

بررسی مکانیزم پیروی حساسیت برنج ها به خوردگی شکافی از میزان یون کلرید موجود در محیط

حسین سرمدی^۱، مریم احتشام زاده^{۲*}، سهیل سروشیان^۳

^۱ کارشناس ارشد، بخش مهندسی مواد دانشکده فنی و مهندسی دانشگاه شهید باهنر کرمان و

مرکز بین المللی علوم و تکنولوژی پیشرفته و علوم محیطی

^۲ دانشیار، بخش مهندسی مواد دانشکده فنی و مهندسی دانشگاه شهید باهنر کرمان و

مرکز بین المللی علوم و تکنولوژی پیشرفته و علوم محیطی

^۳ مربی، بخش مهندسی مواد دانشکده فنی و مهندسی دانشگاه شهید باهنر کرمان و

مرکز بین المللی علوم و تکنولوژی پیشرفته و علوم محیطی

* نویسنده مسئول: ehtesham@uk.ac.ir

تاریخ دریافت: ۱۳۹۱/۰۴/۱۲ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۱/۱۱/۱۱

چکیده

در این تحقیق حساسیت به خوردگی شکافی چهار نوع برنج حاوی ۱۵، ۳۰، ۳۵ و ۳۷٪ روی با استفاده از تکنیک های پلاریزاسیون چرخه ای پتانسیودینامیک و طیف نگاری امپدانس الکتروشیمیایی و آزمون غوطه وری و به کارگیری یک عدسی شیشه ای به منظور ایجاد شکاف ارزیابی شد. جهت بررسی تاثیر غلظت یون کلرید موجود در محیط از محلول آبی کلرید سدیم ۲، ۳/۵ و ۵٪ استفاده شد. نتایج نشان داد با افزایش درصد روی در برنج ها حساسیت آنها به خوردگی شکافی، افزایش یافت. همچنین، با افزایش غلظت یون کلرید موجود در محیط از ۲ به ۳/۵٪، حساسیت به خوردگی شکافی در تمامی برنج های مورد تحقیق، کاهش یافت؛ حال آنکه با افزایش بیشتر غلظت یون کلرید در محیط از ۳/۵ به ۵٪ این حساسیت به شدت افزایش یافت. همچنین نشان داده شد یک ناحیه مرزی به فاصله ۱ (عمق شکاف بحرانی) از دهانه شکاف روی هر نمونه وجود دارد که در آن می توان ارتفاع شکاف از سطح عدسی را محاسبه و به عنوان ارتفاع شکاف بحرانی (y) برای آلیاژ مورد نظر در غلظت کلرید مربوطه گزارش نمود. محاسبات انجام شده نشان داد افزایش میزان روی در آلیاژهای برنج، می تواند مقدار y را به عنوان معیار حساسیت به خوردگی شکافی به شدت تغییر و از ۱۳/۳۹ μm تا ۱۷/۴۰ افزایش دهد.

کلمات کلیدی: برنج، یون کلرید، خوردگی شکافی.

Investigation of the Susceptibility of Brasses to Crevice Corrosion by Immersion and Electrochemical Methods

Hossein Sarmadi¹, Maryam Ehteshamzadeh^{*2}, Soheil Soroushian³

¹ M. Sc, Department of Materials science and Engineering, Shahid Bahonar University of Kerman & International center for Science and High Technology and Environmental Sciences

² Associate Professor, Department of Materials science and Engineering, Shahid Bahonar University of Kerman & International center for Science and High Technology and Environmental Sciences

³ Lecturer, Department of Materials science and Engineering, Shahid Bahonar University of Kerman & International center for Science and High Technology and Environmental Sciences

*Corresponding Author: ehtesham@uk.ac.ir

Submission: July 02, 2012 Acceptance: January 30, 2013

Abstract

Susceptibility of the brasses containing 15, 30, 35 and 37 wt.% zinc to crevice corrosion was studied using cyclic potentiodynamic polarization and electrochemical impedance spectroscopy techniques and immersion tests in which a glass lens was designed for providing a crevice. NaCl aqueous solutions containing 2, 3.5 and 5% NaCl supplied media of different concentrations of chloride ions. The results showed Increasing of zinc content in the brasses decreased their susceptibility to crevice corrosion. Increasing of chloride ion concentration in the media from 2 to %3.5 caused decreasing of the susceptibility, however more increasing of chloride ion concentration from 3.5 to %5 caused severe attach in the brasses. Also, it was found that there is a boundary layer at a distance (d) far off the gap opening on each specimen in which the height of gap from the lens surface could be calculated and reported as a critical gap (y) for the alloy in the related chloride. Calculations showed that with increasing zinc content in the brasses alloys, y as the susceptibility criterion increased from 13.39-17.40 μm , considerably.

Keywords: Brass, Chloride ion, Crevice corrosion.

۱- مقدمه

در سال های اخیر تکنیک های الکتروشیمیایی مختلفی برای ارزیابی فرایند خوردگی شکافی به کار گرفته شده اند [۵-۱]. و اثرات متغیرهایی از قبیل دما، ماده تشکیل دهنده شکاف و عنصر شیمیایی آلیاژ بر روی خوردگی شکافی مطالعه شده است [۸-۶]. همچنین از مدل های ریاضی و شبیه سازی برای توصیف خوردگی شکافی و سینتیک واکنش های درون شکاف استفاده شده است [۹-۱۲]. شایان ذکر است ابعاد ورودی شکاف، تأثیر زیادی روی شروع و گسترش خوردگی شکافی دارد. ناگانوما و همکارانش با به کارگیری یک روش مولتی کانال با مقادیر متفاوت اندازه دهانه شکاف نشان دادند که در داخل شکاف فرایند قلیایی شدن رخ می دهد و نرخ قلیایی شدن با کاهش اندازه دهانه شکاف کاهش می یابد و خوردگی در شکاف هایی بزرگتر از ارتفاع شکاف بحرانی متوقف می شود [۱۳]. همچنین، برنج های حاوی بیش از ۱۵٪ روی، مستعد به زدایش روی می باشند که در اثر این پدیده یک لایه متخلخل و ضعیف مس و اکسید مس بر سطح قطعه ایجاد و خوردگی به طور طبیعی در لایه های سطحی اولیه ادامه می یابد و به تدریج مس متخلخل جایگزین برنج سالم می شود. سرانجام، آلیاژزدایی متوقف و ساختار آلیاژ ضعیف می شود و مایعات و گازها اجازه می یابند تا در ساختار جرم متخلخل باقیمانده نفوذ یابند [۱۴ و ۱۵]. در بسیاری از آلیاژهای مس، خوردگی شدید شکافی کاملاً نزدیک به دهانه شکاف و به سمت بیرون شکاف و به علت تشکیل پیل های غلظتی یون فلزی رخ می دهد. تشکیل پیل موضعی همچنین می تواند نتیجه تشکیل لایه نفوذپذیر و یا متراکم ناهموار محصول خوردگی روی سطح آلیاژ باشد [۱۶]. خوردگی شکافی کلاسیک که نتیجه تخلیه اکسیژن و حمله به داخل شکاف است کمتر در آلیاژهای مس، رایج است.

