علوم و مهندسی سطح۴(۱۳۸۶)۵۵-۶۷

ارزيابي خوردگي آلياژ آلومينيوم- منيزيم۳۲۱ H- AA۵۰۸۳ در محيط NaCl ساكن به روش امپدانس الكتروشيميايي

كوروش جعفرزاده[۱]، تقي شهرابي[۱]، سيد محمد مهدي هادوي[۲]و ميرقاسم حسيني[۳]

۱- گروه خوردگي، بخش مهندسي مواد، دانشگاه تربيت مدرس

۲- دانشگاه صنعتي مالك اشتر، تهران، ۳- دانشكده شيمي، دانشگاه تبريز

چكيده

در اين تحقيق از تكنيك EIS به منظور مطالعه رفتار خوردگي آلياژ آلومينيوم- منيزيم H۳۲۱- AA۵۰۸۳ در محيط NaCl %۳/۵ استفاده شد. داده‌هاي امپدانس طي ۲۴۰ ساعت از مدت غوطه‌وري و در زمانهاي مختلف بدست آمده و سپس سطح و مقطع نمونه ها توسط SEM و EDAX مورد مطالعه قرار گرفت.

بررسي‌هاي انجام شده نشان داد كه امپدانس سطح نمونه در زمانهاي مختلف تحت كنترل واكنشهايي است كه بر روي لايه پاسيو روي تركيبات بين‌فلزي و همچنين لايه پاسيو زمينه رخ مي‌دهد. بنحوي كه با تشديد نرخ واكنشهاي آندي و كاتدي در ۲۴ ساعت اوليه، امپدانس كل سطح كاهش يافته ولي پس از تجمع محصولات خوردگي در داخل حفرات و فروكش نمودن واكنشهاي كاتدي بر روي تركيبات بين‌فلزي، امپدانس سطح دوباره افزايش مي‌يابد. همچنين وقوع خوردگي حفره‌اي بر روي اين آلياژ و ناهمگني سطحي ناشي از آن باعث بروز رفتار غير ايده‌آل در خازن مورد استفاده در مدارهاي الكتريكي شده و المان فاز ثابت در اين مدارها جايگزين مي‌گردد.

واژه هاي كليدي: *خوردگي، آلياژ آلومينيوم- منيزيم H۳۲۱- AA۵۰۸۳، امپدانس، خوردگي حفره‌اي، تركيب بين فلزي، لاية پاسيو*

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

K. Jafarzadeh[1], T. Shahrabi[1], S.M.M. Hadavi[2] and M.G. Hosseini[3]

1. Materials Engineering. Department., Tarbiat Modares University
2. Malek Ashtar University., Tehran, 3. Faculty of Chemistry, Tabriz University.

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 impedance of the surface is controlled by the reactions that 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

آلياژ آلومينيوم- منيزيم AA۵۰۸۳-H۳۲۱ يكي از مناسبترين آلياژها به منظور ساخت قايقهاي تندرو، زيردريايي‌ها، سيستمهاي نمك زدايي و غيره مي‌باشد [۲و۱]. خوردگي حفره‌اي نيز شكل عمدة خوردگي بر روي اين آلياژها در آب دريا و در محيط NaCl است [۴, ۳].

تئوريهاي مختلفي به منظور تشريح مكانيزم خوردگي حفره‌اي و اثر عواملي چون نوع آنيون موجود و ويژگيهاي لاية پاسيو سطحي برروي آلومينيوم ارايه شده است. تقريباً تمام محققين بر اين اعتقادند كه مقاومت به خوردگي آلومينيوم بيشتر به خاطر تشكيل لاية اكسيدي كريستالي روي سطح آن مي‌باشد. ولي در اكثر اين تحقيقات بيشتر بر روي رفتار خوردگي آلومينيوم غير آلياژي در محيط NaCl تأكيد شده است [۸، ۷، ۶، ۵].

آلياژهاي آلومينيوم- منيزيم خواص مكانيكي خود را مديون وجود تركيبات بين فلزي مي باشند [۴،۹]. يكي از خواص نامطلوب اين تركيبات بين فلزي در آلومينيوم، اثر دپلاريزه كننده آنها است. اين موضوع ثابت شده كه حضور تركيبات بين‌فلزي با ويژگي كاتدي عامل وقوع خوردگي حفره‌اي در آلياژهاي آلومينيوم- منيزيم است. در واقع تركيب شيميايي متفاوت تركيب بين‌فلزي و فاز زمينه باعث ايجاد يك پيل گالوانيك بين اين دو جزء مي‌شود. واكنش كاتدي در اين پيل احياي اكسيژن و تشكيل يون ئيدروكسيل مي‌باشد كه در اثر آن لايه اكسيدي اطراف تركيب بين‌فلزي حل مي‌شود. وقتي اين لايه حل شد، قليايي شدن موضعي موجب ايجاد خوردگي شياري در فصل مشترك بين ذره و زمينه شده و ذره را از زمينه جدا مي‌كند. واكنش آندي متناظر با واكنش كاتدي مزبور نيز رشد لاية پاسيو برروي زمينه و افزايش ضخامت اين لايه است. ضمن اينكه واكنش آلومينيوم با يون كلر موجود در محلول مي‌تواند محصول خوردگي را در اطراف تركيب بين‌فلزي ايجاد كند [۱۴-۷،۱۰].

