

# مکانیزم تاثیر HF بر رفتار خوردگی آلیاژ آلومینیم ۶T-۶۰۶۱ در اسید نیتریک

حسن علی افراسیابی<sup>۱\*</sup>، مریم احتشام زاده<sup>۲</sup>

<sup>۱</sup> دانشجوی کارشناسی ارشد خوردگی، دانشگاه شهید باهنر کرمان، کرمان

<sup>۲</sup> دانشیار، دانشگاه شهید باهنر کرمان، کرمان

\* نویسنده مسئول: Ha.afraziabyz@gmail.com

تاریخ دریافت: ۱۳۹۲/۰۴/۱۷ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۲/۰۹/۰۲

## چکیده:

در این پژوهش مکانیزم تاثیر HF و یون فلئورید بر رفتار خوردگی آلیاژ آلومینیم ۶T-۶۰۶۱ در محلول اسید نیتریک ۳۰٪ با استفاده از آزمون‌های الکتروشیمیایی بررسی شده است. نتایج پلاریزاسیون چرخه‌ای و امپدانس الکتروشیمیایی نشان داد که با افزایش غلظت HF، پتانسیل حفره‌دار شدن کاهش و حساسیت به حفره‌دار شدن افزایش می‌یابد. تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نشان داد که سطح آلیاژ به شدت حفره‌دار شده است. مکانیزم حفره‌دار شدن با استفاده از EDS میکروسکوپ الکترونی روبشی پیشنهاد داده شد. نتایج نشان داد که یون فلئورید با تشکیل لایه‌های فلئوریدی، مقاومت به خوردگی آلیاژ آلومینیم سری ۵۰۰۰ را در محیط اسید نیتریک افزایش می‌دهد اما تشکیل اسید  $H_2SiF_6$  باعث حفره‌دار شدن سطح آلیاژ آلومینیم ۶T-۶۰۶۱ می‌شود.

**کلمات کلیدی:** آلیاژ آلومینیم ۶T-۶۰۶۱، HF، خوردگی حفره‌ای، اسید نیتریک.

# The mechanism of HF effect on corrosion behaviour of 6061-T6 aluminum alloy in nitric acid

H.A. Afrasiabi<sup>1\*</sup>, M. Ehteshamzadeh<sup>2</sup>

<sup>1</sup> M. Sc. Department of Materials science and Engineering, Shahid Bahonar University of Kerman.

<sup>2</sup> Associate Professor, Departement of Materials Science and Engineering, Shahid Bahonar University of Kerman.

\*Corresponding Author: Ha.afraziabyz@gmail.com

Submission: 2013, 07, 08

Acceptance: 2013, 11, 23

## Abstract:

In this research, mechanism of HF effect and fluoride ions on corrosion behavior of aluminum alloy 6061-T6 in 30% nitric acid by used Electrochemical tests have been investigated by electrochemical test. Cyclic polarization and impedance electrochemical tests results showed that with increasing concentration of HF, pitting potential decreased and sensivity to pitting increased.

SEM image showed that alloy surface been intensely corroded by formation of pits. The mechanism of localized corrosion have been determined by EDS-SEM. The results showed that Fluoride ions with creating fluoride layers on aluminum alloy 5000 series fortified corrosion resistance but formation of  $H_2SiF_6$  acid that has intenstified the pitting corrosion of the 6061-T6 alloy surface.

**Keywords:** 6061-T6 aluminum alloy, HF, Pitting corrosion, Nitric acid.

## ۱- مقدمه

اسید نیتریک اسیدی است به شدت خورنده که با تمام مواد واکنش می‌دهد. رفتار آلومینیم در تماس با اسید وابسته به این است که آیا رفتار اسیدی غالب می‌باشد یا رفتار اکسیدکنندگی. شرایط اکسیدکنندگی با افزایش غلظت اسید افزایش پیدا کرده و همین امر باعث می‌شود سرعت خوردگی در غلظت‌های بالا کاهش پیدا کند. بیش‌ترین سرعت خوردگی آلومینیم و آلیاژهای آن در غلظت اسید نیتریک ۳۰٪ رخ می‌دهد [۱].

از آنجایی که آلیاژ آلومینیم سری ۱۰۰۰ به علت فقدان عناصر آلیاژی، استحکام بالایی ندارد و هم‌چنین به خاطر نیاز به استحکام در ساخت مخازن نگهداری، اغلب از آلیاژهای دیگر آلومینیم در ساخت مخازن استفاده می‌شود [۲].

در بین آلیاژهای آلومینیم، آلیاژ ۶۰۶۱ به علت قابلیت جوش کاری خوب، مقاومت به خوردگی و ایمنی در برابر ترک خوردگی خستگی در صنایع مختلف کاربرد گسترده‌ای دارد [۳].

