

بررسی رفتار خوردگی فولاد زنگ‌زن فریتی AISI 430 پوشش داده شده با آلومینیوم و تیتانیوم و آلومینیوم - تیتانیوم در محیط ۳/۵ % NaCl

محمد محمودی صالح‌آباد^{۱*}، مرتضی زند رحیمی^۲، هادی ابراهیمی‌فر^۳

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

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

^۳ استادیار، بخش مهندسی مواد، دانشکده مهندسی مکانیک و مواد، دانشگاه تحصیلات تکمیلی صنعتی و فناوری پیشرفته، کرمان، ایران

* نویسنده مسئول: Mmetal85@gmail.com

تاریخ دریافت: ۱۳۹۷/۰۳/۲۹ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۷/۰۸/۱۵

چکیده

در این پژوهش رفتار الکتروشیمیایی فولاد زنگ‌زن فریتی AISI 430 در حضور پوشش‌های نفوذی Al، Ti و رسوب هم‌زمان Al و Ti در محیط دریایی شبیه‌سازی شده (۳/۵ % NaCl) مورد بررسی قرار گرفت. برای بررسی میکروساختار و فازهای پوشش‌ها از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و آنالیز پراش اشعه ایکس (XRD) استفاده شد. به منظور بررسی رفتار خوردگی پوشش‌ها از دو آزمون پلاریزاسیون پتانسیودینامیک و طیف‌نگاری امپدانس الکتروشیمیایی (EIS) در محلول آبی ۳/۵ % NaCl استفاده شد. نتایج حاصل از پلاریزاسیون الکتروشیمیایی نشان داد که رسوب هم‌زمان Al-Ti مقاومت به خوردگی بهتری ($4/55 \times 10^{-4} \mu A.cm^{-2}$) نسبت به پوشش‌های Al ($3/21 \times 10^{-2} \mu A.cm^{-2}$) و Ti ($3/6 \times 10^{-2} \mu A.cm^{-2}$) دارد. همچنین نتایج حاصل از امپدانس الکتروشیمیایی نشان داد که پوشش هم‌زمان Al و Ti بیشترین مقاومت انتقال بار لایه دوگانه الکتریکی را نسبت به پوشش Al و Ti دارد.

کلمات کلیدی: خوردگی، آلومینیوم، تیتانیوم، پلاریزاسیون، امپدانس الکتروشیمیایی؛

Evaluation of Corrosion Behavior of AISI 430 Ferritic Steel Coated With Aluminum, Titanium and Aluminum - Titanium by Pack Cementation Method in NaCl 3.5%

M. M. Saleh Abad ¹, M. Zandrahimi ², H. Ebrahimifar ³

¹ M.Sc. Department of Materials Engineering, Faculty of Engineering, Shahid Bahonar University of Kerman

² Full Prof., Department of Materials Engineering, Faculty of Engineering, Shahid Bahonar University of Kerman

³ Assistant Prof., Department of Materials Engineering, Faculty of Mechanical and Materials Engineering, Graduate University of Advanced Technology

* Corresponding Author: Mmetal85@gmail.com

Submission: 2018, 06, 19 Acceptance: 2018, 11, 06

Abstract

In this research, the electrochemical behavior of AISI 430 ferritic stainless steel at presence of Al, Ti and simultaneous co-deposition of Al-Ti diffusional coatings were studied in the simulated marine environment (NaCl 3.5%). To determine the microstructure and phases of the coatings, scanning electron microscopy (SEM) and X-ray diffraction (XRD) was used. To evaluate the corrosion resistance of coatings, potentiodynamic polarization and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) methods were used. Electrochemical polarization results showed that co-deposition of Al-Ti coating has better corrosion resistance ($4.55 \times 10^{-4} \mu\text{A.cm}^{-2}$) in comparison to Al ($3.21 \times 10^{-2} \mu\text{A.cm}^{-2}$) and Ti ($3.6 \times 10^{-2} \mu\text{A.cm}^{-2}$) coatings. Also the results of electrochemical impedance showed that co-deposition of Al and Ti have higher charge transfer resistance of electric double-layer in comparison with Al and Ti coatings.

Keywords: Corrosion, Al, Ti, Polarization, Electrochemical impedance

۱- مقدمه

مهمترین روش جلوگیری و کاهش خوردگی مواد و فلزات، انتخاب مواد و آلیاژهای مناسب و مقاوم به خوردگی است. در دنیای صنعتی امروز، خوردگی فلزات به ویژه فولادهای زنگ‌نزن به واسطه کاربردهای وسیع دارای اهمیت زیادی است. مطالعه خوردگی فولاد و آلیاژهای آن که در انواع تجهیزات کارخانه‌ها، ذخیره‌سازی‌ها و انتقال مواد شیمیایی در محیط‌های اسیدی استفاده می‌شوند از اهمیت فراوانی برخوردار است. در برخی از کاربردهای صنعتی، سطح برخی فلزات و آلیاژهای مهندسی توسط یک لایه اکسیدی نازک پوشیده می‌شود. این لایه‌ها در بسیاری از موارد به طور خود به خود در اثر غوطه‌وری در الکترولیت تشکیل می‌شوند. این لایه‌ها می‌توانند با لایه‌های کنترل شده الکتروشیمیایی نیز به وجود آیند [۱]. فولادهای ضد زنگ اغلب با تشکیل یک لایه نازک و چسبنده غنی از کروم مقاومت به خوردگی مطلوبی دارند [۲-۵].

فولاد زنگ‌نزن فریتی AISI 430 حاوی ۱۸-۱۶ % Cr و کربن نسبتاً کم ($C \leq 0.12$) بوده و زمینه فریتی را در بر می‌گیرد [۶-۸]. از کاربرد های آن می‌توان به صنایع شیمیایی، دریایی، هسته‌ای، نفت، گاز و نظامی اشاره کرد. این دسته از فولادها با ایجاد یک سطح اکسیدی جدا کننده Cr_2O_3 ، زیرلایه را از اتمسفر احاطه کننده محافظت می‌کنند. بطوریکه درجه حفاظت تابع ضخامت لایه اکسیدی، پیوستگی و چسبندگی آن است [۷].

امروزه گرایش از انواع فولادهای زنگ نزن آستیتی به علت هزینه‌های زیاد نیکل، به طور مستمر به فریتی سوق پیدا کرده است. فولادهای فریتی در مقایسه با فولادهای زنگ نزن آستیتی به دلیل زمینه فریتی، خواص مکانیکی و به ویژه خوردگی ضعیفی را ارائه می‌کنند که باعث محدود نمودن کاربرد آن می‌شود. اما اصلاح سطح و رسوب‌دهی یک فیلم یا یک پوشش محافظ بر روی فولاد زنگ نزن فریتی خواص خوردگی را بهبود داده و در نتیجه کاربردهای آن را گسترش می‌دهد [۱].

یکی از کاربردهای فولاد زنگ نزن فریتی در محیط‌های دریایی است و خوردگی در آب دریا همواره به علت حضور یون‌های مخرب Cl^- برای سیستم‌های در تماس با آن مشکل آفرین بوده است [۸]. اعمال پوشش یکی از روش‌های موثر برای کاهش خوردگی فولاد در آب دریا است که با ایجاد یک مانع از تماس مستقیم محیط خورنده (دریا) با سطح فلز جلوگیری به عمل می‌آورد. یکی از مشکلات پوشش‌ها نفوذ آب، اکسیژن و دیگر یون‌های خورنده به داخل پوشش است. نفوذ یون‌های خورنده به فصل مشترک فلز پوشش می‌تواند منجر به شروع واکنش‌های

الکتروشیمیایی در مناطق آندی و کاتدی فعال سطح فلز شود و خواص حفاظتی پوشش را تضعیف کند. استفاده از پوشش‌های نفوذی می‌تواند مشکل فوق را کاهش دهد.