مطالعات متعددي به منظور بررسي رفتار آلياژهاي آلومينيوم در محلولهاي كلريدي منتشر شده و مدلهاي مختلفي در اين خصوص ارايه گرديده است. Barbucci يك مدل ۴ حلقه‌اي را به منظور تشريح اثر تركيبات بين‌فلزي در شكست لاية پاسيو روي آلومينيوم در محيط كلريدي ارايه داده است [۱۵]. در مدل پيشنهادي توسط Mansfeld جهت آناليز پاسخ سطح به اغتشاش، كسر سطحي اشغال شده توسط حفرات لحاظ شده است [۱۶]. Munoz و Bessone نقش فيلم نمك سطحي روي آلومينيوم را توسط EIS بررسي كرده‌اند [۱۷]. برخي ديگر از تكنيك EIS براي ارزيابي رفتار اكتيو، پاسيو و ترانسپاسيو نمونه‌ها در پتانسيلهاي مختلف و محيطهاي متفاوت در خصوص خوردگي آلومينيوم در محيطهاي كلريدي بهره گرفته‌اند [۲۰-۱۸]. به غير از تحقيقات انجام شده توسط Botana و همكارانش، مطالعات كمي در خصوص ارزيابي نقش تركيبات بين فلزي در خوردگي حفره‌اي آلياژهاي آلومينيوم- منيزيم توسط EIS صورت گرفته است. اين محققين براي بررسي رفتار آلياژ آلومينيوم- منيزيم ۵۰۸۳ در محيط NaCl مدلي شامل ۲ يا ۳ ثابت زماني ارايه داده‌اند كه در آن فرض شده خازنها به صورت ايده آل رفتار مي‌كنند [۲۱].

هدف از اين تحقيق ارايه يك مدار الكتريكي براي تحليل رفتار لاية پاسيو، حفرات و زمينه در آلياژ آلومينيوم- منيزيم AA۵۰۸۳ -H۳۲۱ در معرض محلول NaCl هوادهي و هوازدايي شده در زمانهاي مختلف و ارزيابي نوع رفتار خازنها در مدار الكتريكي پيشنهادي مي‌باشد.

روش انجام آزمايش

نمونه‌هاي مورد استفاده از آلياژ آلومينيوم- منيزيم

AA۵۰۸۳ -H۳۲۱ با تركيب ارايه شده در جدول ۱ مي‌باشند. نمونه‌هاي مزبور به شكل استوانه به قطر ۲۰ ميلي‌متر و ارتفاع ۱۵ ميلي‌متر بوده و بالا و پايين نمونه‌ها با رنگ دو لاية اپوكسي پوشيده شده است [۲۲]، بنحوي كه فقط سطح جانبي نمونه‌ها در معرض الكتروليت قرار مي‌گرفت. اين نمونه‌ها با كاغذ سنباده SiC تا شماره ۱۵۰۰ پرداخت شده و سپس توسط خمير آلومينا تا ۶ ميكرومتر پوليش گرديد. قبل از انجام هر تست نمونه‌ها توسط استن چربي‌گيري شده و در آب مقطر شستشو داده شدند. به منظور رسيدن به شرايط پايا قبل از اجراي آزمونها، نمونه‌ها ۲۴ ساعت قبل از هر آزمايش در آب مقطر قرار مي‌گرفتند [۲۳]. محيط تست نيز عبارت بود از: محلول NaCl با pH=۷ در دماي اتاق.

سل الكتروشيميايي شامل بشر با حجم يك ليتر مي‌باشد كه الكترود كار در وسط قرار داشته و توري پلاتين نيز به عنوان الكترود كمكي به صورت دايره‌اي با فاصله شعاعي يكسان در اطراف نمونه قرار داشت. الكترود مرجع كالومل اشباع توسط يك لاگين به فاصله بسيار نزديك از سطح نمونه قرار داشته و پتانسيل نمونه بر حسب آن اندازه‌گيري مي‌شد.

به منظور هوازدايي محلول نيز، ۳۰ دقيقه قبل از انجام هر تست، دمش گاز نيتروژن آغاز شده و تا پايان تست ادامه مي‌يافت.

داده هاي امپدانس با استفاده از يك پتانسيواستات/ گالوانواستات مدل EGandG Princeton Applied) (Research 273A متصل به يك آناليزگر پاسخ فركانس مدل ۱۰۲۵ در فواصل زماني مختلف بدست آمدند. دامنة سيگنال AC اعمال شده، ۱۰mv ± بوده و مدار معادل جهت شبيه سازي پاسخ امپدانس نيز توسط نرم افزار ZView2 ايجاد شد.

كليه اندازه‌گيريهاي الكتروشيميايي در پتانسيل مدار باز نمونه و در محدوده فركانس ۱۰۰ كيلوهرتز تا ۲۰ ميلي‌هرتز انجام گرفتند.

بحث ونتايج

شكل ۱(الف) سطح نمونه را پس از ۲۴ ساعت غوطه‌وري در محلول ۳/۵% NaCl نشان مي‌دهد. اين شكل حفراتي را نشان مي‌دهد كه از واكنش كاتدي بر روي تركيبات بين‌فلزي ناشي شده‌اند. حضور اين تركيبات بين‌فلزي در داخل حفرات كه توسط محصولات خوردگي محاصره شده‌اند، در مقطع يك حفره در شكل ۱ (ب) نشان داده شده است. آناليز EDAX از ذرة بين فلزي و محصول خوردگي نيز در شكلهاي ۱ (ج) و ۱ (د) ارايه شده است.

