

ارزیابی عددی و تجربی خوردگی حفره‌ای آلیاژ زنگ نزن CUSTOM ۴۵۰ در محیط کلریدی

یوسف ملاپور^۱، اسماعیل پورسعیدی^{۱*}، حسن شایانی جم^۲ و امید پدram^۱
۱. دانشکده فنی و مهندسی، گروه مکانیک، دانشگاه زنجان، زنجان
۲. دانشکده شیمی، دانشگاه زنجان، زنجان

(دریافت مقاله: ۱۳۹۹/۲/۳۰ - دریافت نسخه نهایی: ۱۳۹۹/۸/۱۸)

چکیده- عوامل خوردنده در حضور بار مکانیکی در پره‌های کمپرسور توربین گازی پدیده‌هایی چون خوردگی حفره‌ای، ترک خوردگی تنش‌ی و خستگی خوردگی را به وجود می‌آورند. بر اثر تماس ذرات ساینده و مواد خوردنده، سطح پره‌ها حفره‌دار شده که منشأ بروز ترک‌ها هستند. بنابراین ضروری است با شناخت مکانیسم آن، از وقوع آن در صورت امکان جلوگیری کرد. هدف اصلی این مقاله بررسی عددی و تجربی رشد حفره خوردگی در فولاد زنگ نزن CUSTOM ۴۵۰ و دستیابی به مقادیر کرنش در حفره در حال رشد است. در این راستا ابتدا نمونه خمش دو نقطه‌ای ساخته شده و به کمک آزمون پتانسیو استاتیک تحت پتانسیل mV_{SCE} ۳۵۰ در محلول ۳/۵ درصد وزنی سدیم کلرید قرار می‌گیرد تا نمونه در محل خمش بیشینه دچار خوردگی حفره‌ای شود. سپس حفره‌های رشد یافته مورد بررسی عددی قرار می‌گیرد. به کمک روش همبستگی تصاویر دیجیتال، کرنش در محل حفره‌ها محاسبه شده و رابطه‌ای برای تخمین زمان کرنش بیشینه در حفره‌های خوردگی به دست آمده است. بنابراین با داشتن کرنش بیشینه جهت رشد حفره پیش‌بینی می‌شود. در انتها با شبیه‌سازی فرایند حفره‌دار شدن نمونه بدون تنش تحت پتانسیل mV_{SCE} ۳۵۰ در محلول ۳/۵ درصد وزنی سدیم کلرید در نرم‌افزار کامسول، تغییرات غلظت یون‌های ایجاد شده، تغییرات پتانسیل الکتریکی و چگالی جریان خوردگی در حفره نشان داده می‌شود. پتانسیل با پیشروی در عمق کاهش یافته و چگالی جریان خوردگی در عمق ۱۸ میکرومتری بیشینه مقدار خود را دارد. بدین ترتیب بدون نیاز به امکانات پیشرفته آزمایشگاهی برای رویش و تحلیل سطح، می‌توان اطلاعات مفیدی از شرایط خوردگی سطح به دست آورد.

واژه‌های کلیدی: خوردگی حفره‌ای، کرنش موضعی، شبیه‌سازی حفره‌دار شدن، آلیاژ CUSTOM ۴۵۰.

Numerical and Experimental Evaluation of Pitting Corrosion of CUSTOM 450 Stainless Steel Alloy in Chloride Environment

Y. Mollapour¹, E. Poursaeidi^{1*}, H. Shayani-jam² and O. Pedram¹

1. Department of Mechanical Engineering, University of Zanjan, Zanjan, Iran.
2. Department of Chemistry, University of Zanjan, Zanjan, Iran

Abstract: Corrosive factors along with mechanical loads on the gas turbine compressor blades, cause phenomena such as

