

رفتار خوردگی ترکیبات بین فلزی دو تایی $TiAl$ ، Ti_3Al و $TiAl_3$ در محلول پراکسید هیدروژن قلیایی

احسان صائب نوری^۱، تقی شهرابی فراهانی^{۲*}، وحید حسن نعیمی^۳

^۱ دانشجوی دکتری مهندسی مواد، دانشگاه تربیت مدرس

^۲ استاد، دانشگاه تربیت مدرس

^۳ کارشناس ارشد مهندسی خوردگی

* نویسنده مسئول: tshahrabi34@modares.ac.ir

تاریخ دریافت: ۱۳۹۰/۰۵/۰۱ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۰/۱۲/۲۱

چکیده

در این مقاله رفتار خوردگی و الکتروشیمیایی ترکیبات بین فلزی دو تایی $TiAl$ ، Ti_3Al و $TiAl_3$ در محلول پراکسید هیدروژن با غلظت‌های ۰/۱، ۰/۳ و ۰/۵ مولار در $pH=12/5$ مورد بررسی قرار گرفت. آلیاژها توسط کوره ذوب قوسی تحت خلاریخته شد و نمونه‌ها تحت آزمایش‌های الکتروشیمیایی شامل پتانسیل-زمان، پلاریزاسیون پتانسیودینامیک و امپدانس الکتروشیمیایی قرار گرفتند. مشاهده شد که اثر غلظت الکتروولیت به‌طور مشخصی بر میزان و مکانیزم خوردگی تاثیر داشته است، به نحوی که نمودارهای امپدانس با افزایش غلظت شامل المان سلف نیز می‌شدند. همچنین فیلم اکسید سطحی برای Ti_3Al حالتی دو لایه و مقاوم را نشان داد، در حالی که برای $TiAl_3$ ، تعداد لایه‌ها بیشتر اما بدون مقاومت قابل توجهی بود. $TiAl$ نیز مکانیزم بینابینی داشت که وابستگی شدیدتری را نسبت به غلظت پراکسید هیدروژن نشان داد، به نحوی که در غلظت ۰/۱ مولار بسیار مقاوم و در غلظت ۰/۵ مولار از H_2O_2 ، مقاومت به خوردگی پایین بود. پلاریزاسیون آندی تیتانیوم آلومینایدها در محلول آبی حاوی H_2O_2 نسبتاً مشابه بود (رفتار پسیو نشان داد)، اما میزان جریان پسیو با افزایش درصد آلومینیوم آلیاژ به نحو محسوسی افزایش یافت.

کلمات کلیدی: تیتانیوم آلومینایدها، خوردگی الکتروشیمیایی، طیف نگاری، امپدانس الکتروشیمیایی، محلول H_2O_2 .

Corrosion Behaviour of $TiAl$, Ti_3Al and $TiAl_3$ Intermetallics in Alkaline H_2O_2 Solution

Ehsan Saebnoori¹, Taghi Shahrabi^{2*}, Vahid Hasan Naeimi³

¹. Ph.D. Student in Material Science and Engineering, Tarbiat Modares University

². Professor, Tarbiat Modares University

³. M. Sc. in Corrosion Eng.

* Corresponding Author: tshahrabi34@modares.ac.ir

Submission: July 23, 2011 Acceptance: March 11, 2012

Abstract

Electrochemical and corrosion behavior of Ti-Al stable intermetallics ($TiAl$, Ti_3Al and $TiAl_3$) in H_2O_2 solution at different concentrations with constant pH of 12.5 was studied in this paper. As-casted alloys were fabricated under vacuum arc remelting (VAR) process. Then the samples were examined in H_2O_2 solution using different electrochemical analysis containing potential-time, potentiodynamic polarization and electrochemical impedance. The results showed that the concentration of the electrolyte had a considerable effect on the corrosion of the specimens. At higher concentrations an inductive element was also observed in the EIS curves. Anodic polarization behavior of titanium aluminide specimens in H_2O_2 was relatively similar, all showing passivity. However, the passive current density increased by increasing Al content in the intermetallic.

Keywords: Titanium aluminides; Electrochemical corrosion; Electrochemical impedance spectroscopy; H_2O_2 solution.

۱- مقدمه

می‌دهد که وجود پراکسید هیدروژن و کلسیم موجب افزایش خوردگی می‌گردد.

در تحقیقی دیگر، خوردگی ترکیبات دوتایی از فازهای بین فلزی تیتانیوم و آلومینیوم در محیط‌های سولفات سدیم و کلرید کلسیم مورد ارزیابی و مقایسه قرار گرفته است. در این تحقیق با انجام آزمایش‌های پلاریزاسیون پتانسیودینامیک نشان داده شد که مقاومت به خوردگی ترکیبات $TiAl_3$ ، $TiAl$ و Ti_3Al بین مقاومت به خوردگی آلومینیوم و تیتانیوم خالص است و با افزایش درصد تیتانیوم نیز بهبود می‌یابد [۸]. از آنجا که تولید ترکیبات آلومینیوم و تیتانیوم ارزان‌تر از آلیاژهای تیتانیوم می‌باشد و با توجه به این که این ترکیبات مقاومت به خوردگی کافی را دارا می‌باشند، در قسمت‌هایی که نیاز به استحکام ضربه کمتری است، می‌توان آنها را جایگزین تیتانیوم کرد. هدف از انجام پژوهش حاضر بررسی میزان مقاومت به خوردگی و نحوه خوردگی شدن ترکیبات $TiAl_3$ ، $TiAl$ و Ti_3Al در محیط قلیایی پراکسید هیدروژن است. بدین منظور از تکنیک‌های روبش پتانسیل مدار باز، پلاریزاسیون پتانسیودینامیک و طیف نگاری امپدانس الکتروشیمیایی جهت بررسی آلیاژها استفاده شده است.

۲- روش تحقیق

به منظور تهیه ترکیبات بین فلزی $TiAl$ ، Ti_3Al و $TiAl_3$ از مواد اولیه خالص تجاری (تیتانیوم تسمه ای با خلوص ۹۹/۸٪ و شمش آلومینیوم با خلوص ۹۹/۷٪) استفاده شد. در مرحله آلیاژ سازی، شارژ اولیه در قطعات کوچک بریده شده و توسط ترازوی دیجیتال به میزان محاسبه شده آماده شدند. پیش از توزین نهایی، قطعات بریده شده تیتانیوم توسط محلولی حاوی ۴۰٪ حجمی اسید نیتریک، ۱۰٪ حجمی اسید فلئوئوریک و ۵۰٪ حجمی آب شسته شدند و قطعات آلومینیومی نیز توسط محلول ۱ مولار سود و ۱ مولار اسید نیتریک شستشو شدند تا اکسیدهای سطحی از سطح آنها برطرف گردد و سپس توسط اولتراسونیک در استون چربی‌زدایی صورت گرفت. جهت انجام فرایند ذوب و

پراکسید هیدروژن (H_2O_2) در نوعی از محلول‌های سفیدکننده صنعت کاغذ که در گروه محیط‌های دوستدار محیط زیست قرار می‌گیرند، کاربرد دارد [۱]. مخازن و سیستم‌های مرتبط با محلول‌های قلیایی حاوی H_2O_2 اغلب از جنس تیتانیوم می‌باشند. از طرفی، در اثر متابولیسم در بدن موجودات زنده امکان تولید پراکسید هیدروژن وجود دارد. از این رو، ایمپلنت‌های فلزی باید در برابر H_2O_2 مقاومت لازم را داشته باشند [۲ و ۳]. علاوه بر موارد فوق، در ذخیره‌سازی سوخت هسته‌ای، در اثر تابش رادیواکتیو، H_2O_2 ایجاد می‌گردد و اثرات این ترکیب بر فلزات در تماس از جمله آلیاژهای تیتانیوم می‌تواند حائز اهمیت باشد [۴]. در سال‌های اخیر، محققین به دنبال استفاده از آلیاژهای تیتانیوم بوده‌اند تا هزینه‌های تولید را از این طریق کاهش دهند. تحقیقات اخیر نشان داده‌اند که ترکیبات بین فلزی از تیتانیوم و آلومینیوم که علاوه بر ارزان بودن، دارای مقاومت به خوردگی بسیار بالایی هستند، قابلیت جایگزینی با آلیاژهای تیتانیوم را دارا می‌باشند [۵ و ۶].