آلیاژ آلومینیم ۶۰۶۱ قابلیت عملیات حرارتی رسوب‌سختی T۴ و T۶ به ترتیب پیرسختی طبیعی و مصنوعی را دارد. در پیرسختی مصنوعی T۶، آلیاژ در دما و زمان‌های مختلف حرارت داده می‌شود تا رسوب تشکیل داده و در اثر تقابل رسوبات و نابه‌جایی‌ها، سختی آن افزایش پیدا کند [۴، ۵]. اسید فلئوئوریدریک به عنوان یک بازدارنده برای فولاد زنگ‌نزن، آلومینیم و آلیاژهای آن در محیط اسید نیتریک کاربرد دارد. اسید فلئوئوریدریک در غلظت‌های بالای اسید نیتریک تا بیش از ۹۵٪ بازدارندگی برای آلیاژ سری ۵۰۰۰ ایجاد می‌کند. هم‌چنین در غلظت‌های پایین نیز این اسید دارای درصد بازدارندگی می‌باشد [۶، ۱]. هدف از این پژوهش، بررسی مکانیزم تاثیر HF، بر سطح نمونه آلیاژ آلومینیم ۶۰۶۱ عملیات حرارتی شده با استفاده از آزمون‌های پلاریزاسیون و امپدانس الکتروشیمیایی می‌باشد.

## ۲- مواد و روش تحقیق

## ۲-۱- آماده‌سازی نمونه

ترکیب شیمیایی آلیاژ آلومینیم ۶۰۶۱ در جدول ۱ آورده شده است. عملیات حرارتی T۶ بر روی نمونه آلیاژی انجام شد. ابتدا نمونه در دمای ۵۳۰°C به مدت ۱/۵ ساعت حرارت داده و سپس در آب با دمای صفر درجه سریع سرد شد. آن‌گاه نمونه در دمای ۱۸۰°C به مدت زمان ۲ ساعت حرارت داده شده و سپس در هوا سرد شد. بعد از عملیات حرارتی، نمونه با رزین اپوکسی مانت شد. سپس توسط سمباده تا شماره ۲۵۰۰ پولیش شده و با آب مقطر و استون شست و شو

و چربی‌گیری شد و در نهایت خشک شد [۷].

## ۲-۲- محلول آزمون

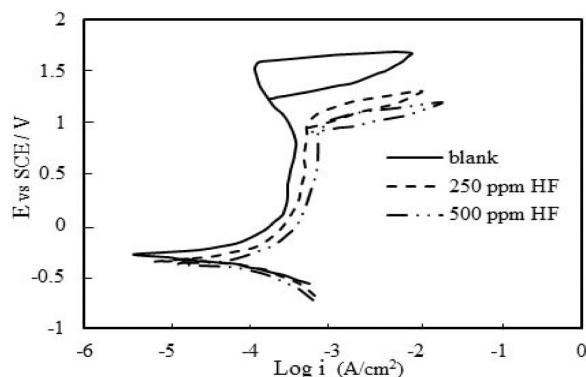
در آزمون‌ها از محلول اسید نیتریک ۳۰٪ استفاده شد. محلول از رقیق‌سازی اسید نیتریک ۶۵٪ ساخت شرکت مرک با آب مقطر تهیه شد.

## ۲-۳- آزمون‌های الکتروشیمیایی

برای انجام آزمون‌های پلاریزاسیون از دستگاه پتانسیو استات مدل EG & G A۲۶۳ با نرم افزار M۳۵۲ در محدوده پتانسیل ۲۵۰ میلی‌ولت پایین پتانسیل مدار باز تا پتانسیل ۱/۸ ولت بالاتر از پتانسیل مدار باز با سرعت روبش ۵mV/s استفاده شد. آزمون‌های امپدانس الکتروشیمیایی با استفاده از دستگاه EG&G A۲۶۳ و نرم افزار Zsim Win ۳/۲۲ انجام شد. روبش امپدانس از مقدار ۱۰۰ KHz تا ۱۰ mHz و با دامنه ۱۰ mV انجام پذیرفت. سل الکتروشیمیایی سه الکترودی (نمونه‌ها به عنوان الکتروکاتود کاری، الکتروکاتود پلاتین به عنوان الکتروکاتود کمکی و الکتروکاتود Ag/AgCl به عنوان الکتروکاتود مرجع) استفاده شد. قبل از شروع هر آزمون، نمونه‌ها در محلول به مدت ۶ ساعت به منظور رسیدن به حالت تعادل غوطه‌ور شدند.

## ۳- نتایج و بحث

شکل ۱ منحنی پلاریزاسیون چرخه‌ای آلیاژ آلومینیم T۶-۶۰۶۱ را در محلول اسید نیتریک ۳۰٪ در حضور و غیاب HF نشان می‌دهد. در جدول ۲ مقادیر بدست آمده از برون‌یابی تافل را نشان می‌دهد. به‌طوریکه  $E_{corr}$ ،  $i_{corr}$  و Epit به ترتیب پتانسیل و دانسیته جریان خوردگی و پتانسیل حفره‌دار شدن می‌باشند. همان‌طور که مشاهده می‌شود با افزایش غلظت HF، پتانسیل حفره‌دار شدن کاهش و دانسیته جریان خوردگی افزایش یافته است. هم‌چنین با افزایش غلظت HF، دانسیته جریان تا حد کم تری فعال باقی مانده و سریع‌پسیو می‌شود.