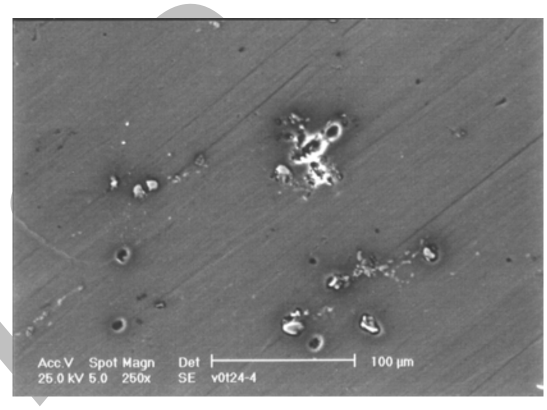
آناليز ذرات بين فلزي كه حاوي عناصر Mn ،Fe و Cr بوده و مورفولوژي ارايه شده در شكل۱ (ب) حاكي از اين امر است كه اين ذرات نقش كاتدي نسبت به زمينه دارند [۷]، لذا مي‌توانند موجب بروز خوردگي حفره‌اي شوند. شكل ۱ (د) كه آناليز محصول خوردگي را نشان مي‌دهد، حاكي است كه اين محصول از واكنش آلومينيوم زمينه با يون كلر حاصل مي‌شود كه برخي از منابع آن را به صورت $AlCl_3$ [۱۷] معرفي كرده‌اند.

با توجه به مكانيزم خوردگي حفره‌اي كه در مقدمه به آن اشاره شد، مي‌توان اجزاي موجود در سطح نمونه را به صورت شكل ۲ (الف) شبيه‌سازي نمود.

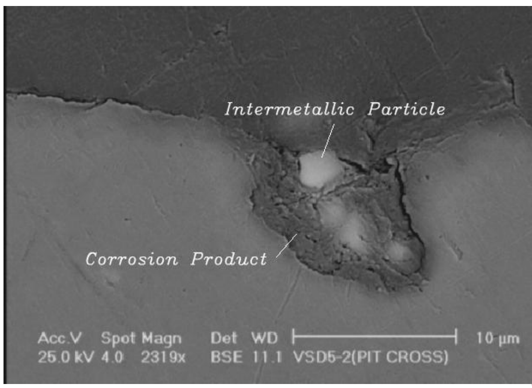
وقتي نمونه در پتانسيل مدار باز خود قرار دارد، به موازات واكنش كاتدي احياي اكسيژن و تشكيل يون ئيدروكسيل بر روي تركيبات بين‌فلزي، لايه پاسيوي كه بطور طبيعي بر روي نمونه موجوداست نيز با انتقال يونهاي Al^{+3} از ميان آن رشد مي‌كند.

جدول ۱: ترکيب شيميايي نمونه آلياژ آلومينيوم-منيزيم **AA5083-H321** براي انجام تستها

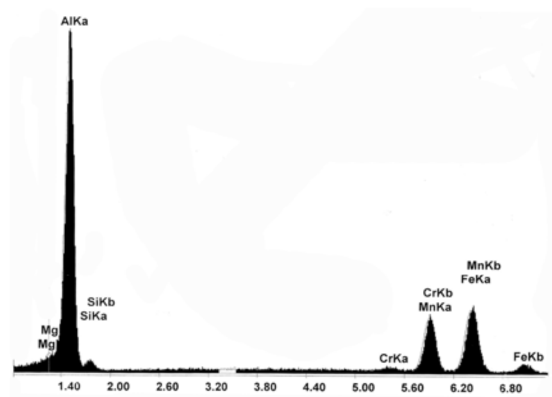
عنصر	Mg	Si	Mn	Cr	Fe	Cu	Zn	Ti	Al
درصد وزني	۴/۶	۰/۲	۰/۸	۰/۰۹	۰/۷	۰/۲۸	۰/۰۵	۰/۰۵	مابقي



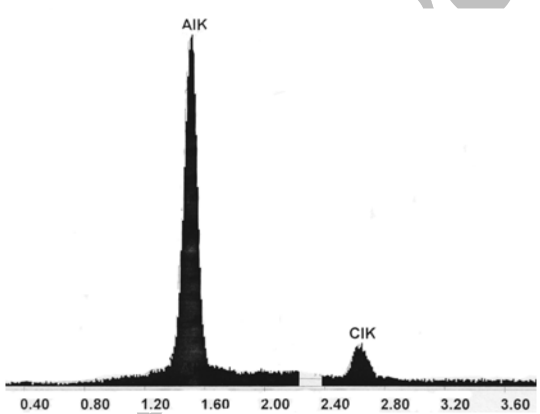
(الف)



(ب)



(ج)



(د)

شکل ۱: (الف) تصوير ميکروسکوپ الکتروني از سطح نمونه قرار گرفته در محلول **NaCl** پس از ۲۴ ساعت
(ب) تصوير ميکروسکوپ الکتروني از مقطع نمونه قرار گرفته در محلول **NaCl** پس از ۲۴ ساعت
(ج)آناليز **EDAX** از ذره بين‌فلزي در داخل حفره در شکل (ب)
(د) آناليز **EDAX** از محصول خوردگي در داخل حفره در شکل (ب)

اين فرآيند با انتقال جاخاليهاي آلومينيوم در نزديكي فصل مشترك بستر/لايه پاسيو به فصل مشترك لايه پاسيو/محلول رخ مي‌دهد [۱۵]. بنابراين سه عامل در خوردگي حفره‌اي اين آلياژ دخيل مي‌باشند: فصل مشترك بستر/لايه پاسيو، خود لايه پاسيو و ذره بين‌فلزي. در نتيجه مي‌توان مدارالكتريكي جهت شبيه‌سازي مدل شكل ۲ (الف) را به صورت شكل ۲ (ب) نشان داد كه در آن:

