

بررسی تاثیر مولیبدات بر پتانسیل بازرویینی فولاد زنگ نزن آستنیتی ۳۱۶

ریحانه ذاکر الحسینی

ریحانه ذاکر الحسینی^۱، محمد هادی موید^۲

دانشگاه فردوسی مشهد، دانشکده مهندسی، گروه مهندسی مواد و متالورژی

rzh.metal@gmail.com

چکیده

فولادهای زنگ نزن، شاخه ای از مواد مهندسی هستند که به دلیل مقاومت به خوردگی بالا در صنایع مختلف مورد استفاده قرار می گیرند. خوردگی موضعی حفره‌ای با تخریب ناگهانی بخش‌های خاصی از لایه‌ی محافظ سطح فلز آشکار می‌شود. هدف از انجام این پژوهش، بررسی رفتار خوردگی حفره‌ای فولاد زنگ نزن ۳۱۶ در محیط حاوی یون کلراید و مولیبدات با استفاده از آزمون پلاریزاسیون پتانسیودینامیک است. بدین منظور نمونه در محلول‌هایی با غلظت ۰/۵، ۰/۰۵ و ۰/۰۰۵ مولار از یون کلراید و ۰/۰۵، ۰/۰۰۵ و ۰/۰۰۰۵ مولار مولیبدات در دمای ثابت مورد بررسی قرار گرفت. نتایج آزمون پلاریزاسیون پتانسیودینامیک نشان می‌دهد که با افزایش صد برابری غلظت یون کلراید در محلول از ۰/۰۰۵ به ۰/۵ مولار، پتانسیل حفره‌دار شدن و بازرویینی نمونه به ترتیب از ۳۵۸/۳ به ۱۴۹/۳ میلی‌ولت (نسبت به الکتروود مرجع کالومل) و از ۱۳۲/۸ به ۳۸/۲ میلی‌ولت کاهش می‌یابد. از طرفی حضور ۰/۰۵ مولار یون مولیبدات در محلول ۰/۵ مولار یون کلراید و ۰/۰۰۵ مولار از یون مذکور در محلول حاوی ۰/۰۵ مولار یون کلراید منجر به افزایش پتانسیل حفره‌دار شدن به ترتیب به مقدار ۳۱۸/۷ و ۴۰۹/۲ میلی‌ولت خواهد شد. پتانسیل بازرویینی در این شرایط نیز از ۳۸/۲- به ۲۵/۳ میلی‌ولت و از ۱۳۲/۸ به ۲۰۰/۴ میلی‌ولت در حضور یون مولیبدات افزایش یافته است. تحلیل‌ها نشان می‌دهد افزایش غلظت مولیبدات باعث افزایش پتانسیل حفره‌دار شدن و بازرویینی فولاد مورد نظر و کلراید باعث افزایش امکان وقوع خوردگی حفره‌ای و کاهش پتانسیل بازرویینی شده است.

کلمات کلیدی: خوردگی حفره‌ای، فولاد زنگ نزن آستنیتی، یون مهاجم کلراید، مولیبدات، پتانسیل بازرویینی، پلاریزاسیون پتانسیودینامیک.

^۱ - کارشناسی ارشد خوردگی و حفاظت از مواد، گروه مهندسی مواد و متالورژی، دانشکده مهندسی، دانشگاه فردوسی مشهد

^۲ - استاد، گروه مهندسی مواد و متالورژی، دانشکده مهندسی، دانشگاه فردوسی مشهد

مقدمه

تشریح اهمیت فولادهای زنگ نزن به دلیل مقاومت به خوردگی بالای این آلیاژها در جهان امروز بر کسی پوشیده نیست. حضور حداقل ۱۲٪ کرم در ترکیب شیمیایی این فولادها منجر به تشکیل لایه‌ای رویین روی سطح شده که از خوردگی فلز زیرلایه جلوگیری خواهد نمود. فولادهای زنگ‌نزن آستنیتی از جمله فولاد ۳۱۶ از پرکاربردترین این آلیاژهاست که در زمینه‌های گوناگونی از جمله در محیط‌های دریایی کاربرد دارد [۱، ۲]. این دسته از آلیاژها در برخی محیط‌های کاری از وقوع خوردگی موضعی همچون خوردگی حفره‌ای رنج می‌برند [۳-۷]. حفره‌دار شدن تنها در محیط‌هایی حاوی آنیون‌های مهاجم رخ می‌دهد. رایج‌ترین آنیون مهاجم، یون کلراید شناخته شده که تقریباً در محیط‌های دریایی حضور دارد. پس از تخریب موضعی لایه‌ی رویین، فرآیند خوردگی با انحلال یون‌های فلزی زیر لایه و ورود آن‌ها به درون حفره ادامه می‌یابد. انحلال یون‌های فلزی و هیدرولیز شدن مولکول‌های آب، اسیدی شدن محلول درون حفره را در پی دارد. با کاهش pH محلول، غلظت پروتون‌ها درون حفره به تدریج افزایش می‌یابد. از طرفی به دلیل برقراری خاصیت الکترون خنثایی درون حفره، آنیون‌های مخرب نیز وارد آن شده و شرایط مخرب تشدید می‌شود. ذکر این نکته ضروری است که خوردگی حفره‌ای شامل دو مرحله‌ی جوانه‌زنی و رشد و گسترش حفره می‌باشد. یون‌های مخرب موجود در محلول، در هر دو مرحله‌ی جوانه‌زنی و رشد تاثیر به‌سزایی بر فرآیند حفره‌دار شدن دارند [۸-۱۱]. ممانعت‌کننده‌ها، افزودنی‌هایی هستند که با ایجاد تغییر روی سطح فلز، محیط و یا هر دو خوردگی را تحت کنترل قرار می‌دهند. از ویژگی‌های برجسته‌ی بازدارنده‌های خوردگی علاوه بر کاهش سرعت خوردگی، سازگاری با محیط زیست می‌باشد. یکی از پرکاربردترین بازدارنده‌های خوردگی، یون مولیبدات می‌باشد. افزودن مولیبدات تأثیر به‌سزایی بر خوردگی حفره‌ای فولاد زنگ نزن در محلول‌های خنثی حاوی یون کلراید دارد [۱۲]. در بررسی‌های انجام شده در سال ۱۹۵۱ نشان داده شد که مولیبدات با تشکیل ترکیبات غیر قابل حل روی سطح مانع از خوردگی شدن نمونه می‌شود [۱۳]. لیز لاو^۳ در تحقیقی روی نمونه‌های فولادی در محیط حاوی یون کلراید نشان داد که نقش بازدارندگی یون مولیبدات در حضور اکسیژن قابل ملاحظه است [۱۴]. کداما^۴ و همکارانش در رابطه با رویینگی آهن در محلول حاوی کلراید نظراتی ارایه دادند و نشان دادند که حضور مولیبدات باعث کاهش جریان خوردگی می‌شود [۱۵]. همچنین حضور مولیبدات باعث کاهش تعداد و شدت حفره‌های شبه پایدار می‌شود و این بدین معناست که مولیبدات می‌تواند مکان‌های فعال سطح را بلوکه و غیر فعال کند [۱۶]. مولیبدات با توجه به اینکه شعاع بزرگ‌تری نسبت به کلراید دارد؛ اما نفوذ پذیری خوبی دارد و این سایز بزرگ مانع نفوذ