*: مسئول مکاتبات، پست الکترونیکی: epsaeidi@znu.ac.ir

pitting corrosion, stress corrosion cracking and corrosion fatigue. Due to erosion of particles in the presence of a corrosive environment, pitting happens on the blade surfaces, which is a source of subsequent cracks. Therefore, it is necessary to get knowledge of its mechanism in order to prevent the phenomena as much as possible. The main purpose of this paper is to investigate the growth of pitting corrosion in CUSTOM 450 stainless steel and to obtain strain values in the growing pits at the maximum bending region. In this regard, a two-point bending specimen was made and subjected to a potentiostatic test under the potential of 350 mV_{SCE} in the 3.5 wt% sodium chloride solution. Then the propagated pits were numerically examined. By the digital image correlation method, the local strain was calculated in the pits and a relation was presented to obtain the maximum strain time. Therefore, growth direction of pitting corrosion could be estimated by having maximum strain region. Finally, by simulating the pitting corrosion process of a stress-free sample under the potential of 350 mV_{SCE} in 3.5 wt% sodium chloride solution in COMSOL Multiphysics software, variations in the concentration of ions, electric potential, and corrosion current density were shown in the existing pit. The potential was decreased by moving in-depth and the maximum current density was found at the depth of 18 μm. Thus, without the need of advanced laboratory facilities for surface scanning and analysis, useful information from surface corrosion conditions could be obtained.

Keywords: Pitting corrosion, Stress corrosion cracking, Pitting corrosion simulation, CUSTOM 450.

فهرست علائم

L	طول نمونه	C	غلظت اولیه
t	ضخامت نمونه	D	ضریب نفوذ
t ₁	زمان	E	مدول الاستیسیته
ε	کرنش واقعی	H	فاصله دو تکیه‌گاه
σ	تنش کششی در محل خمش بیشینه	k	ثابت تجربی
		K	ثابت تعادل (ثابت انحلال‌پذیری)

۱- مقدمه

الکتروشیمیایی در سطح الکتروود است [۷-۵]. این فنون در فرایند خوردگی به صورت موضعی، قادر به توصیف دقیق اطلاعات میکروسکوپی نیستند.

طی چند دهه گذشته، بسیاری از فنون میکروسکوپی با وضوح مکانی در علم خوردگی بهبود یافته و معرفی شده است که می‌تواند به دو دسته فناوری مشاهده همزمان^۴ و مشاهده در شرایط خاص^۵ تقسیم شوند. در میکروتکنولوژی مشاهده در شرایط خاص مانند میکروسکوپ الکترونی روبشی^۶ معمولاً نیاز است نمونه در شرایط خلأ زیاد مورد بررسی قرار گیرد که در این حالت مطالعه رشد خوردگی موضعی دشوار است. میکروتکنولوژی مشاهده همزمان مانند میکروسکوپ نیروی اتمی^۷، میکروسکوپ تونل زنی روبشی^۸، میکروسکوپ سلولی الکتروشیمیایی روبشی^۹، میکروسکوپ لیزری روبشی کانفوکال^{۱۰} و میکروسکوپ الکتروشیمیایی روبشی^{۱۱}، دارای وضوح مکانی بالایی است [۱۰-۸]. بنابراین آزمایش‌های

محیط کاری کمپرسورها دارای مقادیر چشمگیری از نمک‌های سدیم، پتاسیم، گوگرد و آمونیاک است. مقادیر کمی از گازهای موجود در هوای ورودی به کمپرسور می‌تواند شرایط اسیدی ایجاد کند. در تأسیسات نزدیک دریا، نمک‌های کلراید نیز ترکیبات بسیار رایج در مسیر جریان هوا در کمپرسور هستند. بر اثر تماس مواد خورنده، سطح پره‌ها در اثر خوردگی حفره‌ای^۱ آسیب می‌بیند [۱].

در زمینه اندازه‌گیری‌های الکتروشیمیایی ماکروسکوپی و تحقیقات مکانیسم خوردگی فلز پیشرفت‌های زیادی در چند دهه گذشته صورت گرفته است [۴-۲]. روش‌های اندازه‌گیری الکتروشیمیایی سنتی، از جمله اندازه‌گیری منحنی‌های قطبش پتانسیو دینامیک^۲، منحنی طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی^۳ و نوین الکتروشیمیایی محدود به تشخیص میانگین اطلاعات