از منظر دیگر، خوردگی در محیط آب اکسیژنه (H_2O_2) قلیایی نیز اهمیت می‌یابد. به طور معمول، از محلول HF برای اسید شویی تیتانیوم استفاده می‌شود، اما به دلیل تولید هیدروژن و نیز خطر برای کاربران چندان مورد توجه نیست. به جای آن می‌توان از محلول قلیایی حاوی H_2O_2 استفاده کرد تا لایه غنی از اکسیژن زیر پوسته‌های نورد را از سطح تیتانیوم جدا کند [۷]. در مقالات، نرخ خوردگی 60 mm/y برای گرید ASTM۲ در محلول غلیظ 20 g/L سود سوزآور (NaOH) و $10 \text{ H}_2\text{O}_2/\text{L}$ در دمای 60°C گزارش شده است. از این محلول برای جدا کردن تیتانیوم از سطح فولاد نیز استفاده شده است [۷].

از میان ترکیبات تیتانیوم و آلومینیوم، پدیده خوردگی، تنها در موارد محدودی مانند آلیاژ Ti_6Al_4V در حضور پراکسید هیدروژن بررسی شده است. موتاگ و همکارانش [۳] در تحقیقی به بررسی افزودن کلسیم و پراکسید هیدروژن به یک محیط کشت سلولی پرداخته‌اند. نتایج تحقیقات آنها نشان

بار تکرار شده است. برای انجام این آزمایش پس از تنظیم پارامترها، دستگاه به طور خودکار پتانسیل مدار باز را خوانده و از 250 mV پایین پتانسیل مدار باز شروع به روبش پتانسیل می‌کند و تا 2000 mV نسبت به الکتروود مرجع کالومل ادامه می‌دهد. سرعت روبش پتانسیل در آزمایش‌ها 1 mV/sec است. سرعت خوردگی گزارش شده توسط نرم افزار *SoftCorr* و به روش تافل پس از وارد کردن داده‌های مربوط به هر نمونه، از جمله اکسی‌والان گرم نمونه، چگالی نمونه و سطح در تماس نمونه با محلول، محاسبه شده است. قبل از رسم هر منحنی ابتدا هر نمونه به مدت ۱ ساعت بدون اعمال جریان، در محلول مورد آزمایش قرار گرفته و هم‌زمان نمودار پتانسیل-زمان آن رسم گردید.

از الکتروود مرجع کالومل اشباع و الکتروود کمکی پلاتین در آزمایش‌ها استفاده شد و کلیه پتانسیل‌ها در این مقاله نسبت به الکتروود کالومل اشباع گزارش شده است. دمای محلول‌ها تنظیم نشده و برابر دمای آزمایشگاه می‌باشد.

از اسپکتروسکوپی امپدانس الکتروشیمیایی (EIS) پس از ۲ ساعت غوطه‌وری در محلول برای رسیدن به پایداری با اعمال ولتاژ متناوب 10 mV برای برهم زدن حالت پایدار سیستم استفاده شد. محدوده فرکانس AC آزمایش‌ها از 100 kHz تا 10 mHz متغیر بوده است. در انجام آزمایش‌های این پژوهش از دستگاه امپدانس مدل ۱۰۲۵ ساخت شرکت EG&G استفاده شد. از نرم‌افزار *Power Suite* برای اجرای آزمایش‌های امپدانس و از نرم‌افزار *ZView* برای تحلیل داده‌های امپدانس و ارائه مدار معادل استفاده شد.

۳- نتایج

۳-۱- آزمایش‌های الکتروشیمیایی

شکل ۱ نمودار آزمایش پتانسیل مدار باز- زمان را برای Ti_3Al در 1000 ثانیه اول پس از غوطه‌وری و در ۳ غلظت متفاوت پراکسید هیدروژن نشان می‌دهد. تغییرات پتانسیل بر حسب زمان در هر سه مورد به صورت نزولی ظاهر گردیده است. دلیل مقادیر بسیار منفی، وجود مقادیر آلومینیوم است که سطحی الکترواکتیو ایجاد می‌کند.

آلیاژسازی از کوره ذوب قوسی تحت خلأ^۱ (VAR) با الکتروود تنگستنی غیر مصرفی استفاده شد و آلیاژ تحت گاز اتمسفر (آرگون) در فشار 300 میلی بار در قالب مسی آب‌گرد ذوب گردید. جهت ایجاد ساختار یکنواخت، آلیاژها ۳ بار تحت عملیات ذوب مجدد قرار گرفتند.

جهت از بین بردن جدایش‌های میکروسکوپی، عملیات همگن سازی انجام شد. عملیات همگن سازی بر روی شمش‌ها تحت خلأ انجام گرفت. برای حفظ خلأ در اطراف نمونه هنگام عملیات حرارتی، شمش در لوله کوارتزی تحت خلأ 0.5 Torr قرار داده شد. همگن سازی در دمای 1100°C و به مدت ۷۰ ساعت صورت پذیرفت. ترکیب شمش‌ها توسط آنالیز XRF مشخص شد که در جدول ۱ آورده شده است.

جدول ۱: ترکیب نمونه‌ها (درصد اتمی) بدست آمده از آنالیز XRF

ماده	Ti	Al
TiAl	۴۷/۶۴	۵۲/۳۶
TiAl ₃	۷۳/۲۶	۲۶/۷۴
Ti ₃ Al	۲۵/۳۱	۷۴/۶۹

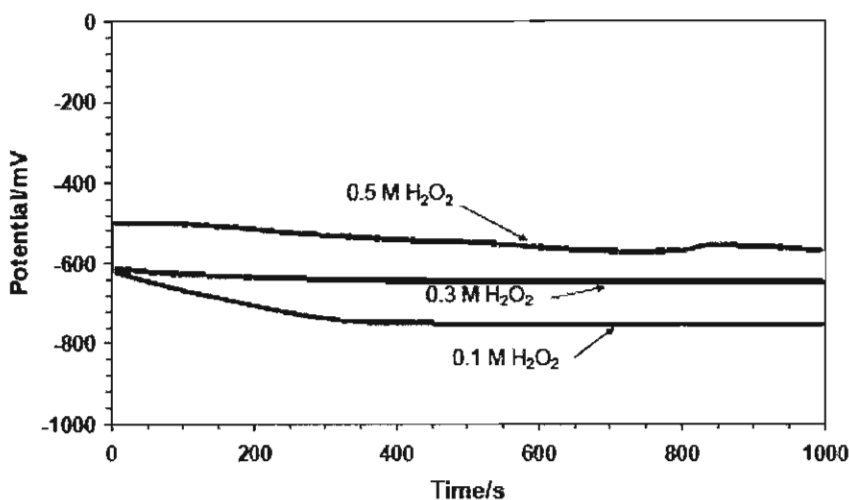
از محلول‌های 0.1 ، 0.3 و 0.5 مولار پراکسید هیدروژن برای انجام آزمایش‌های الکتروشیمیایی استفاده گردید. پس از تهیه محلول‌ها، pH آنها با استفاده از محلول اشباع از سود به میزان $12/5$ رسید. محلول اشباع سود به صورت قطره قطره در حالی که محلول در حال به هم خوردن بود اضافه گردید و هم‌زمان pH توسط pH متر اندازه‌گیری شد تا میزان مشخص شده حاصل گردید. به دلیل ناپایداری نسبی آب اکسیژنه، محلول دقیقاً پیش از شروع هر آزمایش تهیه می‌شد و از محلول‌ها برای آزمایش‌های بعدی استفاده نمی‌شد.