³ Lizlovs

⁴ Kodama

مولیبدات به داخل حفره نمی شود. به علت حضور میدان الکتریکی و همچنین دافعه بین آنیون کلراید و مولیبدات (هر دو دارای بار منفی هستند)، امکان حضور کلراید روی سطح کاهش پیدا می کند. در اثر حضور مولیبدات دو اتفاق ممکن است رخ دهد؛ تشکیل یک لایه ترکیبات غیر قابل حل روی سطح آخال که این شرایط منجر به کاهش وقوع جوانه زنی حفرات ناپایدار می شود و همچنین حضور مولیبدات در داخل فیلم اکسیدی از حضور کلراید و اثرات مخربش می کاهد [۱۶، ۱۷].

مواد و روش تحقیق

آماده سازی نمونه

ترکیب شیمیایی فولاد زنگ آستنیتی ۳۱۶ در جدول ۱ نمایش داده شده است. به منظور انجام آزمون -های الکتروشیمی، نمونه های استوانه ای با سطح مقطع 0.785 سانتی متر مربع آماده سازی شد. با هدف جلوگیری از وقوع خوردگی شیاری در فصل مشترک نمونه و رزین، سطح جانبی آن پولیش آینه ای شده و به مدت ۹۰۰ ثانیه در محلول 0.1 مولار سدیم سولفات در پتانسیل 850 mV نسبت به الکتروود مرجع کالومل، قرار داده شد. پیش از انجام هر آزمون خوردگی، سطح نمونه با استفاده از سنباده ی 60 تا 1200 تحت عملیات سنباده زنی قرار گرفته و سپس با آب مقطر شست و شو داده می شد.

جدول ۱- ترکیب شیمیایی فولاد زنگ نزن آستنیتی ۳۱۶

Fe	Cr	Ni	Mo	Mn	Si	C	P	S
پایه	۱۸/۱	۱۰/۵	۲/۱	۱/۹	۰/۴	۰/۰۵	۰/۰۲	۰/۰۱۲

آماده سازی محلول ها

به منظور تهیه ی محلول های مورد استفاده در این پژوهش، از نمک های سدیم کلراید و سدیم مولیبدات با خلوص آزمایشگاهی استفاده شد. محلول هایی مورد نظر با غلظت 0.5 ، 0.05 و 0.005 مولار کلراید و 0.05 و 0.005 مولار مولیبدات تهیه و آزمون ها در این محلول ها انجام شد.

آزمون های الکتروشیمی

آزمون‌های الکتروشیمی مورد نظر توسط دستگاه پتانسیواستات ACM Instrument و در یک پیل سه الکترودی صورت پذیرفت. لازم به ذکر است که این پیل شامل: نمونه‌ی فولاد زنگ‌نزن به عنوان الکترود کاری، الکترود کالومل به عنوان الکترود مرجع و یک صفحه پلاتینی با سطح مقطع ۲ سانتی متر مربع به عنوان الکترود کمکی می‌باشد. آزمون الکتروشیمی مورد استفاده در این پژوهش، آزمون پلاریزاسیون با پتانسیل متغیر^۵ است. در آغاز این آزمون با هدف پایدار شدن پتانسیل خوردگی نمونه، پتانسیل مدار باز نمونه به مدت ۹۰۰ ثانیه درون محلول اندازه گیری شد. سپس الکترود از پتانسیل ۵۰ mV منطقه‌ی کاتدی تا وقوع خوردگی حفره‌ای و افزایش ناگهانی شدت جریان با نرخ روبش ۱ mV/s نسبت به الکترود مرجع کالومل پلاریزه شد. پس از رسیدن شدت جریان به مقدار $300 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ، به منظور کسب اطمینان از وقوع خوردگی حفره‌ای و اندازه‌گیری پتانسیل بازرویینیگی (E_{rep}) یا پتانسیل حفاظت جهت روبش معکوس شد. لازم به ذکر است که آزمون‌های پلاریزاسیون با پتانسیل متغیر در هر محلول و در شرایط مشابه ۱۵ بار تکرار شد. دلیل این امر تأیید تکرار پذیری آزمون و صحت داده‌ها می‌باشد.

