

مطالعات الکتروشیمیایی خوردگی محلی آهن در محیط های کلریدی حاوی اکسیژن و نیتروژن

محسن لشگری*^۱، پریسا زینل خانی^۲

^۱ استادیار، دانشگاه تحصیلات تکمیلی در علوم پایه، زنجان

^۲ کارشناس ارشد شیمی فیزیک، دانشگاه تحصیلات تکمیلی در علوم پایه، زنجان

* نویسنده مسئول: Lashgari@iasbs.ac.ir

تاریخ دریافت: ۱۳۹۱/۰۱/۱۴ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۱/۰۳/۲۰

چکیده

خوردگی آهن در محیط سدیم کلرید ۰/۶ مولار به روش های مختلف پلاریزاسیون آندی چرخه ای، طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی، تافل، کرنوآمپرومتری و میکروسکوپ نوری بررسی شد. منحنی های پلاریزاسیونی نشان دادند در حضور اکسیژن به دلیل تشکیل لایه شبه روئین بر روی سطح، خوردگی غیر یکنواخت محتمل بوده و با پیدایش حفرات کم ثبات، دانسیته جریان آندی افزایش می یابد. از انجام مطالعات امپدانس در پتانسیل های مختلف مشخص گردید که با افزایش پتانسیل اعمالی، به دلیل تشدید میدان الکتریکی، جذب کلرید تقویت شده که در نتیجه آن مقاومت در برابر انتقال بار تقلیل یافته و سرعت خوردگی افزایش می یابد. تشکیل حفرات کم ثبات و ترمیم مجدد سطح به صورت لوپ القایی مثبت ظاهر شده که این لوپ با پایداری و رشد حفره، به لوپ القایی منفی تبدیل می شود. تجمع محصولات خوردگی در دهانه حفره به صورت خط قائم در نمودار نایکوئیست ظاهر و از طریق خازن سری با مقاومت تفسیر گردید. بررسی های کرنوآمپرومتری در پتانسیل های مختلف نشان داد که به دلیل تشکیل لایه محافظتی موقت بر روی سطح، جریان عبوری در مراحل اولیه خوردگی کوچک بوده، ولی با پیدایش حفره با شتاب بیشتری افزایش می یابد. بین زمان نهفتگی و پتانسیل اعمالی رابطه خطی به دست آمد و به کمک آن روش نظری برای تخمین زمان لازم برای پیدایش اولین حفره پیشنهاد گردید. همچنین در محیط های اشباع از نیتروژن با اعمال پتانسیل کاتدی، نیتروژن به درون شبکه فلز نفوذ نموده و با تشکیل آهن نیتریده، سطح در برابر خوردگی روئین می گردد.

کلمات کلیدی: خوردگی غیر یکنواخت، اثر اکسیژن و نیتروژن، آهن نیتریده، کرنوآمپرومتری، پلاریزاسیون آندی چرخه ای.

Localized Corrosion of Iron in Chloride Media Containing Oxygen and Nitrogen Molecules: Electrochemical Studies

Mohsen Lashgari *¹, Parisa Zeinalkhani ²

1. Assistant Professor, Institute for Advanced Studies in Basic Sciences (IASBS), Zanjan
 2. M.Sc. in Physical Chemistry, Institute for Advanced Studies in Basic Sciences (IASBS), Zanjan
- * Corresponding Author: Lashgari@iasbs.ac.ir