فرآوردهای پوشش‌دهی نفوذی بیشتر از نیم قرن است که به عنوان یک روش مقرون به صرفه در اعمال پوشش‌های مقاوم در برابر عوامل محیطی مضر مانند اکسیداسیون، خوردگی و ... به کار می‌روند. در این فرآوردها با غنی کردن سطح با عناصری مانند Ti, B, Si, Cr, Sn و Al لایه‌های مقاوم به سایش، خوردگی و اکسیداسیون دمای بالا ایجاد می‌شود [۹-۱۳].

تیتانیوم و آلیاژهای آن در میان مواد مهندسی فلزی از جمله مواد با کاربری‌های متنوع محسوب می‌شوند. ترکیبی از ویژگی‌هایی مانند نسبت استحکام به وزن، دمای ذوب بالا و مقاومت به خوردگی خوب استفاده آن را بطور گسترده‌ای در قطعات با کاربردهای مکانیکی، مهندسی سطح، صنایع هوافضا، صنایع دریانوردی و نیز زمینه‌های زیست و پزشکی ممکن می‌سازد [۱۴]. آلومینیوم خالص و آلیاژهای آن به علت خواص ویژه همچون دانسیته پایین و مقاومت به خوردگی خوب گستره وسیعی از کاربردهای تکنولوژیکی را پیدا کرده اند. رفتار خوردگی خوب این مواد توجه بسیاری از محققین را به خود جلب نموده است [۱۵]. تحقیقات نشان داده است که پوشش‌های $Al-Ti$ بر روی فولادها مقاومت در برابر خوردگی به مراتب بهتری نسبت به پوشش‌های Al و Ti از خود نشان می‌دهند [۹ و ۱۰].

با توجه به اینکه تا کنون رفتار خوردگی فولاد زنگ نزن فریتی AISI 430 در حضور پوشش‌های نفوذی Al و Ti و $Al-Ti$ بررسی نشده است در این تحقیق این پوشش‌ها بر روی زیر لایه ۴۳۰ رسوب داده شدند. میکروساختار و فازهای موجود در پوشش‌ها مورد بررسی قرار گرفت. همچنین خواص الکتروشیمیایی فولاد فریتی AISI 430 پوشش داده شده با آلومینیوم و تیتانیوم و پوشش همزمان آلومینیوم - تیتانیوم با استفاده از دو آزمون پلاریزاسیون پتانسیودینامیک و طیف نگاری امپدانس الکتروشیمیایی مورد مطالعه قرار گرفت.

۲- مواد و روش تحقیق

۲-۱- آماده‌سازی نمونه‌ها

در این تحقیق از زیر لایه فولاد زنگ نزن فریتی AISI 430 استفاده شد. ترکیب شیمیایی این فولاد در جدول ۱ نشان داده شده است. ابتدا نمونه‌هایی به ابعاد $10 \times 5 \times 3$ میلیمتر از این فولاد تهیه شد. سپس نمونه‌ها توسط سمباده‌های شماره ۸۰۰ و ۱۲۰۰ مورد پولیش قرار گرفتند. در مرحله بعد نمونه‌ها در محلول استون توسط

پتانسیل مدار باز (OCP) انجام شد. منحنی‌های پلاریزاسیون نیز نسبت به OCP و با سرعت $1 \text{ mV} \cdot \text{Sec}^{-1}$ رسم شدند. به منظور انجام آزمایش‌های الکتروشیمیایی از یک پیل سه الکترودی رایج شامل یک الکترود کاری (نمونه پوشش داده شده یا بدون پوشش)، یک الکترود کالومل اشباع (SCE) به عنوان الکترود مرجع که همه پتانسیل‌های اندازه‌گیری شده در این تحقیق نسبت به آن سنجیده شد، و یک میله پلاتینی به عنوان الکترود کمکی استفاده گردید. برای انجام آزمون‌های امپدانس از نرم‌افزارهای PowerSuite استفاده شد. طیف‌های امپدانس توسط نرم‌افزار Zview تحلیل و نهایتاً مدار معادل فرآیند خوردگی پیشنهاد شد.

۳- بحث و نتایج

۳-۱- میکروساختار پوشش Al، Ti و Al-Ti

شکل ۱ تصویر SEM از سطح مقطع عرضی نمونه‌های پوشش داده شده توسط Al، Ti و Al-Ti را نشان می‌دهد. همانطور که در تصاویر SEM مشاهده می‌شود نمونه پوشش داده شده با آلومینیوم (شکل ۱- الف) دارای پوشش به ضخامت تقریباً ۲۵ میکرون است و حاوی حفرات و تخلخل‌های زیادی است. البته در این نمونه ناپیوستگی‌هایی بین پوشش و زیر لایه نیز دیده می‌شود. ضخامت پوشش ایجاد شده با تیتانیوم بر روی زیر لایه ۴۳۰ تقریباً ۱۳۰ میکرون است و مقداری تخلخل و ترک نیز در آن دیده می‌شود (شکل ۱- ب). لایه نفوذی آلومینیوم - تیتانیوم (شکل ۱- ج)، داری ضخامت تقریباً ۴۰۰ میکرون است و عاری از حفره و تخلخل است. پوشش ایجاد شده بر روی این زیر لایه به گونه‌ای رشد یافته است که هیچ گونه ناپیوستگی بین پوشش و زیر لایه مشاهده نمی‌شود. شکل ۲ تصویر SEM از مورفولوژی سطح پوشش Al، Ti و Al-Ti

التراسونیک چربی‌گیری شدند. از پودرهای فلزی آلومینیوم، تیتانیوم، اکسید آلومینیوم و کلرید آمونیوم با دانه‌بندی ۳۶۰، ۴۵، ۱۲۰ و ۲۴۰ میکرون استفاده شد. نمونه‌ها در میان یک ترکیب پودری مشخص در محفظه استوانه‌ای از جنس فولاد زنگ‌زن به ارتفاع ۳۰ mm و قطر ۲۰ mm بصورت فشرده قرار گرفتند. برای فشرده سازی مخلوط پودری از پرس هیدرولیک و یک سنبه برای انتقال فشار به محفظه پودر استفاده شد [۱۶ و ۱۷]. سپس درب محفظه توسط چسب نسوز درزگیری شد. به منظور آب‌بندی، محفظه به مدت ۲ ساعت در دمای ۱۵۰ درجه سانتیگراد در داخل کوره الکتریکی حرارت داده شد. نمونه‌ها در درجه حرارت‌های مختلف و زمان معین در کوره الکتریکی در آتمسفر آرگون تحت عملیات سماتاسیون قرار گرفتند و بعد از اتمام عملیات در کوره تحت آتمسفر آرگون تا دمای اتاق سرد شدند. جزئیات فرآیند در جدول ۲ آورده شده است. بررسی مورفولوژی سطح نمونه‌های پوشش داده شده با دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) (Camscan MV 2300) انجام شد. برای شناسایی فازهای موجود بر روی سطوح نمونه‌ها از دستگاه پراش پرتو ایکس نوع Philips با تابش $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda = 1.5405 \text{ \AA}$) استفاده شد.

۲-۲- آزمون‌های الکتروشیمیایی:

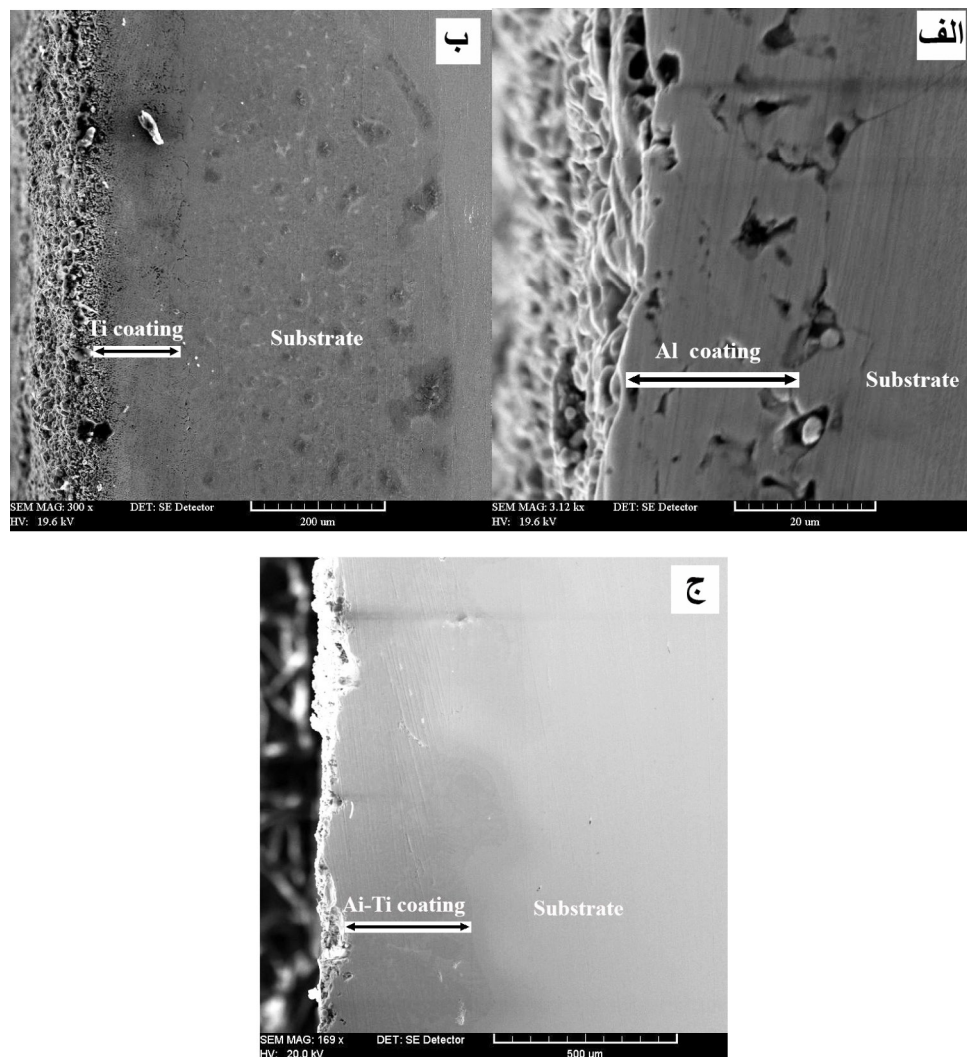
آزمون‌های الکتروشیمیایی با دستگاه پتانسیواستات/گالوانواستات EG&G مدل 263A طبق دستورالعمل استاندارد ASTM G3 انجام و پس از یک ساعت غوطه‌وری نمونه‌ها در محلول ۳/۵ % NaCl جهت رسیدن به حالت پایدار، رفتار الکتروشیمیایی آن‌ها ثبت شد. آزمون‌های طیف نگاری امپدانس الکتروشیمیایی در محدوده فرکانسی 10^{-2} - 10^5 Hz با دامنه تحریک ۵ mV حول

جدول ۱- ترکیب شیمیایی فولاد زنگ‌زن فریتی AISI 430

C	Cr	Si	Mn	P	S	Fe
۰/۱۲	۱۷/۳	۰/۸۵	۰/۹۲	۰/۰۳	۰/۰۳	۸۰/۷۵

جدول ۲- ترکیب پودر، دما و زمان فرآیند

Number	Powder Composition (wt.%)	Temperature (°C)	Time (h)
۱	Al 10%+NH ₄ CL 3%+Al ₂ O ₃ 87%	۱۰۰۰	۵
۲	Ti 10%+NH ₄ CL 3%+Al ₂ O ₃ 87%	۱۰۰۰	۵
۳	Al+Ti 15%+NH ₄ CL 3%+Al ₂ O ₃ 82%	۹۵۰	۵



شکل ۱ - تصویر SEM از سطح مقطع عرضی نمونه‌های پوشش داده شده توسط (الف) Al، (ب) Ti و (ج) Al-Ti

را نشان می‌دهد. پوشش نفوذی آلومینیوم ایجاد شده بر روی سطح فولاد زنگ‌نزن فریتی پوششی یکدست و یکنواخت را نشان می‌دهد و تعداد زیادی حفره بر روی سطح پوشش مشاهده می‌شود (شکل ۲ - الف). شکل ۲ - ب تصویر SEM از مورفولوژی سطح پوشش نفوذی تیتانیوم را نشان می‌دهد. پوشش ایجاد شده تقریباً یکدست و یکنواخت است. در سطح این پوشش هیچ ترکی وجود ندارد. عدم وجود ترک در پوشش‌ها نشان دهنده تطابق ضریب انبساط حرارتی لایه پوشش و زیر لایه است. همچنین شیب غلظتی عناصر در حضور فعال کننده یکنواخت‌تر و ملایم‌تر خواهد شد. شیب غلظتی یکنواخت و ملایم منجر به تطابق بیشتر ضریب انبساط حرارتی لایه پوشش با زیر لایه شده و مقاومت در برابر ترک خوردن افزایش می‌یابد. پوشش ترک خورده مسیرهای دیفیوژنی

برای کاتیون‌ها و آنیون‌ها به سمت خارج و داخل فراهم می‌کند و از طریق مهاجرت آسان یون‌ها، مقاومت در برابر خوردگی کاهش می‌یابد [۱۸]. در برخی از قسمت‌های این پوشش حفره مشاهده می‌شود. استفاده از مقادیر نامناسب فعال کننده در مخلوط پودری باعث ایجاد تخلخل و حفره می‌شود. طبق اثر کرکندال، مقادیر زیاد فعال کننده باعث بیرون کشیدن سریع عناصر زیر لایه و رسوب سریع عنصر پوشش روی زیر لایه می‌شود که این امر باعث ایجاد ترک و تخلخل در لایه پوشش می‌شود. همچنین مقادیر کم فعال کننده، عنصر پوشش را به اندازه کافی فعال نمی‌کند و مقداری تخلخل در حین پوشش‌دهی باقی می‌گذارد [۱۹]. علاوه بر این، این حفره‌ها این امکان را فراهم می‌کنند که اجزایی که باعث خوردگی می‌شوند از این مسیرها عبور کنند و به زیر لایه برسند و با زیر لایه

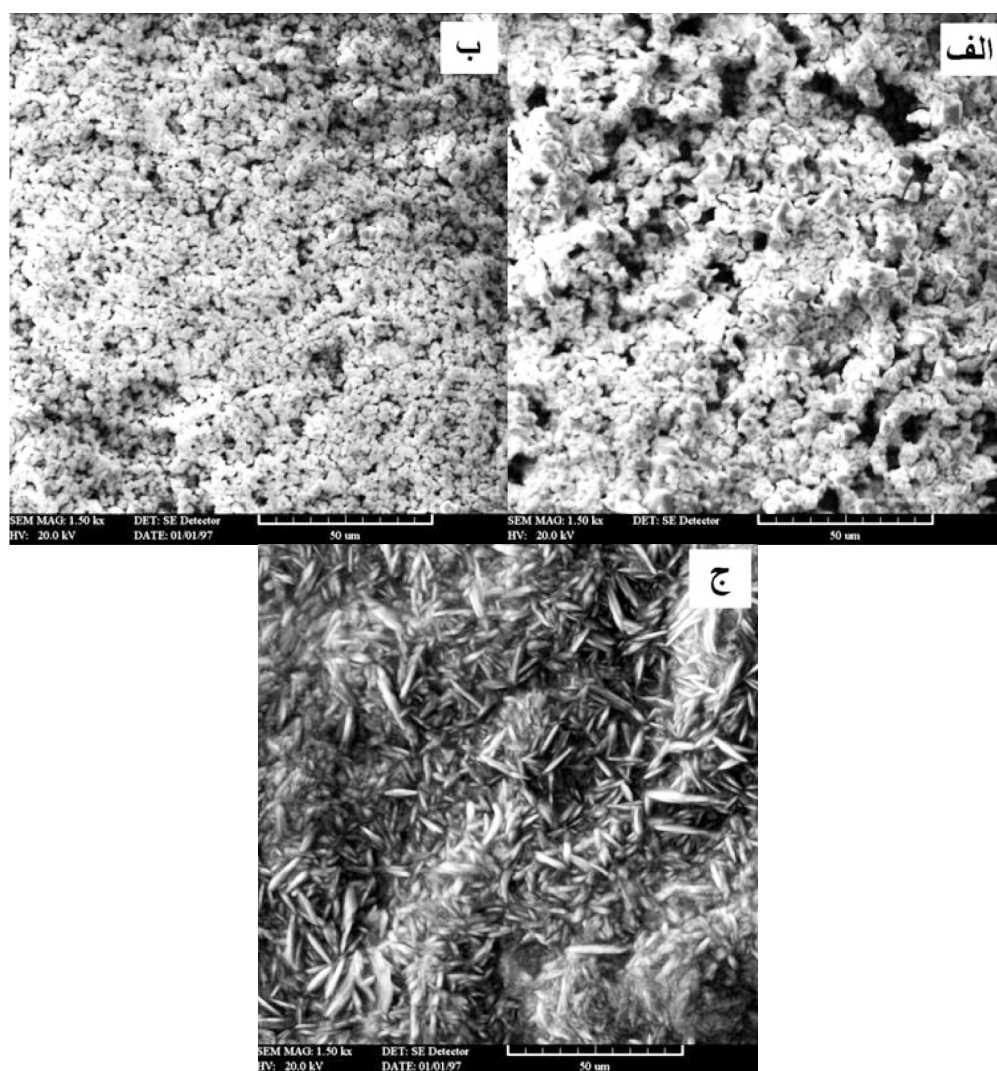
تیتانیوم (شکل ۳-ب) و آلومینیوم - تیتانیوم (شکل ۳-ج) را نشان می‌دهد.

