



بررسی تأثیر میزان عنصر آلیاژی ایندیم بر فعالسازی الکتروشیمیایی آندهای فداشونده Al-Zn-In در محیط آب دریا

علی امیر عبداللهیان^{۱*}، محسن نصری^۲، مهدی عطارچی^۱

^۱ کارشناس ارشد خوردگی و حفاظت از مواد، شرکت برنالکترونیک

^۲ کارشناس برق قدرت، شرکت برنالکترونیک

*E-mail: amirabdollahian_ali@yahoo.com

چکیده

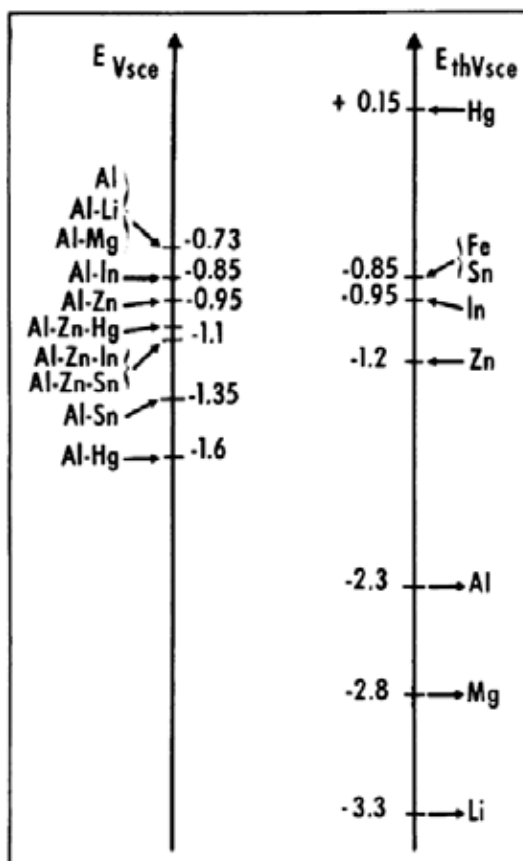
هدف از پژوهش حاضر بررسی تأثیر میزان ایندیم به عنوان عنصر آلیاژی بر فعالسازی الکتروشیمیایی آندهای فداشونده Al-Zn-In است. به این منظور با در نظر گرفتن میزان روی ثابت (۵ درصد وزنی)، مقادیر مختلف ۰٫۰۱، ۰٫۰۲، ۰٫۰۴ و ۰٫۰۶ درصد وزنی عنصر ایندیم به آلومینیم افزوده شده است. نمونه‌های حاصل تحت آزمون الکتروشیمیایی براساس استاندارد DNV-RP-B401 قرار گرفته و سپس سطح خورده شده نمونه‌ها پس از آزمون، تحت بررسی میکروسکوپی قرار گرفت. نتایج حاکی از آن است که آلیاژ Al-5Zn-0.02In منفی‌ترین پتانسیل و بیشترین ظرفیت جریان را داشته و به دلیل خوردگی کاملاً یکنواخت از کمترین نرخ خوردگی نیز برخوردار است.

واژه‌های کلیدی: آندهای فداشونده Al-Zn-In، ایندیم، ظرفیت جریان، نرخ خوردگی.

