتر است. شکل (۵) منحنی‌های پلاریزاسیون فولاد کربنی را تحت تابش نور UV برای مدت زمان تابش متفاوت نشان می‌دهد. واضح است که نمونه‌ای که بیشتر تحت تابش است چگالی جریان خوردگی آن نیز بیشتر است.



شکل (۵): منحنی‌های پلاریزاسیون فولاد کربنی در محلول ۳/۵٪ NaCl تحت مدت زمان متفاوت تابش نور UV

پارامترهای سینتیکی این منحنی‌های پلاریزاسیون در جدول (۴) لیست شده است.

همانطور که در جدول (۶) و شکل (۷) دیده می‌شود مقاومت انتقال بار در حالت تابش از پشت بالاتر از حالت تاریک و پایین‌تر از حالت تابش مستقیم است. این نتایج نشان می‌دهد که اثر UV بیشتر روی سطح فولاد کربنی، مخصوصاً لایه اکسیدی است.

مشاهده می‌شود که چگالی جریان در حالت تابش از پشت کمتر از تابش مستقیم است. بنابراین اثر تابش نور UV بر نرخ خوردگی فولاد کربنی هم ناشی از تابش آن به سطح الکتروود است و هم تابش آن به محلول. شکل (۷) نمودارهای نایکوئیست امیدانس را در حالت‌های تابش مستقیم، تابش از پشت و تاریکی نشان می‌دهد. پارامترهای مدار معادل بدست آمده از این نمودارها در جدول (۶) لیست شده است.

جدول (۴): پارامترهای پلاریزاسیون در خوردگی فولاد کربنی در محلول ۳/۵٪ NaCl: تاثیر مدت زمان تابش

$-\beta_c$ (mV/dec)	β_a (mV/dec)	E_{corr} (mV)	I_{corr} (μA)	CR (mpy)	R_p (Ω)	
۱۲۳۰	۷۹	-۶۱۳/۱	۲۷/۳	۱۵/۳۶	۱۱۸۰	۱ ساعت تابش نور UV
۹۲۹	۵۸/۳	-۶۳۵/۶	۱۴/۴	۸/۱۰	۱۶۵۴	۱۵ دقیقه تابش نور UV

جدول (۵): پارامترهای پلاریزاسیون در خوردگی فولاد کربنی در محلول ۳/۵٪ NaCl: تابش مستقیم و غیر مستقیم

$-\beta_c$ (mV/dec)	β_a (mV/dec)	E_{corr} (mV)	I_{corr} (μA)	CR (mpy)	R_p (Ω)	
۸۵۴	۶۸/۴	-۶۶۶	۲۲/۷	۱۲/۷۸	۱۲۱۱	تابش مستقیم
۱۵۰	۲۳۸	-۷۸۵	۷/۶۸	۴/۳۲	۵۲۰۲	تابش از پشت

جدول (۶): پارامترهای مدار معادل در خوردگی فولاد کربنی در محلول ۳/۵٪ NaCl: تابش مستقیم و غیر مستقیم

R_{ct} (Ω)	Q_{dl} (F)	n	R_s (Ω)	
۶۵۱	۰/۰۱۸	۰/۶۸	۴/۵	تابش مستقیم
۷۸۸	۰/۰۱	۰/۷۷	۵	تابش از پشت
۱۵۱۵	۰/۰۰۶	۰/۸۵	۶/۵	تاریکی

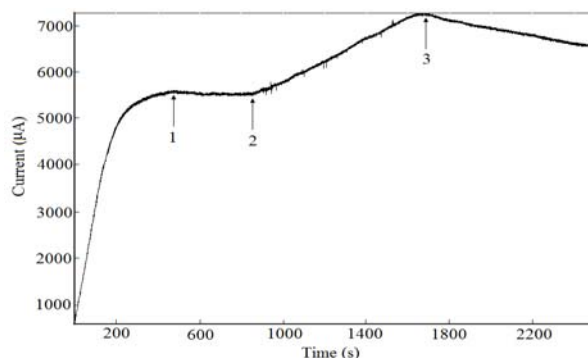
جدول (۷): پارامترهای مدار معادل در خوردگی فولاد کربنی در محلول ۳/۵٪ NaCl: تاثیر مدت زمان تابش نور آفتاب