شکل ۱- منحنی پلاریزاسیون چرخه‌ای آلیاژ آلومینیم T۶-۶۰۶۱ در اسید نیتریک ۳۰٪ در حضور و غیاب HF

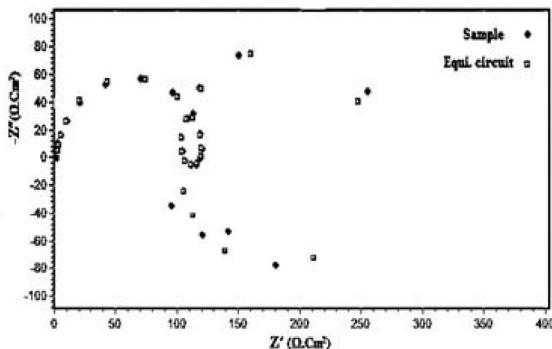
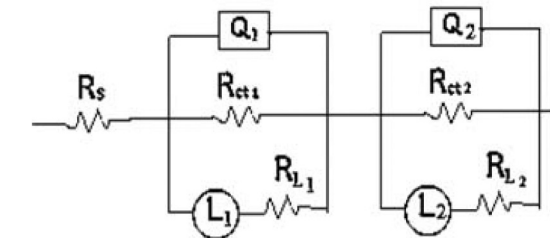
جدول ۱- ترکیب شیمیایی آلیاژ آلومینیم ۶۰۶۱

عناصر آلیاژی	Mg	Si	Fe	Cu	Cr	Ti	Mn	Zn	Al
درصد وزنی	۱/۲۳	۰/۵۴	۰/۴۶	۰/۲۶	۰/۱۸	۰/۰۲	۰/۰۶	<۰/۰۱	۹۷/۲۳

جدول ۲- مقادیر بدست آمده از منحنی پلاریزاسیون چرخه‌ای آلیاژ آلومینیم T6-۶۰۶۱ در اسید نیتریک ۳۰٪ در حضور و غیاب HF

	$E_{corr}$ (mV-SCE)	$i_{corr}$ ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ )	$E_{pit}$ (mV-SCE)
Blank	-۳۲۵/۸	۷۰/۳	۱۵۲۵
250 ppm HF	-۴۱۶/۴	۱۴۲/۲	۱۰۹۵
500 ppm HF	-۴۲۱/۵	۱۸۵/۳	۱۰۲۵

مدار معادل الکتریکی و منحنی منطبق شده مدار معادل طیف امپدانس الکتروشیمیایی در شکل ۵ نشان داده شده است. مقادیر بدست آمده از مدار معادل الکتریکی در جدول ۳ آورده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود با افزایش HF مقاومت به خوردگی کاهش یافته است.



شکل ۵- مدار معادل الکتریکی و منحنی منطبق شده مدار معادل الکتریکی آلیاژ آلومینیم T6-۶۰۶۱ در محلول اسید نیتریک ۳۰٪ در حضور HF

امپدانس ناشی از المان فاز ثابت به صورت معادله زیر بدست می‌آید:

$$Z_{CPE} = \frac{1}{Y_0(j\omega)^{-n}} \quad (1)$$

که  $Y_0$  ادمیتانس و  $n$  ضریب غیریکناختی سطح و هر دو پارامترهای مستقل از فرکانس می‌باشند و  $1 < n < 0$  است. به‌ازای  $n=0$  و  $n=1$  به ترتیب رفتار مقاومتی خالص، ظرفیتی خالص و القایی خالص را نشان می‌دهد [۹].

نقاط امپدانس با ۴ ثابت زمانی مشخص می‌شود:

الف) ثابت زمانی ظرفیتی در فرکانس‌های پایین

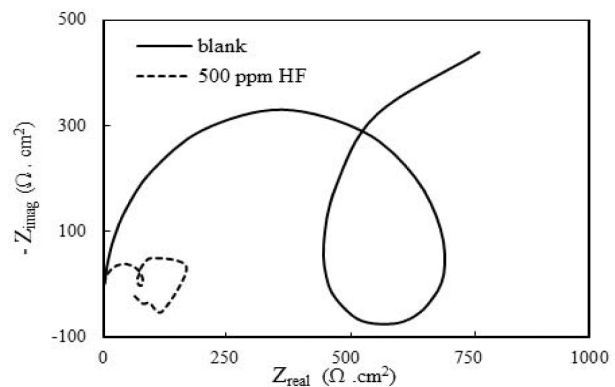
ب) ثابت زمانی القایی در فرکانس‌های متوسط