آنالیز XRD نمونه پوشش داده شده با آلومینیوم حضور فازهای Al_2O_3 ، Fe_3Al و $FeAl$ را نشان می‌دهد (شکل ۳-الف). بیشترین شدت مربوط به فاز Fe_3Al است. نفوذ به سمت داخل آلومینیوم و نفوذ به سمت بیرون آهن منجر به تشکیل فازهای Fe_3Al و $FeAl$ شد [۲۲]. حضور Al_2O_3 مربوط به حبس شدن آلومینا در حین رشد لایه پوشش است. در پوشش نفوذی تیتانیوم فازهای $FeTi$ و $TiFe_2$ مشاهده می‌شود (شکل ۳-ب). تشکیل فاز $FeTi$ مربوط به نفوذ به سمت داخل تیتانیوم و نفوذ به سمت بیرون آهن است. تشکیل اکسید Fe_2TiO_5 ناشی از حبس مقدار کم اکسیژن در بین مخلوط پودری است که منجر به اکسیداسیون در

واکنش دهند [۲۰]. این حفرات و تخلخل‌ها در اثر ناکافی بودن مقدار کاتالیزور که ناشی از کمبود مقدار فعال کننده در مخلوط پودری است تشکیل می‌شوند [۲۱]. همچنین رسوب همزمان آلومینیوم و تیتانیوم منجر به تولید پوششی متراکم، یکنواخت و عاری از ترک شد (شکل ۲-ج).

بر روی سطح پوشش نفوذی آلومینیوم ذرات تقریباً کروی شکل با اندازه ذرات ۵-۱۰ میکرون مشاهده می‌شود. پوشش نفوذی تیتانیوم حاوی ذرات هرمی شکل با اندازه ذرات ۱۰-۳ میکرون است. تصویر SEM از مورفولوژی سطح نمونه پوشش داده شده با رسوب همزمان المینیوم - تیتانیوم ذرات سوزنی شکل را نشان می‌دهد. اندازه این ذرات حدود ۲۵-۵ میکرون است.

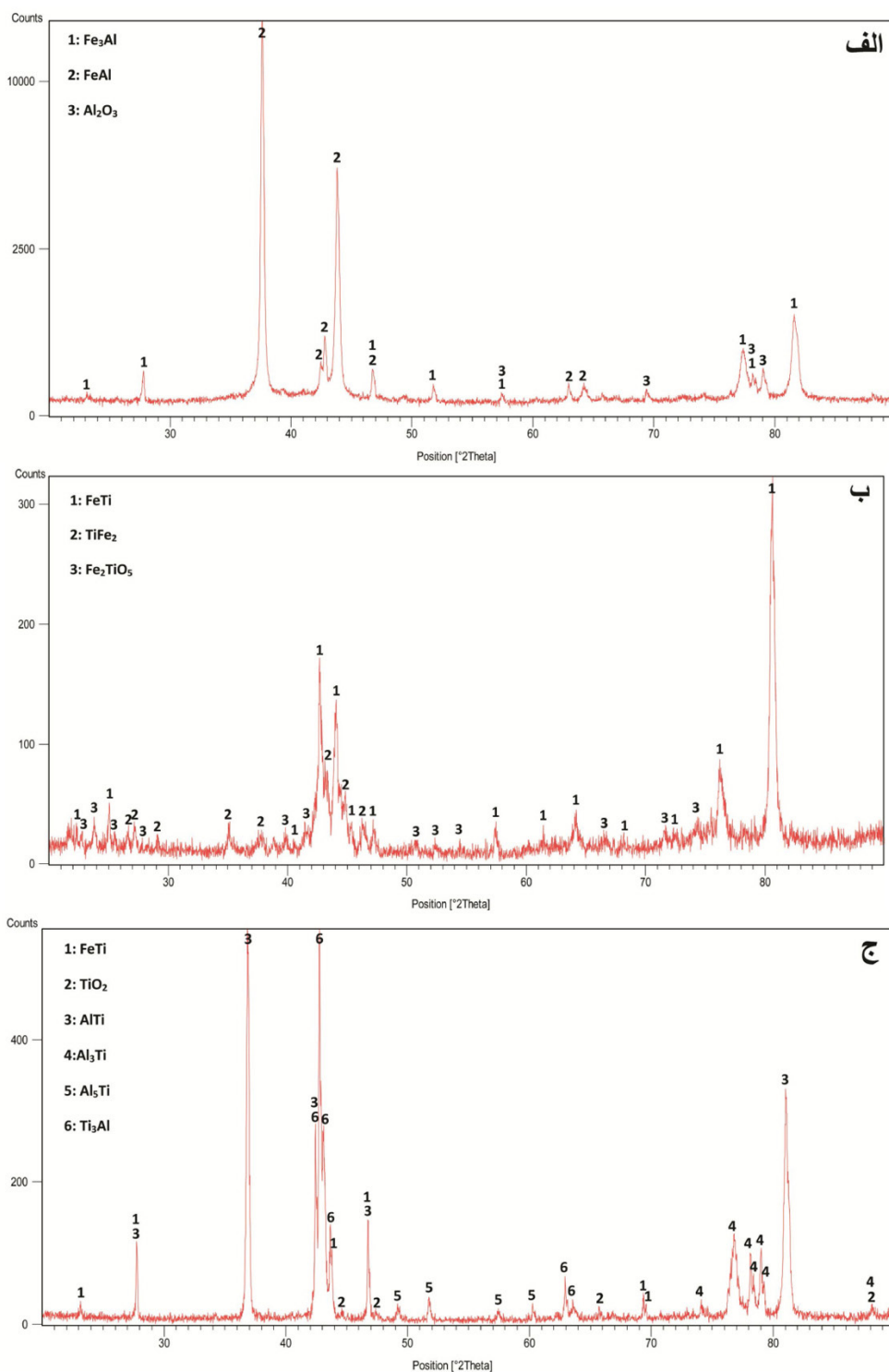
شکل ۳ آنالیز XRD پوشش‌های نفوذی آلومینیوم (شکل ۳-الف)،



شکل ۲ - تصویر SEM از مورفولوژی سطحی پوشش نفوذی (الف) آلومینیوم، (ب) تیتانیوم، و (ج) آلومینیوم - تیتانیوم بر روی فولاد زنگ زن فریتی AISI 430

ترکیب به ترتیب Ti_3Al و AlTi است. با توجه به اینکه ضریب نفوذ Ti بیشتر از Al می‌باشد بنابراین ترکیب Ti_3Al بیشترین سهم را در پوشش داشته که با نتایج XRD مطابقت دارد.