R_i (Ω)	Q_i (F)	n	R_s (Ω)	
۱۲۴۴	۰/۰۱۸	۰/۶	۴/۵	آفتاب روز اول
۱۵۹۴	۰/۰۰۷	۰/۷	۴	سایه روز اول
۱۶۱۳	۰/۰۰۸	۰/۶۴	۳/۹	تاریک روز اول
۱۲۸۶	۰/۰۱۳	۰/۶۲	۱/۲	آفتاب روز دوم
۱۶۳۹	۰/۰۱	۰/۶۵	۳/۵	سایه روز دوم
۱۷۲۰	۰/۰۱۶	۰/۶۸	۳/۶	تاریک روز دوم
۱۳۵۷	۰/۰۰۶	۰/۶۱	۲/۸	آفتاب روز چهارم
۱۸۷۸	۰/۰۱۷	۰/۶۵	۴/۵	سایه روز چهارم
۱۹۳۲	۰/۰۱۶	۰/۶۵	۵/۵	تاریک روز چهارم
۱۵۲۰	۰/۰۰۹	۰/۶۵	۵/۳	آفتاب روز هفتم
۲۷۱۵	۰/۰۰۹	۰/۶۷	۶/۲	سایه روز هفتم
۲۸۳۴	۰/۰۱۲	۰/۷۵	۶/۵	تاریک روز هفتم

۳-۳ کروئوآمپرومتری تحت تابش نور UV

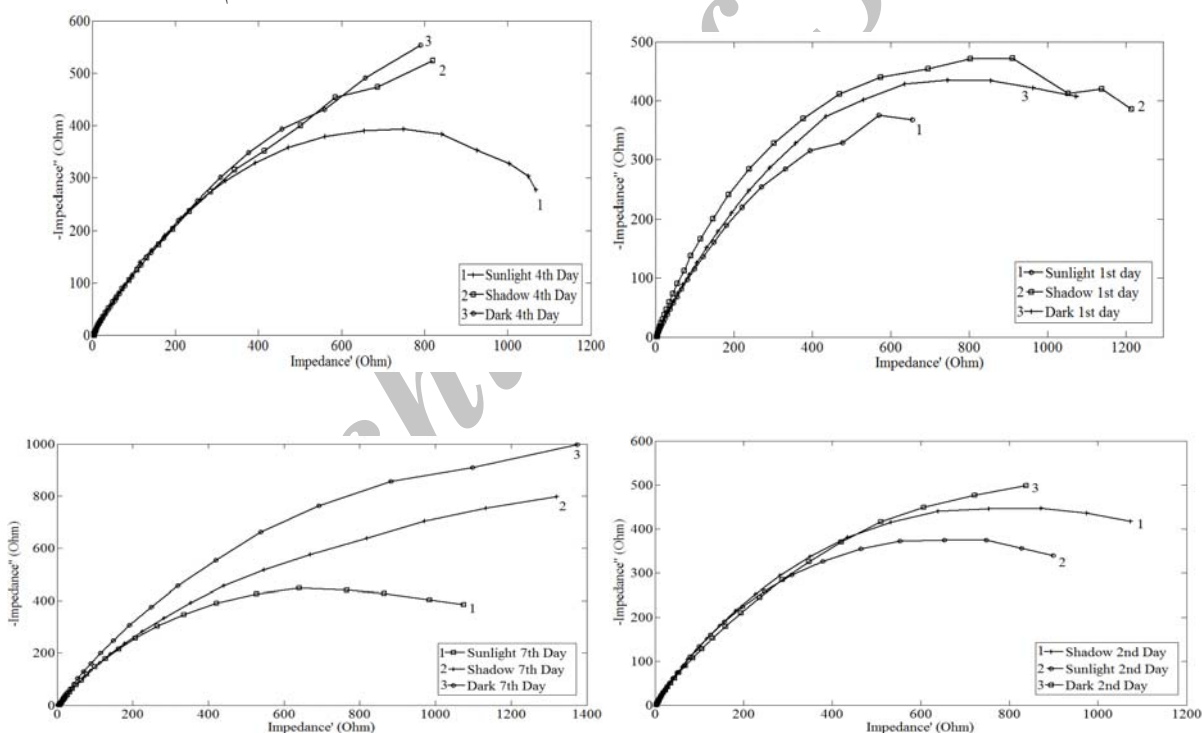
برای بدست آوردن جریان آندی فولاد کربنی در حضور تابش نور UV و نبود آن، از روش کروئوآمپرومتری در پتانسیل آندی

مشخص، استفاده شد.