Submission: April 03, 2012 Acceptance: June 09, 2012

Abstract

The non-uniform corrosion of iron in 0. M NaCl solution was investigated through cyclic anodic polarization, electrochemical impedance spectroscopy (EIS), Tafel plots, chronoamperometry and optical microscopy methods. Polarization curves conducted under oxygenated conditions, revealed the risk of localized damage, as the result of chloride interaction with the pseudo-passive layer formed upon the metal surface. Moreover, by creation of metastable pits, the anodic current increases abruptly. EIS spectra plotted at different dc-voltages exhibited a facilitation in charge transfer with potential increase, by boosting the electric field and raising the chloride surface coverage. The dynamic pit formation and surface repassivation cause a positive inductive loop being appeared in the Nyquist diagrams. The loop however alters to its negative form, by pit growth. The accumulation of corrosion products on the mouth of pits has also been recognized as a vertical line emerging at low frequencies and interpreted through a circuit of dielectric in series with a resistor. Chronoamperometry measurements at different anodic potentials showed that the raising of current was slow at initial stages, but accelerated with pit growth. A linear correlation was observed between incubation time and potential data. The time needed for creation of the first pit (metastable) was theoretically anticipated. For solutions purged by nitrogen, the metal became passivated by cathodic scan. The observations were justified through the possibility of nitrated iron formation, resulting from the dissociative chemisorption and nitrogen reaction with iron surface.

Keywords: Non-uniform corrosion, Oxygen and Nitrogen effects, Nitrated iron, Chronoamperometry, Cyclic Anodic polarization.

۱- مقدمه

در یک نگاه کلی، خوردگی را می‌توان به دو شکل یکنواخت و محلی طبقه‌بندی نمود. در خوردگی یکنواخت که متداول‌ترین نوع خوردگی است، تمامی قسمت‌های فلز با سرعت یکنواختی تخریب می‌شوند، اما در خوردگی محلی، بخش وسیعی از سطح به واسطه تشکیل لایه محافظ، نسبت به خوردگی مقاوم بوده و در سایر قسمت‌ها (نقاطی که در آن لایه مذکور ضعیف است)، گونه‌های خورنده به سطح فلز حمله نموده و با انحلال آن باعث سوراخ شدن جداره فلزی می‌شوند. در میان انواع خوردگی‌های محلی، خوردگی حفره‌ای بسیار شایع است. در این نوع خوردگی، حفره‌های کوچک، اما عمیق در سطح فلز ایجاد شده، با سرعت بالایی رشد نموده و قطعه فلزی علی‌رغم ظاهر سالم، شکننده و آسیب‌پذیر می‌گردد [۱].

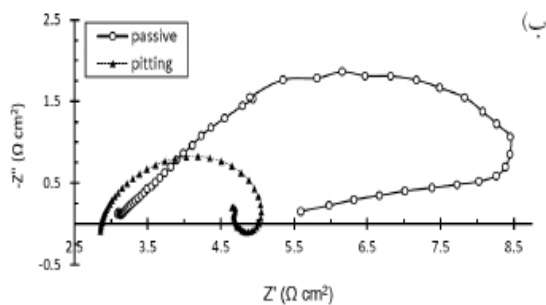
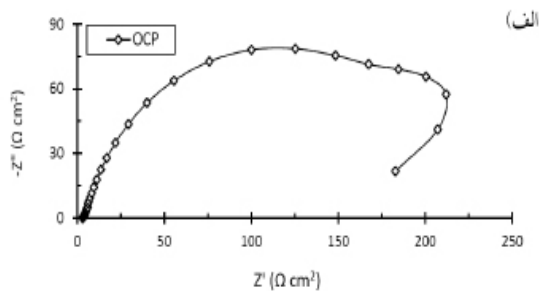
همان‌طور که می‌دانیم خوردگی حفره‌ای در فلزات و آلیاژهایی رخ می‌دهد که سطح آنها از یک لایه روئین پوشیده شده است. بنابراین اولین مرحله در بروز پدیده خوردگی حفره‌ای، انحلال یا شکسته شدن لایه روئین به صورت محلی است [۲ و ۳]. در محیط‌های کلریدی، جذب آنیون بر روی سطح و تشکیل کمپلکس محلول باعث نازک شدن و از بین رفتن تدریجی لایه روئین می‌شود [۴]. بدیهی است انحلال لایه در نقاطی از سطح محتمل خواهد بود که در آن نقاط، لایه روئین نازک شده است. با انحلال لایه به صورت محلی و رسیدن یون‌های کلرید به سطح، حملات خوردگی آغاز می‌گردد. البته ممکن است برخی حفرات (کم‌ثبات) مجدداً روئین شده و سطح ترمیم گردد. برای حفره‌های پایدار، با اکسایش اتم‌های فلزی درون آنها، فرایند کاتدی در بیرون حفره ادامه می‌یابد. به دلیل سطح کوچک حفره (نواحی آندی) نسبت به سطح باقیمانده (نواحی کاتدی)، سرعت انحلال در محل حفره شدید بوده و با تولید کاتیون‌های فلزی، آنیون‌های کلریدی بیشتری (جهت برقراری تعادل الکتریکی) به درون حفره نفوذ می‌نمایند. همچنین با هیدرولیز کاتیون‌های فلزی در داخل حفرات، غلظت پروتون نیز به‌طور محلی افزایش می‌یابد [۵ و ۶]. با

