

بررسی تأثیر میزان ناخالصی آهن بر خواص الکتروشیمیایی آندهای فداشونده Al-Zn-In

علی امیرعبداللهیان^{1*}، محمدصادق میرغفوریان²، محسن نصری³، مهدی عطارچی¹

¹ کارشناس ارشد خوردگی و حفاظت از مواد، شرکت برناگاز

² دکتری برق قدرت، شرکت برناگاز

³ کارشناس برق قدرت، شرکت برناگاز

*E-mail: amirabdollahian_ali@yahoo.com

چکیده

هدف از تحقیق حاضر، بررسی تأثیر میزان وجود عنصر آهن به صورت ناخالصی در آندهای فداشونده Al-Zn-In است. بدین منظور از سه آلیاژ با مقدار آهن 0/07، 0/15 و 0/30 درصد وزنی استفاده شد. نتایج حاصل از آزمون‌های الکتروشیمیایی نشان داد که با افزایش میزان ناخالصی آهن از 0/07 به 0/30 درصد وزنی، در نتیجه وقوع پدیده خودخوری (Self Corrosion) آند، ظرفیت جریان آن از 2571 به 2321 A.h/kg کاهش یافته و راندمان آند نیز از 93 به 84 درصد تنزل می‌یابد.

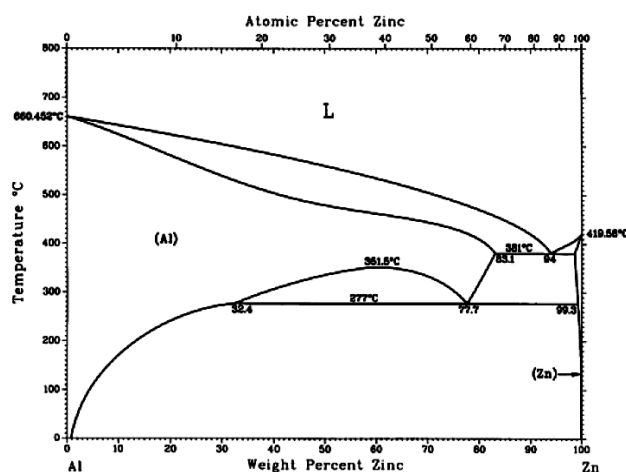
واژه‌های کلیدی: آندهای فداشونده Al-Zn-In، آهن، ظرفیت جریان، راندمان.

1. مقدمه

حفاظت کاتدی یک روش کنترل خوردگی براساس کنترل واکنش‌های آندی و کاتدی به کمک تشکیل یک پیل گالوانیکی می‌باشد [1]. یکی از انواع روش‌های حفاظت کاتدی سازه‌های دریایی، روش حفاظت با استفاده از آندهای فداشونده است. در این روش از فلزی که از لحاظ الکتروشیمیایی پتانسیل منفی‌تری نسبت به سازه دارد استفاده شده و جریان کاتدی در محیط خورنده توسط اتصال الکتریکی این فلز فعال به سازه صورت می‌گیرد [2]. آندهای آلومینیم از جمله آندهای مورد استفاده در روش آندهای فداشونده می‌باشند که به منظور حفاظت سازه‌ها و شناورهای دریایی بکار می‌روند [3]. کاربرد آندهای آلومینیم در آب شور که مقاومت الکتریکی پایینی دارد، بهترین انتخاب می‌باشد زیرا ظرفیت جریان بالاتر و مصرف کمتر آن‌ها نسبت به آندهای روی و منیزیم در آب شور، آن‌ها را برای سازه‌های دریایی بسیار مناسب و مقرون به صرفه می‌سازد [4].

پتانسیل منفی آلومینیم و تمایل شدید آن به اکسید شدن، منجر به تشکیل لایه پسیو در سطح و انتقال پتانسیل آن به سمت مقادیر مثبت می‌شود. با افزودن عناصر آلیاژی به آلومینیم و سوق دادن آن به سمت ناحیه فعال می‌توان به آلیاژی مناسب به عنوان آند فداشونده دست یافت. از میان عناصر آلیاژی که به این منظور به آلومینیم اضافه می‌شوند، برخی مانند روی، منیزیم و کادمیم نقش به‌ساز و برخی نظیر جیوه، ایندیم و قلع نقش فعالساز را ایفا می‌کنند [5-7].