شکل (۸): اثر تابش نور UV بر تغییرات جریان فولاد کربنی در محلول ۳/۵٪

NaCl. از چپ به راست (۱) زمان رسیدن به حالت پایای اولی، (۲) لامپ UV روشن می شود، (۳) زمان رسیدن به حالت پایای دوم و خاموش شدن لامپ UV



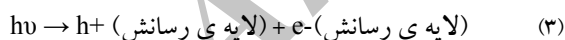
شکل (۹): نمودار نایکوئیست فولاد کربنی در محلول ۳/۵٪ NaCl در روزهای اول، دوم، چهارم و هفتم در سه شرایط (۱) نور آفتاب (۲) سایه (۳) تاریکی

محصولات خوردگی که روی سطح الکتروود فولاد کربنی تشکیل شده است از افزایش جریان جلوگیری کرده و آن را ثابت نگاه می دارد. پس از ۸۰۰ ثانیه، لامپ UV روشن می شود و روی سطح الکتروود و محلول می تابد. مشاهده می شود که جریان خوردگی و نرخ خوردگی دوباره افزایش می یابد و پس از ۱۷۰۰

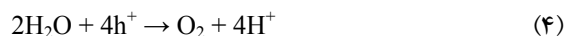
نمودار جریان بر حسب زمان در پتانسیل -450 mV - نسبت به الکتروود مرجع کالومل در شکل (۸) نشان داده شده است. لامپ UV در ابتدای آزمایش خاموش است و جریان به طور طبیعی به علت انحلال فلز افزایش می یابد، تا اینکه در ثانیه ۵۰۰ به مقدار ثابت 5550 μ A می رسد. می توان نتیجه گرفت که لایه

با تابش نور UV و نور آفتاب به سطح فولاد کربنی و محلول، هر دو مقاومت محلول (Rs) و مقاومت انتقال بار (Rct) کاهش پیدا می‌کنند. با توجه به داده‌هایی که از تابش از پشت الکتروود به دست آمد، مشخص شد که تاثیر نور UV بیشتر روی سطح الکتروود و در نتیجه روی مقاومت انتقال بار است. این بدین معناست که تاثیر اساسی نور UV روی لایه‌ی اکسیدی یا همان اکسید آهن است که روی سطح الکتروود تشکیل شده است، ولی تاثیر اندکی نیز بر ویژگی‌های محلول دارد. بنابراین با انرژی نور UV، رسانش لایه‌ی اکسیدی افزایش می‌یابد. اکسیدهای فلزی، از جمله اکسید آهن، خاصیت نیمه هادی دارند و در حضور نورهای پر انرژی مثل UV می‌توانند در برخی واکنش‌های شیمیایی تغییر ایجاد کنند [۶، ۸-۹، ۱۸-۱۹].

در اتم مواد نیمه هادی، نه تنها یک لایه ی ظرفیت وجود دارد، بلکه در بالای آن با فاصله‌ای معادل گاف انرژی (Eg) لایه‌ای به نام لایه‌ی رسانش نیز وجود دارد. اگر فوتون‌هایی با انرژی بیشتر از Eg به الکترون لایه ی ظرفیت بتابد، این الکترون به لایه‌ی رسانش می‌رود و به جای آن یک حفره‌ی مثبت در لایه‌ی ظرفیت ایجاد می‌شود. تابش این نور پر انرژی چگالی لایه‌ی دهنده‌ی الکترون را زیاد می‌کند. این الکترون‌های برانگیخته تحت تاثیر میدان بین آند و کاتد، به سطح مشترک فلز-اکسید می‌رود، در حالی که حفره‌ی مثبت در جهت مخالف و به سطح مشترک اسید-محلول می‌رود.



این حفرات در سطح اکسید سبب تفکیک آب به مولکول‌های اکسیژن و هیدروژن می‌شود.