برای بررسی رفتار خوردگی و حفره دارشدن نمونه‌ها از روش پلاریزاسیون پتانسیودینامیک استفاده شده است. برای اطمینان از تکرارپذیری نتایج، صحت نتایج هر آزمایش سه

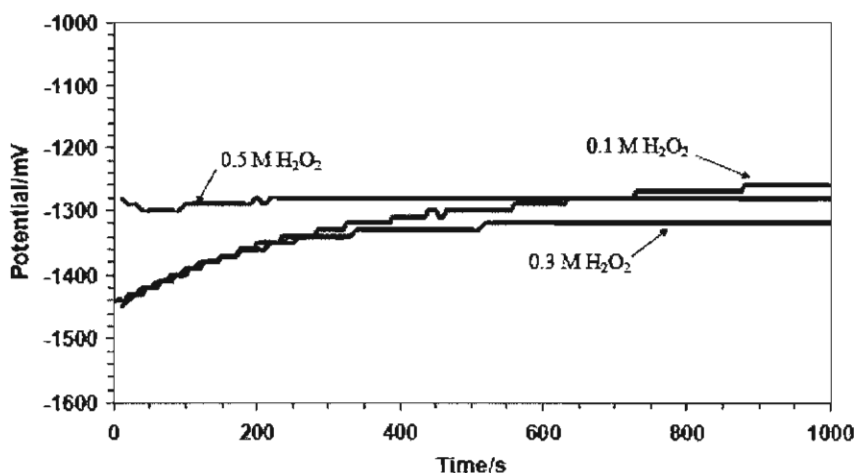
^۱ Vacuum Arc Remelting

آلیاژ $TiAl$ نیز به منظور مقایسه دقیق تر آورده شده است. همان طور که مشخص است، رفتار این آلیاژ در غلظت های متفاوت پراکسید نیز همانند رفتار آلیاژ Ti_3Al و به صورت نزولی می باشد. مقادیر پتانسیل نیز مشابه مقادیر پتانسیل Ti_3Al می باشد، با این تفاوت که در غلظت بالای پراکسید (۵/۰ مولار)، میزان پتانسیل به شدت افت کرده است. این امر نیز می تواند به علت شکست پی در پی لایه محافظ روی سطح نمونه در اثر غلظت بالای پراکسید و همچنین کمتر بودن میزان آلومینیوم در نمونه نسبت به نمونه Ti_3Al باشد.

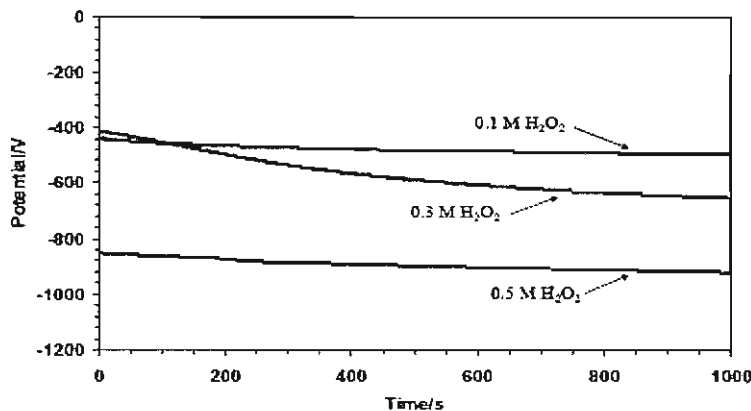
نزولی بودن نمودار را نیز به وسیله تضعیف و تخریب اکسیدهای محافظ سطح با گذشت زمان می توان توجیه نمود. در شکل ۲ نمودار پتانسیل- زمان آلیاژ $TiAl_3$ نشان داده شده است که برخلاف Ti_3Al روند تغییرات، صعودی است. این امر بیان گر کاهش تمایل ترمودینامیکی خوردگی است، اما مقادیر پتانسیل در اینجا بسیار منفی تر از Ti_3Al و در حدود -1300 میلی ولت نسبت به کالومل اشباع است که به دلیل مقدار بالای آلومینیوم محتوی است و به دلیل وجود شرایط خورنده، پتانسیل به مقادیر پتانسیل استاندارد آلومینیوم نزدیک شده است. در شکل ۳ نمودار پتانسیل- زمان برای



شکل ۱: نمودار پتانسیل مدار باز- زمان برای Ti_3Al در $pH=12.5$ و غلظت های متفاوت از پراکسید هیدروژن.



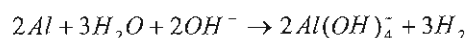
شکل ۲: نمودار پتانسیل مدار باز- زمان برای $TiAl_3$ در $pH=12.5$ و غلظت های متفاوت از پراکسید هیدروژن.



شکل ۳: نمودار پتانسیل مدار باز-زمان برای $TiAl$ در $pH=12.5$ و غلظت‌های متفاوت از پراکسید هیدروژن.

ثابت زمانی باشد. به علاوه، در نمودارهای امپدانس بین دو قله تشکیل شده یک حلقه نیز دیده می‌شود که مویید وجود عنصر القاگر در مدار است. بنابراین مدار نشان داده شده در جدول ۲ پیشنهاد شد که با داده‌های نمودارهای امپدانس تطابق قابل قبولی دارد. نتایج تطابق در همین جدول آورده شده است. شکل ۵ نیز تطابق مناسب منحنی امپدانس (در این شکل محلول ۰/۳ مولار) را نشان می‌دهد که در هر سه منحنی نایکوئیست، بد فاز و بد اندازه امپدانس تطابق دارد. مقادیر خطا نیز همگی کمتر از ۱۰٪ و اغلب کمتر از ۵٪ بود.

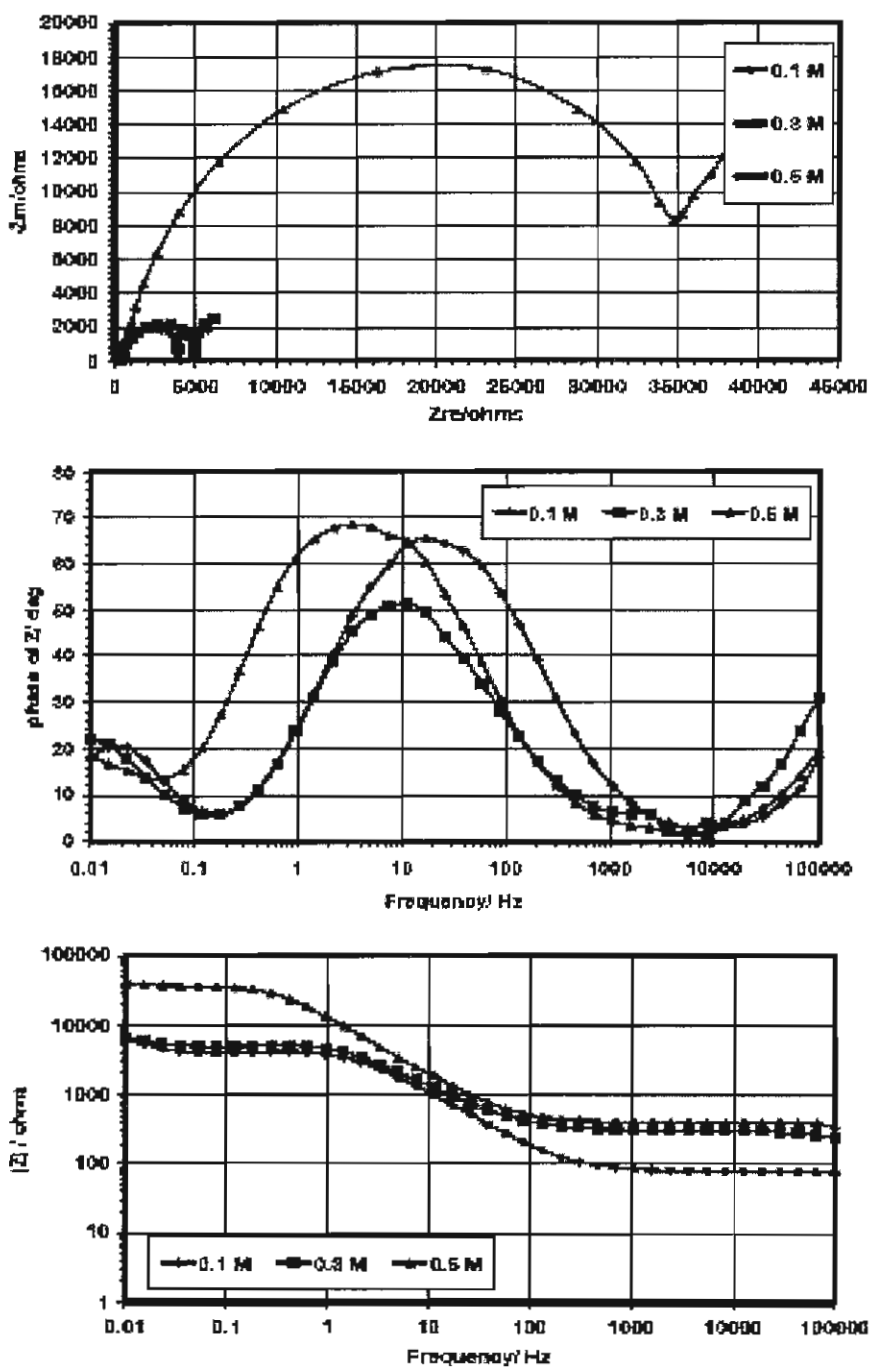
به منظور تحلیل تاثیر غلظت پراکسید هیدروژن در نحوه خوردگی، داده‌های تطابق پذیری مورد مقایسه قرار می‌گیرد. ملاحظه می‌شود که با افزایش غلظت پراکسید، مقاومت الکتریکی محلول افزایش یافته است، در صورتی که به دلیل افزایش غلظت یون‌ها انتظار می‌رود که مشابه نمودارهای قبلی، مقاومت کاهش یابد. این اثر را می‌توان به افزایش مقاومت فیلم اکسیدی نسبت داد، چرا که در اغلب نمودارهای امپدانس بر روی نمونه‌های پسیو شده یا دارای پوشش، افزایش مقاومت فیلم موجب تاثیر در میزان R_p حاصل از تطابق پذیری دارد. با دقت در نمودار نایکوئیست می‌توان دریافت که در اثر خوردگی شدید در غلظت‌های ۰/۱ و ۰/۳ مولار، به دلیل تصاعد گاز هیدروژن و نیز اکسیژن که ناشی از واکنش‌های