۱- مقدمه

اغلب سازه‌های فلزی در آب دریا به منظور پیشگیری از خوردگی به حفاظت کاتدی نیازمندند. در حفاظت کاتدی به روش آند فداشونده، اختلاف پتانسیل بین آند و کاتد (سازه) باید به اندازه‌ای باشد تا جریان حفاظتی به منظور حفاظت سازه تأمین شود [۱]. متداول‌ترین آندهای فداشونده که در حفاظت کاتدی شناورها، سازه‌های فراساحلی، اسکله‌ها، خطوط لوله زیر دریا و غیره مورد استفاده قرار می‌گیرند شامل آلیاژهای آلومینیم و روی هستند. کاربرد آلیاژهای آلومینیم به عنوان آند فداشونده در مقایسه با آلیاژهای روی به منظور حفاظت کاتدی در آب دریا مزایایی از جمله ظرفیت جریان بالاتر و وزن پایین‌تر را داشته و از قیمت قابل قبولی نیز برخوردار است [۶-۱]. آندهای آلومینیم قابلیت استفاده در کلیه محیط‌های نمکی مانند آب دریا، رسوبات دریایی (گل و لای دریایی) و آب شور را دارا هستند [۲]. آلومینیم خالص یا آلیاژ نشده در نتیجه تشکیل یک فیلم پسیو نازک، پیوسته و چسبنده از $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ بر سطحش، پتانسیلی نسبتاً نجیب را پذیرفته و نمی‌تواند به عنوان آند فداشونده مورد استفاده قرار گیرد [۲، ۷]. زمانی که آلومینیم در یک مدار حفاظت کاتدی تحت بار خوردگی قرار می‌گیرد، این ترکیب $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ باعث ایجاد پلاریزاسیون سریع آن می‌شود. با این وجود، این لایه پسیو قوی در حضور یون‌های مهاجم مانند کلر که جذب سطحی شده‌اند، دچار حمله شدید شده و خوردگی موضعی آلومینیم رخ می‌دهد [۲]. بنابراین، موفقیت آلومینیم به عنوان آند فداشونده به آلیاژسازی با فلزات معین بستگی دارد که در ابتدا از تشکیل فیلم اکسید پیوسته، چسبنده و محافظ جلوگیری نموده و سپس اجازه فعالیت گالوانیک پیوسته را به آلومینیم می‌دهد [۲]. به عبارت دیگر، آلیاژسازی آلومینیم به منظور انتقال پتانسیل آن به سمت مقادیر الکترونگاتیو مناسب و ایجاد خوردگی یکنواخت‌تر انجام می‌شود [۷].

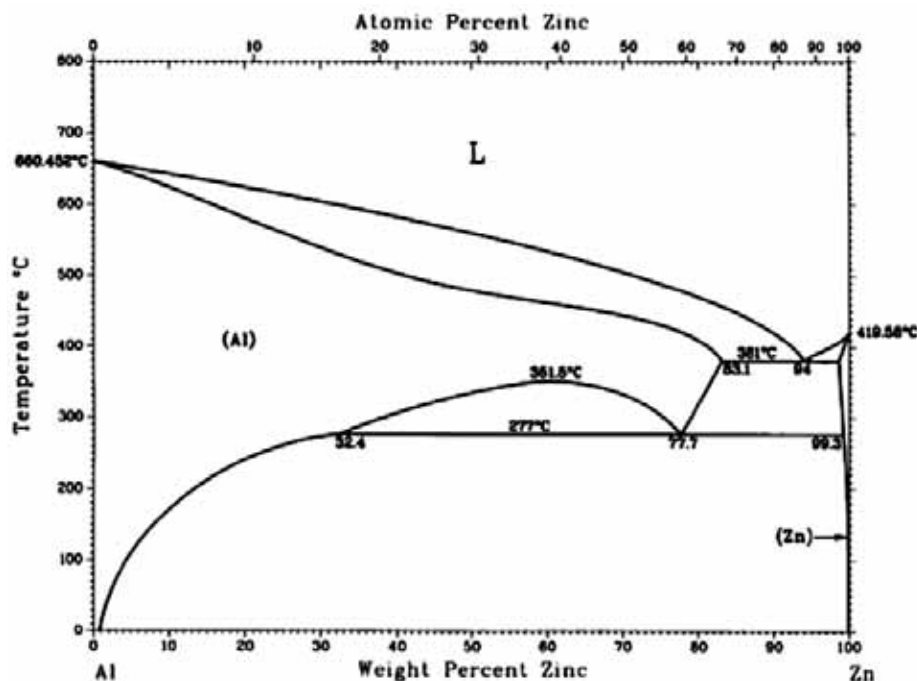
مشخص شده است که آلیاژسازی آلومینیوم با مقدار کمی از عناصر معین، طبیعت سامانه آلومینیوم/اکسید آلومینیوم/محیط حاوی یون کلر را تغییر می‌دهد [۶]. از میان عناصر آلیاژی که به این منظور به آلومینیوم اضافه می‌شوند، برخی مانند روی، منیزیم و کادمیم نقش به‌ساز^۱ و برخی نظیر جیوه، ایندیم و قلع نقش فعال‌ساز^۲ را ایفا می‌کنند [۸]. شکل ۱ دو سری گالوانیک را نشان می‌دهد. یکی معرف پتانسیل‌های ترمودینامیکی چندین عنصر و دیگری نشان دهنده پتانسیل‌های عملکرد آلومینیوم و آلیاژهای آلومینیوم در دانسیته جریان 6.2 A/m^2 در آب دریای شبیه سازی شده براساس استاندارد ASTM D1141 [۹] است.