افزایش اسیدیته و غلظت آنیون، سرعت رشد حفره به صورت خودکاتالیزوری تشدید شده و با گذشت زمان، جداره فلزی سوراخ می‌گردد.

تشکیل و از بین رفتن حفره‌های کم‌ثبات ماهیت تصادفی دارد [۷]. به علاوه، حفره‌های جدید با احتمال بیشتری در اطراف حفره‌های پایدار تشکیل شده و رشد آنها به صورت خوشه‌ای است [۸ و ۹]. در این تحقیق، خوردگی غیر یکنواخت فلز آهن به‌عنوان عنصر اصلی و سازنده فولاد در محیط‌های کلریدی حاوی اکسیژن و نیتروژن به روش‌های مختلف الکتروشیمیایی مورد بررسی قرار گرفته است.

۲- روش تحقیق

ابزارهای مطالعاتی به کار رفته در این تحقیق، روش‌های الکتروشیمیایی شامل پلاریزاسیون آندی چرخه‌ای، پلاریزاسیون تافلی، کرنوآمپرومتری و طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی است. همچنین از میکروسکوپ نوری جهت مطالعه سطح استفاده شد. در تمامی روش‌های الکتروشیمیایی از یک سل سه الکترودی دو جداره متصل به ترموستات چرخش آبی (Wisecircu) استفاده شد. الکترودهای $Ag/AgCl$ ۳ مولار و فویل پلاتینی به عنوان الکترودهای مرجع و کمکی بودند. الکتروکد کار، میله آهنی بود که پس از لحیم به سیم هادی جریان و قرار گرفتن در داخل رزین اپوکسی، توسط کاغذ سنباده‌های ۶۰۰ تا ۳۰۰۰ صیقل شده و پس از چربی‌زدایی و شستشوی نهایی، درون محلول خورنده قرار گرفت. محلول خورنده، سدیم کلرید ۰/۶ مولار بود که با گاز مورد نظر (اکسیژن یا نیتروژن خالص) اشباع شده بود. آزمایش‌ها به کمک دستگاه پتانسیوگالوانواستات مجهز به تکنیک امپدانس (Zahner مدل Zennium) انجام شد. در آزمایش‌های پلاریزاسیون‌های آندی چرخه‌ای و تافلی، پس از رسیدن به حالت تعادل (حدود ۱۰۰ دقیقه استراحت)، جاروب پتانسیل از حدود ۲۵۰ میلی‌ولت پایین‌تر از پتانسیل مدار باز آغاز شده و با سرعت روبش ۱۰ میلی‌ولت بر ثانیه به سمت مقادیر مثبت ادامه یافت. آزمایش‌های امپدانس نیز در



شکل ۲: نمودار نایکوئیست مربوط به آهن در محیط سدیم کلرید ۰/۶ مولار اشباع از اکسیژن به دست آمده در دمای اتاق در پتانسیل های مختلف: الف) مدار باز (۰/۶۵- ولت)، ب) روئین (۰/۵- ولت) و حفره ای (۰/۱۵- ولت پس از ۳ ساعت اعمال پتانسیل حفره ای).