البته تمام این حفرات در واکنش‌های شیمیایی شرکت نمی‌کنند و بقیه‌ی آن‌ها در سطح اکسید تجمع می‌کنند. تجمع این حفرات در سطح اکسید سبب کاهش در افت پتانسیل لایه‌ی اکسیدی می‌شود و این باعث افزایش اختلاف پتانسیل در سطح مشترک

ثابته به مقدار ثابت $7300 \mu A$ می‌رسد. بعد از چند دقیقه دوباره لامپ UV خاموش می‌شود و همان‌طور که انتظار می‌رفت جریان خوردگی با شیبی کمتر افت می‌کند. این شیب کمتر به خاطر اثر ماندگاری (memory effect) است که توسط کولوفسکی و همکارانش معرفی شد [۱۶] که تابش نور UV سبب تغییرات برگشت ناپذیر در لایه‌ی اکسیدی تشکیل شده در محلول‌های آبی می‌شود. شکل (۸) به طور واضح اثر نور UV بر جریان خوردگی و نرخ خوردگی فولاد کربنی را نشان می‌دهد. مشخص است که در حضور نور UV جریان افزایش، و در نبود آن جریان کاهش می‌یابد.

۳-۴ طیف سنجی امپدانس در ۷ روز متوالی

آزمون EIS در همان سه محیط متفاوت در ۷ روز متوالی انجام شد. سه الکتروود فولاد کربنی در محلول $NaCl\ 3/5\ wt\%$ در سه بشر مجزا قرار داده شد و هر کدام در محیطی متفاوت قرار گرفتند: شرایط تاریک، سایه و نور آفتاب. بعد از هر ۲۴ ساعت روی هر کدام از این نمونه‌ها در همان محلول و در نور آزمایشگاه آزمون EIS انجام شد. شکل (۹) نمودارهای امپدانس در این سه محیط از روز اول تا هفتم را نشان می‌دهد و پارامترهای بدست آمده از نمودار با توجه به مدار معادل الکتریکی شکل (۴) در جدول (۷) لیست شده است.

در تمام هفت روز مقاومت انتقال بار نمونه‌ای که در معرض نور آفتاب است به میزان قابل توجهی از شرایط سایه و تاریک کمتر است. این نتایج، نتایج بدست آمده در آزمایشگاه با استفاده از لامپ UV را تایید می‌کند. بنابراین فولاد در نور آفتاب شدیدتر خورده می‌شود و سطح آن برای فرآیند خوردگی فعال‌تر است. در نتیجه طول موج‌های نور UV در آفتاب، اساسی‌ترین عامل کاهش مقاومت انتقال بار و افزایش جریان خوردگی هستند.

نکته‌ی قابل توجهی که در نتایج ذکر شده در جدول (۷) وجود دارد، افزایش مقدار مقاومت انتقال بار بعد از هر ۲۴ ساعت است. می‌توان استدلال کرد محصولات خوردگی روی سطح ضخیم‌تر شده‌اند و مانع پیشرفت خوردگی می‌شوند [۱۷].

۳-۵ مکانیزم خوردگی نوری

۴- نتیجه گیری

رفتار خوردگی فولاد کربنی در سه محیط تاریک، نور آزمایشگاه و تابش نور UV توسط آزمایشات الکتروشیمیایی در محلول ۳wt% NaCl بررسی شد. هم‌چنین آزمون غوطه وری در محلول مشابه و در سه محیط تاریک، سایه و نور آفتاب انجام شد. در آزمون‌های پلاریزاسیون تحت نور UV افزایش چگالی جریان خوردگی و نرخ خوردگی مشاهده شد. از آنجایی که اکسید آهن رفتاری نیمه هادی گونه دارد، چگالی جریان به علت برانگیختگی الکترون و ایجاد حفره در سطح مشترک اکسید-محلول افزایش می‌یابد. آزمون‌های EIS نشان داد که تابش UV تاثیر قابل توجهی در کاهش مقاومت انتقال بار دارد که با نتایج حاصل از آزمون‌های پلاریزاسیون هم‌خوانی دارد. آزمون غوطه وری در ۷ روز نشان داد که کاهش وزن فولاد کربنی در حضور نور آفتاب بیشتر است، که به خاطر سرعت بیشتر خوردگی و تشکیل زنگ ناشی از ایجاد اکسیژن‌های فعال در واکنش‌های الکتروشیمیایی نور تحت نور UV است.

خوردگی نوری با تجمع حفره‌های مثبت در سطح اکسید شروع می‌شود و همین تجمع حفره‌ها سبب افزایش اختلاف پتانسیل در سطح مشترک اکسید-محلول شده و پیوند M-O را ضعیف می‌کند. بنابراین اثر افزایش نرخ خوردگی به علت افزایش الکترون‌های برانگیخته ناشی از حضور نور ماوراء بنفش است.