۲-۳- بررسی نمودارهای امپدانس الکتروشیمیایی

پس از بررسی رفتار پتانسیل نمونه‌ها با گذشت زمان، نوبت به بررسی امپدانس الکتروشیمیایی آلیاژها در غلظت‌های متفاوت پراکسید هیدروژن می‌رسد. شکل ۴ نمودارهای امپدانس نمونه Ti_3Al را در $pH=12.5$ و غلظت‌های متفاوت از هیدروژن پراکسید در پتانسیل مدار باز نشان می‌دهد. در غلظت‌های متفاوت از پراکسید هیدروژن در پتانسیل مدار باز با ملاحظه این نمودارها مشخص می‌شود که نمودار امپدانس نشان دهنده یک حالت دولایه‌ای است. در نمودار نایکوئیست، این اثر کاملاً مشخص و در نمودار بد فاز، پس از به قله رسیدن در فرکانس حدود ۵ تا ۵۰ هرتز، قله دیگری شروع به تشکیل می‌کند که در فرکانس ۰/۰۱ هرتز به اوج می‌رسد، اما رویش فرکانس برای کم شدن زاویه فاز کافی نیست. این اثر نشان‌گر ایجاد لایه ای بر روی سطح نمونه است. این پدیده را می‌توان با مشاهده سطح نمونه نیز تایید کرد، بدین صورت که پس از گذشت مدتی از در معرض قرار گرفتن نمونه با محلول خورنده یا پلاریزاسیون نمونه‌ها، سطح نمونه به قهوه‌ای تغییر رنگ می‌یابد. نکته جالب توجه برای این نمونه رابطه معکوس مقاومت با افزایش غلظت ماده اکسید کننده پراکسید هیدروژن است که امپدانس کل از ۸۰ هزار اهم به ۳۰۰ هزار اهم با افزایش غلظت از ۰/۱ مولار به ۰/۵ مولار، افزایش می‌یابد.

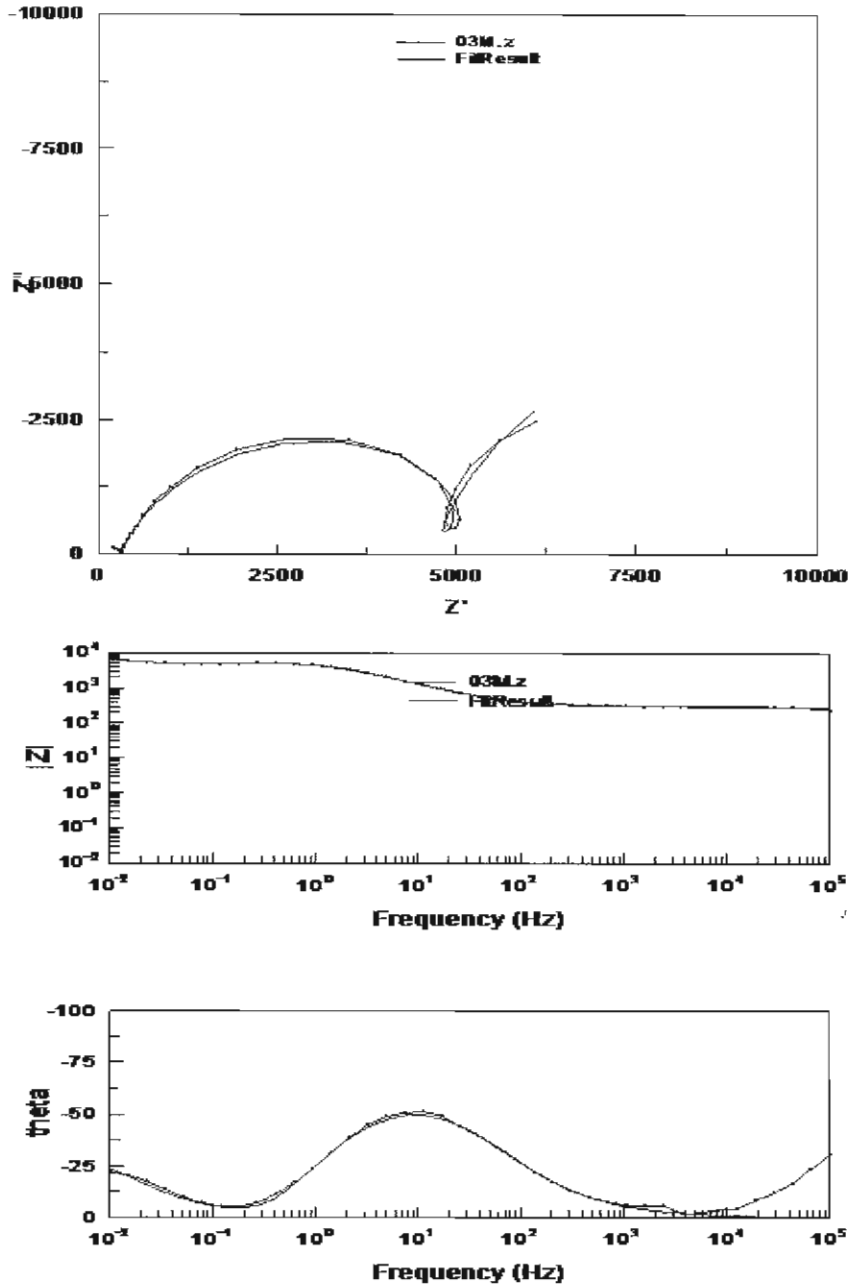
با مشاهده دقیق‌تر نمودار بد فاز می‌توان دریافت که یک ثابت زمانی دیگر نیز تشکیل شده و عملاً مدار معادل باید دارای دو



شکل ۴: نمودارهای امپدانس از نمونه Ti₃Al در pH=۱۲/۵ و غلظت‌های متفاوت از پراکسید هیدروژن در پتانسیل مدار باز.

القاگری است. در مقابل میزان مقاومت R₁ که ناشی از مقاومت انتقال بار از طریق فیلم پسیو است، حدود ۱۰ برابر بیشتر از غلظت‌های دیگر است. مقدار CPE2-T نیز نشان می‌دهد که فیلم اکسیدی در محلول غلیظ، ضخیم شده است و موجب کاهش مقدار ضریب خازنی گشته است.