نشان داد عمق حفره به صورت خطی با افزایش پتانسیل بیشتر می شود. با کنترل پتانسیل سطح، مقدار حفره دار شدن و خوردگی کلی کنترل می شود. تیان و همکاران [۲۰] خوردگی الکتروشیمیایی و رفتار ترک خوردگی تنشی فولاد E۶۹۰ را در آب دریا به صورت مصنوعی حاوی تیوسولفات^{۱۵} بررسی کردند. اسیدی بودن آب دریا و تیوسولفات موجب افزایش جریان کاتدی می شود. تردی هیدروژنی در مقادیر کم و خوردگی حفره ای در مقادیر زیاد تیوسولفات موجب ترک در فولاد می شود. برای حفره دار شدن از آزمون های الکتروشیمیایی پتانسیل مدار باز و پتانسیو دینامیک استفاده شد. برای تشخیص ترکیبات شیمیایی و محصولات خوردگی از پراش اشعه ایکس^{۱۶} و طیف سنجی اشعه ایکس^{۱۷} و برای مورفولوژی سطح از میکروسکوپ روبش لیزری کانفوکال برای نمونه کششی نرخ کرنش آرام^{۱۸} بهره گرفتند. سلطانی و ملچرز [۲۱] بر روی سطوح خارجی لوله های چدنی که بیش از ۱۲۹ سال در خاک رس دفن شد، مجموعه ای از حفره ها با عمق مشابه مشاهده کردند. براساس تجربه برای هر نوع خاک رشد حفره ها در عمق دارای مقدار مشخصی است که با کاهش pH افزایش می یابد. این یافته ها با پتانسیل الکتروشیمیایی حفره دار شدن تفسیر می شود و با حفره ها روی فولاد در شرایط خوردگی دریایی مقایسه می شود. بر این اساس مدلی برای عمق بیشینه حفره در نظر گرفته شد.

در سال های اخیر شبیه سازی فرایندهای خوردگی و ترک دار شدن قطعات در فرایندهای صنعتی به منظور تخمین و پیش بینی حوادث قبل از وقوع، کارایی زیادی داشته است. ونمن [۲۲]، با استفاده از نرم افزار آباکوس^{۱۹}، ترک خوردگی تنشی^{۲۰} مرزدانه ای را مدل سازی کرد و بیشتر جنبه های مکانیکی نسبت به شیمیایی مورد بحث قرار گرفت. مدل براساس ایجاد حفره سطحی و شروع ترک از حفره تحت شرایط مکانیکی پایه گذاری شد و هماهنگی خوبی با ترک خوردگی تنشی مرزدانه ای در محیط $MgCl_2$ ، براساس مشاهدات تجربی داشت. مدل توانست پیش بینی رشد ترک و نحوه توزیع مجدد تنش و تأثیر آن روی رشد در مرحله بعدی را انجام دهد. اشنایدر و همکاران [۲۳] به شبیه-

الکتروشیمیایی به کمک ابزارهای مربوطه اطلاعات مؤثری در زمینه خوردگی ارائه می دهد [۱۱].

ایزکوردو^{۱۲} و همکاران، AFM را با SECM به صورت مشاهده همزمان ترکیب کردند تا فرایندهای خوردگی در سطوح مس را در محلول اسید کلرید مشخص کنند. وضوح مکانی بهبود یافته، ایجاد حفره و رشد آن در سطح آهن در محلول NaCl که توسط یک لایه نیترات آهن محافظت می شود نیز مطالعه شد [۱۴-۱۲]. وانگ و چنگ [۱۵]، عمق، قطر و مکان حفره ها در فولاد X ۸۰ استحکام بالا را به صورت کمی به روش اندازه گیری نوین جریان الکتروشیمیایی^{۱۳} و میکروسکوپ لیزر روبشی در محلول هوادهی شده سدیم کلرید مورد بررسی قرار دادند. ارلیکوسکی و همکاران [۱۶]، روشی برای تفکیک مراحل مختلف فرایند خوردگی حفره ای فولاد زنگ نزن ۳۰۴ در محیط $FeCl_3$ ارائه کردند. اندازه گیری ها با استفاده از طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی گالوانودینامیک انجام شد. لو و همکاران [۱۷]، تأثیر عملیات ایجاد تنش پسماند در لایه های مختلف توسط لیزر، مورفولوژی حفره ها در محلول خوردگی استاندارد و مقاومت خوردگی الکتروشیمیایی آلیاژ AISI ۴۱۴۵ را با آزمایش خوردگی حفره ای، قطبش پتانسیو دینامیک و مشاهدات میکروسکوپ الکترونی روبشی مورد بررسی قرار دادند. نتایج نشان داد عملیات لیزر زنی موجب تقویت مقاومت خوردگی حفره ای می شود. ژانگ و همکاران [۱۸]، مکانیک فروپاشی^{۱۴} و استحکام نهایی یک صفحه به صورت آزمایشگاهی با نمونه هایی که سوراخ های دایره ای شکل به عنوان حفره داشت، بررسی کردند. مجموعه ای از آزمایش های فشرده به منظور مشاهده تأثیر خوردگی حفره ای انجام شد. محل، قطر و عمق حفره برای محاسبه تأثیر حفره بر استحکام نهایی بررسی شد. نتایج آزمایش ها بارگذاری ثابت، پاسخ کرنش و استحکام نهایی تحلیل شد. مشخص شد حجم حفره دار شدن و حجم از دست رفته موجب کاهش استحکام نهایی می شود. محمد و همکاران [۱۹]، به بررسی حفره دار شدن در فولاد کربنی X ۶۵ به روش پلاریزاسیون پتانسیو استاتیک پرداختند. تحلیل حفره های کوچک