در این تحقیق، تأثیر غلظت یون کلر موجود در محیط بر ارتفاع و عمق بحرانی شکاف در برنج ها مورد بررسی قرار گرفت و نیز اثر میزان روی موجود در برنج، بر حساسیت آنها به خوردگی شکافی ارزیابی شد.

۲- مواد و روش تحقیق

از ورق های برنج نورد سرد شده تولیدی شرکت صنایع مس شهید باهنر حاوی مقادیر ۱۵، ۳۰، ۳۵ و ۳۷٪ روی با ترکیب شیمیایی مندرج در جدول ۱ استفاده شد. نمونه ها برای انجام آزمون ها به ابعاد $5 \times 5 \text{ cm}^2$ بریده و در دمای 70°C به مدت یک ساعت مورد عملیات حرارتی آنیل قرار گرفتند و سپس از کوره خارج و در هوای آزاد سرد شدند [۱۸]. پس از انجام اتصال الکتروشیمیایی، برای پولیش کاری مکانیکی از کاغذ سنباده های شماره ۲۲۰ تا ۴۰۰۰ و سپس خمیر الماس با اندازه ذرات ساینده یک میکرون استفاده و هر نمونه پس از پولیش کاری با آب و سپس با استون شسته و خشک شد. سه نوع محلول آبی حاوی ۲، ۳/۵ و ۵٪ کلرید سدیم جهت فراهم نمودن غلظت های مختلف کلرید تهیه شد. جهت اچ نمونه ها از محلول حاوی ۱۰ گرم کلرید فریک (FeCl₃) + ۱۲۰ میلی لیتر اتانول ۱۰٪ + ۵۰ میلی لیتر اسید کلریدریک (۳۷٪ HCl) استفاده شد [۱۹]. ریزساختار نمونه های اچ شده با ثبت تصاویر میکروسکوپ الکترونی (SEM, CAMSCAN 2300MV) و آنالیز عنصری به کمک EDS (energy dispersive x-ray spectrometer) مشخصه اشعه ۲۵ kV انجام شد. آنالیز فازها نیز توسط دستگاه تفرق اشعه ایکس (XRD (Philips) دارای اشعه $\text{Cu K}\alpha$ و اندازه گام 0.02° درجه در محدوده 20° تا 80° درجه انجام شد.

جدول ۱: ترکیب شیمیایی برنج های مورد تحقیق

	Cu	Zn	Fe	Mn	Pb
Cu-۱۵/Zn	۸۵/۰۶	۱۴/۶۶	۰/۰۱	۰/۰۰۸	۰/۰۱
Cu-۳۰/Zn	۶۹/۸۴	۲۹/۸۴	۰/۰۳	۰/۰۰۴	۰/۰۲
Cu-۳۵/Zn	۶۴/۹۲	۳۴/۶۹	۰/۰۷	۰/۰۰۴	۰/۰۳
Cu-۳۷/Zn	۶۲/۴۸	۳۷/۱۲	۰/۰۸	۰/۰۰۵	۰/۰۲

کلیات آزمون های الکتروشیمیایی طبق دستورالعمل استاندارد ASTM G3 انجام و پس از یک ساعت غوطه وری نمونه ها در محلول ها جهت رسیدن به حالت پایدار، ثبت رفتار الکتروشیمیایی نمونه ها انجام شد. آزمون های طیف نگاری

در محیط مربوطه گزارش شد. یکی از مزایای استفاده از عدسی، ایجاد شکاف هایی با دهانه مختلف بر روی نمونه بود که با دور شدن از دهانه شکاف به سمت مرکز نمونه، ارتفاع شکاف کاهش می یافت که این روند کاهشی از معادله زیر پیروی می نماید:

$$y = R - \sqrt{(R^2 - x^2)} \quad (1)$$

که R شعاع انحناء خارجی عدسی، x فاصله مرکز نمونه تا مرز بحرانی درون شکاف و y ارتفاع شکاف در نقطه x عمود بر سطح عدسی است.

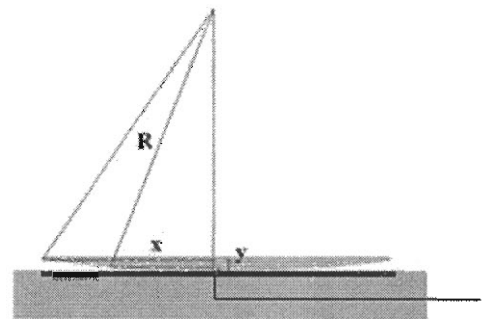
۳- نتایج و بحث

در شکل ۲ نتایج حاصل از تفرق اشعه X برنج های مختلف مشاهده می شود. در برنج های با ۳۵ و ۳۷٪ روی، فاز $Fe_{0.3}Zn_{10}$ یافت شد که از این لحاظ با دو نوع برنج دیگر متفاوت می باشد. وجود این فاز تأثیر زیادی روی مقاومت به خوردگی برنج می گذارد. با افزایش روی، احتمال رسوب فازهای بین فلزی در برنج بیشتر می شود که در اینجا مشخص است که با افزایش میزان روی از مقدار $CuZn$ زمینه کاسته شده است. این نظر با نتایج تصویر SEM و آنالیز EDS نقطه ای نشان داده شده در شکل ۳ برای برنج با ۳۷٪ روی تطابق دارد. شکل ۳ نمونه ای از آنالیز عنصری این فاز را در داخل دانه و نواحی مرز دانه نشان می دهد.

در شکل ۴ منحنی های ناپکوئیست، بدوید - فاز برنج ها در محلول $3/5\% NaCl$ و در اشکال ۵ و ۶ به ترتیب مدار معادل پیشنهادی به همراه نمونه ای از تطابق داده های تجربی و مدل سازی شده نشان داده شده است. نمونه برنج حاوی ۱۵٪ روی بیشترین مقاومت پلاریزاسیون و امپدانس کل را نسبت به سایر برنج ها در این محلول نشان داد. در جداول ۴-۲ مقادیر اجزاء الکتریکی مدارهای پیشنهادی که با نرم افزار Nova 1.5 به دست آمده اند، درج شده است. مشاهده می شود که با افزایش میزان روی، مقاومت انتقال بار در لایه دوگانه الکتریکی در سطح الکتروود کاهش می یابد.

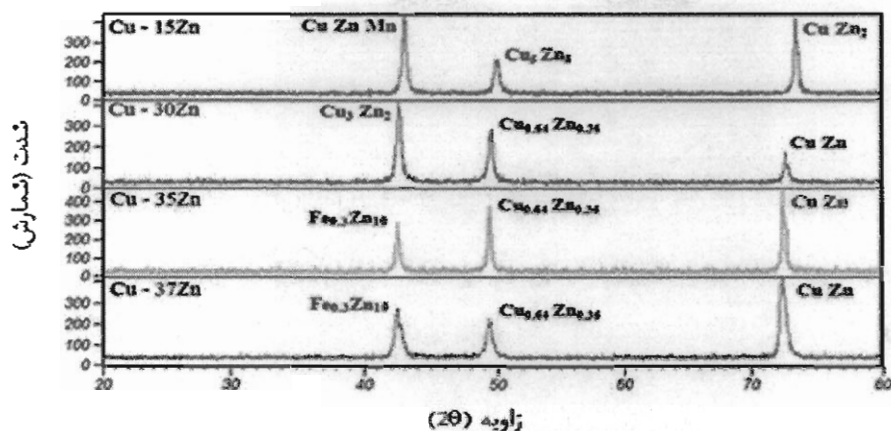
مقاومت انتقال بار در تمامی برنج ها با افزایش غلظت یون کلرید موجود در محیط از ۲ به ۳/۵٪ افزایش یافت، اما افزایش