حین پوشش‌دهی می‌شود [۲۳]. آنالیز XRD نمونه پوشش داده شده با آلومینیوم و تیتانیوم شامل فازهای FeTi ، TiO_2 ، AlTi است (شکل ۳ - ج). فاز غالب پوشش Ti_3Al و Al_3Ti ، Al_5Ti



شکل ۳ - آنالیز XRD پوشش‌های نفوذی (الف) آلومینیوم، (ب) تیتانیوم و (ج) و آلومینیوم - تیتانیوم

۳-۲- بررسی رفتار خوردگی

۳-۲-۱- آزمون پلاریزاسیون پتانسیودینامیک

نتایج حاصل از آزمایش پلاریزاسیون با استفاده از نرم افزار PowerSuite بررسی و مقادیر شیب تافل آنودی و کاتدی، جریان خوردگی و پتانسیل خوردگی آن محاسبه شد. در شکل ۴ نمودارهای پلاریزاسیون هر کدام از نمونه‌های پوشش داده شده با عناصر مختلف در محیط ۳/۵٪ NaCl نشان داده شده است. برون‌یابی تافل منحنی‌های پلاریزاسیون با استفاده از نرم افزار PowerSuite انجام شد و نتایج در جدول ۳ آورده شده است. از رابطه Stern-Geary (رابطه ۱) برای تعیین مقاومت پلاریزاسیون استفاده شده است.

$$R_p = \frac{\beta_a \beta_c}{2.3 i_{\text{corr}} (\beta_a + \beta_c)} \quad (1)$$

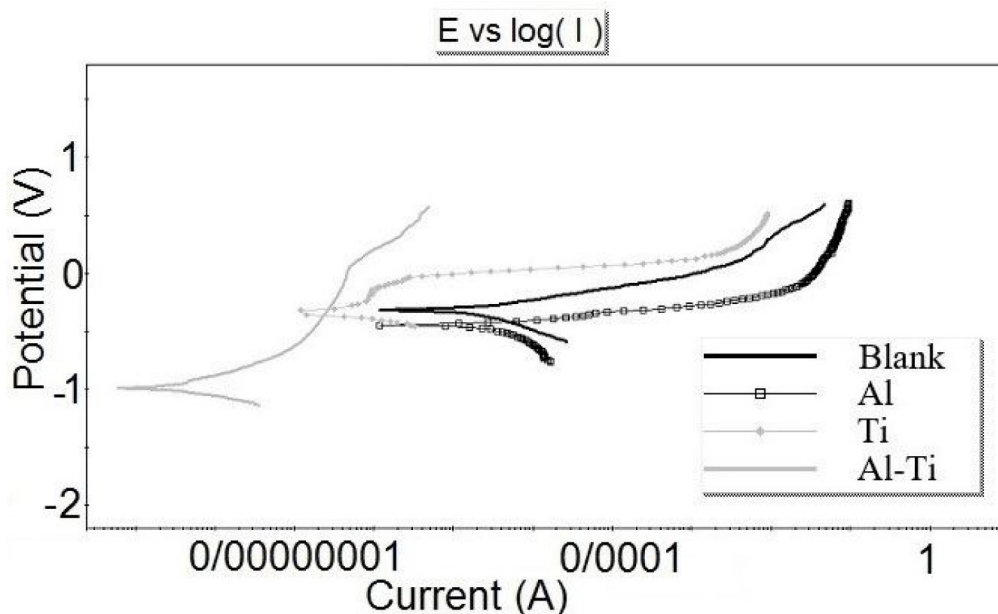
که در این رابطه R_p مقاومت پلاریزاسیون، β_a و β_c به ترتیب شیب ناحیه کاتدی و آنودی منحنی تافل و i_{corr} جریان خوردگی است.

همانطور که از نتایج مشخص است مقاومت پلاریزاسیون نمونه دارای پوشش Al-Ti ($84806 \Omega \text{cm}^2$) چند صد مرتبه از نمونه بدون پوشش ($17/87 \Omega \text{cm}^2$) و نمونه پوشش داده شده با آلومینیوم ($5/93 \Omega \text{cm}^2$) و تیتانیوم ($812 \Omega \text{cm}^2$) بالاتر است که بیانگر کاهش میزان خوردگی در حضور پوشش آلومینیوم - تیتانیوم است. علاوه بر این دانسیته جریان خوردگی این نمونه در مقایسه با نمونه‌های دیگر به شدت کاهش یافته که حاکی از کند شدن واکنش‌های الکتروشیمیایی بر روی سطح این نمونه است. براساس منحنی‌های پلاریزاسیون و از نقطه نظر ترمودینامیکی، یک رفتار ناپایدار در محدوده پتانسیل تعادلی در نمونه‌های فولاد زنگ زن فریتی قبل و پس از ایجاد پوشش‌های نفوذی مشاهده می‌شود. تغییرات پتانسیل در ناهمگنی‌های شیمیایی و فیزیکی موجود در سطح، به عنوان یکی از دلایل اصلی در بروز چنین رفتاری تلقی می‌گردد. به معنای دیگر، این پدیده را می‌توان ناشی از تقابل بین حالت‌های انحلال آنودی و پسیو شدن فولاد زنگ زن ۳۳۰ که به سهولت منجر به خوردگی حفره‌ای شدید (رشد عمیق حفرات) می‌شود دانست [۲۴]. دانسیته جریان خوردگی نمونه بدون پوشش برابر با $6/87 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ارزیابی شد. درحالی‌که، نمونه پوشش داده شده با تیتانیوم ($3/6 \times 10^{-2} \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$) و آلومینیوم - تیتانیوم ($4/55 \times 10^{-2} \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$)

دانسیته جریان خوردگی کمتری را نسبت به نمونه بدون پوشش از خود نشان دادند. دانسیته جریان خوردگی نمونه آلومینیز ($3/21 \mu\text{A}/\text{cm}^2$) شده نسبت به نمونه بدون پوشش ($6/87 \mu\text{A}/\text{cm}^2$) بیشتر شد. همچنین پتانسیل خوردگی در حضور لایه آلومینیز شده، تیتانیز شده و آلومینیز - تیتانیز شده به سمت مقادیر فعال‌تر تنزل یافت. افزایش دانسیته جریان خوردگی نمونه پوشش داده شده توسط آلومینیوم را می‌توان ناشی از کاهش غلظت کروم در لایه سطحی ایجاد شده که عامل اصلی در رفتار مقاومت به خوردگی فولادهای زنگ زن است استنباط نمود. به عبارت دیگر، با نفوذ این عنصر، ترکیب شیمیایی آلیاژ در قسمت فوقانی سطح نمونه به مقدار زیادی تغییر یافته و آلیاژی کاملاً جدید متشکل از ترکیبات بین‌فلزی مختلف ایجاد شده است. در نتیجه، کاهش شیب غلظت کروم به طرف سطح و همچنین با تشکیل پیل‌های الکتروشیمیایی متعدد میان ترکیبات مختلف، انحلال آنودی فازهایی که پتانسیل شیمیایی فعال‌تری دارند را می‌توان به عنوان عوامل اصلی در کاهش مقاومت به خوردگی نمونه پوشش داده شده با آلومینیوم ذکر نمود [۲۵].

واکنش‌های کاتدی و آنودی که در حین پلاریزاسیون کاتدی و آنودی در محلول کلرید سدیم رخ می‌دهند به ترتیب عبارت اند از احیاء اکسیژن و انحلال آهن [۲۶]. همانگونه که از شکل نمودارهای پلاریزاسیون مشخص است فرآیندهای کاتدی و آنودی خوردگی فولاد به طور قابل توجهی با اعمال پوشش نفوذی تحت تأثیر قرار می‌گیرند. این اثر بر روی منحنی‌های شاخه آنودی نسبت به شاخه کاتدی مشهودتر است. بنابراین می‌توان گفت که حضور لایه پوشش آلومینیوم - تیتانیوم، واکنش انحلال آهن را در مقایسه با واکنش احیاء اکسیژن به مقدار بیشتری تحت تأثیر قرار می‌دهد. از آنجایی که میزان تخلخل در پوشش نفوذی آلومینیوم - تیتانیوم نسبت به پوشش آلومینیوم و تیتانیوم کمتر است بنابراین سرعت خوردگی کاهش می‌یابد [۲۷ و ۲۸].