این شکل بیان گر آن است که با افزایش پتانسیل اعمالی، مقاومت در برابر انتقال بار کاهش می یابد. این موضوع این گونه قابل توجیه است که با افزایش پتانسیل آندی به دلیل تشدید قدرت میدان الکتریکی در ناحیه فصل مشترک الکتروالکترولیت، یون های کلریدی بیشتری جذب الکترواستاتیکی سطح شده که در نتیجه آن فرایند خوردگی با سهولت بیشتری ادامه می یابد. از نکات جالب دیگر که از بررسی منحنی های امپدانس به دست آمد آن است که امپدانس سیستم در فرکانس های کوچک است. در پتانسیل های روئین و مدار باز، امپدانس به صورت لوپ القایی مثبت ظاهر شده که پیدایش آن به تشکیل حفرات کم ثبات و ترمیم شدن مجدد آنها مربوط است. با افزایش پتانسیل اعمالی، حفرات کم ثبات پایدار شده و با رشد حفره، رفتار سلفی (لوپ القایی منفی) نمایان می گردد. البته در پتانسیل حفره ای به دلیل تجمع محصولات خوردگی در دهانه

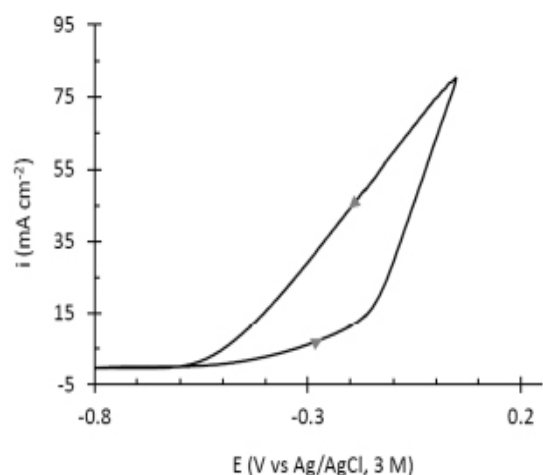
محدوده فرکانس ۱۰۰ KHz تا ۱۰ mHz با دامنه نوسانی ۱۰ میلی ولت انجام شد. برای بررسی های کرنوآمپرومتری، ابتدا پتانسیل الکتروود با سرعت روبش ۵۰ میلی ولت بر ثانیه تا پتانسیل مورد نظر جاروب شده، سپس عبور جریان در پتانسیل مذکور بر حسب زمان ثبت گردید.

۳- نتایج و بحث

پلاریزاسیون آندی چرخه ای آهن در محیط سدیم کلرید ۰/۶ مولار در شکل ۱ نشان داده شده است. با توجه در می یابیم که در حوالی پتانسیل مدار باز (۰/۶۵- ولت)، تغییرات جریان بر حسب پتانسیل جزئی بوده و فلز در بازه کوچک پتانسیلی، رفتار شبه روئین^۱ دارد. این لایه به اکسید و هیدروکسید آهن مربوط است [۱۰] که در محیط های اکسیژنی بر روی سطح فلز تشکیل می گردد.

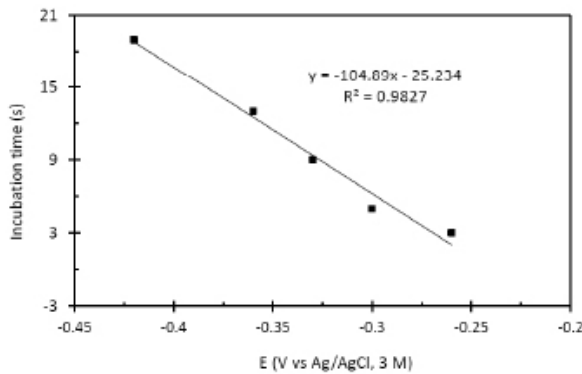
همچنین مشاهده افزایش ناگهانی جریان، به ایجاد حفره و فرایند خوردگی محلی مربوط است [۱۱].