نتایج و بحث

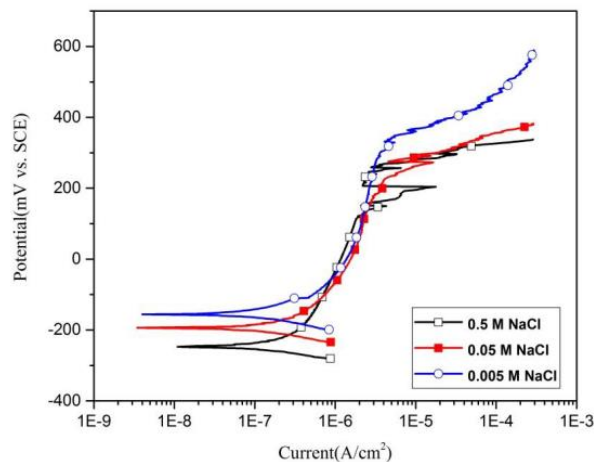
بررسی تأثیر یون کلراید بر پتانسیل حفره‌دار شدن

شکل ۱ نمودار پلاریزاسیون با پتانسیل متغیر نمونه‌ی مورد نظر در سه غلظت مختلف از کلراید در دمای اتاق را نمایش می‌دهد. بر اساس این منحنی، پتانسیلی که در آن، منحنی دچار تغییر ناگهانی در شیب با افزایش قابل ملاحظه‌ی شدت جریان می‌شود به عنوان پتانسیل حفره‌دار شدن در نظر گرفته شده‌است. در این آزمون، شمای منحنی وقوع حفرات ناپایدار و دوباره رویین شدن آن‌ها در منطقه‌ی پسیو و در پتانسیل‌های کمتر از پتانسیل حفره‌دار شدن را نمایش می‌دهد. این رفتار به صورت نوسان شدت جریان در منحنی پلاریزاسیون در محدوده‌ی پسیویتی مشخص است. همچنین نتایج بیانگر آن است که با افزایش غلظت یون کلراید، پتانسیل حفره‌دار شدن فولاد کاهش می‌یابد.

لازم به ذکر است که به طور کلی حفره‌دار شدن پدیده‌ای آماری و احتمالی بوده و در نتیجه، شرایط سنباذه‌زنی و مورفولوژی سطح می‌تواند بر پتانسیل حفره‌دار شدن تأثیر داشته باشد. بنابراین تکرار این آزمون با تعداد دفعات قابل قبول خطای اندازه‌گیری پتانسیل حفره‌دار شدن را به مقدار قابل ملاحظه‌ای کاهش می‌دهد

⁵. Potentiodynamic test

[۱۸، ۱۹]. در نتیجه بررسی مقادیر پتانسیل حفره دار شدن نمونه پس از ۱۵ تکرار محاسبه و مقدار میانگین آن به عنوان پتانسیل حفره دار شدن در غلظت موردنظر گزارش شده است.

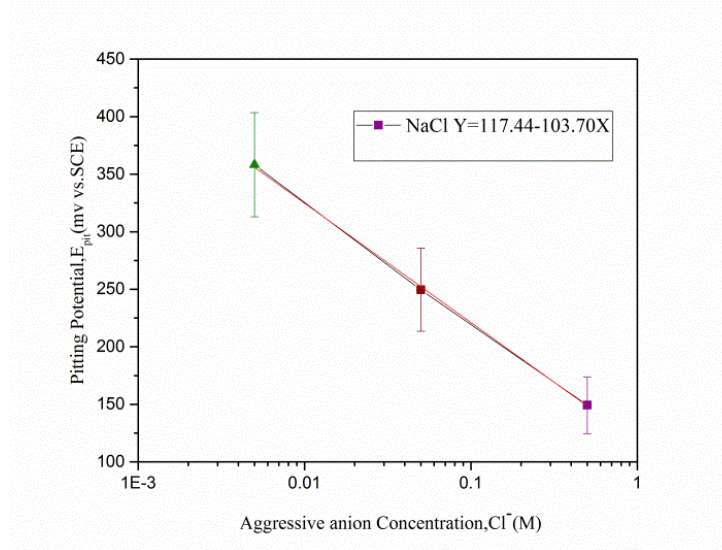


شکل ۱- نمایش آزمون پلاریزاسیون با پتانسیل متغیر فولاد زنگ نزن ۳۱۶ در غلظت های ۰/۵، ۰/۰۵ و ۰/۰۰۵ مولار یون کلراید.