امپدانس الکتروشیمیایی در دامنه فرکانس $100kHz$ تا $100mHz$ با دامنه ۱۰ میلی ولت حول OCP و آزمون پلاریزاسیون پتانسیودینامیک چرخه ای با نرخ روبش پتانسیل $12mV/min$ انجام و از تکرارپذیری نتایج اطمینان حاصل شد. از الکتروود کالومل اشباع به عنوان الکتروود مرجع و از یک صفحه گرافیتی به عنوان الکتروود کمکی استفاده شد و دما در تمام آزمون ها در $24 \pm 1^\circ C$ کنترل شد. ایجاد شکاف به کمک یک عدسی شیشه ای [۲۰] که قسمتی از یک کره (عرقچین) به شعاع انحناء بیرونی $16m$ و قطر سطح مقطع $5cm$ بود انجام و عدسی بر سطح نمونه های مانت شده آلیاژ به شکل مربعی به مساحت $5 \times 5cm^2$ با نوارهای غیرجاذب الرطوبه ثابت شد (شکل ۱).

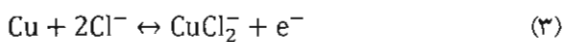


شکل ۱: طرح حواره ای از نمونه الکتروشیمیایی مانت شده و عدسی که چگونگی محاسبه ارتفاع شکاف را نشان می دهد.

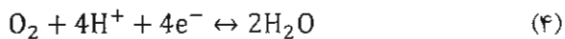
آزمون های غوطه وری طبق استاندارد ASTM G31 و ASTM G78 با مدت زمان غوطه وری ۲۴۰ ساعت انجام شدند. پس از طی این دوره، نمونه ها از محلول خارج و سطح آنها با آب شسته و سپس با دمش هوا خشک شدند. مشاهدات نشان داد که یک ناحیه مرزی روی هر نمونه وجود دارد که در صورت وقوع خوردگی شکافی از لبه این مرز به سمت داخل شکاف، خوردگی شیاری و از لبه این مرز به سمت خارج شکاف، خوردگی یکنواخت یا جدایش انتخابی رخ می دهد. این فاصله بحرانی (d) از لبه نمونه در غلظت های مختلف یون کلر، با کولیس دیجیتال اندازه گیری و ارتفاع شکاف (y) از سطح عدسی در آن نقطه مطابق با شکل ۱ و به عنوان ارتفاع شکاف بحرانی برای آلیاژ مورد نظر



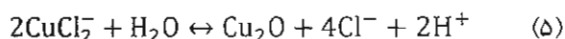
شکل ۲: الگوی تفرقی اشعه X آلیاژهای برنج حاوی مقادیر مختلف روی.



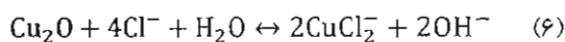
در واقع در این آلیاژها انحلال آندی مس صورت می‌گیرد و آنیون کلرید مس تشکیل می‌شود. واکنش احیا در pH کمتر از هفت در داخل شکاف قبل از شروع خوردگی شکافی، واکنش احیا اکسیژن و به صورت زیر است:



با ادامه انحلال مس، در فیلم متخلخل، اکسید مس تشکیل می‌شود، اما این اکسید قادر به پسیو کردن سطح نمی‌باشد و در فیلم متخلخل به صورت مخلوط با آنیون کلرید مس به وجود می‌آید:



از این مرحله به بعد خوردگی شکافی در زیر عدسی و سطح آلیاژ شروع می‌شود:



وجود یون هیدروکسید در این واکنش بیانگر آن است که در ابتدای مرحله شروع خوردگی شکافی، این یون با کاهش pH مقابله می‌کند، اما با گسترش خوردگی شکافی، اسیدیته داخل شکاف افزایش می‌یابد و pH در آنجا کاهش می‌یابد و انحلال یون های روی همزمان با احیاء یون های هیدروژن رخ می‌دهد:

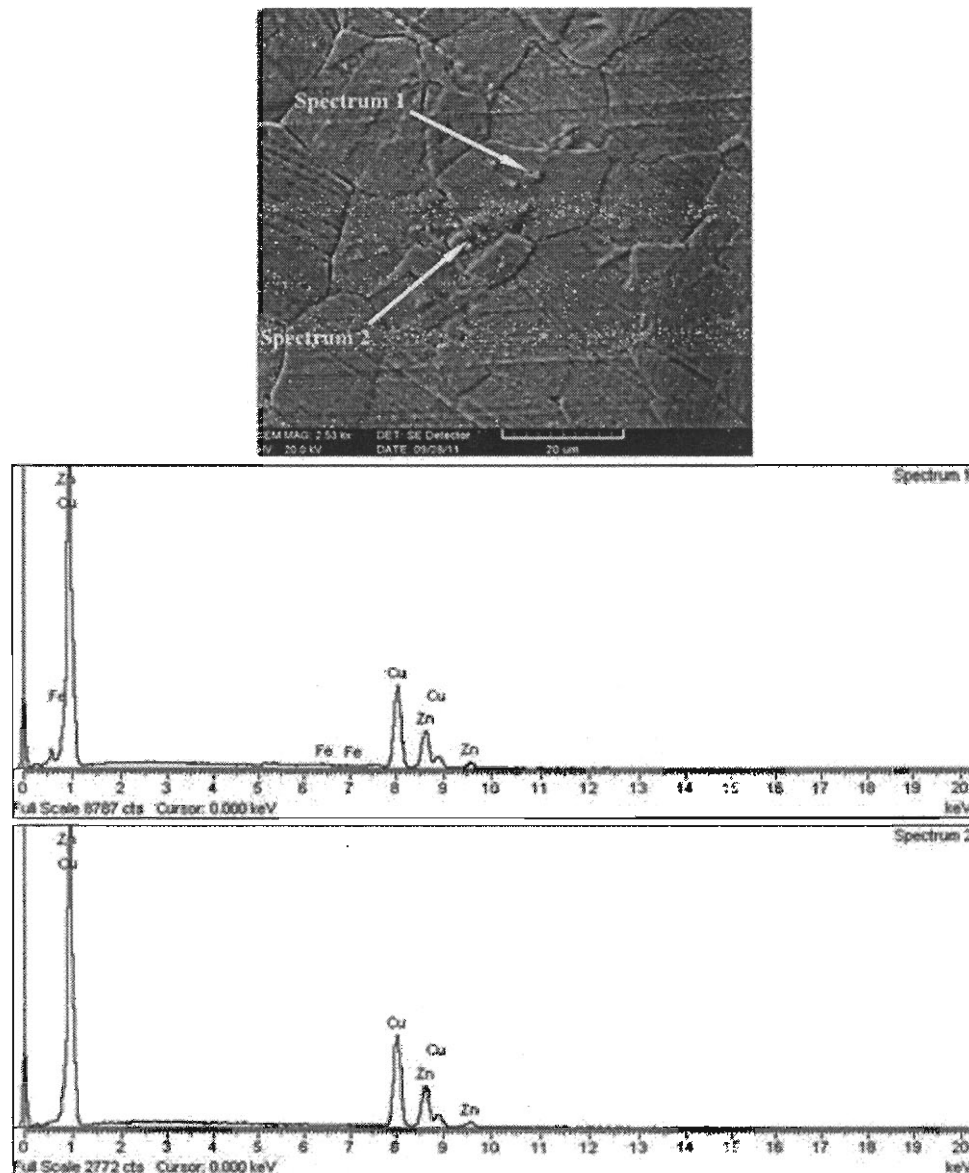


بیشتر غلظت یون کلرید موجب کاهش مقاومت آلیاژها در برابر خوردگی شد. همچنین، شکل ۴ بیانگر وجود حاکمیت کنترل نفوذ در مکانیزم واکنش های الکتروشیمیایی خوردگی شکافی برنج ها در محیط حاوی یون کلرید می باشد. دلیل رفتار نفوذی را می توان به تخلخل لایه سطحی در زیر عدسی (شکاف) نسبت داد [۱۷] که دیواره این تخلخل دارای یک رفتار ظرفیتی می باشد. در چنین سیستم هایی زاویه فاز در فرکانس های پایین بین حداکثر $\pi/4$ و حداقل $\pi/8$ متغیر است (منحنی بد - فاز). در فرکانس های به اندازه کافی بالا طول نفوذ بسیار بزرگتر از عمق نفوذ^۱ PD در فیلم متخلخل است زیرا مقدار فیلم تشکیل شده بسیار ناچیز است؛ اما در فرکانس های به اندازه کافی پایین طول نفوذ بسیار کوچکتر از عمق نفوذ می شود و سطح الکتروود یک حالت شبه صفحه ای پیدا می کند. با توجه به رابطه ۲ میزان امپدانس با افزایش عمق نفوذ افزایش می یابد:

$$\text{PD} = \left(\frac{Z}{R}\right)^{1/2} \quad (۲)$$

که در آن، PD عمق نفوذ، Z امپدانس و R مقاومت می باشد. با افزایش حجم لایه متخلخل، رفتار ظرفیتی افزایش در فرکانس های پایین، زاویه فاز افزایش می یابد که بیانگر تغییر رفتار سیستم الکتروود از حالت محدود به حالت نیمه نامحدود می باشد [۲۱]. واکنش زیر در مرحله نهفتگی خوردگی شکافی روی سطح الکتروود هم در داخل و هم در خارج شکاف رخ می دهد:

^۱ Penetration Depth



شکل ۳: تصویر SEM و آنالیز EDX نقطه‌ای برنج حاوی ۳۷٪ روی.

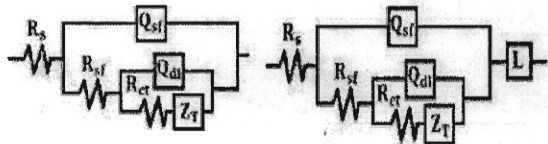
مقاومت محلول در بیرون فیلم، منجر به افزایش افت IR_s در زیر عدسی می‌شود.

بیشترین مقاومت پلاریزاسیون و امپدانس کل متعلق به برنج حاوی ۱۵٪ روی می‌باشد، اما بیشترین افت زاویه فاز برای نمونه ۳۷٪ روی است. با افزایش غلظت یون کلرید در محیط از ۲ به ۳/۵٪، همچنان در مرحله نهفتگی خوردگی، واکنش تولید آنیون کلرید مس انجام می‌شود، اما به نظر می‌رسد با افزایش غلظت یون کلرید مقدار بیشتری از این آنیون تشکیل و بر سطح الکترود مطابق واکنش زیر جذب می‌شود:



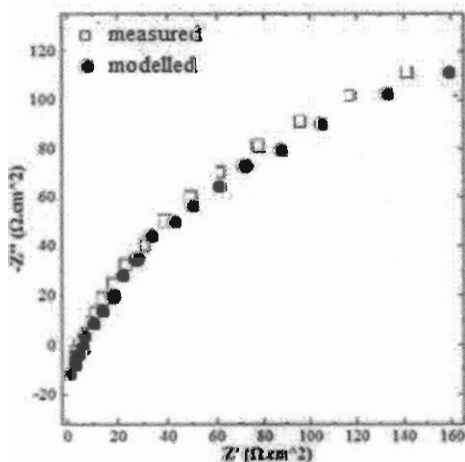
این واکنش‌ها توسط نی و همکارانش [۲۲] و الفتازی و همکارانش [۱۷] تایید شده‌اند. وجود حباب‌های هیدروژن در زیر عدسی تایید کننده وجود واکنش احیاء هیدروژن درون شکاف است. کاتیون ZnCl^+ نیز در ساختار فیلم متخلخل جای می‌گیرد. میزان تشکیل اکسید مس و آنیون کلرید مس تابع میزان مس در آلیاژ می‌باشد و با افزایش میزان روی در برنج‌ها، انحلال روی در آنها تقویت می‌شود. در نتیجه غلظت کاتیون کلرید روی افزایش می‌یابد. از طرفی وجود یونهای Fe^{2+} در ساختار فیلم برنج‌های ۳۵٪ و ۳۷٪ روی به کاهش مقاومت در برابر خوردگی شکافی کمک می‌کند. افزایش

افزایش غلظت یون کلرید به ۳/۵٪، امپدانس نفوذ افزایش یافته است که این روند می تواند گویای وجود فرایند جذب در سطح الکتروود است.

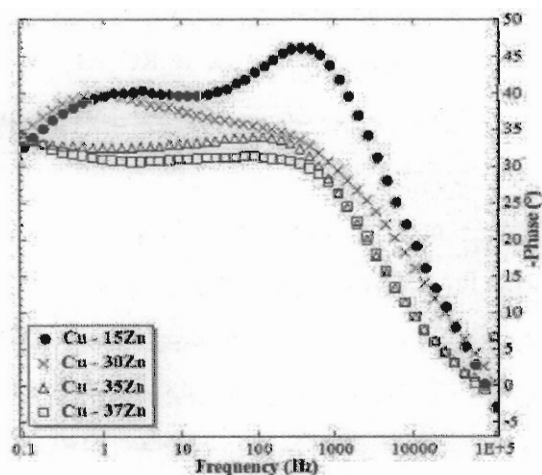
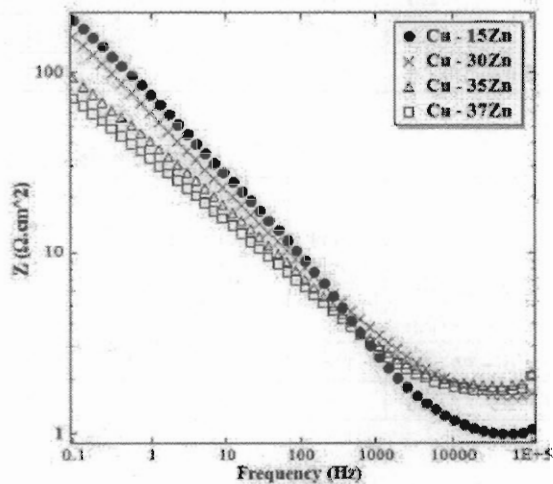
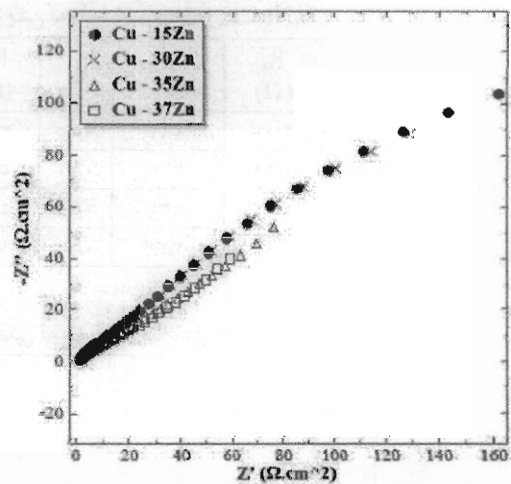


شکل ۵: مدارهای معادل پیشنهادی جهت مدلسازی داده های امپدانس الکتروشیمیایی.