فیزیکی - شیمیایی بررسی کردند. از داده‌های فیزیکی و شیمیایی آزمایشگاهی مثل استحکام، خستگی، زمان واماندگی، نرخ خوردگی، قطبیت، pH الکترولیت به عنوان ورودی برای نرم‌افزار المان محدود آباکوس استفاده شد. برای شبیه‌سازی نیز از مدل خرابی مواد ترکیبی تغییر یافته استفاده شد.^{۲۸} داده‌های خروجی نرم‌افزار، ورودی الگوریتم ژنتیک در استخراج یک فرمول محاسباتی بهینه برای یافتن بهترین شرایط کارکرد آلیاژ است.

پدرام و پورسعیدی [۲۸] به تخمین عمر پره کمپرسور با در نظر گرفتن زمان ایجاد و رشد حفره خوردگی و تبدیل به ترک خوردگی تنشی و ترک خستگی و در نهایت واماندگی، پرداختند. پورسعیدی و پدرام [۲۹ و ۳۰] ایجاد ترک خوردگی تنشی و ترک خستگی از حفره خوردگی را در پره کمپرسور با جنس CUSTOM ۴۵۰، با استفاده از تصاویر SEM و محاسبه فاکتور شدت تنش بررسی کردند. شبیه‌سازی پره کمپرسور با وجود حفره خوردگی با استفاده از نرم‌افزار آباکوس برای مطالعه مقدار توزیع تنش در حفره خوردگی در شرایط کارکرد پره نیز انجام شد. ملاپور و همکاران [۳۱] با استفاده از نرم‌افزار کامسول، فرایند خوردگی حفره‌ای آلیاژ CUSTOM ۴۵۰ را در محلول استیک اسید و استات سدیم شبیه‌سازی کردند و تغییرات غلظت یون‌ها، پتانسیل و چگالی جریان را برحسب عمق حفره خوردگی به دست آوردند. پدرام و همکاران [۳۲] رفتار حفره‌دار شدن آلیاژ CUSTOM ۴۵۰ را با استفاده از آزمایش‌های الکتروشیمیایی و ادی کارنت^{۲۹}، بررسی کردند. همچنین به محاسبه زمان و پتانسیل حفره‌دار شدن و اندازه‌گیری عمق حفره پرداختند. بنابراین مطالعات زیادی برای بررسی رفتار حفره‌دار شدن به روش‌های تجربی و عددی شده است. در کارهای پیشین به پیش‌بینی جهت رشد حفره و محاسبه کرنش درون حفره و ارتباط با روند رشد آن اشاره نشده است. با توجه به متناسب بودن کرنش موضعی با نرخ خوردگی درون حفره، محاسبه کرنش در حفره‌ها و اطلاع از زمان بیشینه مقدار آن نقش بسیار مهمی در تبدیل حفره به ترک دارد.