برای آگاهی از جزئیات مکانیزمی خوردگی آهن، مطالعات امپدانس در سه پتانسیل مختلف مدار باز، روئین و حفره ای انجام شد که نتایج آن در شکل ۲ ترسیم شده است.



شکل ۱: منحنی پلاریزاسیون آندی چرخه ای آهن در محیط سدیم کلرید ۰/۶ مولار اشباع از اکسیژن به دست آمده در دمای ۲۵ درجه سانتی گراد با سرعت روبش ۱۰ میلی ولت بر ثانیه.

^۱ Pseudo-passive

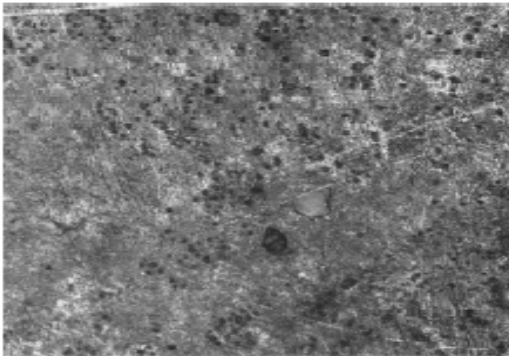


شکل ۴: ارتباط زمان نهفتگی حفره با پتانسیل آندی اعمال شده، مربوط به خوردگی آهن در محیط سدیم کلرید ۰/۶ مولار اشباع از اکسیژن در دمای اتاق.

این زمان حدود ۳۴ ثانیه به دست آمد که در واقع حداقل زمان نظری جهت تولید حفره کم ثبات است. البته در عمل آنچه ما از آن به عنوان خوردگی حفره ای یاد می‌نماییم، ظهور حفرات پایدار است که به زمان‌های بزرگتری احتیاج دارد. تصویر خوردگی غیر یکنواخت آهن در شکل ۵ آورده شده است.



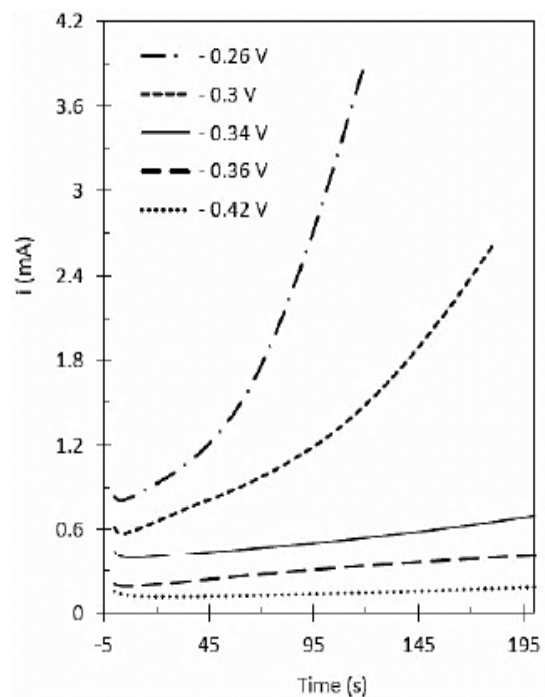
(الف)



(ب)

شکل ۵: تصاویر میکروسکوپی نوری با بزرگنمایی ۱۰ مربوط به فلز آهن (الف) قبل و (ب) بعد از قرارگیری نمونه‌ها به مدت ۴۸ ساعت درون محیط سدیم کلرید ۰/۶ مولار اشباع از اکسیژن در دمای اتاق.