با توجه به منحنی های نایکوئیست شکل ۴ مشاهده می شود که با افزایش غلظت یون کلرید از ۲ به ۳/۵٪، شعاع انحناء منحنی ها برای تمامی آلیاژها افزایش یافته است؛ به عبارت دیگر، مقاومت به خوردگی افزایش یافته است. کاهش مقاومت به خوردگی و کاهش امپدانس کل با افزایش میزان روی در برنج ها در محلول های حاوی غلظت مختلف کلرید مشاهده می شود (منحنی های بد). همچنین در فرکانس های بسیار بالا، زاویه فاز منفی وجود دارد که این مطلب نشان دهنده رفتار شبه القایی است (جذب). با این حال، سوق یافتن زاویه فاز به سمت مقادیر مثبت و بالاتر بیان گر آن است که همزمان با شروع خوردگی شکافی، این لایه جذب سطحی شده شروع به از بین رفتن می کند (واجذب).



شکل ۶: نمونه ای از تطابق داده های تجربی با مقادیر حاصل از مدلسازی برای برنج حاوی ۱۵٪ روی.



شکل ۴: منحنی های نایکوئیست (بالا)، بد (وسط) و بد- فاز (پایین) برنج ها در محلول ۳/۵٪ NaCl

وجود فیلم جذب شده آنیون کلرید مس، مقاومت پلاریزاسیون را افزایش می دهد. این مطلب را با مراجعه به جدول ۳ به سادگی می توان دریافت. از سوی دیگر، با

جدول ۲: مقادیر اجزاء مدار معادل الکتریکی نمونه ها در محلول ۲٪ NaCl

	R_s (Ω)	$Y_0 Q_{sf}$ ($m\Omega^{-1}s^n$)	n_1	R_{sf} (Ω)	$Y_0 Q_{dl}$ ($m\Omega^{-1}s^n$)	n_2	R_{ct} (Ω)	$Y_0 Z_T$ ($m\Omega^{-1}s^{-1/2}$)	B
Cu-۱۵%/Zn	۲/۰۷	۳۶۶	۰/۷۵	۳۱۸	۰/۶۷	۰/۰۴	۱۴۷۰	۱/۲۳	۲/۶۵
Cu-۳۰%/Zn	۱/۲۹	۳۲۷	۰/۷۷	۵۶۱	۰/۹۹	۰/۰۱	۶۹۱	۱/۳۱	۲/۳۳
Cu-۳۵%/Zn	۲/۳۳	۵۳۵	۰/۷۲	۴۸۴	۱/۴۴	۰/۰۷	۴۸۳	۲/۴۵	۲/۵۳
Cu-۳۷%/Zn	۱/۹۷	۳۶۷	۰/۷۵	۱۳۱	۲/۱۵	۰/۰۵	۳۲۵	۲/۹۱	۱/۹۱

جدول ۳: مقادیر اجزاء مدار معادل الکتریکی نمونه ها در محلول ۳/۵٪ NaCl

	L (nH)	R_s (Ω)	$Y_0 Q_{sf}$ ($m\Omega^{-1}s^n$)	n_1	R_{sf} (Ω)	$Y_0 Q_{dl}$ ($m\Omega^{-1}s^n$)	n_2	R_{ct} (Ω)	$Y_0 Z_T$ ($m\Omega^{-1}s^{-1/2}$)	B
Cu-۱۵%/Zn	۴۴۲	۱/۶۳	۱/۱۶	۰/۶۲	۶۹۹	۰/۸۰	۰/۰۴	۴۱۸۰	۰/۱۶	۰/۰۶
Cu-۳۰%/Zn	۱۶۱	۱/۲۴	۰/۳۲	۰/۸۱	۱۴۲	۲/۴۹	۰/۰۴	۸۵۱	۱/۲۳	۲/۷۴
Cu-۳۵%/Zn	۱۲۷	۰/۹۸	۰/۶۲	۰/۷۵	۲۶	۲/۷۲	۰/۰۶	۵۴۱	۲/۲۵	۲/۵۸
Cu-۳۷%/Zn	۷۴	۱/۳۹	۰/۳۶	۰/۷۶	۱۰۵	۳/۳۱	۰/۰۳	۳۶۰	۲/۴۸	۲/۵۵

جدول ۴: مقادیر اجزاء مدار معادل الکتریکی نمونه ها در محلول ۵٪ NaCl

	L (nH)	R_s (Ω)	$Y_0 Q_{sf}$ ($m\Omega^{-1}s^n$)	n_1	R_{sf} (Ω)	$Y_0 Q_{dl}$ ($m\Omega^{-1}s^n$)	n_2	R_{ct} (Ω)	$Y_0 Z_T$ ($m\Omega^{-1}s^{-1/2}$)	B
Cu-۱۵%/Zn	۵۵۳	۰/۷۲	۰/۰۷	۰/۹۵	۳۵۱	۱/۳۷	۰/۶۵	۴۶۷	۱/۷۸	۱/۴۹
Cu-۳۰%/Zn	۴۶۵	۰/۷۴	۰/۴۱	۰/۷۹	۳۲	۲/۵۶	۰/۱۶	۸۸	۲/۷۵	۳/۵۲
Cu-۳۵%/Zn	۳۱۸	۰/۶۶	۰/۳۰	۰/۸۵	۵۱	۲/۳۳	۰/۱	۵۹	۲/۷۲	۲/۷۵
Cu-۳۷%/Zn	۲۱۷	۰/۶۳	۰/۶۶	۰/۷۵	۱۳	۲/۱۴	۰/۳	۳۷	۳/۴۱	۲/۶۶

Q حالتی از CPE^۱ است که عنصر فاز ثابت می باشد و بیانگر رفتار RC که همراه با ثابت زمانی است، می باشد. امیدانس معادل این جزء به صورت زیر تعریف می شود:

$$Z_{CPE} = \frac{1}{Y_0(j\omega)^n} \quad (۱۲)$$

$(Y_0 = \frac{1}{|Z|})$ $\omega=1$ در آدیتمانس $Y_0 = C_{dl}^n [\frac{1}{R_s} + \frac{1}{R_{ct}}]^{1-n}$ است و Q_{dl} عنصر فاز ثابت در لایه دوگانه، R_{ct} مقاومت انتقال بار، C_{dl} ظرفیت خازنی لایه دوگانه الکتریکی، Q_{sf} عنصر فاز ثابت در فیلم سطحی، R_{sf} مقاومت فیلم سطحی، n ضریب خشنی سطح یا ضریب پراکندگی فرکانس که برای رفتار خازن خالص، صفر برای رفتار مقاومت خالص و -۱ برای رفتار القاگر خالص است.