روی یکی از مهمترین عناصر آلیاژی است که به آندهای آلومینیم اضافه می‌شود. برطبق نمودار فازي آلایژ AL-Zn (شکل 1)، روی حلالیت زیادی در آلومینیم داشته و اکثراً به صورت محلول جامد (فاز α) است [8]. در آلایژ AL-Zn، روی به سمت مناطق بین دندریتی و مرزخانه‌ها متمایل می‌شود که این امر به دلیل ترکیب آلایژ و نرخ سرد شدن آن می‌باشد و مقدار زیاد آن می‌تواند باعث ایجاد حفره و کاهش خواص الکتروشیمیایی شود [9].

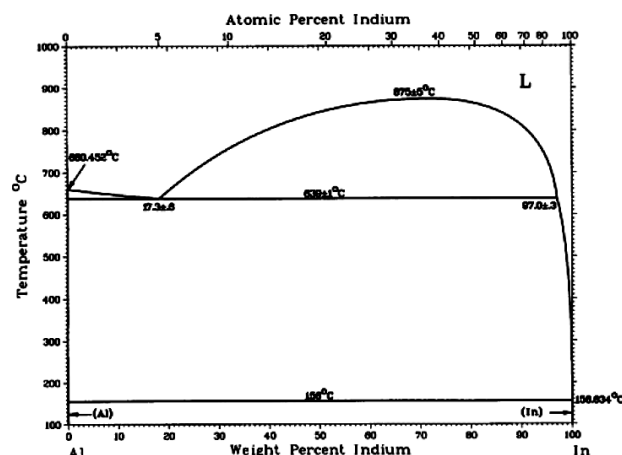


شکل (1): نمودار فازي آلایژ Al-Zn [8]

میزان مجاز عنصر روی در آندهای Al-Zn-In برطبق استانداردهای DNV-RP-B401 [10] و NORSOK S-503 [11] در محدوده 2/5-5/75 و براساس استانداردهای BS 7361 [12] و IPS-M-TP-750 [13] در محدوده 3-5 درصد وزنی تعریف شده است.

ایندیم یک فعالساز قابل اطمینان برای آلومینیم است. ایندیم برطبق مکانیزم انحلال-رسوب مجدد با تشکیل آلایژ سطحی Al-In، پتانسیل جذب کلر را به سمت مقادیر منفی‌تر می‌برد. تحت یک میدان الکتریکی، کلر در فصل مشترک محلول / اکسید جذب سطحی شده و به دنبال آن نمک‌های هیدروکسیل کلراید آلومینیم تشکیل می‌شوند. فرآیند جذب سطحی کلر و تشکیل فیلم نمکی، به یون‌های کلر اجازه عبور و رسیدن به سطح آلومینیم را می‌دهد که نتیجه آن ممانعت از پسیو شدن مجدد آلومینیم است [3، 14].

برطبق نمودار فازي آلایژ Al-In (شکل 2)، انحلال ایندیم در آلومینیم کم می‌باشد [8]. میزان مجاز عنصر ایندیم در آندهای Al-Zn-In براساس استانداردهای DNV-RP-B401 و NORSOK S-503 در محدوده 0/015-0/040 و مطابق استانداردهای BS 7361 و IPS-M-TP-750 به ترتیب در محدوده 0/01-0/03 و 0/02-0/05 درصد وزنی تعریف شده است [10-13]. افزایش بیش از حد ایندیم باعث ایجاد پدیده خودخوری آند شده و منجر به کاهش راندمان آن می‌گردد [15].



شکل (2): نمودار فازي آلایژ Al-In [8]

حضور آهن در آندهای فداشونده Al-Zn-In باعث افزایش خوردگی ذاتی و کاهش ظرفیت جریان و راندمان آند می‌شود. براساس مطالعات و تحقیقات انجام شده در صورتی که عنصر آهن در آند تولید شده بیش از حد مجاز (0/09 درصد وزنی برطبق استاندارد DNV-RP-B401) باشد، با آلومینیم ترکیب بین فلزی $FeAl_3$ را تولید نموده که این ترکیب بین فلزی نسبت به کل آلیاژ پتانسیل کاتدی مثبت‌تری دارد. این ترکیب در آلیاژ به عنوان کاند و زمینه به عنوان آند عمل می‌نماید و با ایجاد پدیده خودخوری در آند باعث مصرف جریان تولید شده توسط آلیاژ زمینه شده و جریان خروجی از آند به سمت سازه مورد حفاظت را کاهش می‌دهد [3، 9].