شکل ۲، مقادیر میانگین پتانسیل حفره دار شدن به همراه بازه ی خطا در سه غلظت مذکور یون کلراید را نمایش داده است. با توجه به این منحنی همانند نتایج منتشر شده توسط سایر محققان، پتانسیل حفره دار شدن با لگاریتم غلظت یون مخرب رابطه ی خطی دارد [۸، ۱۱، ۲۰]. رابطه ی خطی پتانسیل حفره دار شدن و غلظت یون های مهاجم در رابطه ی (۱) نمایش داده شده است:

$$E_p = A - B \log C_x \quad (1)$$

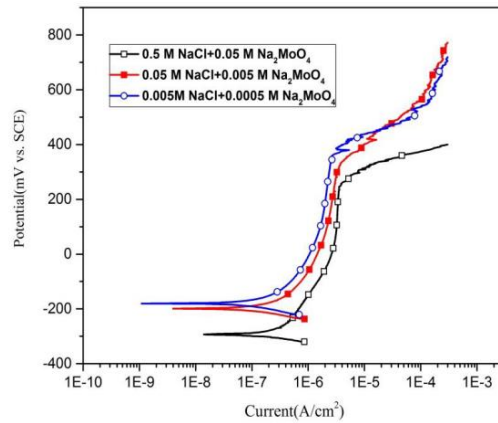
در این معادله A و B مقادیر ثابت، E_p پتانسیل حفره دار شدن و C_x غلظت آنیون های مهاجم تعریف شده است. در این پژوهش، ثابت A و B برای محلول حاوی یون کلراید به ترتیب ۱۱۷/۴۴ mV/SCE و ۱۰۳/۷۰ mV/SCE محاسبه شده است. این مقدار با مقادیر گزارش شده برای ثابت B (در محدوده ی ۵۰-۱۰۰) در دیگر منابع هم خوانی دارد [۲۱].



شکل ۲- میانگین پتانسیل حفره دار شدن فولاد زنگ نزن ۳۱۶ در غلظت های ۰/۵، ۰/۰۵ و ۰/۰۰۵ مولار کلراید و برازش خطی آن.

بررسی تاثیر بازدارندگی مولیبدات

شکل ۳ نمودارهای پلاریزاسیون پتانسیو دینامیک را برای سه غلظت مشخص از نمک کلراید و مولیبدات نمایش می دهد. افزودن مولیبدات باعث افزایش پتانسیل حفره دار شدن شده است.

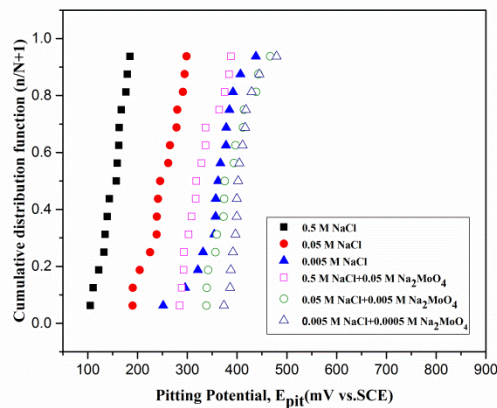


شکل ۳- نمایش آزمون پلاریزاسیون برای ۳ غلظت مختلف مولیبدات.

شکل ۴ نمودار توزیع تجمعی پتانسیل حفره دار شدن منحنی های پلاریزاسیون را برای محلول های کلراید و مولیبدات نشان می دهد. محور افقی در این شکل ها پتانسیل حفره دار شدن و محور عمودی تابع توزیع تجمعی است که بر اساس رابطه زیر تعریف می شود.

$$P(t) = \frac{n}{N+1} \quad (2)$$

در رابطه فوق، n ، شماره ی هر آزمون تعیین E_{pit} و N تعداد کل آزمون هاست [۲۲]. نمودارهایی که با بهره گیری از این تابع رسم می شوند، مقایسه ی بهتر داده ها را امکان پذیر کرده و درک صحیحی را نیز از پراکندگی داده ها ارائه می دهند. با استفاده از نمودارهای توزیع تجمعی می توان مقدار میانه ی توزیع احتمال پتانسیل حفره دار شدن، یعنی $P(t) = 0.5$ را در نظر گرفت. همان طور که در شکل ۴ مشاهده می شود پتانسیل حفره دار شدن با افزایش غلظت نمک کلراید کاهش می یابد و با افزودن نمک مولیبدات این مقدار افزایش می یابد



شکل ۴- آزمون پلاریزاسیون با پتانسیل متغیر فولاد زنگ نزن ۳۱۶ در محلول، به ترتیب شامل یون کلراید و مولیبدات در غلظت های (۰/۵ و ۰/۰۵)، (۰/۰۵ و ۰/۰۰۵) و (۰/۰۰۵ و ۰/۰۰۰۵) مولار.

جدول شماره ۲ مقادیر میانه ی پتانسیل حفره دار شدن برای نمونه ی فولادی در محلول های مختلف از کلراید و مولیبدات را نشان می دهد.

جدول ۲- پتانسیل حفره دار شدن در محلول هایی از Na_2MoO_4 و NaCl

E_{pit} (mV)	محلول
۱۴۹/۳	۰/۵ M NaCl
۲۴۹/۶	۰/۰۵ M NaCl
۳۵۸/۳	۰/۰۰۵ M NaCl
۳۱۸/۷	۰/۵ M NaCl + ۰/۰۵ M Na_2MoO_4
۳۸۸/۲	۰/۰۵ M NaCl + ۰/۰۰۵ M Na_2MoO_4
۴۰۹/۳	۰/۰۰۵ M NaCl + ۰/۰۰۰۵ M Na_2MoO_4