R_S= مقاومت جبران نشده بين الكترود كار و الكترود مرجع ($\Omega.cm^2$)

R_{int} = مقاومت لايه پاسيو روي ذره بين فلزي ($\Omega.cm^2$)

C_{int}= ظرفيت لايه پاسيو روي ذره بين فلزي ($\mu F.cm^{-2}$)

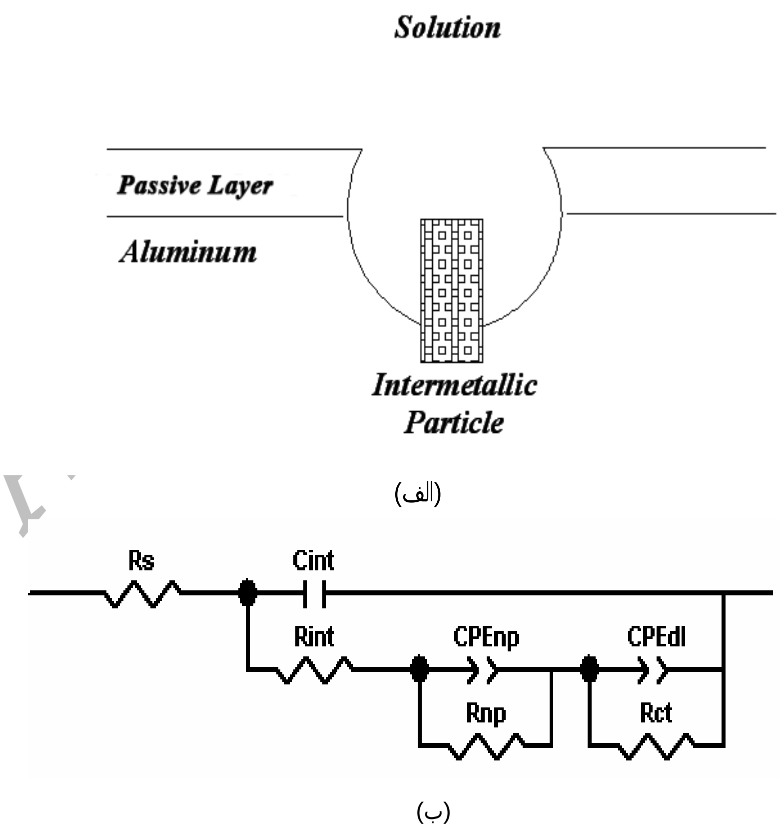
R_{np}= مقاومت لاية پاسيو خالص ($\Omega.cm^2$)

CPE_{np}= المان فاز ثابت در لاية پاسيو خالص ($\mu F.cm^{-2}$)

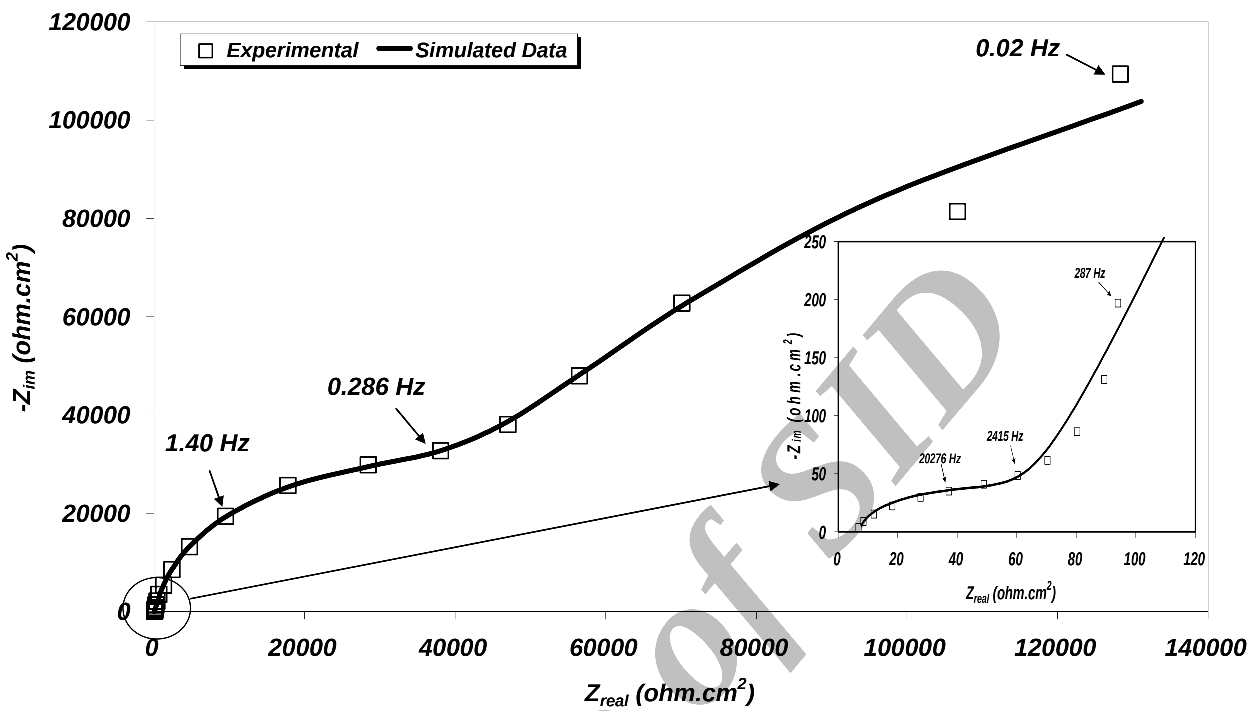
CPE_{dl}= المان فاز ثابت در لايه دوگانه الكتريكي ($\mu F.cm^{-2}$)