ج) ثابت زمانی ظرفیتی در فرکانس‌های متوسط

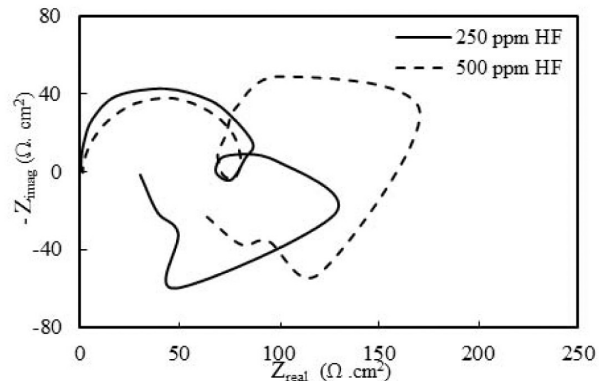
د) ثابت زمانی القایی در فرکانس‌های بالا

ثابت زمانی در فرکانس‌های بالا به‌وسیله تشکیل لایه اکسیدی یا

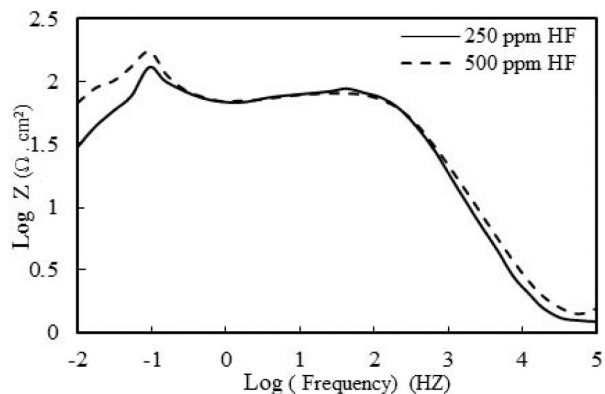
شکل ۲ و ۳ به ترتیب منحنی‌های نایکوئیست و بد آلیاژ آلومینیم T6-۶۰۶۱ را در محلول اسید نیتریک ۳۰٪ در حضور و غیاب HF نشان می‌دهد.



شکل ۲- منحنی نایکوئیست آلیاژ آلومینیم T6-۶۰۶۱ در اسید نیتریک ۳۰٪ در حضور و غیاب HF



شکل ۳- مقایسه منحنی نایکوئیست آلیاژ آلومینیم T6-۶۰۶۱ در محلول اسید نیتریک ۳۰٪ در حضور غلظت‌های مختلف HF



شکل ۴- منحنی بد آلیاژ آلومینیم T6-۶۰۶۱ در محیط اسید نیتریک ۳۰٪ در حضور غلظت‌های مختلف HF

افزایش لایه اکسیدی روی آلیاژ آلومینیم می باشد. ثابت زمانی القایی و ظرفیتی در فرکانس های متوسط مربوط به جذب یون فلئورید و فعل و انفعالات آن با سطح آلیاژ می باشد. ثابت زمانی فرکانس پایین نیز مربوط به جذب یون های فلئورید به درون حفره های سطحی می باشد. با افزایش غلظت HF حلقه ظرفیتی در فرکانس های بالا کاهش یافته اما حلقه ظرفیتی در فرکانس های پایین افزایش یافته است. علت کاهش مقاومت در فرکانس بالا خورنده تر بودن محیط می باشد که لایه ی اکسیدی مقاومت کمی در مقابل آن خواهد داشت. اما در فرکانس های پایین به علت جذب یون های فلئورید امکان پیوستن بیشتر لایه فلئوریدی وجود دارد که مقاومت به خوردگی را بالا می برد و از طرفی هم امکان تشکیل حفره و رشد آن با افزایش غلظت HF پیش تر می شود. با توجه به جدول ۳ مقاومت پلاریزاسیون که برابر مجموع مقاومت انتقال بار در دو حلقه می باشد ( $R_p = R_{ct1} + R_{ct2}$ ) با افزایش غلظت HF کاهش یافته است در نتیجه مقاومت به خوردگی با افزایش غلظت HF کاهش پیدا می کند

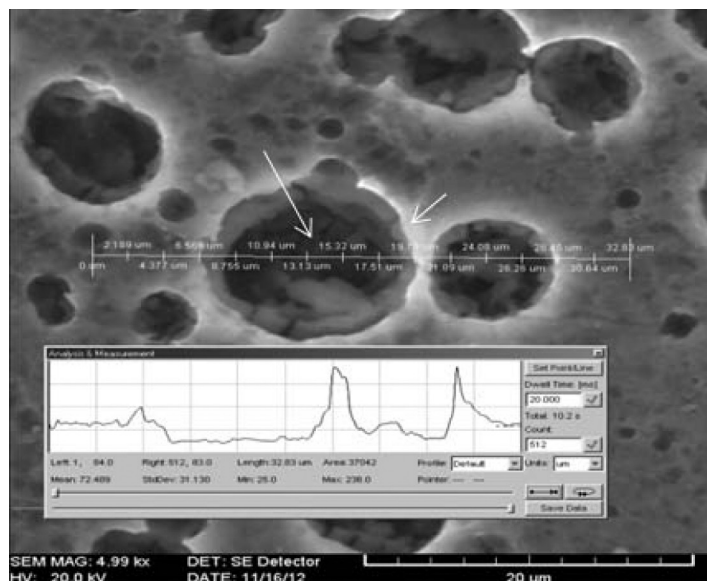
با توجه به شرایط یکسان یون های  $F^-$ ،  $OH^-$  و  $NO_3^-$  در محیط اسید نیتریک، مطابق معادله استوک اینشتین یون های فلئورید به دلیل شعاع کم تر و کاهش ضریب اصطکاک بین یونی سریع تر جذب سطح آلومینیم می شوند [۸].