سازی ترک خوردگی تنشی حاصل از هیدروژن برپایه مدل‌سازی چسبنده^{۲۱} پرداختند. تأثیر پخش هیدروژن بر انتشار ترک پایدار با شبیه‌سازی عددی المان محدود با استفاده از آباکوس بررسی شد. هوزنی [۲۴]، تحلیل توزیع تنش را روی چهار نمونه مختلف ترک خوردگی تنشی با نرم‌افزار انسیس^{۲۲} انجام دادند. دو نوع مش‌بندی انطباقی^{۲۳} و ثابت برای مشاهده تأثیر مش‌بندی در توزیع تنش انجام شد. چهار نمونه مورد آزمایش حلقه C، آزمایش کششی، تیر دو سرگردار پیش ترک‌دار و خمش U هستند. شبیه‌سازی نشان داد توزیع تنش وابستگی زیادی به اندازه و توزیع مش‌بندی دارد. با تحلیل تنش، نیاز کمتری به اندازه‌گیری محلی پتانسیل خوردگی خواهد بود. سیمونوسکی و سیزلج [۲۵]، به مدل‌سازی ترک خوردگی تنشی بین‌دانه‌ای در ابعاد دانه پرداختند. مدل‌سازی پیش‌رفته در ابعاد دانه بسیار محدود بود. کمبود روش‌های غیر مخرب برای اندازه‌گیری ریز ساختار دلیل بر این محدودیت است. در این مقاله در کاری جدید ساختار دانه‌ها و مرزدانه‌های سیم فولادی زنگ‌زن ۴۰۰ میکرومتری، با اندازه‌گیری سه بعدی توسط پرتونگاری با پراش اشعه ایکس مشخص شد و در نرم‌افزار المان محدود آباکوس، با جزئیات دوباره‌سازی و علت تخریب مرزدانه بررسی شد. در تمامی موارد شبیه‌سازی از روش ناحیه چسبنده^{۲۴} استفاده شده است. سوهایلا صالح [۲۶]، به بررسی انتشار یک حفره در فولاد کربنی در اثر فعل و انفعالات شیمیایی و الکتروشیمیایی با ارائه یک مدل دوبعدی برای پیش‌بینی تکامل حفره پرداخت. یازده ذره در محیط آبی محلول سدیم کلرید و دو ذره در مدل منظور و با استفاده از نرم‌افزار کامسول^{۲۵} معادلات برای نرنست - پلانک^{۲۶} برای انتقال جرم و تغییرات پتانسیل حل شدند. همچنین از مدل‌های چندگانه فیزیکی^{۲۷} که شامل حرکت مرزدانه‌ها بود، برای پیش‌بینی شکل حفره استفاده شد. نتایج مطالعه نشان داد مدل توانایی شناسایی مهاجرت ذرات یونی، گذار فعال و غیرفعال، شناسایی ذرات رسوبی، حرکت مرزدانه‌ها و در نهایت شکل حفره در زمان مشخص را دارد. ویجایاراقاوان و همکاران [۲۷]، مکانیسم خوردگی آلیاژ منیزیم (AZ۳۱) را بر پایه مدل‌سازی



شکل ۱- الف) پره شکسته شده، ب) برشی از پره و ج) نمونه تنش دار و بدون تنش (رنگی در نسخه الکترونیکی)

جدول ۱- نتیجه تحلیل شیمیایی ماده پره متحرک ردیف اول کمپرسور

نام	Ni	Cr	Mo	C	Mn	Cu	W	Si	P	Co	V	Fe
درصد	۶/۴۹	۱۴/۷۲	۰/۷۰۶	۰/۰۲۴۳	۰/۷۱۴	۱/۴	۰/۰۱۹۳	۰/۲۷۳	۰/۰۲۰۹	۰/۰۴۹۴	۰/۱۰۴	Balance
وزنی												

شکل‌های (۱-الف) و (۱-ب) نمایش داده شده است. ترکیب شیمیایی فولاد ضد زنگ ۴۵۰ CUSTOM و ریزساختار آن در جدول (۱) و شکل‌های (۲) و (۳) ارائه شده است. نمونه به ابعاد $۵ \times ۷۴ \times ۰/۵$ میلی‌متر با دستگاه برش سیم^{۳۱} از پره برش یافت و به ترتیب با سنباده کاربرد سیلیسیم با شماره ۱۰۰، ۲۴۰، ۴۰۰، ۶۰۰، ۸۰۰، ۱۲۰۰، ۲۰۰۰ و ۳۰۰۰ صیقل داده شد تا به درجه زبری N ۲ استاندارد ISO برسد سپس با الکل شسته شد. به‌علت وجود سدیم و کلر در تحلیل طیف‌سنجی پراش انرژی پرتو ایکس^{۳۲} پره شکسته [۳۰] از محلول سدیم کلرید ۳/۵ درصد وزنی مطابق با استاندارد ASTM G ۴۴ به‌عنوان الکترولیت استفاده شده است.