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

در شكل ۳، منحني نايكوئيست از نمونة غوطه‌ور در محلول ۳/۵% از NaCl به مدت ۱ ساعت ارايه شده است. همانطور كه در اين شكل نيز ديده مي‌شود، پاسخ لايه پاسيو روي ذرات بين‌فلزي به اغتشاش در فركانسهاي بالا به وقوع مي‌پيوندد. در فركانسهاي متوسط پاسخ مربوط به لاية پاسيو را مي‌توان مشاهده نمود و در فركانسهاي پايين‌تر نيز پاسخ كندترين فرآيند در سيستم يعني انتقال يونهاي Al^{+3} از ميان لاية پاسيو ظاهر خواهد شد [۲۰، ۱۵].



شكل ۲: (الف) تصوير شماتيك از حفره و لايه‌هاي موجود بر روي آلومينيوم از نماي عرضي
(ب)مدار معادل شبيه‌سازي شده به عناصر الكتريكي موجود در شكل (الف)



شکل ۳: منحني نايکوئيست از نمونه آلياژ آلومينيوم – منيزيم **AA5083-H321** پس از ۱ ساعت غوطه‌وري در محلول **NaCl** %۳/۵

در اين شکل ديده مي‌شود که انطباق خوبي بين نمودار شبيه‌سازي شده توسط مدار الکتريکي شکل ۲ (ب) و داده‌هاي آزمايشگاهي وجود دارد.

خوردگي حفره‌اي نمونه، نوعي ناهمگني روي سطح ايجاد خواهد کرد که باعث ايجاد رفتار غير ايده‌آل در خازن و لهيدگي [۲۵و۲۴] منحني‌هاي نايکوئيست در شکل ۳ شده است. بنابراين از المان فاز ثابت (CPE) به جاي خازن در مدار معادل شکل ۲ (ب)استفاده شده است. ضمن اينکه نتايج بررسي‌هاي امپدانس در ۱ ساعت اول از زمان غوطه‌وري (جدول ۲)، و نتايج اخذ شده در محلول هوازدايي شده (جدول ۳) نشان داد که R_{int} در مقابل R_{np} بسيار ناچيز مي‌باشد. با توجه به اينکه اثر زمان غوطه‌وري روي اکتيويته سيستم بايد در مقادير مقاومت انعکاس يابد، لذا پاسخ کل ذره بين‌فلزي و لاية پاسيو در قالب R_P و CPE_P نشان داده شده و به صورت معادله (۱) بيان مي‌شود. اين بدان معني است که مقدار R_p توسط R_{np} کنترل مي‌شود. بنابراين مدار معادل شکل ۴ (الف) جايگزين مدار معادل شکل۲ (ب) مي‌شود که در آن:

$$R_p = R_{np} + R_{int} \quad (۱)$$

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

$$Z_{CPE}=1/[T(j\omega)^n] \quad (۲)$$

در اين رابطه :

N زاويه چرخش منحني نايکوئيست

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

جدول ۲: مقايسه پارامترهاي مربوط به حفرات و لايه پاسيو خالص که در ۱ ساعت اوليه از زمان غوطه‌وري اخذ شده است.

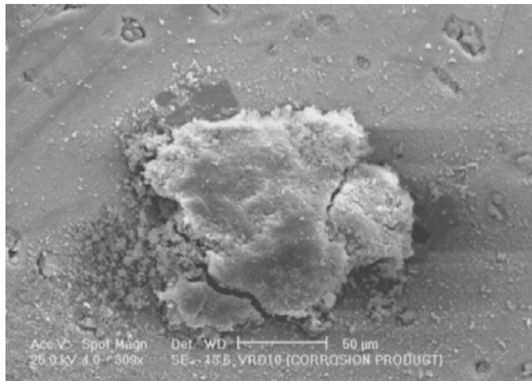
Time (hr)	R_{int} (ohm.cm^2)	C_{int} (μF.cm^{-2})	R_{np} (ohm.cm^2)	T_{np} (μF.cm^{-2}.s^{n-1})	n_{np}
۱	۶۶	۰/۲۹	۳۴۸۲۳	۰/۶۵	۰/۹

جدول ۳: مقايسه پارامترهاي مربوط به حفرات و لايه پاسيو خالص
که در محلول هوازدايي 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

جدول۴: مقادير عناصر مدار معادل انطباق يافته با طيف 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 خوردگي تجمع يافته در دهانه حفره پس از ۱۰ روز غوطه‌وري در محلول کلرور سديم

قطع اتصال الکتريکي بين ذرات بين‌فلزي و محلول توسط محصولات خوردگي داخل حفرات و متوقف شدن واکنش کاتدي برروي ذرة بين‌فلزي (شکلهاي ۱(ب) و ۴)، همچنين خوردگي شياري بين ذره بين‌فلزي و فاز زمينه که منجر به جدايش ذره بين‌فلزي از سطح آلياژ مي‌شود [۱۳و۳]، دليل ديگري بر حذف R_{int} و C_{int} از مدار معادل نشان داده شده در شکل ۲(ب) مي‌باشد.