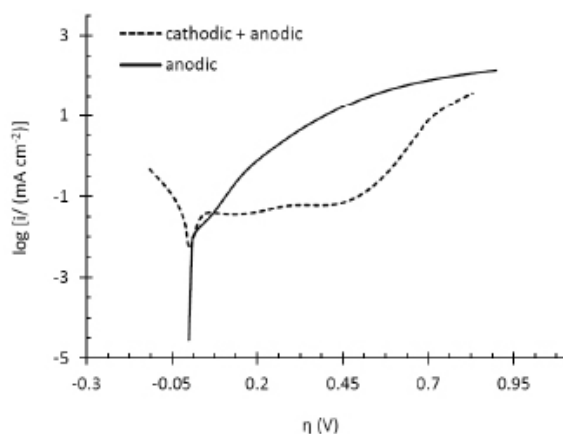
حفرات، سیستم مشابه دی‌الکتریک سری با مقاومت رفتار نموده و امپدانس آن به صورت خط قائم (موازی با محور موهومی) ظاهر می‌شود. برای آگاهی از دینامیک پدیده خوردگی آهن در محیط کلریدی، جریان آندی به صورت تابعی از زمان در پتانسیل‌های مختلف دنبال شد که نتایج آن در منحنی‌های کروآمپرومتری شکل ۳ دیده می‌شود.



شکل ۳: منحنی‌های کروآمپرومتری آهن در محیط سدیم کلرید ۰/۶ مولار اشباع از اکسیژن، در دمای اتاق، به دست آمده در پتانسیل‌های آندی مختلف.

این شکل گویای آن است که با کوچک گشتن پتانسیل آندی، رفتار شبه روئین از دوام بیشتری برخوردار بوده و مدت زمان بیشتری لازم خواهد بود تا یون‌های کلرید با حمله به لایه مذکور، موجب پیدایش حفرات اولیه (کم ثبات) بر روی سطح شوند. بین این زمان (معروف به زمان نهفتگی) و پتانسیل اعمالی، رفتار خطی حاکم است (شکل ۴) که به کمک آن می‌توان زمان نهفتگی مربوط به پتانسیل مدار باز (پتانسیل طبیعی فلز در حالت آزاد) را به صورت نظری تخمین زد.

کاهش در سرعت خوردگی آهن به واسطه برهم کنش با گاز نیتروژن امکان تولید آهن نیتریده را در دمای اتاق به روش الکتروشیمیایی مطرح می سازد. این امر به خاطر عدم نیاز به محیط پلاسمایی [۱۲ و ۱۳] از دیدگاه صنعتی فوق العاده حائز اهمیت است.



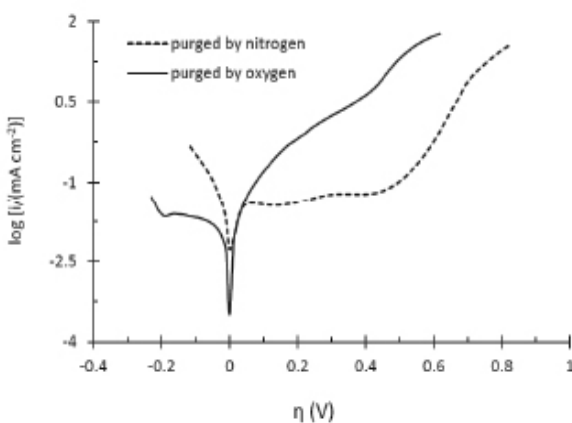
شکل ۷: منحنی های پلاریزاسیون تافلی آهن در محیط سدیم کلرید ۰/۶ مولار اشباع از نیتروژن در دمای اتاق (منحنی توپر: روبش از پتانسیل مدار باز به سمت مقادیر مثبت انجام شده و منحنی خط چین: روبش از شاخه کاتدی به آندی انجام شده است).

رفتار روئین شوندگی آهن در محیط نیتروژن همچنین با آزمایش های امپدانس بررسی شد که نتایج آن در شکل ۸ ترسیم شده است. از این شکل در می یابیم که با تشکیل آهن نیتریده به روش حاضر، مقاومت خوردگی از حدود ۱۰۰ اهم به حدود چند کیلو اهم افزایش یافته که این خود معرف بهبود کیفیت لایه روئین در اثر ورود نیتروژن به ساختار شبکه فلز است.