میزان مجاز عنصر آهن در آندهای Al-Zn-In بر طبق استانداردهای DNV-RP-B401 و NORSOK S-503 حداکثر 0/09 و براساس استاندارد IPS-M-TP-750 حداکثر 0/10 درصد وزنی تعریف شده است [10، 11، 13].

برای حل مشکل آهن در آندهای فداشونده Al-Zn-In معمولاً می‌توان از دو روش استفاده نمود:

(الف) کنترل میزان آهن در آلباژ اولیه از طریق انتخاب شمش با خلوص مناسب و جلوگیری از ورود آهن به آلباژ در حین فرآیند ریخته‌گری.

(ب) افزودن عناصر آلیاژی مانند منیزیم یا منگنز که تأثیر مخرب آهن را کاهش می‌دهند.

در این مقاله سعی شده است تا تأثیر میزان ناخالصی آهن بر خواص الکتروشیمیایی آندهای فداشونده Al-Zn-In بررسی شده و میزان آهن در آلیاژ از طریق انتخاب شمش با خلوص مناسب و جلوگیری از ورود آهن در حین تولید، کنترل شود.

2. روش تحقیق

در این تحقیق از سه نوع آلیاژ Al-Zn-In با میزان عنصر آهن متفاوت بر طبق جدول 1 استفاده شده است.

جدول (1): ترکیب شیمیایی آلیاژهای Al-Zn-In با میزان آهن متفاوت مورد استفاده در تحقیق حاضر

Cu (wt%)	Fe (wt%)	Si (wt%)	In (wt%)	Zn (wt%)	نوع ألياف / تركيب
0/001	0/07	0/08	0/02	4	ألياف 1
0/001	0/15	0/08	0/02	4	ألياف 2
0/001	0/30	0/08	0/02	4	ألياف 3

به منظور تولید هر سه نوع آلیاژ بالا از شمش آلومینیم شرکت المهدی با خلوص بالا (بالاتر از 99/85 درصد) استفاده شده است. در مورد آلیاژ 1 فرایند همزدن مذاب و ریخته‌گری با استفاده از ابزارهای غیرآهنی با دمای ذوب بالا صورت پذیرفته در حالی که در تولید آلیاژهای 2 و 3 ابزارهای آهنی بدون روکش و دایکوت بکار برده شده و بنا به شرایط میزان آهن آنها نسبت به آلیاژ 1 به 2 برابر در آلیاژ 2 و به 4 برابر در آلیاژ 3 افزایش یافته است.

آزمون الکتروشیمیایی بر طبق استاندارد DNV-RP-B401 روی نمونه‌ها انجام شد. بر اساس این آزمون، نمونه‌ها به صورت استوانه‌هایی به قطر 1 ± 0.1 و طول 5 ± 0.5 سانتی‌متر تراشکاری شده و حفره‌ای به قطر تقریبی 2 میلی‌متر در انتهای نمونه‌ها به منظور اتصال میله نگهدارنده تیتانیومی تعبیه شد. در این آزمون از یک ظرف فولادی استوانه‌ای به قطر 20 و طول 30 سانتی‌متر به عنوان کاتد و آب دریای شبیه سازی شده مطابق استاندارد ASTM D 1141 به منظور الکترولیت استفاده شد. با بکارگیری یک منبع تغذیه DC در طول 4 روز (96 ساعت) مدت زمان تست، دانسیته جریان‌های مختلفی به صورت زیر به نمونه‌ها اعمال گردید:

روز اول: $1/5 \text{ mA/m}^2$

روز دوم: 0/4 mA/m²

روز سوم: 4 mA/m^2

روز چهارم: $1/5 \text{ mA/m}^2$

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 نمونه‌ها ثبت گردید. شکل 3 تصویر آزمون الکتروشیمیایی آندهای Al-Zn-In را بر طبق استاندارد DNV-RP-B401 نشان می‌دهد.