۶- مراجع

- [1] P. Kalinauskas, I. Valsiunas, M. Samuleviciene, E. Juzeliunas, "Zinc Photo-Corrosion in Neutral Solutions", Corros. Sci., Vol. 43, pp. 2083-2092, 2001.
- [2] E. A. Thompson, T. D. Burleigh, "Accelerated Corrosion of Zinc Alloy exposed to Ultraviolet Light", Corros. Eng., Sci. Technol., Vol. 42, pp. 237-241, 2007.
- [3] S. O. Moussa, M. G. Hocking, "the Photo-Inhibition of Localized Corrosion of 304 Stainless Steel in Sodium Chloride Environment", Corros. Sci., Vol. 43, pp. 2037-2047, 2001.
- [4] M. A. Amin, M. S. Refat, "Study of Complex Formation in Al(III) - Gluconic Acid System and the Influence of UV Light on the Dissolution and Passive Behavior of Al", Arabian J. Chem. Vol. 6, pp.165-172, 2013.

اکسید-محلول می‌شود. از آنجایی که نرخ انتقال بار کاتیونی در سطح مشترک اکسید-محلول تابع اختلاف پتانسیل سطح مشترک است، بنابراین نرخ انتقال یون‌های فلزی از لایه‌ی اکسیدی به محلول با تابش نور UV و زیاد شدن اختلاف پتانسیل سطح افزایش می‌یابد. هم‌چنین این افزایش اختلاف پتانسیل، پیوند فلز-اکسیژن درون اکسید را ضعیف می‌کند. تجمع حفره‌های مثبت در سطح اکسید ممکن است سبب واکنش آن با پیوند O- شود و این پیوند را بشکند و رادیکال اکسیژن ایجاد شود [۶].

این حفره‌های مثبت در لایه‌ی ظرفیت باعث پیشرفت واکنش‌هایی می‌شوند که به آن‌ها واکنش‌های پیشرفته‌ی اکسیژن (AOPs) گفته می‌شود. طی این واکنش‌ها رادیکال‌های اکسیژن‌های بسیار فعال تولید می‌شوند، مثل $\text{OH}\cdot$ (رادیکال هیدروکسیل)، O^- ، O_2^- (آنیون رادیکال سوپراکسید) و HO_2 (رادیکال پرهیدروکسیل) [۷، ۲۰-۲۱]. این اکسیژن‌های فعال به تولید زنگ در سطح فولاد کربنی سرعت می‌بخشند، یعنی با کاهش شدن اکسیژن‌های فعال که اکسید کننده‌های بیش فعال هستند، نرخ خوردگی افزایش می‌یابد [۶، ۷، ۲۰]. این واکنش‌های AOPs در سطح فولاد کربنی، چگالی جریان خوردگی را افزایش و در نتیجه مقاومت انتقال بار را کاهش می‌دهد.

با اندازه گیری غلظت اکسیژن در محلول در حضور و عدم حضور نور UV مشاهده شد که غلظت اکسیژن با تابش نور UV به محلول از ۸/۹۷۴ ppm به ۷/۹۱۳ ppm کاهش می‌یابد و بعد از خاموش کردن لامپ UV غلظت اکسیژن دوباره به ۸/۴۹۲ ppm افزایش می‌یابد. این نشان می‌دهد که با تابش UV به محلول اکسیژن محلول، به رادیکال‌های فعال اکسیژن تبدیل می‌شود و با خاموش شدن لامپ UV دوباره با هم ترکیب شده و مولکول اکسیژن را تولید می‌کنند ($\text{O}_2 + \text{e}^- \rightarrow \text{O}_2^-$).