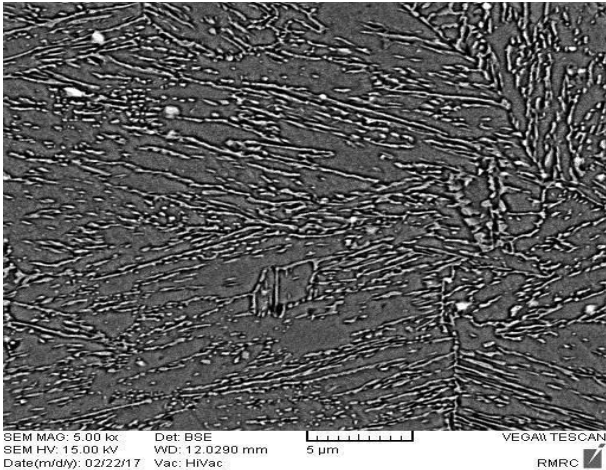
در کار حاضر از روش همبستگی تصاویر دیجیتال^{۳۰} برای محاسبه کرنش در حفره‌های خوردگی استفاده شده است. استفاده از روش تجربی غیرتماسی برای محاسبه کرنش حفره‌ها برای تخمین زمان کرنش بیشینه و شبیه‌سازی عددی فرایند الکتروشیمیایی حفره‌دار شدن به منظور بررسی غلظت محصولات خوردگی، تغییرات پتانسیل و جریان درون حفره از نقاط قوت کار حاضر است.

۲- مواد و آزمون‌ها

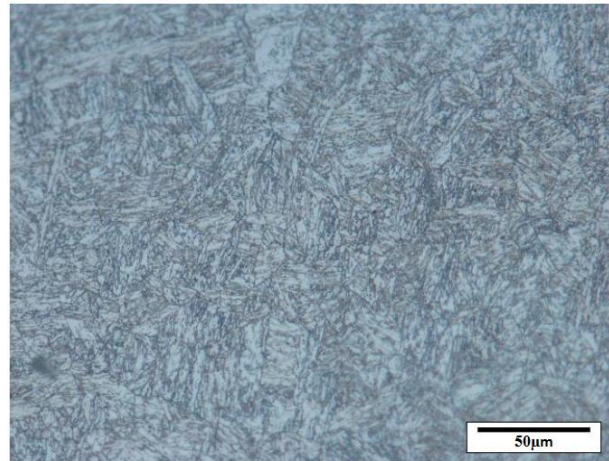
۱- آماده‌سازی نمونه

پره از جنس ۴۵۰ CUSTOM و نمونه برش داده شده از آن در

روش‌های عددی در مهندسی، سال ۴۰، شماره ۱، تابستان ۱۴۰۰



شکل ۳- تصویر ریز ساختار توسط میکروسکوپ الکترونی
رویشی (رنگی در نسخه الکترونیکی)



شکل ۲- تصویر ریز ساختار نمونه توسط میکروسکوپ نوری
(رنگی در نسخه الکترونیکی)

جدول ۲- خواص فیزیکی و مکانیکی آلیاژ ۴۵۰ CUSTOM [۳۴ و ۳۵]

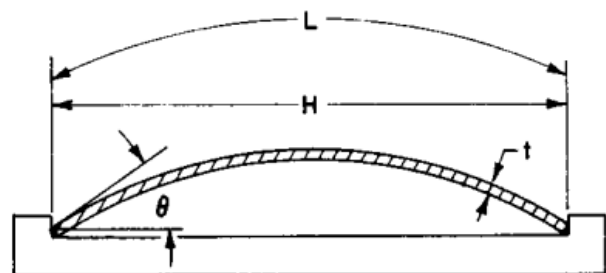
نام	چگالی [kg/m ³]	مدول الاستیسیته [GPa]	نسبت پواسون	تنش تسلیم [MPa]
۴۵۰CUSTOM	۷۸۰۰	۲۰۰	۰/۲۹	۱۰۶۰