شکل (3): تصویر آزمون الکتروشیمیایی آندهای Al-Zn-In

برای محاسبه ظرفیت جریان، نرخ مصرف و راندمان آندهای Al-Zn-In به ترتیب از فرمول (1)، (2) و (3) استفاده می‌شود:

$$(1) \text{ Current Capacity (A.h/kg)} = (0.8433 \times \Delta W_{Cu} \times 1000) / \Delta W_{Al}$$

$$(2) \text{ Consumption Rate (kg/A.Year)} = 8760 / \text{Current Capacity}$$

$$(3) \text{ Efficiency (\%)} = (\text{Current Capacity} / 2763) \times 100$$

که در آن ΔW_{Cu} اختلاف وزن سیم مسی کولومتر (gr) و ΔW_{Al} اختلاف وزن نمونه (gr) پس از گذشت 4 روز می‌باشد. 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 (SCE) اندازه گیری و ثبت گردید. آزمون الکتروشیمیایی برای هر آلیاژ سه بار تکرار شده و نتایج مشابهی را در پی داشت که نشان دهنده تکرارپذیری نتایج حاصل از این آزمون است.

3. بحث و نتیجه‌گیری

جدول 2 میزان پتانسیل مدار بسته، ظرفیت جریان، نرخ مصرف و راندمان سه نوع آلیاژ Al-Zn-In را که از آزمون الکتروشیمیایی بدست آمده، نشان می‌دهد.

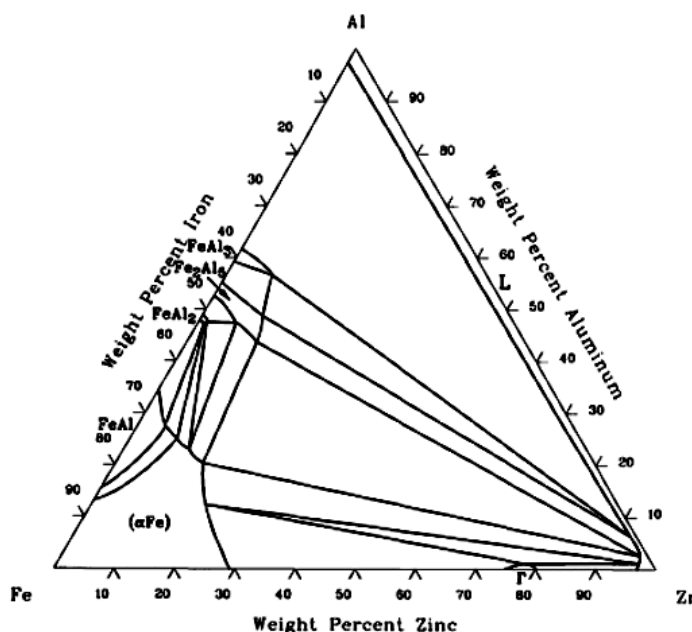
جدول (2): نتایج حاصل از آزمون الکتروشیمیایی آندهای Al-Zn-In

نوع آلیاژ	پتانسیل مدار بسته (V vs. SCE)	ظرفیت جریان (A.h/kg)	نرخ مصرف (kg/A.Year)	راندمان (%)
آلیاژ 1	-1/08	2571	3/41	93
آلیاژ 2	-1/03	2445	3/58	89
آلیاژ 3	-1/00	2321	3/77	84

همان طور که مشاهده می شود با افزایش میزان آهن در آلیاژ از 0/07 به 0/15 و 0/30 درصد وزنی، پتانسیل آند به سمت مقادیر مثبت تر سوق یافته و از 1/08- ولت به ترتیب به 1/03- و 1/00- ولت افزایش می یابد. همچنین ظرفیت جریان آند از 2571 به ترتیب به 2445 و 2321 A.h/kg و کاهش یافته که متعاقباً افزایش نرخ مصرف و کاهش راندمان آند را در پی خواهد داشت.

بررسی نتایج حاصل از آزمون الکتروشیمیایی نشان می دهد که فقط آلیاژ 1 از لحاظ خواص الکتروشیمیایی با الزامات استاندارد DNV-RP-B401 منطبق بوده و آلیاژهای 2 و 3 مورد پذیرش نمی باشند. براساس الزامات این استاندارد میزان پتانسیل مدار بسته آند Al-Zn-In باید منفی تر از 1/05- ولت و ظرفیت جریان آن حداقل 2500 A.h/kg باشد [10].

حضور آهن در آندهای Al-Zn-In سبب ایجاد ترکیب بین فلزی $FeAl_3$ می شود (شکل 4)، پس با افزایش میزان آهن، مقدار این ترکیب بین فلزی نیز در زمینه افزایش می یابد. $FeAl_3$ نسبت به زمینه کاتدی تر بوده و بنابراین مناطق آندی و کاتدی درون آند تشکیل شده و با ایجاد پدیده خودخوری، ظرفیت جریان کاهش، نرخ مصرف افزایش و متعاقباً راندمان آند کاهش می یابد [3، 9].