- [13] A. Maritan, F. Toigo, "On skewed ARC plots of Impedance of Electrodes with an Irreversible Electrode Process" *Electrochim. Acta*, Vol. 35, pp. 141-145, 1990.
- [14] K.N. Jung, S.I. Pyun, "Effect of Pore Structure on Anomalous Behaviour of the Lithium Intercalation into Porous V_2O_5 Film Electrode Using Fractal Geometry Concept" *Electrochim. Acta*, Vol. 51, pp. 2646-2655, 2006.
- [15] G.A. McRae, M.A. Maguire, C.A. Jeffrey, D.A. Guzonas, C.A. Brown, "A Comparison of Fractal Dimensions Determined from Atomic Force Microscopy and Impedance Spectroscopy of Anodic Oxides on Zr-2.5Nb" *Appl. Surf. Sci.*, Vol. 191, pp. 94-105, 2002.
- [16] M.R. Kozłowski, P.S. Tyler, W.H. Smyrl, R.T. Atanasoski, "Photoelectrochemical Microscopy of Oxide Films on Metals: Ti/TiO₂ Interface" *Surf. Sci.*, Vol. 194, pp. 505-530, 1988.
- [17] M. Y. Ghaly, G. Hartel, R. Mayer, R. Haseneder, "Photochemical Oxidation of *p*-Chlorophenol by UV/H₂O₂ and Photo-Fenton Process. A Comparative Study" *Waste Manage.*, Vol. 21, pp. 41-47, 2001.
- [18] D. Paola, D. Shukla, U. Stimming, "Semiconducting Properties of Passive Films on Stainless Steels" *Electrochim. Acta*, Vol. 34, pp. 203-210, 1991.
- [19] K. Azumi, T. Ohtsuka, N. Sato, "Mott-Schottky Plot of the Passive Film Formed on Iron in Neutral Borate and Phosphate Solutions", *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 134, pp. 1352, 1987.
- [20] J. B. De Heredia, J. Torregrosa, J. R. Dominguez, J. A. Peres, "Oxidation of *p*-Hydroxybenzoic Acid by UV Radiation and by TiO₂/UV Radiation: Comparison and Modelling of Reaction Kinetic" *J. Hazard. Mater.*, Vol. B83, pp. 255-264, 2001.
- [21] A. K. De, B. Chaudhuri, S. Bhattacharjee, B. K. Dutta, "Estimation of $\cdot\text{OH}$ Radical Reaction Rate Constants for Phenol and Chlorinated Phenols Using UV/H₂O₂ Photo-Oxidation" *J. Hazard. Mater.*, Vol. B64, pp. 91-104, 1999.
- [5] A. Benedetti, L. Magagnin, F. Passaretti, E. Chelossi, M. Faimali, G. Montesperelli, "Corrosion Protection of Carbon Steel in Natural Seawater: Effect of Sunlight Radiation", *Electrochim. Acta*, Vol. 54, pp. 6472-6478, 2009.
- [6] T. Ohtsuka, T. Otsuki, "Effect of Ultraviolet Light Irradiation on Anodic Oxides Film on Titanium in Sulfuric Acid Solution", *J. Electroanal. Chem.*, Vol. 473, pp. 272-278, 1999.
- [7] M. G. Mahmoud, R. Wang, M. Kato, K. Nakasa, "Influence of Ultraviolet Light Irradiation on Corrosion Behavior of Weathering Steel with and without TiO₂ Coating in 3mass% NaCl Solution", *Scr. Mater.*, Vol. 53, pp. 1303-1308, 2005.
- [8] T. Stenberg, P. Vuoristo, J. Keranen, T. Mantyla, M. Buchler, S. Virtanen, P. Schmuki, H. Bohni, "Characterization of r.f.-Sputtered Iron Oxide Films for Modeling Passive Films", *Thin Solid Films*, Vol. 312, pp. 46-60, 1998.
- [9] M. Buchler, P. Schmuki, H. Bohni, "Comparison of the Semiconductive Properties of Sputter-Deposited Iron Oxides with the Passive Film on Iron", *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 145, pp. 378-385, 1998.
- [10] J.M. Bastidas, J.D. Scantlebury, "Photopotentials and the Corrosion of Mild Steel in Sodium Sulphate Solution" *Corros. Sci.*, Vol. 25, pp. 377-382, 1986.
- [11] J. R. Macdonald, "Note on the Parameterization of the Constant-Phase Admittance Element" *Solid State Ionics*, Vol. 13, pp. 147-149, 1984.
- [12] I. Danaee, M. Jafarian, F. Forouzandeh, F. Gobal, M.G. Mahjani, "kinetic Interpretation of a Negative Time Constant Impedance of Glucose Electrooxidation", *J. Phys. Chem.*, Vol. B 112, pp. 15933-15940, 2008.