۴- نتیجه گیری

✓ تشکیل حفرات کم ثبات بر روی سطح آهن، در پتانسیل های نزدیک به مدار باز در محیط اشباع از اکسیژن امکان پذیر است.

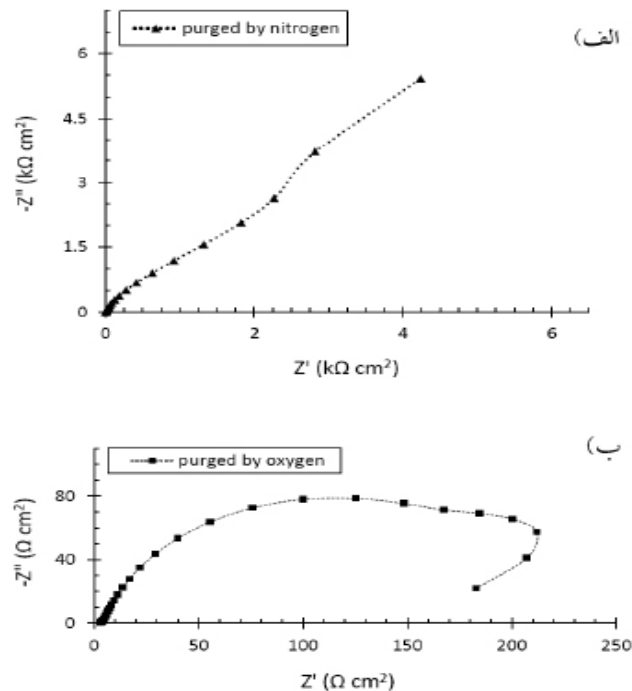
این تصویر پیدایش حفرات ناشی از خوردگی محلی آهن را به وضوح در محیط کلریدی مورد تایید قرار می دهد. برای تقویت لایه روئین بر روی سطح آهن، آزمایش جالبی انجام شد که در ادامه به شرح نتایج آن می پردازیم. شکل ۶ منحنی های تافل را برای خوردگی آهن در محیط های کلریدی حاوی مولکول های اکسیژن و نیتروژن را نشان می دهد.



شکل ۶: منحنی های پلاریزاسیون تافلی آهن بر حسب اضافه ولتاژ، در محیط سدیم کلرید ۰/۶ مولار در دمای اتاق، تحت شرایط اشباع از اکسیژن و اشباع از نیتروژن (پتانسیل مدار باز آهن در محیط اشباع از اکسیژن: ۰/۶۵- و در محیط اشباع از نیتروژن: ۰/۹۹۵- ولت).

در حضور اکسیژن انتظار داریم سطح به نحو موثرتری روئین شود؛ حال آنکه شکل گویای نتیجه معکوس بوده، یعنی روئین شوندگی بهتر در محیط نیتروژن حاصل می گردد. روئین شدگی آهن در حضور نیتروژن حاکی از این واقعیت است که نیتروژن برای فلز آهن به عنوان گاز بی اثر عمل ننموده، بلکه با ایجاد تغییر در سطح آهن باعث تقویت روئین شدگی آن می شود. علاوه بر پلاریزاسیون آندی، شکل ۶ بیان گر این مطلب است که سرعت جریان کاتدی در حضور نیتروژن افزایش یافته که این خود حاکی از شرکت نیتروژن در انجام فرایند کاتدی است.

لازم به ذکر است که اگر عمل جاروب پتانسیل به جای شاخه کاتدی از پتانسیل مدار باز شروع می شد، دیگر شاهد احیای نیتروژن ($N_2 + e^- \rightarrow 2N^{3-}$) و در نتیجه تولید آهن نیتریده نبودیم. این موضوع نیز از طریق شکل ۷ مورد تایید است.



شکل ۸: منحنی امپدانس مربوط به آهن در محیط سدیم کلرید ۰/۶ مولار (الف) اشباع از اکسیژن و (ب) اشباع از نیتروژن در پتانسیل مدار باز و دمای اتاق (منحنی مربوط به نیتروژن پس از اعمال شاخه کاتدی ثبت شده است).