شکل ۱. پتانسیل‌های ترمودینامیکی عناصر (سمت راست) و پتانسیل‌های عملکرد آلومینیوم و آلیاژهای آلومینیوم در دانسیته جریان 6.2 A/m^2 در آب دریای شبیه سازی شده برطبق استاندارد ASTM D1141 (سمت چپ) [۱۰]

روی یکی از مهمترین عناصر آلیاژی است که به آلومینیوم اضافه می‌شود. براساس نمودار فازی آلیاژ AL-Zn (شکل ۲)، روی حلالیت زیادی در آلومینیوم داشته و اکثراً به صورت محلول جامد (فاز α) است [۱۱]. در آلیاژ Al-Zn، روی به سمت مناطق بین دندریتی و مرزخانه‌ها متمایل می‌شود که این امر به دلیل ترکیب آلیاژ و نرخ سرد شدن آن می‌باشد و مقدار زیاد آن (مقادیر بیش از حدود ۵ درصد وزنی) می‌تواند باعث ایجاد حفره و کاهش خواص الکتروشیمیایی شود [۷، ۱۲]. ایجاد حفره و متعاقباً کاهش خواص الکتروشیمیایی به توزیع فاز β بستگی دارد [۷].

میزان مجاز عنصر روی در آندهای Al-Zn-In براساس استانداردهای معتبر دریایی DNV-RP-B401 [۱۳] و NORSOK S-503 [۱۴] در محدوده ۲,۵-۵,۷۵ و برطبق استاندارد ملی صنعت نفت IPS-M-TP-750 [۱۵] در محدوده ۳-۵ درصد وزنی تعیین شده است.



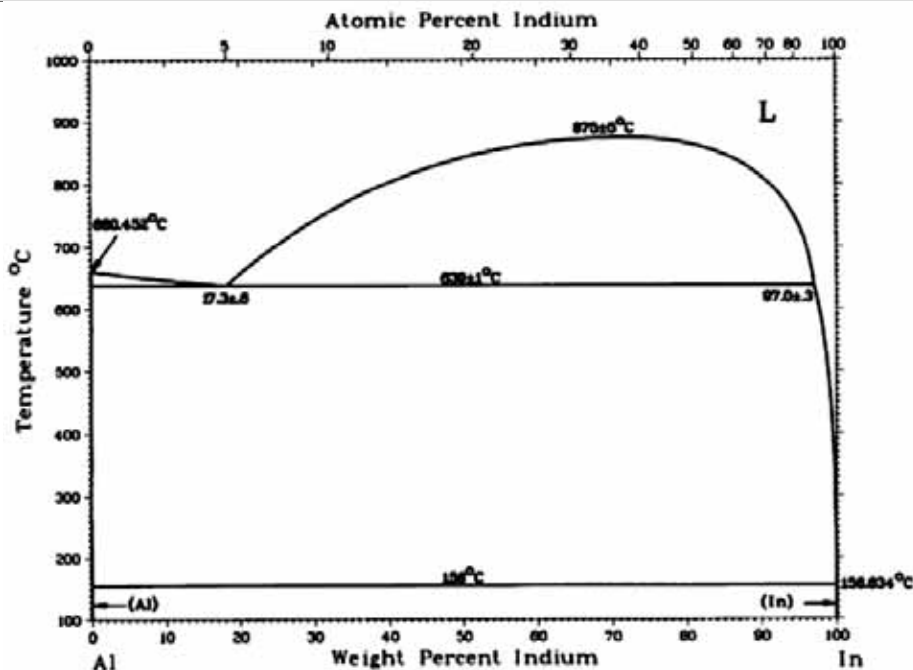
شکل ۲. نمودار فازی آلیاژ Al-Zn [۱۱]

ایندیم یک فعالساز قابل اطمینان برای آلومینیوم است. برطبق نمودار فازی آلیاژ Al-In (شکل ۳)، انحلال ایندیم در آلومینیوم کم می‌باشد [۹]. چندین مکانیزم برای فعالسازی آندهای آلومینیوم توسط ایندیم بیان شده است. کلیه این مکانیزمها تقریباً بدون استثنا، بر نفوذ یون‌های ایندیم به داخل الکترولیت اطراف متمرکز شده است که به سطح آند برگشت یافته و منجر به شکستن موضعی فیلم اکسید، تضعیف لایه اکسید از طریق جداسازی معکوس^۱ و بالابردن میزان خوردگی حفره‌ای^۲ می‌شود. بنابراین ایندیم به عنوان یک عنصر آلیاژی با ماهیت فعالساز، طبیعت فیلم اکسید تشکیل شده بر آلیاژ را تغییر داده یا مانع از تشکیل آن می‌شود [۶].