اگر $0 < n < 1$ باشد عنصر فاز ثابت رفتار RC دارد. $z = \sqrt{-1}$ و $2\pi f\omega =$ فرکانس زاویه ای و $z = \sqrt{-1}$ جزء موهومی در اعداد مختلط است. T عنصر واربرگ در فضای نفوذی

همچنین با افزایش روی در آلیاژها از میزان جذب آنیون محافظ در سطح کاسته می شود که این امر می تواند به دلیل کاهش میزان مس در آلیاژ باشد. افزایش غلظت یون کلرید موجود در محیط از ۲ به ۳/۵٪، منجر به افزایش تشکیل ZnCl در ساختار فیلم متخلخل می شود. به نظر می رسد با پیشروی خوردگی شکافی و افزایش اسیدیته درون شکاف، تخلخل کمتری در فیلم متخلخل سطحی ایجاد می شود که این مسئله به مقاومت به خوردگی شکافی آلیاژ برنج کمک می کند و می توان گفت به همین دلیل، تمامی برنج ها در غلظت یون کلرید ۳/۵٪، مقاومت به خوردگی شکافی بیشتری نسبت به محلول حاوی ۲٪ یون کلرید نشان دادند. R_s مقاومت محلول است که امیدانس معادل عنصر مقاومت خالص به صورت زیر تعریف می شود:

$$Z_R = R \quad (۱۱)$$

^۱ Constant Phase Element

اکسیژن در سطح فلز یا آلیاژ است و معمولاً در آلیاژهایی رخ می‌دهد که دیواره شکاف در آنها حین خوردگی شکافی پسو نمی‌شود [۱۲].

این منحنی‌ها نشان دهنده خوردگی شکافی بدون وجود حفره‌ای شدن در شکاف می‌باشند [۲۳]. در واقع در این آلیاژها در محلول‌های مذکور خوردگی شکافی فوری رخ می‌دهد و خوردگی بدون تخلیه کامل اکسیژن از شکاف رخ می‌دهد. در جدول ۶ مقادیر حاصل از اکستراپولاسیون تافل و مشخص کردن عددی پتانسیل‌های نمونه‌ها، در محلول ۳/۵٪ NaCl دیده می‌شوند. با توجه به جدول در هیچ نمونه‌ای در این محلول رفتار پسو با افت جریان آندی مشاهده نمی‌شود. E_p نماد پتانسیل حفاظت است؛ پتانسیلی که در رویش برگشت منحنی آندی را قطع می‌کند، E_v پتانسیل اوج قله است؛ پتانسیلی از پیش تعیین شده که در آن جهت رویش برعکس می‌شود و E_{pp} پتانسیل تکرار استراحت است؛ پتانسیلی که در رویش برگشت جریان در آن به صفر می‌رسد. هرچه اختلاف بین E_v و E_{pp} بیشتر باشد، میزان حساسیت به خوردگی شکافی بیشتر است. رابطه بین دانسته جریان خوردگی و مقاومت پلاریزاسیون به صورت زیر تعریف می‌شود:

$$i_{corr} = \frac{\beta_a \beta_c}{2.3 R_p (\beta_a + \beta_c)} = \frac{B}{R_p} \quad (8)$$

به طوری که β_a شیب شاخه آندی در ناحیه خطی تافل، β_c شیب شاخه کاتدی در ناحیه خطی تافل و R_p مقاومت پلاریزاسیون است. جداول ۵ و ۷ نیز پارامترهای پلاریزاسیون منحنی‌های تجربی برنج‌ها را به ترتیب در محلول‌های ۲٪ NaCl و ۵٪ NaCl نشان می‌دهند.

مشاهدات انجام شده بر سطح نمونه‌ها پس از غوطه‌وری نشان داد که با افزایش درصد روی در آلیاژ، میزان این خوردگی افزایش می‌یابد. پس از پایان آزمون‌های غوطه‌وری، عمق شکاف بحرانی به صورت منطقه مرزی از دهانه شکاف و ارتفاع شکاف بحرانی در این منطقه اندازه‌گیری شد که در جدول ۸ این مقادیر ثبت شده‌اند. در این جدول، y ارتفاع دهانه شکاف، d فاصله مرز بحرانی از دهانه شکاف و x فاصله مرکز نمونه از مرز بحرانی درون

محدود است. امپدانس معادل این جزء به صورت زیر تعریف می‌شود:

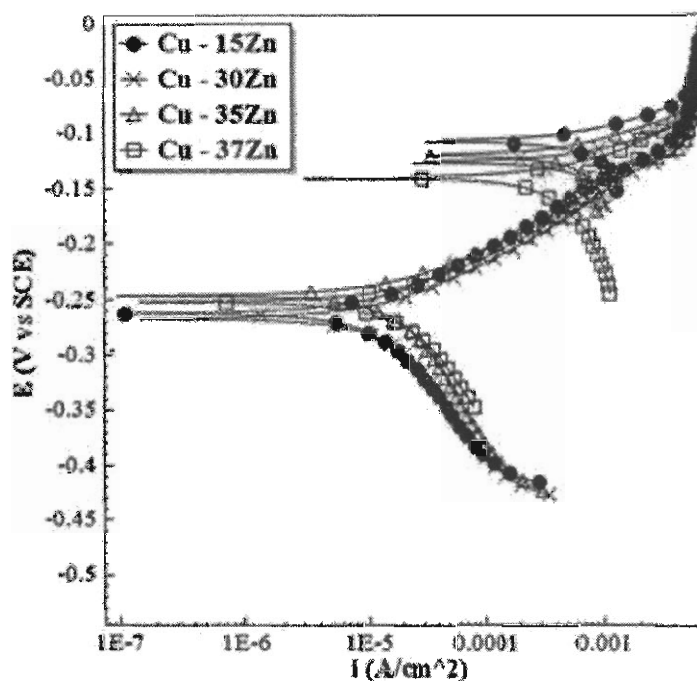
$$Z_T = \frac{1}{\gamma_0 \sqrt{j\omega}} \coth(B\sqrt{j\omega}) \quad (13)$$