شکل (4): نمودار فازی آلیاژ Al-Zn-Fe در دمای 700 درجه سانتی گراد [8]

دلیل دیگری که می تواند کاهش ظرفیت جریان در آندهای Al-Zn-In را با افزایش میزان آهن موجود در آن توجیه نماید انحلال آهن به صورت عنصری در آلومینیم و رسوب عنصری بر سطح آند می باشد که باعث ایجاد مناطق کاتدی در سطح شده و افزایش نرخ مصرف و کاهش ظرفیت جریان را در پی خواهد داشت [3، 16].

از مجموع مطالعات و آزمون های الکتروشیمیایی انجام شده، می توان نتایج زیر را به صورت خلاصه استنتاج نمود:

- 1) با افزایش میزان آهن در آندهای فداشونده Al-Zn-In، مقدار پتانسیل مدار بسته آند به سمت مقادیر مثبت سوق می یابد.
- 2) با افزایش میزان آهن در آندهای فداشونده Al-Zn-In، میزان ظرفیت جریان آند کاهش یافته و متعاقباً نرخ مصرف افزایش و راندمان آن کاهش می یابد.
- 3) به منظور کاهش میزان ناخالصی آهن در آندهای فداشونده Al-Zn-In و کاهش مشکلات ناشی از آن باید در فرآیند تولید، از شمش آلومینیم با خلوص بالا (بالتر از 99/85 درصد) استفاده نموده و از ورود آهن از طریق ابزارهای مربوط به ریخته گری به مذاب جلوگیری نمود.

4. تشکر و قدردانی

بدینوسیله از کلیه همکاران واحد تولید، مهندسی و توسعه و آزمایشگاه خوردگی شرکت برناگداز که ما را در انجام آزمون ها و تألیف این مقاله یاری نمودند، سپاسگذاری می نمایم.

5. مراجع

- 1) NACE Standard RP0176, "Corrosion Control Of Steel, Fixed Offshore Platform Associated with Petroleum Production", 1983.
- 2) B. S. Wyatt, "Cathodic Protection of Fixed offshore Structures", 1981.
- 3) C. F. Schrieber, "Relationship of Chemical Coponents and Imparities of Aluminum Galvanic Anodes upon the Cathodic Protection of Marine Structures", Designing Cathodic Protection Systems for Marine Structures and Vehicles, ASTM STP 1370, H. P. Hack Ed., American Society for Testing and Materials, West Conshohocken, 1999.
- 4) ASM Handbook, Corrosion, American Society for metals, Vol. 13, 1992.
- 5) A. G. Munoz et al., "Corrosion of an Al-Zn-In Alloy in Chloride media", Corrosion Science, 2002, Vol. 44.
- 6) M. A. Talversa et al., "EIS Testing of New Aluminum Sacrificial Anodes", Journal of Applied Electrochemistry, Vol. 32, 2002.
- 7) H. A. Shayeb et al., "Effect of Gallium Ions on The Electrochemical Behavior of Al, Al-Sn and Al-Zn-Sn Alloys in Chloride Solutions", Corrosion Science, Vol. 43, 2001.
- 8) ASM Handbook, Alloy Phase Diagram, American Society for Metals, Vol. 3, 1992.
- 9) 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, 1999.
- 10) DNV Standard RP-B-401, "Cathodic Protection Design", 2010.
- 11) NORSOK Standard M-503, "Cathodic Protection", 2007.
- 12) BS Standard 7361, "Cathodic Protection", 1991.
- 13) IPS Standard M-TP-750, "Material and Equipment Standard for Cathodic Protection", 1997.
- 14) سمیه قباحی و همکاران "بررسی تأثیر منیزیم بر رفتار الکتروشیمیایی آندهای آلومینیومی فعال شده توسط ایندیم در محیط مشابه آب دریا"، هشتمین کنگره سالانه انجمن مهندسين متالورژی ایران، دانشگاه صنعتی اصفهان، 1383.
- 15) F. Robin, "Aluminum Alloys Suitable for Sacrificial Anodes", U. S. Patent, NO.4885045, 1989.
- 16) R. F. Crundwell, "Sacrificial Anodes-old & New", 3rd Ed, Artech house, London, 1989.