اگر فیلم اکسید انحلال یابد، آلومینیوم به طور یکنواخت خورده می‌شود و نشان داده شده است که سرعت خوردگی آن به سرعت اولیه انحلال اکسید بی‌آب^۳ (فیلم پسیو مجاور فلز) وابسته است. از طرف دیگر، زمانی که فیلم تحت شرایطی که از خود-ترمیم شونده‌گی^۴ آن جلوگیری می‌شود، دچار آسیب گردد، خوردگی موضعی را در پی دارد. ایجاد فراوان میکرو حفره‌های موضعی و فعالسازی دائمی آن‌ها، انحلال پایدار آندهای فداشونده آلومینیوم را فراهم می‌کند [۶]. افزودن بیش از حد ایندیم باعث ایجاد پدیده خود-خوری^۵ آند شده و منجر به کاهش ظرفیت جریان آن می‌گردد [۸].

میزان مجاز عنصر ایندیم در آندهای Al-Zn-In برطبق استانداردهای معتبر دریایی DNV-RP-B401 و NORSOK S-503 در محدوده ۰,۰۴-۰,۰۱۵ و مطابق استاندارد ملی صنعت نفت IPS-M-TP-750 در محدوده ۰,۰۲-۰,۰۵ درصد وزنی تعریف شده است [۱۳-۱۵].

1. Inverse segregation
2. Pitting corrosion
3. Anhydrous oxide
4. Self-repairing
5. Self-corrosion



شکل ۳. نمودار فازی آلیاژ Al-In [۱۱]

در این پژوهش، با ثابت در نظر گرفتن میزان عنصر روی، مقادیر مختلفی از ایندیم به عنوان عنصر آلیاژی به آلومینیم افزوده شده و سپس خواص الکتروشیمیایی نمونه‌ها مورد ارزیابی قرار گرفته است.

۲- مواد و روش تحقیق

در این پژوهش از چهار ترکیب آلیاژی Al-Zn-In با میزان روی ثابت (۵ درصد وزنی) و مقدار ایندیم مختلف برطبق جدول ۱ استفاده شده است:

جدول ۱. ترکیب شیمیایی Al-Zn-In با میزان ایندیم مختلف مورد استفاده در پژوهش حاضر

Cu (wt%)	Fe (wt%)	Si (wt%)	In (wt%)	Zn (wt%)	نوع آلیاژ
۰,۰۰۱	۰,۰۷	۰,۰۸	۰,۰۱	۵	Al-5Zn-0.01In
۰,۰۰۱	۰,۰۷	۰,۰۸	۰,۰۲	۵	Al-5Zn-0.02In
۰,۰۰۱	۰,۰۷	۰,۰۸	۰,۰۴	۵	Al-5Zn-0.04In
۰,۰۰۱	۰,۰۷	۰,۰۸	۰,۰۶	۵	Al-5Zn-0.06In

آلیاژها با استفاده از شمش آلومینیم شرکت المهدی (۹۹,۸۵ درصد وزنی)، شمش روی (۹۹,۹۹۵ درصد وزنی) و شمش ایندیم (۹۹,۹) درصد وزنی) به روش ریخته‌گری در قالب‌های دائمی تولید شدند. فرایند تولید از لحاظ ورود عناصر مضر ناخالصی از طریق ابزارها و قالب‌ها مازاد بر مقدار اولیه موجود در شمش‌ها کاملاً تحت کنترل قرار داشت.