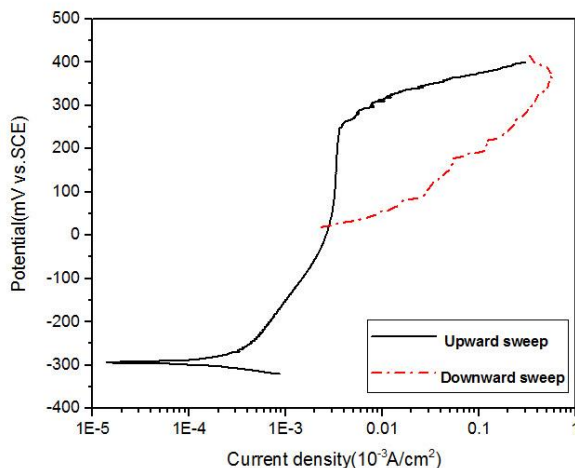
شکل ۵ منحنی پلاریزاسیون و روبش وارون آن، برای فولاد زنگ نزن ۳۱۶ در محلول $\text{M Na}_2\text{MoO}_4$ و $۰/۰۵ \text{ M NaCl} + ۰/۰۵$ نشان می دهد.

در منحنی پلاریزاسیون با پتانسیل متغیر پس از افزایش شدت جریان تا مقدار $۳۰۰ \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ و اطمینان از تشکیل حفره پایدار جهت روبش معکوس شده تا حفرات تشکیل شده روپین گردد. چنانچه شکست در منحنی پلاریزاسیون ناشی از خوردگی حفره ای باشد؛ روبش وارون پتانسیل در شدت جریان های بالاتر، منجر به ایجاد یک حلقه ی پسماند^۶ در نمودار خواهد بود. اگر حفره ای در سطح الکتروود شکل گرفته باشد؛ با کاهش پتانسیل، به سمت بازروپین شدن پیش خواهد رفت. ولی این بازروپینگی، نه در پتانسیل حفره دار شدن؛ که در پتانسیلی پایین تر از آنچه پتانسیل بازروپینگی نام دارد؛ اتفاق می افتد. این حلقه ی پسماند در شکل نشان داده شده است. از عوامل موثر بر پتانسیل بازروپینگی موثر می توان به نرخ روبش و عمق حفره نام برد، هر چقدر حفره عمیق تر باشد این مقدار کاهش می یابد [۲۳-۲۵].

اگر شکست در اثر واکنشی آندی روی سطح باشد؛ حلقه ی پسماند وجود نداشته و ادامه ی منحنی شدت جریان روی خودش بازمی گردد؛ مانند آنچه در فراروپینگی^۷ شاهد هستیم.

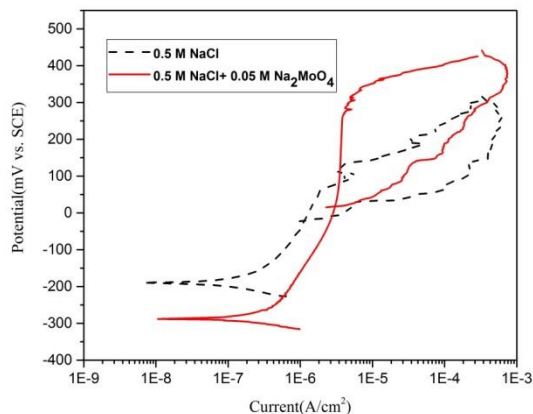
^۶ Hysteresis loop

^۷ Transpassivity



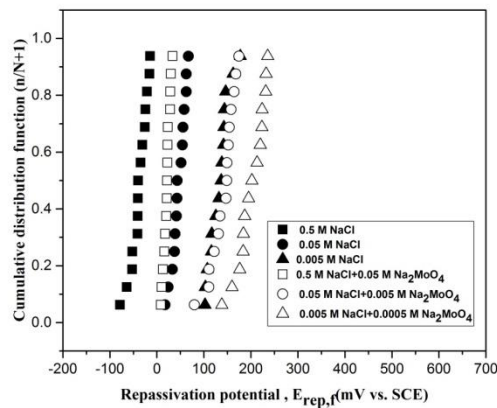
شکل ۵- نمایش منحنی پلاریزاسیون فولاد زنگ‌نزن ۳۱۶ در محلول $0.5 \text{ M NaCl} + 0.05 \text{ M Na}_2\text{MoO}_4$ به همراه بخش روبش وارون پتانسیل. روبش وارون متناظر با حفره‌دار شدن به صورت ترسیمی در شکل آمده‌است.

در شکل ۶ مشاهده می‌شود که افزودن مولیبدات علاوه بر افزایش پتانسیل حفره‌دار شدن، باعث افزایش مقدار پتانسیل بازروئینگی می‌شود و بازروئین شدن حفره در روبش معکوس در پتانسیل‌های مثبت‌تری اتفاق می‌افتد.



شکل ۶- منحنی پلاریزاسیون پتانسیو دینامیک برای محلول‌هایی از کلراید و مولیبدات به همراه بخش روبش وارون و نمایش پتانسیل بازروئینگی.