$Ti + 3OH^- + 2(OOH)^- \rightarrow HTiO_3^- + 2H_2O + O_2 + 4e^-$
 $2H_2O_2 \rightarrow 2H_2O + O_2$ و همچنین تجزیه آب اکسیژنه: است [۴، ۱۱]، عنصر القاگر به طور مشهود ظاهر می‌گردد. اما با افزایش غلظت به ۰/۵ مولار علی‌رغم اینکه انتظار می‌رود شدت واکنش‌های خوردگی افزایش یابد، به دلیل پسیو شدن سطح، میزان L به ۶۴۵۳ هنری و مقاومت R_L به ۱۰۱۷۰۰ اهم افزایش می‌یابد که به منزله افزایش شدید در خاصیت



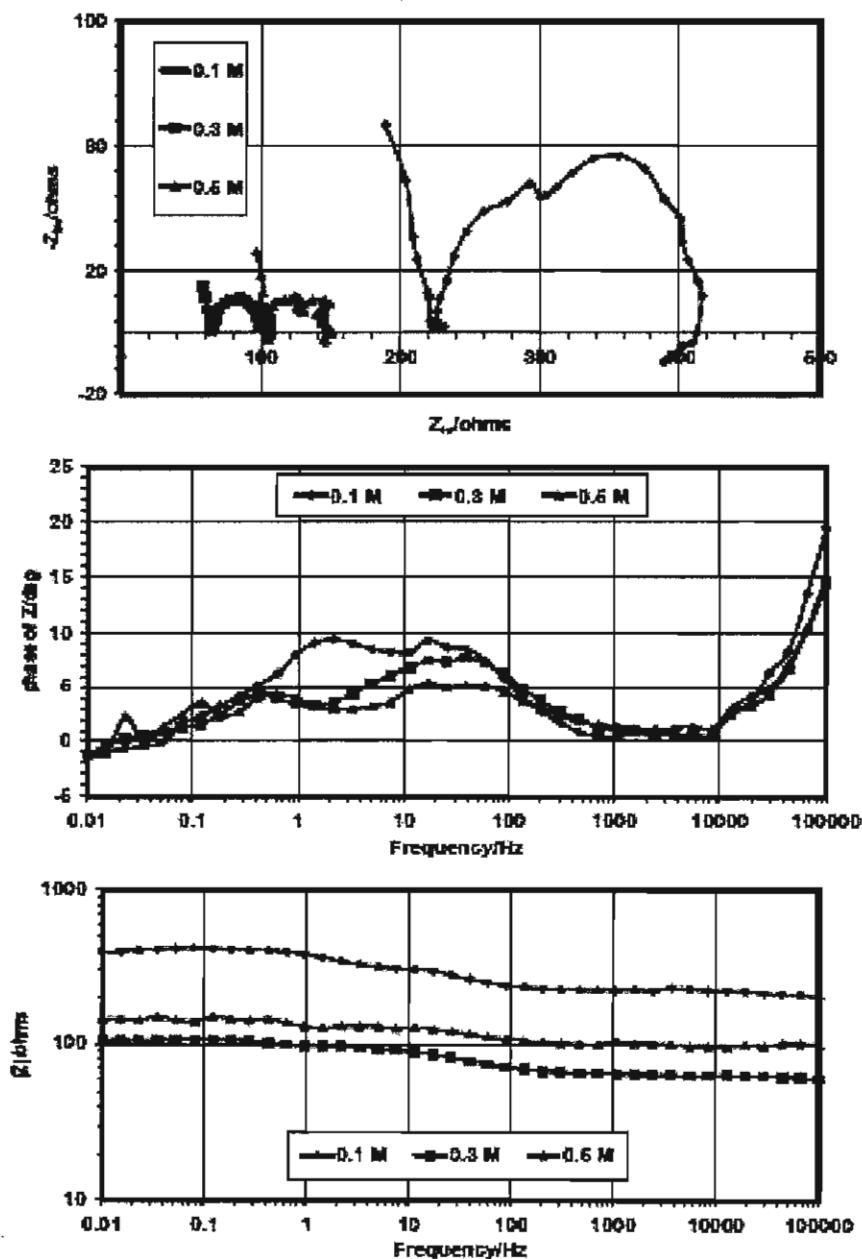
شکل ۵: نمایش تطابق مدار پیشنهادی برای نمودارهای امپدانس از نمونه Ti_3Al .

جدول ۲: داده های استخراج شده از نمودارهای امپدانس نمونه Ti_3Al

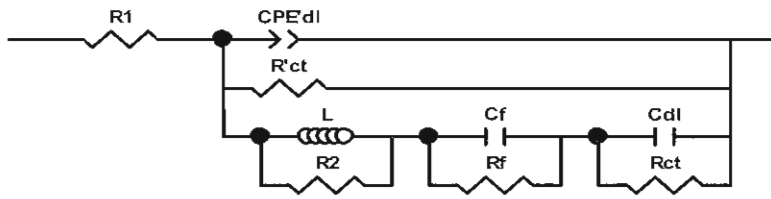
	R_s ($\Omega.cm$)	CPE_1-T ($\mu F.cm^{-2}$)	CPE_1-P	R_1 ($k\Omega.cm$)	CPE_2-T ($\mu F.cm^{-2}$)	CPE_2-P	R_2 ($k\Omega.cm$)	L (H)	R_L ($\Omega.cm$)
۰/۱ M	۷۸	۰/۲۵	۰/۸۶	۳/۶	۳۳۷۵	۰/۹۷	۴/۲	۶۰۹	۸۶۳
۰/۳ M	۲۹۸	۰/۳۰	۰/۷۹	۴/۵	۳۴۰۰	۰/۸۸	۱۰/۵	۵۳۱	۱۵۴۴
۰/۵ M	۳۹۸	۰/۱۵	۰/۸۶	۳۷/۱	۸۴۸	۰/۸۷	۱۰۱۷۰۰	۶۴۵۳	۱۲۱۷۴

یافته و همزمان میزان تصاعد گاز نیز کاهش می‌یابد. در شکل ۶ که مربوط به آلیاژ $TiAl_3$ است، به دلیل مقدار بسیار بالای آلومینیوم و مقادیر اندک تیتانیوم (۳۰٪ وزنی تیتانیوم و ۷۰٪ وزنی آلومینیوم) و به علت مقاومت ضعیف تیتانیوم به خوردگی در محلول‌های قلیایی، مقادیر امپدانس ثبت شده بسیار پایین‌تر از نمونه‌های دیگر است.

در حالت کلی و با مقایسه پارامترهای تطابق پذیری امپدانس می‌توان این‌گونه استنباط کرد که با افزایش غلظت از ۰/۱ مولار به ۰/۳ مولار و افزایش خاصیت اکسیدکنندگی محلول سرعت خوردگی افزایش می‌یابد و هم‌زمان، گاز از روی سطح متصاعد می‌گردد، اما با افزایش غلظت به ۰/۵ مولار به دلیل ایجاد فیلم اکسیدی مقاوم بر روی سطح از وقوع واکنش‌های خوردگی جلوگیری شده و خوردگی کاهش



شکل ۶: نمودارهای امپدانس از نمونه $TiAl_3$ در $pH=12/5$ و غلظت‌های متفاوت از پراکسید هیدروژن در پتانسیل مدار باز.