شکل ۵ (ب) منحني نايکوئيست نمونه غوطه‌ور در محلول NaCl را به مدت ۲۴۰ ساعت نشان مي‌دهد که توسط مدار معادل نشان داده شده در شکل ۵ (الف) شبيه سازي شده است. ملاحظه مي‌شود که انطباق خوبي بين داده‌هاي آزمايشگاهي و مقادير شبيه سازي شده در اين منحني‌ها وجود دارد. بنابراين مي‌توان تمام تغييرات روي نمونه را با مدار معادل شکل ۵ (الف) تشريح نمود که در آن:

R_S= مقاومت جبران نشده بين الکترود کار و الکترود مرجع ($\Omega.cm^2$)

CPE_p= المان فاز ثابت در لاية پاسيو ناخالص ($\mu F.cm^2$)

R_p= مقاومت لاية پاسيو ناخالص ($\Omega.cm^2$)

CPE_{dl}= المان فاز ثابت در لايه دوگانه فصل مشترك بستر/لايه پاسيو ($\mu F.cm^{-2}$)

R_{ct}= مقاومت انتقال بار در لايه دوگانه فصل مشترك بستر/لايه پاسيو ($\Omega.cm^2$)

همانطور که در مقدمه نيز ذکر شد، با آغاز فرآيند احياي اکسيژن بر روي ذرات بين‌فلزي، در اطراف اين ذرات يون ئيدروکسيل (OH^-) ايجاد شده که اين باعث انحلال زمينه اطراف اين ذرات و افزايش مساحت نمونه در تماس با محلول خورنده مي‌شود. ولي پس از حذف ترکيب بين‌فلزي، pH در داخل حفره کاهش يافته و شرايط جهت پاسيو شدن کف حفره فراهم مي‌شود [۳و۱۳] به طوري که باعث افزايش ميزان مساحت لايه پاسيو در زمينة اطراف ترکيب بين فلزي خواهد شد، لذا بر اساس معادلة [۲۶، ۶]

$$C=\varepsilon\ \varepsilon_0.A.d \qquad (۳)$$

که در آن:

C= ظرفيت خازن الکتريکي معادل با T در معادله(۲)

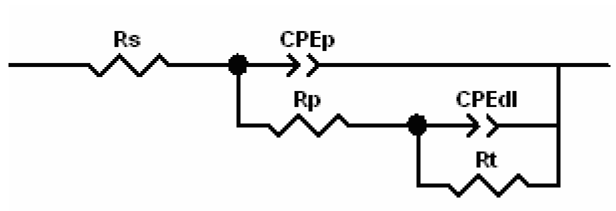
ε_0= نفوذپذيري الکتريکي در خلاء

ε = نفوذپذيري الکتريکي

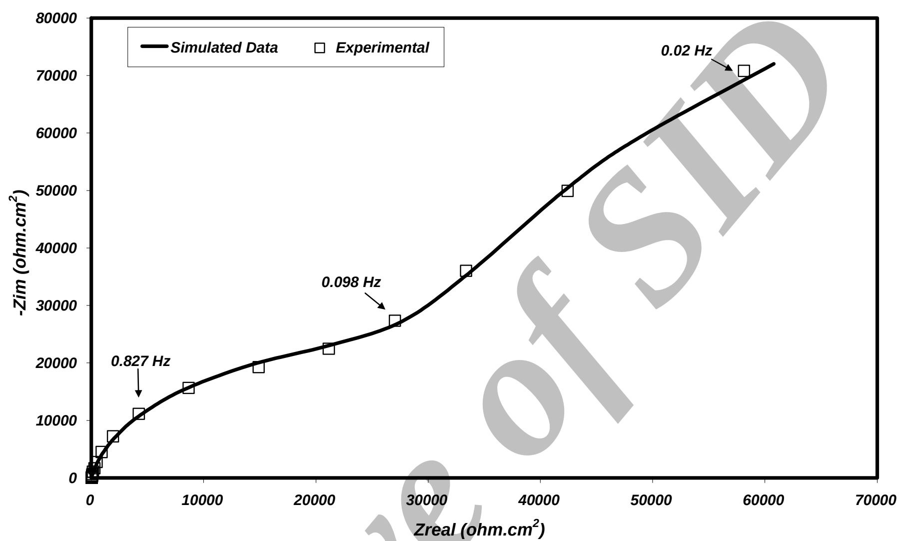
A= مساحت

d= ضخامت لايه،

ميزان T_P افزايش مي‌يابد.



(الف)



(ب)

شکل۵: (الف) مدار معادل پيشنهادي براي ارزيابي پاسخ سيستم

(ب) انطباق خوب بين دادههاي آزمايشگاهي و شبيهسازي شده در منحني نايکوئيست نمونه پس از ۲۴۰ ساعت غوطهوري در محلول **NaCl%۳/۵**