شکل ۷ توزیع تجمعی پتانسیل بازروئینگی الکترودهای صفحه‌ای، را برای محلول‌های ترکیبی از کلراید و مولیبدات نشان می‌دهد. بر اساس این شکل، توزیع طبیعی داده‌ها و بازه‌ی تغییرات آن‌ها برای هر ۶ محلول مورد مطالعه به خوبی قابل درک است. روشن است که پتانسیل بازروئینگی در این حالت نیز مطابق با الگوی تغییرات پتانسیل حفره‌دار شدن، تغییر می‌کند. به بیان دقیق‌تر هرچه حضور کلراید در محلول توده کم‌رنگ‌تر و حضور مولیبدات پررنگ‌تر باشد؛ رشد حفره پایدار تشکیل شده، در پتانسیل‌های بالاتری و آسان‌تر متوقف خواهد شد. محققان نشان دادند که بهترین حالت بازدارندگی یون مولیبدات برای فولاد زنگ نزن ۳۱۶ در دمای اتاق، زمانی است که غلظت آنیون مهاجم کلراید ۱۰ برابر آنیون مولیبدات باشد [۱۶، ۱۷]. با توجه به منحنی-های شکل ۱ و ۳، می‌توان دریافت که این فولاد در تمامی محیط‌ها دارای رفتار رویینگی بوده و در بازه‌ی رویینگی، شدت جریانی کمتر از $4 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ را دارا می‌باشد. ذکر این نکته ضروری است که رفتار رویینگی در حضور غلظت‌های بیشتر کلراید ضعیف‌تر بوده و شدت جریان رویینگی افزایش می‌یابد. هم‌چنین رویینگی نمونه در حضور یون مولیبدات استوارتر از کلراید است. افزایش پتانسیل حفره‌دار شدن در حضور یون مولیبدات نشان می‌دهد که احتمال حفره‌دار شدن فولاد زنگ‌نزن در حضور مولیبدات ناچیز و تقریباً غیرممکن می‌باشد. مکانیزم وقوع خوردگی حفره‌ای در حضور یون کلراید، نفوذ این یون مهاجم به جای اکسیژن موجود در لایه رویین و تخریب لایه‌ی محافظ می‌باشد؛ این در حالی است که حضور مولیبدات در محلول حاوی یون کلراید منجر به جذب رقابتی بین این دو یون در لایه‌ی رویین خواهد شد. در این جذب رقابتی یون مولیبدات جای یون کلراید روی سطح را گرفته و با ایجاد لایه‌ی محافظ، مانع پیشرفت خوردگی حفره‌ای در سطح فلز می‌شود. هم‌چنین در حضور یون مولیبدات، تعداد و بزرگی نوسانات ناشی از وقوع حفرات ناپایدار کاهش یافته که این حالت نشان دهنده‌ی رقابت برای جذب سطحی هم‌زمان کلراید و مولیبدات می‌باشد [۱۶]. این نتیجه می‌تواند منجر به افزایش پتانسیل حفره‌دار شدن در نمونه شود. این بدان معناست که یون‌های مولیبدات مکان‌های فعال روی سطح را مسدود کرده و نوسان‌های جریان در پتانسیل‌های کمتر از پتانسیل حفره‌دار شدن را کاهش داده که رویین شدن مجدد حفرات ناپایدار را به همراه خواهد داشت [۲۶، ۲۷].



شکل ۷- توزیع تجمعی پتانسیل بازروئینگی، برای محلول‌های ترکیبی از کلراید و مولیبدات.

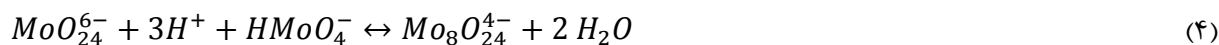
جدول شماره ۳ مقادیر میانه‌ی پتانسیل بازروئینگی برای نمونه‌ی فولادی در محلول‌های مختلف از کلراید و مولیبدات را نشان می‌دهد. نتایج گزارش شده در جدول ۲ و ۳ نشان می‌دهد که کاهش غلظت یون کلراید و یا افزودن مولیبدات باعث افزایش پتانسیل حفره‌دار شدن و پتانسیل بازروئینگی نمونه خواهد شد. علاوه بر این می‌توان دریافت که در سه محیط یون کلراید با غلظت‌های مختلف، با افزایش غلظت آنیون هالیدی، حفره‌دار شدن و بازروئینگی در پتانسیل پایین‌تری رخ می‌دهد. دلیل این امر آن است که در مرحله‌ی جوانه‌زنی حفره، به دلیل تحرک پذیری^۸ پذیری بالای این یون و افزایش غلظت آن، این یون به جای اکسیژن موجود در لایه رویین نشسته و سبب ایجاد شکست در این لایه خواهد شد. از طرفی پس از تشکیل حفرات پایدار نیز هر چه غلظت یون کلراید افزایش یابد؛ یون مهاجم وارد شده به محیط حفره نیز بیشتر خواهد بود و به دنبال آن انحلال فلز و نرخ خوردگی افزایش پیدا خواهد کرد.

⁸ Mobility

جدول ۳- پتانسیل بازرویینگی در محلول‌هایی از NaCl و Na₂MoO₄

E _{repassivation} (mV)	محلول
-۳۹/۲	۰/۵ M NaCl
۴۶/۰	۰/۰۵ M NaCl
۱۳۲/۸	۰/۰۰۵ M NaCl
۲۵/۳	۰/۵ M NaCl + ۰/۰۵ M Na ₂ MoO ₄
۱۴۰/۲	۰/۰۵ M NaCl + ۰/۰۰۵ M Na ₂ MoO ₄
۲۰۰/۴	۰/۰۰۵ M NaCl + ۰/۰۰۰۵ M Na ₂ MoO ₄