جدول ۳: داده‌های استخراج شده از نمودارهای امپدانس نمونه TiAl₃


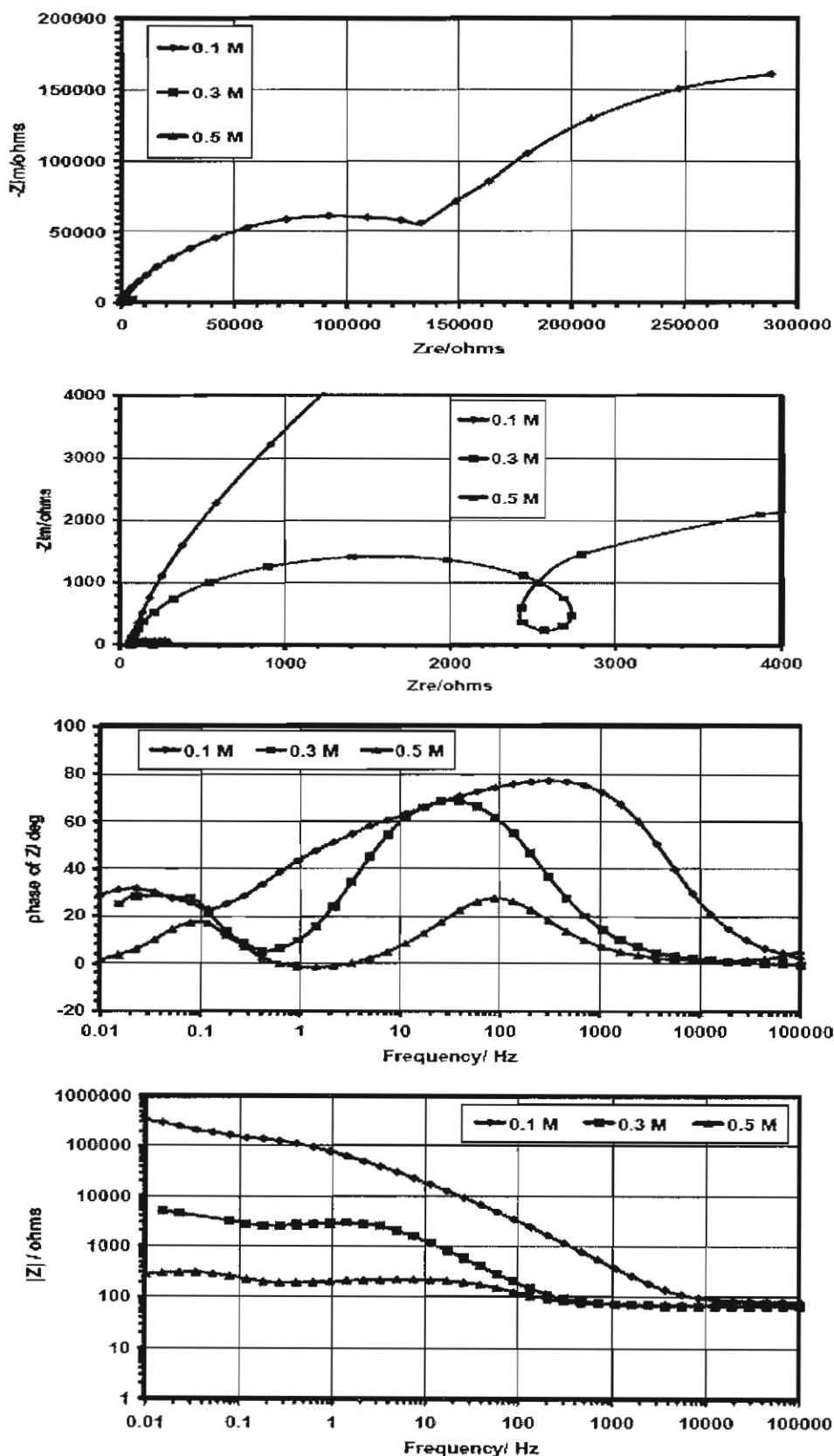
	R_1 ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	$\text{CPE}'\text{dl-T}$ ($\mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$)	$\text{CPE}'\text{dl-P}$	R'_{ct} ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	L (H)	R_2 ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	C_f ($\text{mF} \cdot \text{cm}^{-2}$)	R_f ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	C_{dl} ($\text{m} \cdot \text{cm}^{-2}$)	R_{ct} ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)
۰/۱M	۲۱۹	۱۷۶	۰/۸۰	۶۸۳	۴۹۱	۱۳۵	۹۵۵	۱۲۴	۲۱	۱۰۶
۰/۳M	۴۳	۲/۳	۰/۷۲	۱۰۱	۰/۲۴۱	۳۰	۸۳۵۰	۹۶	۴	۷۱
۰/۵M	۹۵	۰/۶۶۳	۰/۷۰	۸۴	۰/۰۵۰	۹	۷۰۶۴۰	۷۹	۱۰	۳۳۹۶۰۰

که با افزایش غلظت پراکسید هیدروژن همواره مقاومت فیلم اکسیدی کم شده، اما R_{ct} که بیانگر مقاومت انتقال بار در فصل مشترک محلول/فیلم اکسیدی است از غلظت ۰/۳ مولار به ۰/۵ مولار افزایش می‌یابد. دلیل این موضوع می‌تواند ناشی از سینتیک انتقال بار از فصل مشترک محلول/فیلم باشد. بدین صورت می‌توان تغییر اندک در کاهش خوردگی از ۰/۳ مولار به ۰/۵ مولار را توجیه کرد.

شکل ۷ منحنی‌های امپدانس را برای ترکیب TiAl در پراکسید هیدروژن در $\text{pH}=12/5$ نشان می‌دهد. مشابه نمونه‌های قبلی در اینجا هم داده‌های امپدانس نمایانگر مکانیزمی پیچیده برای نحوه خوردگی گاما تیتانیوم آلومیناید در محلول‌های پراکسید قلیایی است. به دلیل تفاوت چشم‌گیر امپدانس‌ها برای غلظت ۰/۱ مولار پراکسید هیدروژن با دو غلظت دیگر (۰/۳ و ۰/۵ مولار) نمودار نایکوئیست در مقیاس دیگر هم برای مقایسه آورده شده است. همان‌طور که ملاحظه می‌گردد، نتایج آزمایش مشابهت بیشتری با ترکیبات Ti₃Al داشته و با TiAl₃ کاملاً متفاوت است. با این حال مدار قبلی برای تطابق داده‌های امپدانس Ti₃Al مناسب نبود. با دقت بر روی منحنی بد ملاحظه شد که چند ثابت زمانی برای مدار معادل لازم می‌باشد. همچنین دو القاگر، یکی در محدوده فرکانس‌های پایین و دیگری در فرکانس‌های بالا برای تحلیل داده‌ها لازم است. نهایتاً مدار معادل ارائه شده در جدول ۴ برای این منظور استفاده شد.

در اینجا خوردگی شدید همراه با مقاومت کم همراه با خاصیت القاگری مشهود است. با بررسی دقیق‌تر می‌توان چند ثابت زمانی را تشخیص داد. نهایتاً با بررسی مدارهای مختلف احتمالی و نیز مطالعه مقالات، مدار مورد استفاده در کار آقای باربوجی و همکارانش^[۹] انتخاب شده که تطابق مناسبی نیز با نمودارهای امپدانس داشت. نتایج حاصل از تطابق در جدول ۳ ارائه شده است. در مدار پیشنهادی R_1 مقاومت الکترولیت، $\text{CPE}'\text{dl}$ ظرفیت خازنی لایه دوگانه در سطح آزاد اکسید، R'_{ct} مقاومت انتقال بار در سطح آزاد اکسید، L القای جذب O^{2-} ، R_2 مقاومت جذب O^{2-} ، C_f ظرفیت خازنی فیلم اکسیدی، R_f مقاومت فیلم اکسیدی، C_{dl} ظرفیت خازنی لایه دوگانه الکتروشیمیایی در فصل مشترک محلول/فیلم اکسیدی و R_{ct} مقاومت انتقال بار در فصل مشترک محلول/فیلم اکسیدی است.

به طور کلی، خوردگی با افزایش غلظت پراکسید هیدروژن از ۰/۱ مولار به ۰/۳ مولار تقریباً چند برابر شده، اما با افزایش مجدد غلظت به ۰/۵ مولار تغییر کمتری رخ داده است و در عمل به میزان اندکی کاسته شده است. این اثر را از مقادیر R_{ct} و R'_{ct} نیز می‌توان دریافت. علاوه بر این، میزان خصلت القایی در دو محلول غلیظ بسیار بیشتر از محلول ۰/۱ مولار است که ناشی از خوردگی بیشتر و در نتیجه کاهش مقاومت جذب یون اکسیژن می‌گردد. تغییرات مقادیر R_f نشان می‌دهد



شکل ۷: نمودارهای امپدانس از نمونه $TiAl$ در $pH=12.5$ و غلظت‌های متفاوت از پراکسید هیدروژن در پتانسیل مدار باز.

متخلخل است. در صورتی که مجموع مقاومت‌ها را به عنوان معیاری برای مقاومت به خوردگی در نظر بگیریم این میزان برای غلظت ۰/۱ مولار پراکسید برابر چندصد هزار و برای ۰/۳ چند هزار و برای ۰/۵ مولار تنها چند صد اهم می‌باشد که نشان‌دهنده تفاوت چشم‌گیر در میزان مقاومت لایه سطحی در برابر خوردگی است.

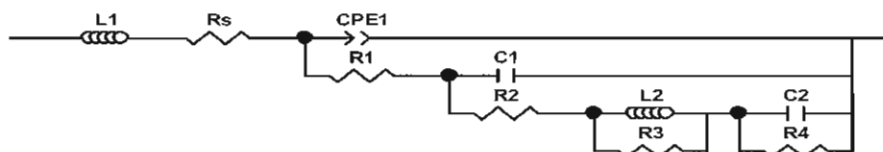
۳-۳- تحلیل نمودارهای پلاریزاسیون

پس از بررسی نمودارهای امپدانس الکتروشیمیایی آلیاژها نوبت به بررسی نمودارهای پلاریزاسیون می‌رسد. این نمودارها رفتار عملی خوردگی نمونه‌ها را در غلظت‌های متفاوت ماده خوردنده نشان می‌دهند و از روی آنها اطلاعاتی کاربردی را می‌توان استخراج نمود. اشکال ۸ تا ۱۰ نمودارهای پلاریزاسیون را برای نمونه‌ها در شرایط پیشین نشان می‌دهد. با مقایسه کلی هر سه نمودار ملاحظه می‌شود که با افزایش میزان آلومینیوم آلیاژ، جریان نمودار به سمت راست، یعنی مقادیر بیشتر جریان شیف‌ت می‌کند.