شکل ۷ ثابت می کند که غلظت فلئورید در سطح افزایش یافته و دو عنصر منیزیم و آلومینیم در سطح مشاهده می شود. سفیدی سطح نیز به خاطر شکست لایه های اکسیدی و فلئوریدی روی سطح می باشد که در زیر مکانیزم تشکیل این لایه ها پیشنهاد شده است.

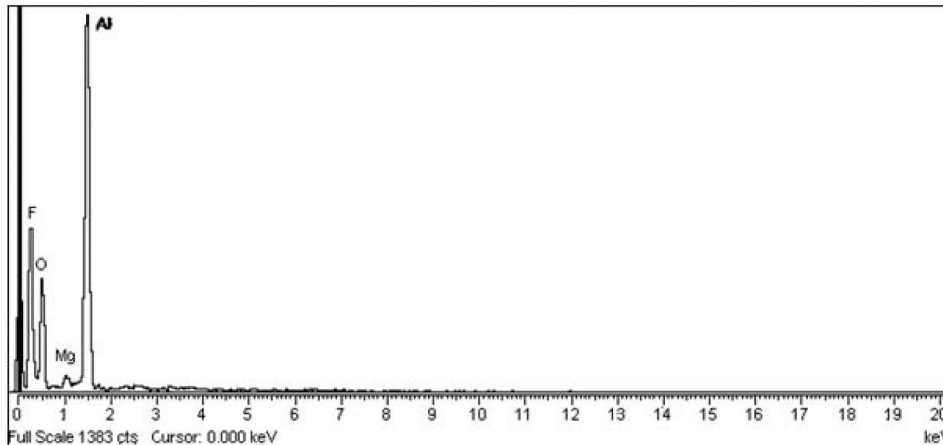
با توجه به منحنید (شکل ۴) مشاهده می شود که افت امپدانس در حالت HF ۵۰۰ ppm کم تر از HF ۲۵۰ ppm می باشد که نشان دهنده ی این است که عمق حفره در حالت غلیظ تر کم تر می باشد. علت آن این است که یون های فلئورید انتقال یافته به روی سطح، قسمتی باعث تشکیل لایه ی فلئورید آلومینیم می شود. هم چنین تشکیل لایه

جدول ۳- مقادیر به دست آمده از منحنی نایکوئیست آلیاژ آلومینیم T6-۶۰۶۱ در اسید نیتریک ۳۰٪ در حضور غلظت های مختلف HF

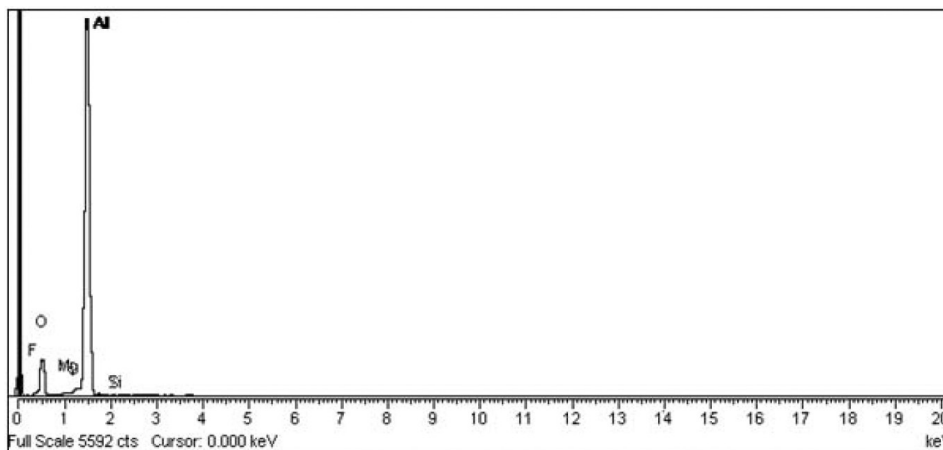
	$R_s$ $\Omega.cm^2$	$Q_1$ $(\mu F.cm^2)$	n	$R_{ct1}$ $\Omega.cm^2$	$L_1$ (H.cm <sup>2</sup> )	$R_{L1}$ $\Omega.cm^2$	$Q_2$ $(\mu F.cm^2)$	n	$R_{ct2}$ $\Omega.cm^2$	$L_2$ H.cm <sup>2</sup>	$R_{L2}$ $\Omega.cm^2$
۲۵۰ ppm	۱/۰۱۴	۱/۱E-۵	۰/۹۸۸	۱۰۸/۵	۰/۴۲	۱۹/۰۵	۱/۰۱E-۵	۰/۴	۲۰/۰۴	۱۰۰/۵	۵۸/۰۹
۵۰۰ ppm	۲/۳۹۸	۵/۴E-۶	۰/۹۸۶	۹۸/۵	۰/۶۸	۲۰/۰۵	۰/۰۱۱	۰/۹	۰/۰۸	۳۹۱/۱	۱۵۶/۹