از طرفی برخی از منابع، حفره‌دار شدن در حضور آنیون‌های کلراید را به کاهش pH محلول حفره نسبت داده‌اند؛ در نتیجه اثر بازدارندگی یون مولیبدات می‌تواند به افزایش pH محلول حفره از طریق مصرف پروتون و تولید مولکول‌های آب از طریق واکنش‌های زیر وابسته باشد. با نفوذ یون‌های مولیبدات به داخل حفره واکنش‌های زیر به وقوع می‌پیوندند:



مطابق واکنش‌های بالا با احیای مولیبدات یون‌های H⁺ مصرف شده و با کاهش اسیدیته و تولید آب، محیط اسیدی برای رشد حفرات از بین می‌رود. براساس نتایج منتشر شده در برخی از تحقیقات، اگر pH کمتر از ۴ بوده و محیط اسیدی شود مولیبدات مطابق واکنش (۴) دچار پلیمرزاسیون شده و شرایط برای حضور یون مهاجم کلراید سخت‌تر می‌شود. مولیبدات علاوه بر اینکه مانع جوانه‌زنی حفره‌ها می‌شود در مرحله تبدیل جوانه‌ها به حفره‌های پایدار به دلیل کاهش اسیدیته محیط نقش بازدارندگی دارد [۲۷-۳۲].

نتیجه گیری

در این پژوهش با انجام آزمون پتانسیودینامیک سعی شد تا تاثیر یون مولیبدات بر خوردگی حفره‌ای فولاد زنک نزن ۳۱۶ بررسی گردد. از این رو پس از انجام آزمون‌ها، تحلیل نمودارها در محلول‌هایی از کلراید و مولیبدات نتایج زیر حاصل شد:

- ۱- پتانسیل حفره‌دار شدن برای محلول‌های ۰/۵، ۰/۰۵، ۰/۰۰۵ مولار کلراید به ترتیب ۱۴۹/۳، ۲۴۹/۶، ۳۵۸/۳ میلی ولت می‌باشد. افزایش غلظت کلراید، باعث کاهش پتانسیل حفره‌دار شدن می‌شود.
- ۲- کاهش پتانسیل حفره‌دار شدن با افزایش غلظت کلراید، نشان می‌دهد در غلظت‌های بیشتر کلراید، حفره‌دار شدن راحت‌تر اتفاق می‌افتد.
- ۳- پتانسیل حفره‌دار شدن برای محلول‌های ۰/۵، ۰/۰۵، ۰/۰۰۵ مولار کلراید و حضور ۰/۰۰۵، ۰/۰۰۰۵ مولار به ترتیب ۳۱۸/۷، ۳۸۸/۲، ۴۰۹/۳ میلی ولت می‌باشد. افزودن مولیبدات باعث افزایش پتانسیل حفره‌دار شدن، نسبت به زمانی که در محلول مولیبدات نباشد، می‌شود.
- ۴- مقادیر A و B در رابطه خطی بین پتانسیل حفره‌دار شدن و غلظت آنیون مهاجم $130/70 \text{ mV/SCE}$ و $117/44 \text{ mV/SCE}$ به دست آمده‌است.
- ۵- پتانسیل بازرویینگی برای محلول‌های ۰/۵، ۰/۰۵، ۰/۰۰۵ مولار کلراید به ترتیب ۳۹/۲-، ۸/۰، ۱۳۲/۴۶ میلی ولت می‌باشد. افزایش غلظت کلراید، باعث کاهش پتانسیل بازرویینگی می‌شود.
- ۶- پتانسیل بازرویینگی برای محلول‌های ۰/۵، ۰/۰۵، ۰/۰۰۵ مولار کلراید و حضور ۰/۰۰۵، ۰/۰۰۰۵ مولار به ترتیب ۲۵/۳، ۱۴۰/۲، ۲۰۰/۴ میلی ولت می‌باشد. افزودن مولیبدات باعث افزایش پتانسیل بازرویینگی، نسبت به زمانی که در محلول مولیبدات نباشد، می‌شود.

مراجع

- [1] A. Sedriks, "Corrosion of stainless steels, 1996," *Sponsored by The Electrochemical Society, Princeton, NJ, and John Wiley & Sons, New York, 2nd ed., p. vol. 111.*
- [2] J. R. Davis, *Stainless steels*. ASM international, 1994.
- [3] J. Stewart and D. Williams, "The initiation of pitting corrosion on austenitic stainless steel: on the role and importance of sulphide inclusions," *Corrosion Science*, vol. 33, no. 3, pp. 457465-463474, 1992.