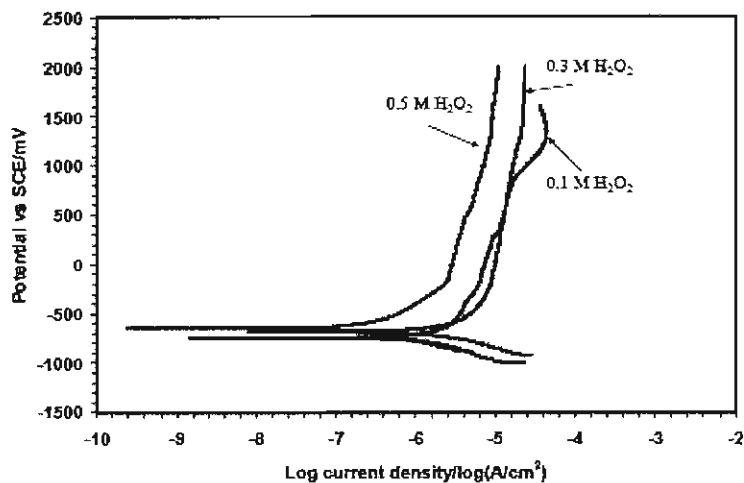
در هر سه نمونه منطقه‌ای شبیه حالت پسیو وجود دارد، اما رفتار نمونه‌ها با یکدیگر تفاوت‌هایی نیز دارد. در شکل ۹ مربوط به نمونه $TiAl_3$ نمونه‌ها پس از حدود ۵۰۰ میلی‌ولت پلاریزاسیون، به یک جریان نسبتاً ثابت می‌رسند که با افزایش پتانسیل با نرخ بسیار کمتری افزایش می‌یابند،

این مدار برای هر سه غلظت تطابق مناسبی با نمودارهای موجود نشان داد که میزان تطابق برای غلظت ۰/۱ و ۰/۳ مولار پراکسید هیدروژن بسیار عالی (خطای کمتر از ۵٪) است و برای غلظت ۰/۵ مولار قابل قبول (خطای کمتر از ۱۰٪) می‌باشد. تطابق ظاهری مناسب در هر سه نمودار بد فاز و اندازه امپدانس و نیز نایکوئیست در تمامی فرکانس‌ها وجود داشت. در این مدار معادل، القاگر اولی (L_1) مربوط به فرایندهای همراه با آزاد شدن گاز است که پیش از این توضیح داده شد و مقادیر آن در مقیاس نانو هانری است. در مقابل، القاگر دوم (L_2) مربوط به انباشتگی حامل‌های بار و عیوب از میان فیلم پسیو شکل گرفته بر سطح فلز می‌باشد [۱۳ و ۱۴] که این مقدار در حد کیلو هانری است. همان‌طور که ملاحظه می‌شود این مقدار با افزایش غلظت پراکسید و میزان اکسیدکنندگی محلول کاهش چشم‌گیری می‌یابد. این امر نشان می‌دهد که فیلم تشکیل شده در غلظت پایین پراکسید هیدروژن کاملاً در برابر خوردگی مقاوم بوده و مانع از انتقال راحت عیوب از میان فیلم می‌شود و در خوردگی و انحلال فیلم پسیو مانع ایجاد می‌کند، اما این فیلم قادر به حفظ مقاومت در مقابل افزایش خوردگی و اکسیدکنندگی محلول نیست و فیلم با افزایش غلظت پراکسید هیدروژن به تدریج تحلیل می‌رود. همچنین وجود خازن‌ها یا عناصر فاز ثابت متعدد که به جای خازن برای تطابق بهتر استفاده گردیده است، نشان دهنده ساختار پیچیده، چند لایه و نیز تا حدودی

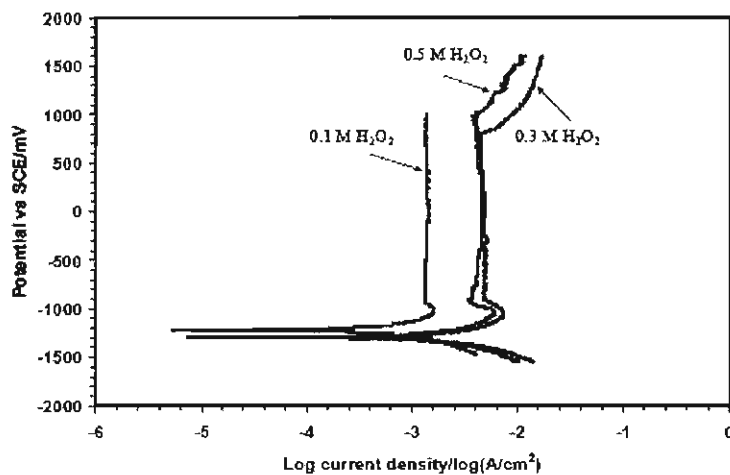
جدول ۴: داده‌های استخراج شده از نمودارهای امپدانس نمونه $TiAl$



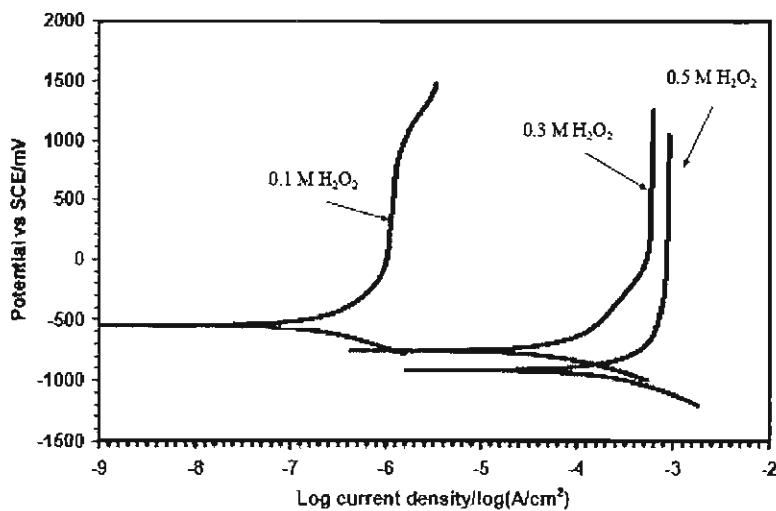
	L_1 (nH)	R_s ($\Omega \cdot cm$)	CPE_{1-T} ($\mu F \cdot cm^{-2}$)	CPE_{1-P}	R_1 ($\Omega \cdot cm$)	C_1 ($\mu F \cdot cm^{-2}$)	R_2 ($\Omega \cdot cm$)	L_2 (kH)	R_3 ($k\Omega \cdot cm$)	C_2 ($mF \cdot cm^{-2}$)	R_4 ($k\Omega \cdot cm$)
۰/۱ M	۵۷۰	۸۱	۳/۷۸	۰/۵۲	۰/۰۰۰۴	۰/۳۸۳	$۲/۴۳ \times 10^{-5}$	۴۰	۱۳۶	۰/۰۳۵	۳۲۸/۲
۰/۳ M	۱۱۳۳	۶۶	۱۵/۴۱	۰/۹۳	۱۴۰۸	۰/۳۴۴	۱۰۰۱	۰/۱۱	۰/۶۸	۱/۷۱۸	۴/۱۸۶
۰/۵ M	۰/۰۱۶	۷۰	۱۸/۱۹	۱	۹۱	۳۳/۹۷	۰/۰۰۶۳	۰/۰۱	۰/۰۵	۱۲/۵۴	۰/۱۴۱



شکل ۸: نمودارهای پلاریزاسیون پتانسیودینامیک از نمونه Ti_3Al در $pH=12.5$ و غلظت‌های متفاوت از پراکسید هیدروژن.