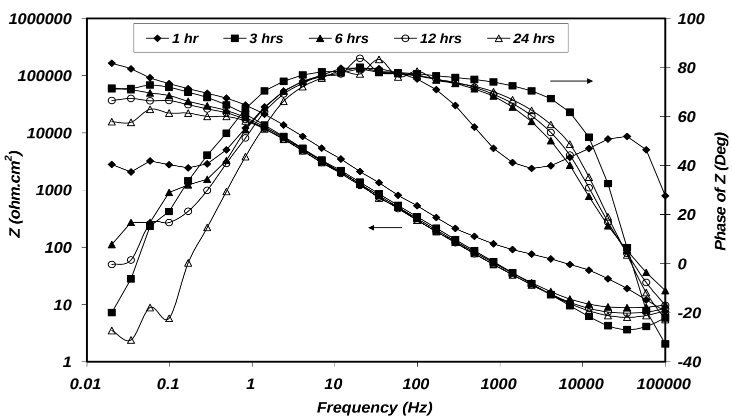
همانطور که در جدول ۴ نيز نشان داده شده است، مقدار T_p تا ۱۲ ساعت از زمان غوطهوري افزايش يافته و پس از آن کاهش مييابد. همين جدول نشان ميدهد که مقدار R_p به جز در ۱ ساعت اوليه که در آن سيستم از نظر الکتروشيميايي ناپايدار است، کاهش مييابد. چون وقتي نمونه در محلول خورنده غوطهور ميشود، واکنشهاي کاتدي بر روي ذرات بينفلزي آغاز ميشوند. بنابراين رفتار الکتروشيميايي سطح تحت کنترل لايه پاسيو روي ذرات بينفلزي است. بنحوي که پس از گذشت ۳ ساعت از زمان غوطهوري، و پايداري الکتروشيميايي سطح، مقدار R_p به حدود ۵۱۷۲۳ $ohm.cm^2$ ميرسد.

با توجه به معادله ۱، مقاومت کل لايههاي موجود بر روي سطح (R_p) تحت کنترل مقاومت لايه پاسيو خالص (R_{np}) ميباشد. نظر به تغييرات ايجاد شده در جدول ۴ در طي ۲۴ ساعت از زمان غوطهوري، لايه پاسيوي که به صورت طبيعي بر روي سطح موجود ميباشد، رشد ميکند. اين فرآيند به واسطه نفوذ يونهاي Al^{+3} به طرف بيرون صورت ميگيرد که منجر به کاهش مقاومت لايه پاسيو (R_p) در اين فاصله زماني خواهد شد. لايه پاسيو ضخيمي که پس از ۲۴ ساعت از زمان غوطهوري بر روي سطح تشکيل ميشود، با کند کردن نفوذ يون Al^{+3} باعث افزايش مجدد ميزان R_p ميشود. اين مساله با کاهش مقدار T_p پس از

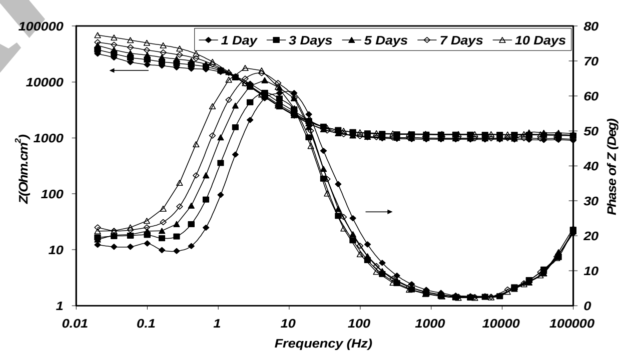
گذشت ۲۴ ساعت از زمان غوطه‌وري تاييد مي‌گردد. چرا كه بر اساس معادله (۳)، افزايش ضخامت لايـه پاسـيو موجـب كاهش مقدار T_p خواهد شد.

در جدول ۴ قابل مشاهده است كه در ۱ ساعت اوليه از زمان غوطه‌وري، مقاومت در فصل مشترك بستر/لايه پاسيو (R_{ct}) بسيار بالا است. در همين دوره زماني، فقط ذرات بين‌فلزي نقش موثر در رويداد واكنشهاي آندي و كاتدي دارند و فصل مشترك مورد بحث مشاركتي در واكنشهاي خوردگي ندارد. پس از گذشت ۱ ساعت از زمان غوطه‌وري، واكنشهاي كاتدي روي تركيبات بين‌فلزي منجر به قليايي شدن فضاي اطراف ذرات بين‌فلزي مي‌شود. اين محيط قليايي لايه اكسيدي زمينه اطراف اين ذرات بين فلزي را حل كرده و اين ذرات را از بستر خود جدا مي‌كند و باعث مي‌شود كه زمينه دوباره پاسيو شود [۳و۱۳]. در نتيجه مساحت فصل مشترك بستر / لايه پاسيو افزايش مي‌يابد.

بر اساس معادله (۳)، اين امر منجر به افزايش T_{dl} تا ۷۲ ساعت از زمان غوطه‌وري مطابق داده‌هاي جدول ۴ خواهد شد ولي پس از افزايش ضخامت لايه پاسيو و كند شدن



(الف)



(ب)

شكل۶: نمودار بد براي آلياژ **AA5083-H321** پس از غوطه‌وري

در محلول ۳/۵% **NaCl** پس از (الف)۲۴ ساعت (ب)۲۴۰ ساعت (۱۰ روز)

کاتيونهاي آلومينيوم مورد نياز براي نفوذ به سمت بيرون بايد از اين فصل مشترك تامين شود. ولي پس از ۷۲ ساعت، کاهش فعاليت در اين فصل مشترك منجر به افزايش مقاومت انتقال بار (R_{ct}) شده و بدين ترتيب با کاهش ميزان نفوذ Al^{+3} از ميان آن دوباره کاهش مي‌يابد. زيرا که بارهاي تجمع يافته در آن و بر اساس معادله (۴) مقدار T_{dl} کاهش خواهد يافت.

$$C=Q/V \quad (۴)$$

C= ظرفيت خازن لايه دوگانه ($F.cm^{-2}$)

Q= بار الکتريکي تجمع يافته در خازن لايه دوگانه (Coulomb)