شکل ۶- آنالیز خطی از سطح آلیاژ آلومینیم T6-۶۰۶۱ در محلول اسید نیتریک ۳۰٪ در حضور غلظت HF ۲۵۰ ppm



شکل ۷- آنالیز EDS اطراف حفره‌ی تشکیل شده در سطح آلیاژ آلومینیم ۶T-۶۰۶۱ در محلول اسید نیتریک ۳۰٪ در حضور غلظت ۲۵۰ppm HF

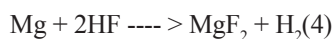


شکل ۸- آنالیز EDS درون حفره‌ی تشکیل شده در سطح آلیاژ آلومینیم ۶T-۶۰۶۱ در محلول اسید نیتریک ۳۰٪ در حضور غلظت ۲۵۰ppm HF

خوردگی و پتانسیل حفره‌دار شدن کم‌تری می‌باشد. وجود مرزخانه‌ها و جهت‌گیری یکنواخت دانه‌ها باعث می‌شود تا تونل‌هایی برای نفوذ آلومینیم فراهم شود و سرعت نفوذ به شدت افزایش پیدا کند و در نتیجه در اثر وجود آلومینیم در سطح و افزایش سطح ویژه دانه‌ها مقاومت به خوردگی کاهش پیدا می‌کند [۹،۱۰].

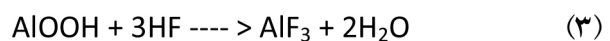
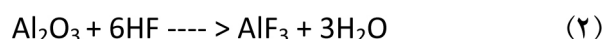
(نیمه‌هادی نوع P دارنده‌ی الکترون آزاد (دهنده) که در آن تعداد حفره‌ها بیش‌تر است اما در نیمه‌هادی نوع N تعداد الکترون‌ها بیش‌تر است).

در اثر عملیات حرارتی رسوب  $Mg_2Si$  بر سطح تشکیل شده و با یون‌های فلئورید تعامل نشان می‌دهند. در این تعامل مطابق معادله زیر منیزیم با فلئورید واکنش داده و یک لایه‌ی پایدار  $MgF_2$  بر سطح آن تشکیل می‌شود که از تجزیه‌ی آن جلوگیری می‌کند. اما سیلیسیم به شدت خورده شده و باعث حفره‌دار شدن سطح می‌شود.



لایه‌ی فلئوریدی در اسیدهای غلیظ پایدار بوده و با کاهش غلظت آن پایداری آن کاهش پیدا می‌کند. برای این مورد دو مکانیزم ارائه

در شرایط غوطه‌وری نمونه آلیاژ در محلول، آنیون‌های فلئورید بر سطح جذب شده و مطابق واکنش‌های ۲ و ۳ با اتم‌های آلومینیم فعل و انفعالاتی انجام می‌دهند که باعث می‌شود فلئورید آلومینیم نسبت به اکسید آن تشکیل شود. یک لایه‌ی بالاتر اتم‌های آلومینیم تهی شده و یک لایه‌ی درونی از اتم‌های آلومینیم به سمت بیرون از طریق مرزخانه‌ها نفوذ می‌کند و سپس با یون فلئورید نفوذ پیدا کرده از محلول، تعامل نشان می‌دهند. سرعت نفوذ آلومینیم از مرزخانه‌ها کمتر از سرعت نفوذ فلئورید از محلول می‌باشد. در نتیجه انتظار می‌رود تعداد زیادی جای خالی آلومینیم در فیلم پسیو به وجود آمده و فیلم پسیو به صورت نیمه‌هادی نوع P تشکیل شود.



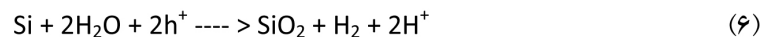
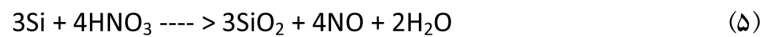
با افزایش یون فلئورید، تشکیل فیلم پسیو  $AlF_3$  ارتقا پیدا می‌کند و از یک غلظت مشخص به بعد باعث تغییر فیلم پسیو از نیمه‌هادی نوع P به نیمه‌هادی نوع N می‌شود. فیلم پسیو نوع N دارای مقاومت به



حفاظتی لایه دارند چون که  $Mg(OH)_2$  در حضور یون‌های کلرید در محلول ناپایدار می‌باشد. با مقدار هیدروکسید کم‌تر لایه‌ی محافظ سریع‌تر تشکیل شده و حفاظت از خوردگی بهتر صورت می‌گیرد [۱۳].