با توجه به نتایج حاصل، وجود هم‌زمان دو عنصر Al و Ti در پوشش باعث کاهش جریان خوردگی در مقایسه با نمونه‌های دیگر شده است. بنابراین حضور ترکیباتی نظیر AlTi و Al_3Ti در کنار FeTi باعث شده تا حفره‌های موجود در پوشش نسبت به نمونه‌های دیگر تا حد زیادی کمتر شود، بنابراین کانال‌های نفوذ یون خورنده کاهش یافته و مقاومت به خوردگی افزایش یافته است. تشکیل فاز FeTi خواص خوردگی را به طور چشمگیری افزایش می‌دهد [۲۹].



شکل ۴ - منحنی پلاریزاسیون نمونه‌های پوشش داده شده با عناصر Al، Ti و Al-Ti

جدول ۳ - نتایج حاصل از آزمایش پلاریزاسیون نمونه‌های پوشش داده شده و Blank

نمونه	β_a (mV/Decade)	β_c (mV/Decade)	E_{corr} (mV) Vs SCE	i_{corr} ($\mu A/cm^2$)	R_p (Ωcm^2)
Blank	۱۱۵	۲۳۳	-۳۱۶	۱/۸۷	۱۷/۸۷
Al	۵۱	۳۱۵	-۴۴۳	۳/۲۱	۵/۹۳
Ti	۹۰	۲۶۸	-۳۳۹	$3/6 \times 10^{-2}$	۸۱۲
Al-Ti	۲۱۲	۱۵۳	-۹۷۶	$4/55 \times 10^{-4}$	۸۴۸۰۶

بالا و مربوط به فصل مشترک پوشش - الکترولیت، و ثابت زمانی دوم مرتبط با فرکانس‌های پایین و بیانگر شرایط فصل مشترک زیر لایه - الکترولیت می‌باشد [۳۰].

مدول امپدانس از منحنی‌های بد قابل اندازه‌گیری است. بالاتر بودن مدول امپدانس در فرکانس‌های پایین بیانگر بهتر بودن خواص حفاظتی پوشش می‌باشد. از آنجایی که مدول امپدانس برای پوشش نفوذی آلومینیوم - تیتانیوم نسبت به سایر پوشش‌ها مقدار بالاتری دارد می‌توان گفت لایه نفوذی آلومینیوم - تیتانیوم در برابر محیط خورنده مقاومت بیشتری از خود نشان می‌دهد [۳۱].

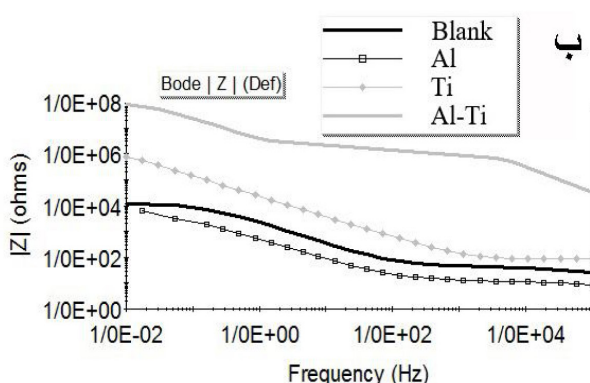
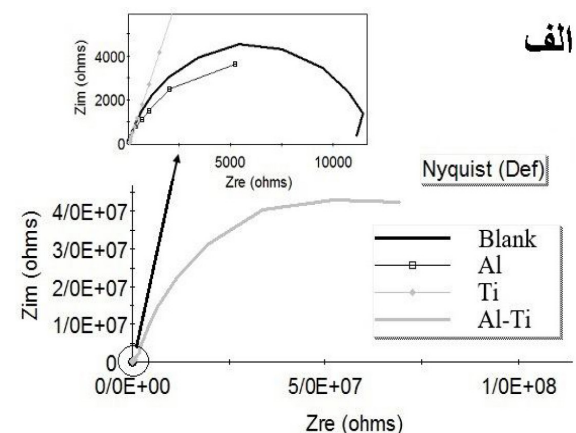
شکل ۶ مدارهای معادل مربوط به منحنی‌های امپدانس الکتروشیمیایی نمونه‌های پوشش داده شده را نشان می‌دهد. نتایج حاصل از آنالیز و شبیه‌سازی منحنی‌های امپدانس در جدول ۴ ارائه شده است. CPE_{dl} عنصر فاز ثابت در لایه دوگانه، R_{ct} مقاومت انتقال بار،

۳-۲-۲ - آزمون طیف نگاری امپدانس الکتروشیمیایی

شکل ۵ منحنی امپدانس الکتروشیمیایی نمونه‌های پوشش داده شده با عناصر Al، Ti و Al-Ti را نشان می‌دهد. همان‌طور که در شکل ۵ - الف مشاهده می‌شود با افزایش خواص خوردگی این پوشش‌ها، قطر دایره نایکوئیست بزرگتر می‌شود. بررسی منحنی‌های بد (شکل ۵ - ب) نیز نشان می‌دهد که تیتانیوم اثر قابل توجهی بر روی بهبود مقاومت پلاریزاسیون دارد.

شباهت شکل منحنی‌های نایکوئیست علیرغم اندازه متفاوت آنها بیانگر این موضوع است که فرآیند خوردگی این پوشش‌ها مکانیزم یکسانی دارند. بر اساس شکل منحنی‌های نایکوئیست می‌توان گفت فرآیند خوردگی نمونه‌های پوشش داده شده شامل دو ثابت زمانی می‌باشد. وجود دو حلقه در منحنی‌های نایکوئیست نیز این موضوع را اثبات می‌کند. ثابت زمانی اول مرتبط با فرکانس‌های

زبری بیشتر سطح است [۳۶ و ۳۷]. این پارامتر برای پوشش نفوذی آلومینیوم و پوشش نفوذی تیتانیوم کمترین مقدار را دارد و در نتیجه این پوشش‌ها بیشترین زبری سطح را ایجاد می‌کنند. مقادیر بالاتر n بیانگر وجود تخلخل کمتر در پوشش است. پوشش نفوذی آلومینیوم - تیتانیوم، n بیشتری نسبت به پوشش نفوذی آلومینیوم و پوشش نفوذی تیتانیوم دارد در نتیجه این پوشش متراکم تر و دارای تخلخل کمتری می‌باشد و نفوذ محلول به داخل آن مشکل تر است. در پوشش Al-Ti دو عنصر آلومینیوم و تیتانیوم به طور هم‌زمان وارد پوشش می‌شوند و ترکیباتی نظیر AlTi و Al_3Ti را به وجود می‌آورند. قرار گرفتن این ترکیبات در کنار FeTi باعث متراکم شدن پوشش شده و از به وجود آمدن میکرو ترک‌ها و همچنین کانال‌های نفوذ یون خورنده Cl^- در پوشش جلوگیری می‌کنند. به همین علت افزایش قابل ملاحظه‌ای در R_{coat} مشاهده می‌گردد. در ضمن با متراکم تر شدن پوشش مقادیر CPE_{coat} و CPE_{dl} کاهش یافته و متعاقباً افزایش R_{coat} و R_{ct} را به ترتیب به دنبال خواهد داشت. نتایج فوق با نتایج حاصل از پلاریزاسیون مطابقت دارد.