V= ولتاژ در لايه دوگانه الکتريکي (V)

با توجه به توضيحات ارايه شده کاهش امپدانس در منحني بد شکل ۶ (الف) با افزايش زمان غوطه‌وري را مي‌توان در ابتدا به افزايش اکتيويته در نواحي اطراف ترکيب بين‌فلزي و بعد به رشد لايه پاسيو بر روي زمينه در طي ۲۴ ساعت اوليه نسبت داد. با توجه به اينکه امپدانس سطح در فرکانسهاي پايين تابع نفوذ کاتيونهاي آلومينيوم از ميان لايه پاسيو مي‌باشد، مي‌توان چنين بيان کرد که در ۲۴ ساعت اوليه، به موازات تشديد واکنش کاتدي بر روي ترکيبات بين‌فلزي، واکنش آندي که در حقيقت مروج رشد لايه پاسيو است، نيز شدت مي‌يابد که اين واکنش نيز خود تابع نرخ نفوذ کاتيون آلومينيوم به سمت بيرون مي‌باشد. در نتيجه امپدانس سطح در فرکانسهاي پايين کاهش خواهد يافت.

از طرفي ديده شد که در اين فاصله زماني، به دليل افزايش مساحت پوشيده شده توسط لايه پاسيو، ميزان T_p، افزايش مي‌يابد. بدين ترتيب امپدانس موهومي سطح نيز کاهش خواهد يافت. لذا بر اساس معادله (۵)، ميزان زاويه فاز نيز کاهش خواهد يافت که در شکل ۶ (الف) و در فرکانسهاي پايين نيز به وضوح قابل مشاهده است.

$$\theta = Arctg(-Z_{im}/Z_{re}) \quad (۵)$$

θ= زاويه فاز (Deg)

Z_{im}= امپدانس موهومي ($ohm.cm^2$)

Z_{re}= امپدانس واقعي ($ohm.cm^2$)

افزايش امپدانس سطح در فرکانسهاي پايين در شکل ۶ (ب) نيز به دليل افزايش ضخامت لايه پاسيو مي‌باشد. چون در اين صورت با کاهش ميزان T_p (بر اساس معادله ۳) ميزان امپدانس موهومي افزايش مي‌يابد. ضمن اينکه امپدانس واقعي لايه نيز به دليل کند شدن نقل و انتقالات يوني افزايش خواهد يافت. بعلاوه محصولات خوردگي که در داخل حفرات تجمع مي‌کنند (شکل ۴)، به عنوان سدي ميان ذرات بين‌فلزي و محلول اطراف عمل خواهند کرد که حتي اگر ذره بين‌فلزي نيز داخل حفره موجود باشد، نمي‌توانند به عنوان مراکزي جهت احياي اکسيژن عمل کنند. بنابراين عملاً فرصت ديگري جهت انحلال لايه پاسيو توسط محيط قليايي ايجاد نخواهد شد که بتواند دوباره موجب کاهش امپدانس سطح شود.

اين در حالي است که در زمانهاي بيشتر از ۲۴ ساعت افزايش مقادير امپدانس موهومي در نتيجه افزايش ضخامت لايه پاسيو و کاهش ميزان T_p، منجر به افزايش ميزان زاويه فاز در فرکانسهاي پايين خواهد شد. ولي چون به موازات آن امپدانس واقعي نيز افزايش مي‌يابد، تغييرات زاويه فاز در فرکانسهاي پايين چندان مشهود نمي‌باشد.

نتيجه‌گيري

گرچه واکنشهاي کاتدي در لايه اکسيدي بر روي ترکيبات بين‌فلزي موجب انحلال اين لايه در ۱ ساعت اوليه از زمان غوطه‌وري و حذف حلقه مربوط به اين بخش از منحني‌هاي EIS مي‌شود ولي مقاومت به خوردگي نمونه تا ۲۴ ساعت اوليه تحت کنترل ترکيبات بين‌فلزي موجود در

داخل حفرات مي‌باشد. بنحوي که شدت بالاي واکنش کاتدي در ۲۴ ساعت اوليه از زمان غوطه‌وري موجب تشديد واکنشهاي آندي متناظر که در حقيقت رشد لايه پاسيو روي آلومينيوم مي‌باشد، خواهد شد که عامل کاهش امپدانس سطح در ۲۴ ساعت اوليه از زمان غوطه‌وري است. ولي جدايش ترکيبات بين‌فلزي از داخل حفرات که توسط برخي محققين ذکر شده و تجمع محصولات خوردگي در داخل حفرات که باعث مي‌شود فضاي داخل حفرات به خصوص ترکيبات بين‌فلزي از محلول اطراف آن از نظر الکتريکي عايق شده، باعث کند شدن واکنشهاي کاتدي پس از ۲۴ ساعت مي شود. به همين دليل نرخ واکنشهاي آندي در لايه پاسيو که اکنون ضخامت آن نيز افزايش يافته کاهش مي‌يابد. مجموع اين اتفاقات باعث مي‌شود که آلياژ مورد مطالعه تا پايان ۲۴۰ ساعت زمان غوطه‌وري در محلول کلريد سديم ساکن از خوردگي ناشي از واکنش کاتدي بر روي ترکيبات بين‌فلزي مصون بوده و ميزان خوردگي کل سطح پايين 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 Viscontin 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.
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, (2003)421.
10. N. Birbilis and 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 and F. J. Botana, *The influence of surface distribution of Al_6(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 and 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.

15. A. Barbucci and 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-aqeous 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 and 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.
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.