شکل ۸ وجود فلئورید، منیزیم و سیلیسیم را درون حفره ثابت می‌کند. منیزیم درون حفره لایه فلئوریدی تشکیل داده که از پیش روی بیش‌تر حفره جلوگیری می‌کند. اما سیلیسیم طبق مکانیزم زیر میزان خوردگی و حفره‌دار شدن را تشدید کرده است.

سیلیسیم موجود در رسوب  $Mg_2Si$ ، مطابق واکنش ۵ و ۶ به وسیله‌ی محلول اکسیدکننده (آب یا اسید نیتریک) اکسید شده و تشکیل  $SiO_2$  می‌دهد. به دلیل اندازه‌ی کوچک اتم / یون اکسیژن، آن‌ها می‌توانند به آسانی از طریق  $SiO_2$  نفوذ کرده و باعث ضخیم‌تر شدن  $SiO_2$  شوند. اکسیژن اتمی ناشی از تجزیه‌ی  $HNO_3$  می‌تواند تا فصل مشترک  $SiO_2/Si$  نفوذ کرده و  $SiO_2$  را تشکیل دهد. سرعت نفوذ کم  $Si$  باعث می‌شود در  $SiO_2$  حفره تشکیل شده و نیمه هادی نوع P تشکیل شود.



افزایش دانسیته جریان می‌شود و  $Si-OH$  می‌تواند به درون پل‌های  $Si-O-Si$  انتقال پیدا کند.

در نتیجه تشکیل حفره در مکان‌هایی که سطح خشن بوده و دارای پیوندهای ضعیف‌تر  $Si-Si$  می‌باشد رخ می‌دهد. طبق واکنش ۸،  $H_2SiF_6$  تشکیل شده دارای خواص اسیدی بوده و مطابق شکل ۶ می‌تواند حفره را تا عمق‌های بالایی فعال نگه دارد [۱۶].

### نتیجه‌گیری

۱. یون فلئورید با جذب بر روی سطح آلومینیم باعث تشکیل لایه‌ی  $AlF_3$  در کنار  $Al_2O_3$  بر روی سطح شده که این مقاومت به خوردگی را افزایش می‌دهد.

۲. یون فلئورید با تشکیل لایه محافظ فلئوریدی مقاومت به خوردگی آلیاژ سری ۵۰۰۰ در محیط اسید نیتریک را افزایش می‌دهد اما در سری ۶۰۰۰ با تشکیل یک اسید مقاومت به خوردگی را کاهش می‌دهد و باعث تشکیل حفره‌های عمیقی بر روی سطح می‌شود.

۳. با افزایش غلظت HF، مقاومت به خوردگی و پتانسیل حفره‌دار شدن کاهش پیدا می‌کند.

۴. با کاهش غلظت اسید نیتریک، هیدروکسید منیزیم به جای فلئورید منیزیم بر روی سطح تشکیل شده و باعث کاهش مقاومت به خوردگی می‌شود.

شده است. مکانیزم اول پیشنهاد می‌دهد که واکنش هم‌زمان بین  $Mg^{2+}$  و آنیون‌های  $OH^-$  و  $F^-$  یا واکنش جانشینی آنیون‌های هیدروکسید فیلم هیدروکسید منیزیم به وسیله‌ی فلئورید باعث تشکیل ترکیب  $Mg(OH)_x F_{2-x}$  می‌شود. مطالعات نشان می‌دهد که مقدار هیدروکسید با زمان ماندگاری افزایش پیدا می‌کند. وجود  $MgF_2$  در شروع غوطه‌وری و وجود هیدروکسید در پایان عملیات ثابت شده است.

مکانیزم دوم پیشنهاد می‌دهد که وقتی  $MgF_2$  در تماس با آب (شامل بخار آب) می‌باشد اطراف آن (به اندازه عدد کنوردیناسیون) آنیون‌های هیدروکسید پر می‌شود. هم‌چنین به سبب ساختار کریستالی (به فرم روئیل  $TiO_2$ ) تعدادی از اتم‌های منیزیم در صفحات مشخصی از ساختار کریستالی اشباع نشده‌اند و به عنوان مکان‌های اسیدی عمل کرده و می‌توانند اتم‌های هیدروکسید را دریافت کنند. در این‌راه هیچ‌گونه واکنش جابه‌جایی صورت نمی‌گیرد اما به نسبت جاهای خالی در شبکه ساختار کریستالی  $MgF_2$  به وسیله هیدروکسیدها پر می‌شوند [۱۱، ۱۲]. غلظت‌های هیدروکسید بالاتر دارای تاثیر ضعیف‌تری بر خواص