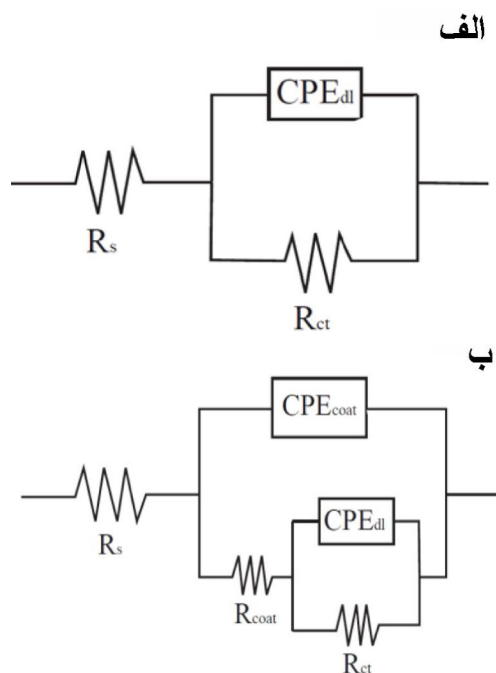


شکل ۵ - منحنی‌های امپدانس الکتروشیمیایی نمونه‌های Blank و پوشش داده شده به طور جداگانه با Al و Ti و به طور هم‌زمان با Al و Ti (الف) منحنی نایکویست، (ب) منحنی بد

CPE_{coat} عنصر فاز ثابت در پوشش اعمالی، R_{coat} مقاومت پوشش اعمالی، n ضریب ناهمگنی سطح که ۱ برای رفتار خازن خالص، صفر برای رفتار مقاومت خالص و ۱ - برای رفتار القاگر خالص است. مقدار R_{ct} بیان‌کننده مقاومت آلیاژ در برابر خوردگی است، بنابراین سرعت خوردگی با R_{ct} متناسب است. از ویژگی‌های ذاتی این نوع پوشش‌دهی می‌توان به وجود میکرو ترک‌ها، حفرات ریز و نایکنواختی‌هایی در سطح اشاره کرد (شکل ۱ - الف و شکل ۲ - الف) [۹]. همین عوامل باعث کاهش مقاومت به خوردگی این پوشش‌ها نسبت به نمونه Blank (نمونه شاهد) می‌شود. همان‌طور که در جدول ۴ مشاهده می‌شود R_{ct} نمونه پوشش داده شده با آلومینیوم نسبت به نمونه Blank کمتر است که می‌تواند ناشی از متراکم نبودن این پوشش بر روی سطح، وجود میکرو حفره‌ها در پوشش و همچنین نفوذ سخت آلومینیوم به سطح نسبت به تیتانیوم و ترکیب شدن با آهن می‌باشد. اما در مورد پوشش Ti به علت این که تیتانیوم نسبت به آلومینیوم فعال تر و دارای ضریب نفوذ بیشتری است [۲۹ و ۳۲] آسانتر به سطح نفوذ کرده و با آهن ترکیب می‌شود و پوشش متراکم‌تری را بر روی سطح ایجاد می‌کند، از این رو مقادیر R_{coat} و R_{ct} افزایش می‌یابد.

علاوه بر این پوشش Al-Ti کمترین مقدار CPE_{coat} و CPE_{dl} را در بین سایر پوشش‌ها دارد که این مقادیر به ترتیب بیانگر خواص حفاظتی بهتر پوشش و نفوذ کمتر الکترولیت به فصل مشترک فلز/پوشش می‌باشند. بالاتر بودن مقاومت انتقال بار در پوشش نفوذی آلومینیوم - تیتانیوم نسبت به پوشش نفوذی آلومینیوم حاکی از کمتر بودن سطوح فعال بر روی پوشش است. لو و همکارانش نشان دادند ظرفیت پوشش متناسب با میزان نفوذپذیری آن است [۳۳]. بنابراین مقادیر بالاتر CPE بیانگر وجود تخلخل بیشتر در پوشش است. پوشش نفوذی آلومینیوم - تیتانیوم، CPE کمتری نسبت به سایر پوشش‌ها دارد. در نتیجه این پوشش متراکم تر و دارای تخلخل کمتری می‌باشد و نفوذ محلول به داخل آن مشکل تر است. این موضوع کاملاً با تصویر SEM بدست آمده از مورفولوژی سطح پوشش‌ها مطابقت دارد (شکل ۱ و ۲). علاوه بر این ظرفیت لایه مضاعف برای پوشش مذکور کمترین مقدار ممکن است که این امر بیانگر کاهش نفوذ محلول به فصل مشترک فلز/پوشش به دلیل کاهش سطح در معرض محیط خورنده است [۳۴].

n فاکتور بی نظمی سطح و مقدار آن بین ۰/۵ تا ۱ می‌باشد. زمانی که این مقدار به یک نزدیک باشد پوشش مانند یک خازن خالص عمل می‌کند و با نزدیک شدن این مقدار به ۰/۵، رفتار پوشش از یک دی الکتریک ایده ال انحراف دارد [۳۵]. علاوه بر این، این پارامتر میزان زبری سطح را نشان می‌دهد و مقادیر کمتر آن بیانگر



شکل ۶ - مدارهای معادل مربوط به منحنی‌های امپدانس الکتروشیمیایی نمونه‌های (الف) Blank و (ب) پوشش داده شده

جدول ۴ - پارامترهای به دست آمده از شبیه‌سازی منحنی‌های امپدانس الکتروشیمیایی نمونه‌های Blank و پوشش داده شده

پارامتر	Blank	Al	Ti	Al-Ti
$R_s (\Omega\text{cm}^2)$	۳۹/۰۸	۸/۹۶	۰/۰۱	۰/۰۸
$\text{CPE}_{\text{coat}} (\text{F}.\text{cm}^{-2})$	$9/88 \times 10^{-6}$	۰/۰۲۹	$2/49 \times 10^{-6}$	$9/61 \times 10^{-10}$
n_1	۰/۸	۰/۶۳	۰/۹۸	۰/۸۹
$R_{\text{coat}} (\Omega\text{cm}^2)$	-	۶/۱۱۴	۸۳/۴۴	$1/03 \times 10^6$
$\text{CPE}_{\text{dl}} (\text{F}.\text{cm}^{-2})$	-	۰/۰۰۰۲۱	$1/01 \times 10^{-5}$	$5/91 \times 10^{-8}$
n_2	-	۰/۸۶	۰/۷۹	۰/۸۳
$R_{\text{ct}} (\Omega\text{cm}^2)$	$1/22 \times 10^4$	$1/05 \times 10^4$	$2/78 \times 10^6$	$1/08 \times 10^8$
$\sum \chi^2$	۰/۰۲	۰/۰۰۲	۰/۰۰۱	۰/۰۴

نتیجه‌گیری

- ۱- پوشش Al، Ti و رسوب همزمان Al-Ti بر روی زیر لایه AISI 430 با روش سمانتاسیون ایجاد شد.
- ۲- پوشش‌های تیتانیوم و آلومینیوم - تیتانیوم سطحی یکنواخت، بدون ترک و حفره را از خود نشان دادند.
- ۳- نتایج آزمون پلاریزاسیون پتانسیودینامیک در محلول کلرید سدیم ۳/۵٪ نشان داد که نمونه پوشش داده شده با آلومینیوم - تیتانیوم کمترین جریان خوردگی ($4/55 \times 10^{-4} \mu\text{A}$) را در مقایسه با نمونه پوشش داده شده با تیتانیوم ($3/6 \times 10^{-2} \mu\text{A}$) و نمونه پوشش داده شده با آلومینیوم ($3/21 \mu\text{A}$) و نمونه بدون پوشش ($1/87 \mu\text{A}$) دارد.
- ۴- نتایج طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی نشان داد که با متراکم تر شدن پوشش، مقاومت پوشش اعمالی و مقاومت انتقال بار و در نتیجه مقاومت پلاریزاسیون افزایش می‌یابند.