- [4] D. E. Williams, M. R. Kilburn, J. Cliff, and G. I. Waterhouse, "Composition changes around sulphide inclusions in stainless steels, and implications for the initiation of pitting corrosion," *Corrosion science*, vol. 52, no. 11, pp. 3702-3716, 2010.
- [5] D. E. Williams, J. Stewart, and P. H. Balkwill, "The nucleation, growth and stability of micropits in stainless steel," *Corrosion Science*, vol. 36, no. 7, pp. 1213-1235, 1994.
- [6] A. Paroni, N. Alonso-Falleiros, and R. Magnabosco, "Sensitization and pitting corrosion resistance of ferritic stainless steel aged at 800 C," *Corrosion*, vol. 62, no. 11, pp. 1039-1046, 2006.
- [7] G. Burstein and S. Vines, "Repetitive nucleation of corrosion pits on stainless steel and the effects of surface roughness," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 148, no. 12, pp. B504-B516, 2001.
- [8] M. Alvarez and J. Galvele, "Pitting corrosion," *Shreir's Corrosion, Elsevier, Oxford*, pp. 772-800, 2010.
- [9] G. Frankel, "Pitting corrosion of metals a review of the critical factors," *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 145, no. 6, pp. 2186-2198, 1998.
- [10] P. Pistorius and G. Burstein, "Metastable pitting corrosion of stainless steel and the transition to stability," *Philosophical Transactions of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, vol. 341, no. 1, pp. 531-559, 1992.
- [11] J. R. Galvele, "Transport processes and the mechanism of pitting of metals," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 123, no. 4, pp. 464-474, 1976.
- [12] P. Kens, "Lochnet v. New York: Rehabilitated and Revised, but Still Reviled," *Journal of Supreme Court History*, vol. 20, no. 1, pp. 31-46, 1995.
- [13] W. Robertson, "Molybdate and tungstate as corrosion inhibitors and the mechanism of inhibition," *Journal of the electrochemical Society*, vol. 98, no. 3, pp. 94-100, 1951.
- [14] E. Lizlovs, "Molybdates as corrosion inhibitors in the presence of chlorides," *Corrosion*, vol. 32, no. 7, pp. 263-266, 1976.
- [15] T. Kodama and J. Ambrose, "Effect of molybdate ion on the repassivation kinetics of iron in solutions containing chloride ions," *Corrosion*, vol. 33, no. 5, pp. 155-161, 1977.
- [16] G. Ilevbare and G. Burstein, "The inhibition of pitting corrosion of stainless steels by chromate and molybdate ions," *Corrosion Science*, vol. 45, no. 7, pp. 1545-1569, 2003.
- [17] V. Zatkalíková, L. Markovičová, and A. Tor-Swiatek, "The Effect of Molybdate on Corrosion Behaviour of AISI 316Ti Stainless Steel in Chloride Environment," *World Academy of Science, Engineering and Technology, International Journal of Chemical, Molecular, Nuclear, Materials and Metallurgical Engineering*, vol. 9, no. 10, pp. 1220-1223, 2015.
- [18] T. Shibata, "1996 WR Whitney Award lecture: Statistical and stochastic approaches to localized corrosion," *Corrosion*, vol. 52, no. 11, pp. 813-830, 1996.
- [19] D. Williams, C. Westcott, and M. Fleischmann, "Stochastic models of pitting corrosion of stainless steels II. Measurement and interpretation of data at constant potential," *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 132, no. 8, pp. 1804-1811, 1985.
- [20] J. Galvele and S. de De Micheli, "Mechanism of intergranular corrosion of Al-Cu alloys," *Corrosion Science*, vol. 10, no. 11, pp. 795-807, 1970.
- [21] R. Newman, M. Ajjawi, H. Ezuber, and S. Turgoose, "An experimental confirmation of the pitting potential model of Galvele," *Corrosion science*, vol. 28, no. 5, pp. 471-477, 1988.
- [22] T. Shibata, "Stochastic studies of passivity breakdown," *Corrosion science*, vol. 31, pp. 413-423, 1990.

- [23] M. Zakeri, M. Naghizadeh, D. Nakhaie, and M. H. Moayed, "Pit Transition Potential and Repassivation Potential of Stainless Steel in Thiosulfate Solution," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 163, no. 6, pp. C275-C281, 2016.
- [24] Y. Yi, P. Cho, A. Al Zaabi, Y. Addad, and C. Jang, "Potentiodynamic polarization behaviour of AISI type 316 stainless steel in NaCl solution," *Corrosion science*, vol. 74, pp. 92-97, 2013.
- [25] S. Al Saadi, Y. Yi, P. Cho, C. Jang, and P. Beeley, "Passivity breakdown of 316L stainless steel during potentiodynamic polarization in NaCl solution," *Corrosion Science*, vol. 111, pp. 720-727, 2016.
- [26] W. Tobler and S. Virtanen, "Effect of Mo species on metastable pitting of Fe18Cr alloys—A current transient analysis," *Corrosion science*, vol. 48, no. 7, pp. 1585-1607, 2006.
- [27] F. Eghbali, M. H. Moayed, A. Davoodi, and N. Ebrahimi, "Critical pitting temperature (CPT) assessment of 2205 duplex stainless steel in 0.1 M NaCl at various molybdate concentrations," *Corrosion Science*, vol. 53, no. 1, pp. 513-522, 2011.
- [28] J. Zhao and Y. Zuo, "The effects of molybdate and dichromate anions on pit propagation of mild steel in bicarbonate solution containing Cl⁻," *Corrosion Science*, vol. 44, no. 9, pp. 2119-2130, 2002.
- [29] M. Stranick, "The Corrosion Inhibition of Metals by Molybdate Part I. Mild Steel," *Corrosion*, vol. 4, no. 6, pp. 296-302, 1984.
- [30] A. Pardo, M. Merino, A. Coy, F. Viejo, R. Arrabal, and E. Matykina, "Pitting corrosion behaviour of austenitic stainless steels—combining effects of Mn and Mo additions," *Corrosion Science*, vol. 50, no. 6, pp. 1796-1806, 2008.
- [31] K. Ogura and T. Ohama, "Pit formation in the cathodic polarization of passive iron IV. Repair mechanism by molybdate, chromate and tungstate," *Corrosion*, vol. 40, no. 2, pp. 47-51, 1984.
- [32] M. Abdallah, B. Jahdaly, M. Salem, A. Fawzy, and A. A. Fattah, "Pitting Corrosion of Nickel Alloys and Stainless Steel in Chloride Solutions and its Inhibition Using Some Inorganic Compounds," 2017.