شکل ۹: نمودارهای پلاریزاسیون پتانسیودینامیک از نمونه $TiAl_3$ در $pH=12.5$ و غلظت‌های متفاوت از پراکسید هیدروژن.



شکل ۱۰: نمودارهای پلاریزاسیون پتانسیودینامیک از نمونه $TiAl$ در $pH=12.5$ و غلظت‌های متفاوت از پراکسید هیدروژن.

مقادیر جریان خوردگی نمایانگر تفاوت فاحش خوردگی در سه نمونه و اثر میزان آلومینیوم بر آن است. نتایج در تایید داده‌های امپدانس و ثبت پتانسیل آزاد است. در این نتایج نیز روند معکوس سرعت خوردگی با افزایش غلظت پراکسید هیدروژن برای نمونه Ti₃Al نیز ملاحظه می‌گردد.

۴- نتیجه گیری

نمودارهای پتانسیل-زمان، امپدانس الکتروشیمیایی و پلاریزاسیون ترکیبات بین فلزی دو تایی از تیتانیوم و آلومینیوم TiAl، Ti₃Al و TiAl₃ در محلول پراکسید هیدروژن با غلظت‌های ۰/۱، ۰/۳ و ۰/۵ مولار در pH=۱۲/۵ مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان دادند که به صورت کلی با افزایش میزان آلومینیوم ترکیب مقاومت به خوردگی رو به کاهش رفته و سرعت خوردگی افزایش می‌یابد. نتایج حاصل از نمودارهای امپدانس حاکی از مکانیزمی پیچیده از خوردگی و تشکیل فیلم سطحی بود. وجود القاگر در فرکانس‌های بالا نشان داد که سیستم با آزاد شدن گاز همراه است و القاگر فرکانس پایین موید انباشتگی عیوب در فیلم پسیو بود. همچنین فیلم اکسید سطحی برای Ti₃Al حالتی دولایه و مقاوم را نشان داد، در حالی که برای TiAl₃، تعداد لایه‌ها بیشتر اما بدون مقاومت قابل توجهی بود. TiAl نیز مکانیزم بینابینی داشت که وابستگی شدیدتری را نسبت به غلظت پراکسید هیدروژن نشان داد، به نحوی که در غلظت ۰/۱ مولار بسیار مقاوم و در غلظت ۰/۵ مولار از H₂O₂ مقاومت به خوردگی پایین بود.

اما این مقدار چندان زیاد نیست و در حدود چند میکرو آمپر بر سانتی‌متر مربع می‌باشد. در شکل ۸ که مربوط به نمونه Ti₃Al است، حالت پسیو مشخص‌تری ملاحظه می‌گردد، اما مقادیر جریان خوردگی در این نمونه در حدود جریان مناطق مثبت‌تر در نمونه TiAl است. شکل ۹ که مربوط به نمونه TiAl₃ است، ظاهری شبیه به پسیو دارد، اما با دقت به دانسیته‌های جریان ملاحظه می‌شود که این اثر به خاطر تشکیل فیلم اکسید محافظ نیست، چون دانسیته جریان‌ها بسیار بالاست. این اثر را می‌توان به تحت کنترل نفوذ در آمدن انتقال یون‌ها و پلاریزاسیون غلظتی در واکنش‌های آندی نسبت داد. در شکل ۱۰ نیز نمودارهای پلاریزاسیون نمونه TiAl نشان داده شده است. در این منحنی‌ها، در پتانسیل‌های آندی جریان نمونه تقریباً روند ثابتی را با افزایش پتانسیل طی می‌کند. در میزان غلظت ۰/۱ مولار پراکسید هیدروژن مشاهده می‌شود که نمونه مقاومت بسیار خوبی را در مقابل خوردگی نشان می‌دهد، اما با افزایش غلظت پراکسید، نمودار به علت حضور بیشتر یون‌های خورنده و ایجاد مشکل در تشکیل لایه پسیو به سمت راست و جریان‌های بیشتر تغییر مکان داده است. جدول ۵ داده‌های استخراج شده از نمودارهای پلاریزاسیون را بر اساس محاسبات تئوری تافل نشان می‌دهد.

جدول ۵: داده‌های استخراج شده از نمودارهای پلاریزاسیون

نمونه	غلظت پراکسید هیدروژن (M)	سرعت خوردگی (mpy)	E(I=0) vs. SCE (mV)	جریان خوردگی (μA)
TiAl	۰/۱	۰/۲۹	-۵۴۸	۰/۶
	۰/۳	۳۱/۳۵	-۷۵۶	۶۹/۹
	۰/۵	۶۷۱/۱	-۹۱۷	۱۵۰۰
Ti ₃ Al	۰/۱	۳/۰۹۱	-۷۴۷	۳۷
	۰/۳	۱/۸۰۷	-۶۸۵	۲۱/۶
	۰/۵	۰/۱۲۹	-۶۴۸	۱/۶
TiAl ₃	۰/۱	۲۶۳۵	-۱۲۱۸	۱۲۱۰
	۰/۳	۹۲۴۷	-۱۳۰۰	۴۲۴۰
	۰/۵	۹۵۸۷	-۱۲۹۴	۴۸۷۰

مراجع

1. Ramo J, Saarinen K, Sillanpää M. Uniform corrosion of titanium in alkaline hydrogen peroxide conditions: influence of transition metals and inhibitors calcium and silicate. *Materials and Corrosion*, Vol. 53, No 12, 2002, Pp 898-901.
2. Fonseca C, Barbosa MA. Corrosion behavior of titanium in bio fluids containing H_2O_2 studied by electrochemical impedance spectroscopy, *Corrosion Science*, Vol. 43, No. 3, 2001, Pp. 547-559.
3. Amy M, Katharine M, Stanley B, Joe P. Effects of Ca and H_2O_2 added to RPMI on the fretting corrosion of Ti_6Al_4V , *Journal of Biomedical Materials Research*, Vol. 32, No. 4, 1996, Pp. 519-526.
4. Been J, Tromans D. Titanium Corrosion in Alkaline Hydrogen Peroxide, *Corrosion*, Vol. 56, No. 8, 2000, Pp. 809-819.
5. Alvarado C.D, A study of the corrosion resistance of gamma titanium aluminide in Ringer's solution, 3.5wt% NaCl and seawater, University of Puerto Rico, 2005.
6. Alvarado C.D, Sundaram P.A. A study of the corrosion behavior of gamma titanium aluminide in 3.5 wt% NaCl solution and seawater, *Corrosion Science*. Vol. 49, 2007, Pp. 3732-3741.
7. Handbook of Corrosion Data. Ohio: Materials Park; Editor: B.D. Craig, D.S. Anderson 1995 p. 469.
8. Saffarian HM, Gan Q, Hadkar R, Warren GW. Corrosion Behavior of Binary Titanium Aluminide Intermetallics, *Corrosion*, Vol. 52, No. 8, 1996, Pp. 626-633.
9. Barbucci A, Bruzzone G, Delucchi M, Panizza M, Cerisola G. Breakdown of passivity of aluminum alloys by intermetallic phases in neutral chloride solution, *Intermetallics*. Vol. 8, No. 3, 2000, Pp. 305-12.
10. Hasvold, Johansen KH, Mollestad, Forseth, Størkersen. The alkaline aluminum/hydrogen peroxide power source in the Hugin II unmanned underwater vehicle, *Journal of Power Sources*. Vol. 80, No. 1-2, 1999, Pp. 254-260.
11. Brodrecht DJ, Rusek JJ. Aluminum-hydrogen peroxide fuel-cell studies, *Applied Energy*. Vol. 74, No. 1-2, 2003, Pp. 113-124.
12. Popovich NA, Govind R. Studies of a granular aluminum anode in an alkaline fuel cell. *Journal of Power Sources*, Vol. 112, No. 1, 2002, Pp. 36-40.
13. Fattah-alhosseini A, Golozar M. A, Saatchi A, Raeissi K, Effect of solution concentration on semiconducting properties of passive films formed on austenitic stainless steel. *Corrosion Science*, Vol. 52, No. 1, 2010, Pp. 205-209.
14. Fattah-alhosseini A, Golozar M. A, Saatchi A, Raeissi K, The passivity of AISI 316L stainless steel in 0.05 M H_2SO_4 , *Journal of Applied Electrochemistry*, Vol. 40, No. 2, 2009, Pp. 457-461.