آزمون الکتروشیمیایی برطبق استاندارد DNV-RP-B401 روی نمونه‌ها انجام شد. براساس این آزمون، نمونه‌ها به صورت استوانه‌هایی به قطر ۱,۱± و طول ۵±۰,۵ سانتی‌متر تراشکاری شده و حفره‌ای به قطر تقریبی ۲ میلی‌متر در انتهای نمونه‌ها به منظور اتصال میله نگهدارنده تیتانیومی تعبیه شد. در این آزمون از یک ظرف فولادی استوانه‌ای به قطر ۲۰ و طول ۳۰ سانتی‌متر به عنوان کاتد و آب دریای

شبه سازی شده مطابق استاندارد ASTM D1141 به منظور الکترولیت استفاده شد. با بکارگیری یک منبع تغذیه DC با قابلیت تنظیم جریان (جریان ثابت) در طول ۴ روز (۹۶ ساعت) مدت زمان آزمون، دانسیته جریان های مختلفی به صورت زیر به نمونه ها اعمال گردید:

روز اول: 1.5 mA/m^2

روز دوم: 0.4 mA/m^2

روز سوم: 4 mA/m^2

روز چهارم: 1.5 mA/m^2

در مدار از یک کولومتر مسی جهت محاسبه میزان آمپر ساعت جریان عبور یافته از آن استفاده گردید. دمای آزمون 20 ± 3 درجه سانتی گراد در نظر گرفته شده و قبل از شروع آزمون وزن اولیه و پس از پایان آزمون وزن ثانویه هر یک از نمونه ها با دقت 0.0001 گرم ثبت گردید. شکل ۳ تصویر تجهیزات آزمون الکتروشیمیایی آندهای Al-Zn-In را براساس استاندارد DNV-RP-B401 نشان می دهد.



شکل ۳. تصویر تجهیزات آزمون الکتروشیمیایی آندهای Al-Zn-In

برای محاسبه ظرفیت جریان و نرخ مصرف آندهای Al-Zn-In به ترتیب از روابط ۱ و ۲ استفاده می شود:

$$\varepsilon_{Al} = (0.8433 \times \Delta W_{Cu} \times 1000) / \Delta W_{Al}$$

رابطه ۱

$$C_{Al} = 8760 / \varepsilon_{Al}$$

رابطه ۲

که در آن ε_{Al} ظرفیت جریان آند آلومینیم (A.h/kg)، C_{Al} نرخ مصرف آند آلومینیم (kg/A.Year)، ΔW_{Cu} اختلاف وزن سیم مسی کولومتر (gr) و ΔW_{Al} اختلاف وزن نمونه (gr) پس از گذشت ۴ روز می باشد [۱، ۱۳].

براساس استاندارد DNV-RP-B401 به منظور تعیین پتانسیل مدار بسته آندها، در پایان آزمون الکتروشیمیایی و پیش از خاموش نمودن منبع تغذیه و باز کردن مدار، پتانسیل هر آند نسبت به الکتروود مرجع کالومل اشباع اندازه گیری و ثبت گردید.

پس از آزمون الکتروشیمیایی، نمونه ها تمیزکاری شده و سطح خورده شده آن ها تحت بررسی چشمی و ماکروسکوپی قرار گرفت.

۳- نتایج و بحث

در جدول ۲ نتایج حاصل از آزمون الکتروشیمیایی چهار ترکیب آلیاژی Al-Zn-In شامل پتانسیل مدار بسته، ظرفیت جریان و نرخ مصرف ارائه شده است:

جدول ۲. نتایج حاصل از آزمون الکتروشیمیایی آلیاژهای Al-Zn-In

نرخ مصرف (kg/A.Year)	ظرفیت جریان (A.h/kg)	پتانسیل مدار بسته (V vs. SCE)	نوع آلیاژ
۳,۵۵	۲۴۶۸	-۱,۰۲	Al-5Zn-0.01In
۳,۳۸	۲۵۹۱	-۱,۱۳	Al-5Zn-0.02In
۳,۴۸	۲۵۱۴	-۱,۱۰	Al-5Zn-0.04In
۳,۶۲	۲۴۲۲	-۰,۹۹	Al-5Zn-0.06In