که $B = \frac{l}{\sqrt{D}}$ ضریب نفوذ محدود، l طول منطقه نفوذ و \bar{D} ضریب نفوذ در خود است. با افزایش B ، $Z_T = Z_W$ می‌شود و در واقع طول منطقه نفوذی افزایش می‌یابد که وجود این عنصر در مدار نشان دهنده فرایند جذب و واجذب در سطح می‌باشد. امپدانس معادل L عنصر شبه القایی، نیز به صورت زیر می‌باشد:

$$Z_L = j\omega L \quad (14)$$

در جدول ۴، مقادیر کمی عناصر الکتریکی مدار معادل طیف‌های امپدانس برنج‌ها در محلول ۵٪ NaCl درج شده است. بیشترین مقاومت پلاریزاسیون و امپدانس کل متعلق به نمونه ۱۵٪ روی است. با تغییر غلظت یون کلرید از ۳/۵ به ۵٪، میزان جذب آنیون کلرید مس در برنج‌ها افزایش و مقدار عنصر شبه القایی که نماینده فرایند جذب است، در محلول افزایش یافته است. از طرفی امپدانس نفوذ نسبت به محلول ۳/۵٪ کاهش یافته است. همچنین، مقاومت انتقال بار در لایه دوگانه الکتریکی نیز نسبت به دو محلول قبل کاهش شدیدی نشان می‌دهد. به نظر می‌رسد با افزایش غلظت یون کلرید محلول از ۳/۵ به ۵٪، فرایند جذب در سطح برنج‌ها افزایش می‌یابد، اما با افزایش فرکانس و شروع خوردگی شکافی مقدار بیشتری از آنیون‌های جذب شده از سطح الکتروود جدا می‌شوند. حذف آنیون کلرید مس از سطح الکتروود و وجود غلظت بالای کلر در سطح الکتروود قبل از شروع خوردگی شکافی و میزان فزاینده آن بعد از شروع خوردگی شکافی، همه عواملی هستند که منجر به کاهش مقاومت پلاریزاسیون و افت مقاومت به خوردگی برنج‌ها در محلول ۵٪ NaCl می‌شود.

در شکل ۷ منحنی‌های پلاریزاسیون چرخه‌ای پتانسیودینامیک برنج‌ها در محلول ۲٪ NaCl دیده می‌شود. در شاخه‌های آندی نشانه‌ای از منطقه پسو وجود ندارد و یک شیب کم در پلاریزاسیون آندی مشاهده می‌شود. برگشت شاخه آندی از پشت نمودار پلاریزاسیون چرخه‌ای، بیان‌گر تصاعد گاز



شکل ۷: منحنی‌های پلاریزاسیون چرخه‌ای پتانسیودینامیک برنج‌ها در محلول ۰.۳٪ NaCl.

جدول ۵: نتایج حاصل از منحنی‌های پلاریزاسیون چرخه‌ای نمونه‌ها در محلول ۲٪ NaCl

	$i_{corr}(\mu A/cm^2)$	$E_{corr}(V)$	$E_p(V)$	$E_{\pi}(V)$	$E_v(V)$	$E_v-E_{\pi}(V)$	$R_p(\Omega)$
Cu - ۱۵%Zn	۴/۲۲	-۰/۲۴۲	-۰/۰۵۳	-	-۰/۰۳۴	۰/۰۱۸	۱۳۳۹/۳
Cu - ۳۰%Zn	۵/۴۲	-۰/۲۴۸	-۰/۰۶۰	-	-۰/۰۴۵	۰/۰۱۵	۸۰۰
Cu - ۳۵%Zn	۸/۲۵	-۰/۲۵۵	-۰/۱۶۹	-	-۰/۰۳۸	۰/۱۳۱	۷۲۰/۶
Cu - ۳۷%Zn	۱۰/۴۸	-۰/۲۴۹	-	-۰/۱۵۸	-۰/۰۲۷	۰/۱۳۱	۶۸۰/۶

جدول ۶: نتایج حاصل از منحنی‌های پلاریزاسیون چرخه‌ای پتانسیودینامیک نمونه‌ها در محلول ۳/۵٪ NaCl

	$i_{corr}(\mu A/cm^2)$	$E_{corr}(V)$	$E_p(V)$	$E_{\pi}(V)$	$E_v(V)$	$E_v-E_{\pi}(V)$	$R_p(\Omega)$
Cu - ۱۵%Zn	۲/۷۸	-۰/۲۷۰	-	-۰/۲۰۹	-۰/۰۷۶	-۰/۱۳۲	۷۶۱/۶
Cu - ۳۰%Zn	۳/۳۰	-۰/۲۵۷	-۰/۰۷۴	-	-۰/۰۵۲	-۰/۰۲۱	۶۶۱/۵
Cu - ۳۵%Zn	۴/۰۵	-۰/۲۶۵	-	-۰/۱۹۸	-۰/۰۴۶	۰/۱۵۴	۵۲۹/۹
Cu - ۳۷%Zn	۷/۷۳	-۰/۲۶۹	-۰/۲۲۷	-	-۰/۱۰۸	۰/۱۱۸	۴۳۷/۴

جدول ۷: نتایج حاصل از منحنی‌های پلاریزاسیون چرخه‌ای پتانسیودینامیک نمونه‌ها در محلول ۵٪ NaCl

	$i_{corr}(\mu A/cm^2)$	$E_{corr}(V)$	$E_p(V)$	$E_{\pi}(V)$	$E_v(V)$	$E_v-E_{\pi}(V)$	$R_p(\Omega)$
Cu - ۱۵%Zn	۶/۷۷	-۰/۲۸۷	-	-۰/۱۹۰	-۰/۰۲۶	۰/۱۶۴	۱۸۴۹/۷
Cu - ۳۰%Zn	۱۳/۴۷	-۰/۳۰۱	-	۰/۱۷۴	-۰/۰۲۶	۰/۱۴۷	۱۰۸۹/۸
Cu - ۳۵%Zn	۱۵/۹۷	-۰/۳۰۳	-	-۰/۲۲۷	-۰/۰۹۴	۰/۱۳۲	۹۶۳/۹
Cu - ۳۷%Zn	۱۶/۱۴	-۰/۳۰۸	-	-۰/۳۱۸	-۰/۱۰۲	۰/۲۱۶	۶۰۰/۶

جدول ۸: مقادیر عددی عمق شکاف بحرانی از دهانه شکاف و ارتفاع شکاف بحرانی در محیط کلریدی

	d (mm)	x(25-d)(mm)	y (μm)
Cu-۱۵ %Zn (۲%/NaCl)	۳/۸	۲۱/۲	۱۴/۰۴
Cu-۱۵ %Zn (۳/۵%/NaCl)	۴/۳	۲۰/۷	۱۳/۳۹
Cu-۱۵ %Zn (۵%/NaCl)	۲/۹	۲۲/۱	۱۵/۲۶
Cu-۳۰ %Zn (۲%/NaCl)	۳/۶	۲۱/۴	۱۴/۳۱
Cu-۳۰ %Zn (۳/۵%/NaCl)	۴/۱	۲۰/۹	۱۳/۶۵
Cu-۳۰ %Zn (۵%/NaCl)	۱/۸	۲۳/۲	۱۶/۸۲
Cu-۳۵ %Zn (۲%/NaCl)	۲/۶	۲۲/۴	۱۵/۶۸
Cu-۳۵ %Zn (۳/۵%/NaCl)	۳/۹	۲۱/۱	۱۳/۹۱
Cu-۳۵ %Zn (۵%/NaCl)	۱/۴	۲۳/۶	۱۷/۴۰
Cu-۳۷ %Zn (۲%/NaCl)	۲/۳	۲۲/۷	۱۶/۱۰
Cu-۳۷ %Zn (۳/۵%/NaCl)	۲/۸	۲۲/۲	۱۵/۴۰
Cu-۳۷ %Zn (۵%/NaCl)	۱/۴	۲۳/۶	۱۷/۴۰

خوردگی شکافی در تمامی آلیاژها کاهش یافت که این پدیده را می توان به افزایش جذب آنیون CuCl بر سطح منطقه شکاف و به دنبال آن افزایش تخلخل نسبت داد.