$Si$  با ملوکول‌های آب خیلی سریع‌تر از گونه‌ی فلئورید واکنش داده و اکسید تشکیل می‌دهد. در نهایت طبق واکنش ۷ این لایه‌ی اکسیدی با HF واکنش داده و  $H_2SiF_6$  ایجاد می‌شود.  $H_2SiF_6$  در آب حل شده و باعث تخریب لایه‌ی اکسیدی  $SiO_2$  می‌شود. با تخریب لایه‌ی اکسیدی  $SiO_2$ ، یون‌های فلئورید به سطح سیلیسمی رسند. تحقیقات نشان می‌دهند که پیوندهای  $Si-Si$  در سطح به وسیله‌ی حفره‌هایی که به سطح رسیده‌اند ضعیف می‌شوند. وجود حفره در پیوند  $Si-Si$  باعث می‌شود در  $Si$  یک نقص الکترونی ایجاد شود. این نقص  $Si$  باعث گرفتن  $H$  از  $F^-$  شده و  $Si^+$  تشکیل شود. پلاریزاسیون قوی پیوندهای  $Si-Si$  باعث می‌شود که در مقابل یون‌هایی مانند  $HF_2^-$  و HF آسیب‌پذیر باشند.  $Si$  به صورت  $SiH_x F_y (OH)_z$  که  $x + y + z = 4$  قابل حل خواهد بود. این محصولات در محیط‌های آبی پایدار نبوده از این‌رو آن‌ها در نهایت به شکل خیلی پایدار  $SiF_6^{2-}$  به وسیله‌ی واکنش با  $F^-$ ،  $HF_2^-$ ،  $HF \cdot OH^-$  یا  $H_2O$  در می‌آیند و پیوندهای  $Si-Si$  دوباره هیدروژن دار باقی می‌مانند [۱۴، ۱۵].

در محلول غلظت  $H_2O$  در مقایسه با HF بالاست.  $OH^-$  در  $H_2O$  ممکن است دارای ضریب چسبندگی بالاتری نسبت به  $F^-$  داشته باشد و این باعث تشکیل  $Si-OH$  در عوض  $Si-F$  می‌شود. چنان‌چه پتانسیل پایین باشد این  $Si-OH$  در نهایت باعث تجزیه  $Si$  می‌شود. اما در پتانسیل بالا که جریان حفره‌ها به سطح بیش‌تر است و سبب

## مراجع

- [1] G. kreysa, M. schutze, "corrosion handbook- hydrochloric acid and nitric acid", Dechema e.v, 2004.
- [۲] م. صارمی و م. کاظمی، "خوردگی آلیاژهای آلومینیوم سری ۱۰۰۰ و ۵۰۰۰ در اسید نیتریک دودکننده و روش های حفاظت در این محیط"، هشتمین کنگره ملی خوردگی، دانشگاه فنی دانشگاه تهران، ۱۳۸۲.
- [3] R. F. Muraca, J. S. Whittick, "Aluminum alloy 6061", National Aeronautics and Space administration, 1972.
- [4] I. J. Polmear, "Light Alloys", Elsevier, Uk, 2006.
- [5] N. Chakraborti, H. L. Lukas, "Thermodynamic optimization of Mg-Al-Si phase diagram", Calphad, Vol. 16, No. 1, 1992, Pp 79-86.
- [۶] م. کزازی، م. دادفر، "بررسی روش های موثر بر افزایش زمان ماندگاری اسیدنیتریک غلیظ در مخازن آلومینیومی"، سیزدهمین کنگره خوردگی، دانشگاه تبریز، ۱۳۹۰.
- [7] W. F. Miao , D. E. Laughlin, "Precipitation hardening in aluminum alloy 6022", Scripta Materialia, Vol. 40, No. 7, 1999, Pp. 873-878.
- [8] J. OM. Bockris, A. K. N. Reddy, "modern electrochemistry. 1", A Plenumy Rosettle, USA, 1973, Pp 45-171.
- [9] H. A. Katzman, G. M. Malouf, "Corrosion protective chromate coatings on aluminum", Application of Surface Science, Vol 2, 1979, Pp. 416-432.
- [10] Wenping Zhang, "Formation and corrosion inhibition mechanism of chromate conversion coating on aluminum and AA2024-T3", The ohio state university, 2002.
- [11] Thiago F. Conceicao, N. Scharnagl, "Corrosion protection of magnesium alloy AZ31 sheets by spin coating process with poly(ether imide)[PEI] ", Corrosion Science, Vol 52, 2010, Pp. 2066-2079.
- [12] Vorgelegt von, "Corrosion protection of magnesium AZ31 alloy sheets by polymer coatings", University Berlin, Germany, 2011.
- [13] Booster J. L, "Conversion of magnesium fluoride to magnesium hydroxide", Miner. Eng. 16 , 2003, Pp. 273- 281.
- [14] Jorg Acker, Antje Henbge, "Chemical analysis of acidic silicon etch solutions II. Determination of HNO3, HF and H2SiF6 by ion chromatography", Talanta 72, 2007, Pp. 1540-1545.
- [15] Yukio H. Ogata, Katsutoshi Kobayashi, "Electrochemical metal deposition on silicon", Current Opinion in Solid State and Materials Science 10, 2006, Pp. 163-172.
- [16] Joel Nino G. Bugayong, "Electrochemical etching of isolated structures in P-type silicon", University of the Philippines, the department of chemical engineering, 2012.