یک روند خطی از خود نشان می دهد که با استفاده از برون یابی می توان زمان نهفتگی حفره در شرایط طبیعی (پتانسیل مدار باز) را تخمین زد.

✓ تحت شرایط اشباع از نیتروژن، طی رویش کاتدی نیتروژن می تواند وارد ساختار شبکه آهن گردد.

✓ سرعت خوردگی آهن در پتانسیل حفره ای شدن بزرگتر از سرعت خوردگی در پتانسیل روئین و هر دو سرعت بزرگتر از پتانسیل مدار باز است.

✓ با افزایش پتانسیل آندی، زمان نهفتگی حفره کاهش می یابد که روند تغییرات این زمان، با افزایش پتانسیل

مراجع

1. A. O. Volkov, P. K. Datta, J. S. Burnell-Gray, R. Couper, "Hydrodynamic measurement of a single corrosion pit", Corros. Sci, vol. 46, (2004), Pp. 2613-2619.
2. P. M. Natishan, W. E. O'Grady, F. J. Marin, R. J. Rsyne, H. Kahn, A. H. Heuer, "Chloride Interactions with the Passive Films on Stainless Steel", J. Electrochem. Sci, vol. 158, (2011), Pp. C7-C10.
3. B. Zhang, Y. Li, F. Wang, "Electrochemical behavior of microcrystalline aluminium in neutral fluoride containing solutions", Corros. Sci, vol. 51, (2009), Pp. 268-275.
4. E. McCafferty, "Sequence of steps in the pitting of aluminum by chloride ions" Corros. Sci, vol. 45, (2003), Pp. 1421-1438.
5. Y. Zuo, H. Wang, J. Zhao, J. Xiong, "The effects of some anions on metastable pitting of 316L stainless steel", Corros. Sci, vol.44, (2002), Pp. 13-24.
6. Z. F. Yin, W. Z. Zhao, W. Tian, Y. R. Feng, C. X. Yin, "Pitting behavior on super 13Cr stainless steel in 3.5% NaCl solution in the presence of acetic acid", J. Solid State Electrochem, vol. 13, (2009), Pp. 1291-129.

7. A. Valor, F. Caley, L. Alfonso, D. Rivas b, J. M. Hallen, "Stochastic modeling of pitting corrosion: A new model for initiation and growth of multiple corrosion pits", *Corros. Sci.*, vol. 49, (2007), Pp. 559–579.
8. A. S. Mikhailov, J. R. Scully, J. L. Hudson, "Nonequilibrium collective phenomena in the onset of pitting corrosion", *Sur. Sci.*, vol. 603, (2009), Pp. 1912-1921.
9. C. Punckt, M. Bolscher, H. H. Rotermund, A. S. Mikhailov, L. Organ, N. Budiansky, J. R. Scully, J. L. Hudson, " Sudden onset of pitting corrosion on stainless steel as a critical phenomenon", *Science*, vol. 305, (2004), Pp. 1133-1136.
10. E. M. Sherif, R. M. Erasmus, J. D. Comins, "In situ Raman spectroscopy and electrochemical techniques for studying corrosion and corrosion inhibition of iron in sodium chloride solutions", *Electrochim. Acta*, Vol. 55, (2010), Pp. 3657–3663.
11. J. R. Galvele, "Tafel's law in pitting corrosion and crevice corrosion susceptibility", *Corros. Sci.*, vol.47, (2005), Pp. 3053-3067.
12. J. Fils, I. Flis-Kabukska, T. Zakroczymski, "Corrosion and passivation of iron and its nitrated layer in borate buffer", *Electrochim. Acta*, Vol. 54, (2009), Pp.1810-1819.
13. W. P. Tong, N. R. Tao, Z. B. Wang, J. Lu, K. Lu," Nitriding Iron at Lower Temperatures", *Science*, Vol. 299, (2003), Pp. 686-688.