✓ مطالعات پلاریزاسیون و طیف نگاری امیدانس الکتروشیمیایی نشان داد که هیچ یک از آلیاژهای برنج مورد تحقیق در محلول های کلریدی حاوی غلظت های مختلف کلرید، پسیو نمی شوند.

✓ عمق بحرانی شکاف محاسبه شده در برنج های حاوی ۳۵ و ۳۷٪ روی در تمامی غلظت های کلریدی کوچکتر از برنج های حاوی ۱۵ و ۳۰٪ روی بود که می توان این عمق را به عنوان معیاری از حساسیت به خوردگی شکافی معرفی نمود و در نتیجه با افزایش غلظت روی حساسیت به خوردگی شکافی افزایش می یابد.

۵- تشکر

از معاونت پژوهشی مرکز بین المللی علوم و تکنولوژی پیشرفته و علوم محیطی که در انجام این تحقیق نویسندگان را حمایت نمودند و نیز از شرکت صنایع مس شهید باهنر کرمان به واسطه تأمین آلیاژها تشکر و قدردانی می شود.

شکاف است. با استفاده از رابطه ۱، ارتفاع شکاف در منطقه مرزی بحرانی روی دیواره شکاف محاسبه شد. با توجه به جدول ۸ می توان دریافت هرچه فاصله از دهانه شکاف تا عمق بحرانی (d) بیشتر باشد نشان دهنده آن است که حساسیت به خوردگی شکافی در آلیاژ مورد نظر کمتر است. و بر عکس، کوچک بودن مقدار d نشان دهنده این است که حتی در ارتفاع شکاف های بزرگتر نیز خوردگی شکافی رخ می دهد. برنج های ۱۵ و ۳۰٪ روی در محیط های کلریدی حساسیت به خوردگی شکافی کمتری نشان می دهند، اما برنج های ۳۵ و ۳۷٪ روی در این محیط ها حساسیت به خوردگی شکافی بیشتری نشان دادند.

۴- نتیجه گیری

✓ در تمامی آلیاژهای برنج مورد تحقیق، با افزایش غلظت یون کلرید در محیط از ۲ به ۳/۵٪، مقاومت به خوردگی افزایش یافت که با توجه به کاهش نفوذپذیری فیلم سطحی، می توان نتیجه گرفت که تخلخل فیلم تشکیل شده بر سطح منطقه شکاف در غلظت ۳/۵٪ کلرید کمتر از مقدار مربوطه در غلظت ۲٪ کلرید می باشد. از سوی دیگر، با افزایش غلظت یون کلرید در محیط از ۳/۵ به ۵٪، مقاومت به

مراجع

1. X. Shan, H. Ha, J.H. Payer, Comparison of crevice corrosion of Fe-based amorphous metal and crystalline Ni-Cr-Mo Alloy, *Metall. Mat. Trans. A: Phys. Metall. Mat. Sci*, Vol. 40, 2009, Pp. 1324-1333.
2. R. B. Rebak, Stifling of crevice corrosion in alloy 22 during constant potential tests, *J. Pressure Vessel Technol.* Vol. 131, 2009, Pp. 1-7.
3. S. Nagarajan, N. Rajendran, Crevice corrosion behavior of superaustenitic stainless steels: Dynamic electrochemical impedance spectroscopy and atomic force microscopy studies. *Corrosion Science*, Vol. 51, 2009, Pp. 217-224.
4. X. Shan, J.H. Payer, Effect of Crevice Former on the Evolution of Crevice Damage, *Corrosion*, 08, NACE International, New Orleans, LO, 2008 (Paper No.08575).
5. R. M. Carranza, The crevice corrosion of alloy 22 in the Yucca mountain nuclear waste repository, *JOM*, Vol. 60, 2008, Pp. 58-65.
6. X. He, T. Mintz, Localized Corrosion of Alloy 22 in the potential yucca mountain repository environment, *JOM*, Vol. 60, 2008, Pp. 44-51.
7. L. Zheng, A. Neville, G. Andrew, J. David, Investigation into the Corrosion Behavior of Stainless Steel 316L in Hydraulic Fluids for Subsea Applications, *Corrosion*, 08, NACE International, New Orleans, LO, 2008 (Paper No. 08236).
8. L. Zheng, A. Neville, G. Andrew, J. David, An experimental study of the corrosion behavior of nickel tungsten carbide in some water-glycol hydraulic fluids for subsea applications, *J. Mater. Eng. Perform*, Vol. 19, 2010, Pp. 90-98.
9. F. M. Song, A mathematical model developed to predict the chemistry and corrosion rate in a crevice of variable gap. *Electrochimica Acta*, Vol. 56, 2011, Pp. 6789-6803.
10. G. F. Kennell, R.W. Evitts, Crevice corrosion cathodic reactions and crevice scaling laws. *Electrochimica Acta*, Vol. 54, 2009, Pp. 4696-4703.
11. G. F. Kennell, R.W. Evitts, Kevin L. Heppner. A critical crevice solution and IR drop crevice corrosion model. *Corrosion Science*, Vol. 50, 2008, Pp. 1716-1725.
12. "Standard Test Method for Conducting Cyclic Potentiodynamic Polarization Measurements to Determine the Corrosion Susceptibility of Small Implant Devices," F2129, Annual Book of ASTM Standards, American Society for Testing and Materials.
13. A. Naganuma, K. Fushima, K. Azumi, H. Habazaki, H. Konno, Application of the multichannel electrode method to monitoring of corrosion of steel in an artificial crevice, *Corros. Sci*, Vol. 52, 2010, Pp. 1179-1186.
14. M.G. Fontana, *Corrosion Engineering*, McGraw-Hill, 3rd, 1986.
15. ASM Handbook, Vol.13, "Corrosion", ASM Internationals. Material Park, Ohio, 1990.
16. J.A. Wharton, K.R. Stokes, The influence of nickel-aluminum bronze microstructure and crevice solution on the initiation of crevice corrosion, *Electrochimica Acta*, Vol. 53, 2008, Pp. 2463-2473.
17. A.M. Alfantazi, T.M. Ahmed, D. Tromans, Corrosion behavior of copper alloys in chloride media, *Materials and Design*, Vol. 30, 2009, Pp. 2425-2430.
18. ASM HandBook, Vol.4, "Heat Treating", ASM Internationals. Material Park Ohio, 1990.
19. Standard Practice for Microetching Metals and Alloys," E 407, Annual Book of ASTM Standards, American Society for Testing and Materials.
20. S. N. Simison, S. R. Desanchez, D. Y. Schiffrin, *Corrosion*, Vol. 45, 1989, 967.
21. Digby D. Macdonald, Reflections on the history of electrochemical impedance spectroscopy, *Electrochimica Acta*, Vol. 51, 2006, Pp. 1376-1388.
22. D.R. Ni, B.L. Xiao, Z.Y. Ma, Y.X. Qiaob,c, Y.G. Zheng. Corrosion properties of friction-stir processed cast NiAl bronze. *Corrosion Science*, Vol. 52, 2010, Pp. 1610-1617.
23. S. Frangini, N. De Cristofaro, Analysis of the galvanostatic polarization method for determining reliable pitting potentials on stainless steels in crevice-free conditions. *Corrosion Science*, Vol. 45, 2003, Pp. 2769-2786.