مراجع

- [1] C. H. Hsu, C. K. Lin, K. H. Huang, K. L. Qu, Improvement on hardness and corrosion resistance of ferritic stainless steel via PVD-(Ti, Cr) N coatings, *Surface and Coatings Technology*, Vol. 231, pp. 380-384, 2012.
- [2] A. Di Paola, D. Shukla, and U. Stimming, Photoelectrochemical study of passive films on stainless steel in neutral solutions, *Electrochimica Acta*, Vol. 36, pp. 345-352, 1991.
- [3] D.D Macdonald, Passive films, nature's exquisitely nano-engineered protection system, *Current Applied Physics*, Vol. 4, pp. 129-132, 2004.
- [4] H. Nanjo, Nanoscale surface properties of iron treated by electrochemical and physico-chemical methods, *Current Applied Physics*, Vol. 6, pp. 448-452, 2006.
- [5] G. Okamoto, and T. Shibata, Stability of passive stainless steel in relation to the potential of passivation treatment, *Corrosion Science*, Vol. 10, pp. 371-37, 1970.
- [6] Wijesinghe, T. And D. Blackwood, Characterisation of passive films on 300 series stainless steels, *Applied Surface Science*, Vol. 253, pp. 1006-1009, 2006.
- [7] *Metals Handbook*, Properties and selection iron, steel and high performance alloys, ASM international, Vol. 1, p. 841, 1994.
- [8] A.S. Fouda, M. Abdallah, S.M. Al-Ashrey, A.A. Abdel-Fattah, Some crown ethers as inhibitors for corrosion of stainless steel type 430 in aqueous solutions, *Desalination*, Vol. 250, pp. 538-543, 2010.
- [9] J. Creus, , H. Idrissi, H. Mazille, F. Sanchette, Jacquot, P, Corrosion behaviour of Al/Ti coating elaborated by cathodic arc PVD process onto mild steel substrate, *Thin Solid Films*, Vol. 346, pp. 150-154, 1999.
- [10] N. Padhy U. KamachiMudali, V. Chawla, R. Chandra, B. Raj, Corrosion behaviour of single (Ti) and duplex (Ti-TiO₂) coating on 304L stainless steel in nitric acid medium, *Materials Chemistry and Physics*, Vol. 130, pp. 962-972, 2011.
- [11] M.R. Bateni,., P. Wei, X. Deng, A. Petric, Spinel coatings for UNS 430 stainless steel interconnects, *Surface and Coatings Technology*, Vol. 201, pp. 4677-4684, 2007.
- [12] G. Goward, Progress in coatings for gas turbine airfoils, *Surface and Coatings Technology*, Vol. 108, pp. 73-79, 1998.
- [13] P. Wei, X. Deng, M. R. Bateni, A. Petric, Oxidation and electrical conductivity behavior of spinel coatings for metallic interconnects of solid oxide fuel cells, *Corrosion*, Vol. 63, pp. 529-536, 2007.
- [14] *Metals Handbook*, Nonferrous Alloy and special – purpose Material. Ninth Edition ed. Vol. 2, 1983.
- [15] S.S. Abd El Rehim, H.H. Hassan, and M.A. Amin, Corrosion inhibition study of pure Al and some of its alloys in 1.0 M HCl solution by impedance technique, *Corrosion Science*, Vol. 46, pp. 5-25, 2004.
- [16] H. Ebrahimifar, M. Zandrahimi, Oxidation and Electrical Behavior of Mn-Co-Coated Crofer 22 APU Steel Produced by a Pack Cementation Method for SOFC Interconnect Applications, *Oxidation of metals*, Vol. 84, pp. 129-149, 2015.
- [17] H. Ebrahimifar, M. Zandrahimi, Evaluation of the parabolic rate constant during different types of oxidation tests for spinel coated Fe-17%Cr alloy, *Oxidation of metals*, Vol. 75, pp. 125-141, 2010.

- [18] H. Ebrahimifar, M. Zandrahimi, Mn coating on AISI 430 ferritic stainless steel by pack cementation method for SOFC interconnect applications, *Solid State Ionics*, Vol. 183, pp.71-79, 2011.
- [19] U.R. Evans, the Corrosion and Oxidation of Metals, Edward Arnold, London, 1960.
- [20] D. Chaliampalias, G. Stergioudis, S. Skolianos and G. Vourlias, The effect of the deposition temperature and activator concentration on the structure of NiCrBSi coatings deposited on low carbon steels by pack cementation process, *Materials Letters* 62 (2008) 4091–4093.
- [21] H. Ebrahimifar, M. Zandrahimi, Oxidation and electrical behavior of AISI 430 coated with cobalt spinels for SOFC interconnect applications, *Surface and Coatings Technology*, Vol. 206, pp. 75-81, 2011.
- [22] T.L. Hu, H.L. Huang, D. Gan, T.Y. Lee, The microstructure of aluminized type 310 stainless steel, *Surf. Coat. Technol.*, Vol. 201, pp. 3502–3509, 2006.
- [23] M. Zandrahimi , J. Vatandoost, , H. Ebrahimifar, Pack cementation coatings to improve high-temperature oxidation resistance of AISI 304 stainless steel, *Materials Engineering and Performance*, Vol. 21, pp. 2074–2079, 2012.
- [24] D. Xie, G. Wan, M. M, H. Sun, N. Huang, Deformation and corrosion behaviors of Ti–O film deposited 316L stainless steel by plasma immersion ion implantation and deposition, *Surface and Coatings Technology SCT*, Vol. 214, pp. 117-123, 2013.
- [25] A. Pardo, M.C. Merino, A.E. Coy, F. Viejo, R. Arrabal, E. Matykina, Pitting corrosion behavior of austenitic stainless steels combining effects of Mn and Mo additions, *Corrosion Science*, Vol. 50, pp. 1796-1806, 2008.
- [26] G. Y. Li, J. S. Lian, L. Y. Niu, Z. H. Jiang, and Q. Jiang, Growth of zinc phosphate coatings on AZ91D magnesium alloy, *Surface and Coating Technology*, Vol. 201, Pp. 1814-1820, 2006.
- [27] H. Ashassi-Sorkhabi, D. Seifzadeh, and H. Harrafi, Phosphatation of iron powder metallurgical samples for corrosion protection, *Journal of Iranian Chemical Society*, Vol. 4, Pp. 72–77, 2007.
- [28] M. Fouladi, and A. Amadeh, Effect of phosphating time and temperature on microstructure and corrosion Behavior of magnesium phosphate coating, *ElectrochimicaActa*, Vol. 106, Pp. 1-12, 2013.
- [29] Wachtell, R.L., Diffusion coating for metals, Google Patents, 1966.
- [30] E. Abedi Esfahani, H. Salimijazi, M. A. Golozar, J. Mostaghimi, and L. Pershin, “Study of Corrosion Behaviour of Arc Sprayed Aluminium Coating on Mild Steel,” *Journal of Thermal Spray Technology*, Vol. 21, Pp. 1195-1202, 2012.
- [31] Y. Zhao, Z. Zhang, L. Yu, and T. Jiang, Hydrophobic polystyrene/electro-spun polyaniline coatings for corrosion Protection, *Synthetic Metals*, Vol. 234, Pp. 166-174, 2017.
- [32] Mishin, Y. and C. Herzig, Diffusion in the Ti–Al system, *Acta materialia*, Vol. 48, pp. 589-623, 2000.
- [33] H. Lu, S. Zhang, W. Li, Y. Cui, and T. Yang, Synthesis of graphene oxide-Based sulfonated oligoanilines coatings for synergistically enhanced corrosion protection in 3.5% NaCl solution, *ACS Applied Materials and Interfaces*, Vol. 9, Pp. 4034-4043, 2017.
- [34] I. Danaee, M. Gholami, M. RashvandAvei, and M. H. Maddahy, Quantum chemical and experimental Investigations on inhibitory behavior of amino–iminotautomeric equilibrium of 2-aminobenzothiazole on steel corrosion in H₂SO₄ solution, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, Vol. 26, Pp. 81-94, 2015.

- [35] S. Pourhashem, M. R. Vaezi, A. Rashidi, and M. R. Bagherzadeh, Exploring corrosion protection properties of solvent based epoxy-graphene oxide nanocomposite coatings on mild steel, Corrosion Science, Vol. 115, Pp. 78-92, 2017.
- [36] I.D. Raistrick, D.R. Franceschetti, and J.R. Macdonald, Impedance Spectroscopy Theory, Experiment, and Application, John Wiley & Sons, New Jersey, 2005.
- [37] M. A. Amin, K.F. Khaled, Q. Mohsen, and H. A. Arida, A study of the inhibition of iron corrosion in HCl solutions by some amino acids, Corrosion Science, Vol. 52, Pp. 1684–1695, 2010.