همان طور که مشاهده می شود با افزایش میزان ایندیم در آلیاژ از ۰,۰۱ تا ۰,۰۲ درصد وزنی، پتانسیل آند منفی تر (فعال تر) شده و از ۱,۰۲- به ۱,۱۳- ولت می رسد. با افزایش مقدار ایندیم از ۰,۰۲ تا ۰,۰۴ و ۰,۰۶ این روند عکس شده و پتانسیل آند به ترتیب به مقادیر مثبت تر (نجیب تر) ۱,۱۰- و ۰,۹۹- ولت سوق می یابد. همچنین ظرفیت جریان آند از ۲۴۶۸ به ۲۵۹۱ ارتقا یافته و سپس به مقادیر ۲۵۱۴ و ۲۴۲۲ A.h/kg تنزل می یابد. متعاقباً با افزایش ظرفیت جریان آند، نرخ مصرف کاهش می یابد (خوردگی یکنواخت تر می شود). کاهش ظرفیت جریان آند نیز نرخ مصرف بیشتر آن را در پی دارد (خوردگی حفره ای افزایش می یابد).

بررسی نتایج حاصل از آزمون الکتروشیمیایی نشان می دهد که فقط خواص الکتروشیمیایی آلیاژهای Al-5Zn-0.02In و Al-5Zn-0.04In که از لحاظ ترکیب شیمیایی نیز مطابق با الزامات استاندارد DNV-RP-B401 هستند، از لحاظ این استاندارد مورد پذیرش است. براساس الزامات این استاندارد میزان پتانسیل مدار بسته آند Al-Zn-In باید منفی تر از ۱/۰۵- ولت و ظرفیت جریان آن حداقل ۲۵۰۰ A.h/kg باشد.

با افزایش میزان ایندیم از ۰,۰۱ تا ۰,۰۲ درصد وزنی، واکنش احیای اکسیژن بر سطح آند کاهش یافته و متعاقباً خوردگی عمومی نسبت به خوردگی موضعی افزایش می یابد. این رفتار ناشی از تأثیرات عدم پسیو نمودن^۱ ایندیم و افزایش خصوصیت خوردگی یکنواخت توسط روی با ۵ درصد وزنی است. غلظت بیشتر ایندیم در آلومینیم به صورت نامحلول بوده و چون ایندیم نسبت به آلومینیم نجیب تر است (سری گالوانیک شکل ۱) حملات موضعی به واسطه تشکیل رسوبات به ویژه در مرزدهانه ها شدت می یابد [۷]. خوردگی موضعی در غلظت های ایندیم بیش از ۰,۰۴ درصد وزنی به شدت حاد می شود. این موضوع با بررسی سطح خورده شده نمونه ها پس از آزمون الکتروشیمیایی تأیید می گردد.

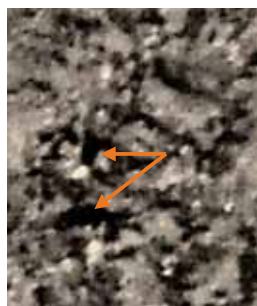
شکل ۴ تصاویر ماکروسکوپی سطح خورده شده نمونه های استاندارد چهار ترکیب آلیاژی Al-Zn-In پس از آزمون الکتروشیمیایی را نشان می دهد. بررسی چشمی و ماکروسکوپی سطح نمونه ها حاکی از آن است که یکنواخت ترین سطح خوردگی مربوط به آلیاژ Al-5Zn-0.02In بوده و در سطح آلیاژ Al-5Zn-0.06In بیشترین میزان خوردگی موضعی (خوردگی حفره ای) مشاهده می شود. بخش های کوچک خورده نشده در آلیاژ Al-5Zn-0.01In نیز به دلیل عدم کفایت عنصر ایندیم، جالب توجه است.



Al-5Zn-0.02In



Al-5Zn-0.01In



Al-5Zn-0.06In



Al-5Zn-0.04In

شکل ۴. تصاویر میکروسکوپی سطح خورده شده آلیاژهای Al-Zn-In پس از آزمون الکتروشیمیایی (بزرگنمایی 2X)

بنابراین آلیاژ Al-5Zn-0.02In با داشتن ۰,۰۲ درصد وزنی عنصر ایندیم، بهینه‌ترین ترکیب برای آلیاژهای Al-Zn-In محسوب می‌شود زیرا منفی‌ترین پتانسیل و بیشترین ظرفیت جریان را دارا بوده و در نهایت از کمترین نرخ خوردگی در نتیجه خوردگی یکنواخت برخوردار است.

نتیجه‌گیری

از مجموع مطالعات و آزمون‌های انجام شده، می‌توان نتایج زیر را به صورت خلاصه استنتاج نمود:

(۱) با افزایش میزان ایندیم در آندهای فداشونده Al-Zn-In، پتانسیل مدار بسته آند ابتدا منفی‌تر (فعال‌تر) و سپس مثبت‌تر (نجیب‌تر) می‌شود.

(۲) با افزایش میزان ایندیم در آندهای فداشونده Al-Zn-In، ظرفیت جریان آند افزایش و سپس کاهش می‌یابد. متعاقباً نرخ مصرف آند نیز کاهش و سپس افزایش می‌یابد.

(۳) آلیاژ Al-5Zn-0.02In که میزان عناصر روی و ایندیم آن با الزامات استاندارد DNV-RP-B401 در تطابق است، منفی‌ترین پتانسیل، بیشترین ظرفیت جریان و کمترین نرخ خوردگی را در بین آلیاژهای مورد بررسی در این پژوهش دارد. بنابراین مقدار ۰,۰۲ درصد وزنی ایندیم، بهینه‌ترین فعالسازی الکتروشیمیایی را می‌تواند برای این نوع آلیاژها ایجاد نماید.

تشکر و قدردانی

بدینوسیله از کلیه همکاران واحد تحقیق و توسعه شرکت برنالکترونیک و آزمایشگاه خوردگی شرکت برناگاز که ما را در انجام آزمون‌ها و تألیف این مقاله یاری نمودند، سپاسگزاری می‌گردد.



مراجع

- [1] H. Eltigani, P. Mungsantisuk, The Effect of Indium on Al-5 wt% Zn Sacrificial Anode in different Salinity, The 3rd International Conference on Technical Education, Thailand, 2015, Pp. 55-58.
- [2] N. Idusuyi, O.O. Oluwole, Aluminum Anode Activation Research-A Review, International Journal of Science and Technology, Vol. 2, No. 8, 2012, Pp. 561-566.
- [3] Tai-Ming Tsai, Protection of Steel Using Aluminum Sacrificial anodes in Artificial Seawater, Journal of Marine Science and Technology, Vol. 4, No. 1, 1996, Pp. 17-21.
- [4] M.A. Talavera, S. Valdes, J. Juarez-Islas, J. Genesca, Development and Testing of Aluminum Sacrificial Anodes In/Hg Free, NACE International Conference, 2001, Paper No. 01508.
- [5] John N. Murray, The Effect of Grain Size on The Efficiency of Indium-Activated; Aluminum Alloy Sacrificial Anodes, NACE International Conference, 1999, Paper No. 363.
- [6] M. Pourgharibshahi, P. Lambert, The Role of Indium in the Activation of Aluminum Alloy Galvanic Anodes, Journal of Materials and Corrosion, Vol. 67, No. 8, 2016, Pp. 857-866.
- [7] Ahmad Keyvania, Mohsen Saremi, Mohammad Reza Saeria, Anodic Behavior of Al-Zn-In Sacrificial Anodes at Different Concentration of Zinc and Indium, International Journal of Materials Research, Vol. 103, No. 12, 2012, Pp. 1533-1538.
- [۸] علی امیرعبداللهیان، محمدصادق میرغفوریان، محسن نصری، مهدی عطارچی، بررسی تأثیر میزان ناخالصی آهن بر خواص الکتروشیمیایی آندهای فداشونده Al-Zn-In، پانزدهمین کنگره ملی خوردگی، تهران، ۱۳۹۳.
- [9] ASTM D1141 Standard, Standard Practice for the Preparation of Substitute Ocean Water, 2013.
- [10] M. C. Reboul, P. H. Gimenes, J. J. Rameau, A Proposed Activation Mechanism for Al Anodes, Corrosion, Vol. 40, No. 7, 1984, Pp. 366-871.
- [11] ASM Handbook, Alloy Phase Diagram, American Society for Metals, Vol. 3, 1992.
- [12] D. R. Salinas and J. Bessone, Influence of Alloying Elements and Microstructure on Aluminum Sacrificial Anode performance: Case of Al-Zn, Journal of Applied Electrochemistry, Vol. 29, No. 9, 1999.
- [13] DNV-RP-B401 Standard, Cathodic Protection Design, 2010.
- [14] NORSOK M-503 Standard, Cathodic Protection, 2007.
- [15] IPS-M-TP-750 Standard, Material and Equipment Standard for Cathodic Protection, 2007.