نقطه‌ای اعمال می‌شود.

$$L = \left(\frac{ktE}{\sigma} \right) \sin^{-1} \left(\frac{H\sigma}{ktE} \right) \quad (1)$$

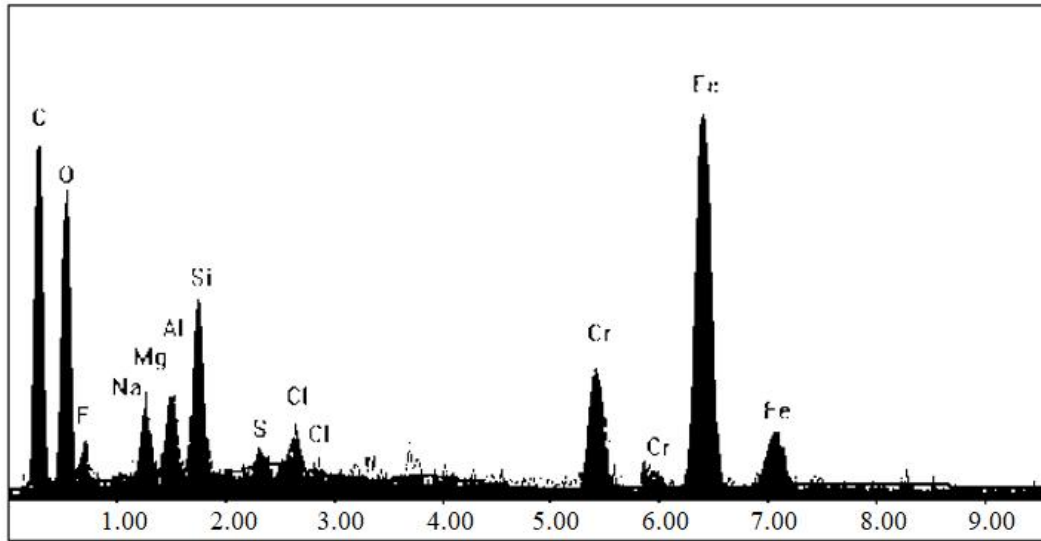
که در آن L طول نمونه، σ تنش کششی در محل خمش بیشینه، E مدول الاستیسیته، H فاصله دو تکیه‌گاه، t ضخامت نمونه و k ثابت تجربی (برابر با $1/28$) است. برای نمونه مورد مطالعه در این پژوهش، مقدار تنش کششی در محل خمش بیشینه حدود 840 مگاپاسکال است که کمتر از تنش تسلیم برای 450 CUSTOM است؛ بنابراین نمونه در این شرایط رفتاری الاستیک دارد.

ترکیب شیمیایی پره با استفاده از روش تحلیل طیف‌سنجی پراش انرژی پرتو ایکس تعیین شد. بدین منظور بخشی از پره شکسته شده پس از برشکاری مورد آزمایش قرار گرفت. تحلیل شیمیایی به روش EDX توسط میکروسکوپ الکترونی نشان داد که در محل‌های حفرات مقادیر زیادی عناصری نظیر گوگرد، کلر و سدیم وجود دارد. در شکل (۵) و جدول (۳) نتایج تحلیل EDX ارائه شده است.



شکل ۴- نمونه خمش دو نقطه‌ای [۳۳]

برای شرایط تنش‌دار، نمونه تحت خمش دو نقطه‌ای [۳۳] (ASTM G ۳۹) با فاصله تکیه‌گاهی 68 سانتی‌متر قرار گرفت (شکل ۱- ج). برای محاسبه تنش کششی در محل خمش بیشینه، طبق استاندارد ASTM G ۳۹ [۳۳] از رابطه (۱) استفاده شده است (شکل ۴). هدف از این کار اثبات این است که نمونه در حالت خمش دو نقطه‌ای در حالت الاستیک باقی می‌ماند و وارد منطقه پلاستیک نمی‌شود؛ زیرا شرایط کارکرد پره در محدوده الاستیک است [۳۰]. بدین منظور، خصوصیات فیزیکی و مکانیکی مورد نیاز در جدول (۲) در نظر گرفته و شرایط مرزی برای خم شدن دو

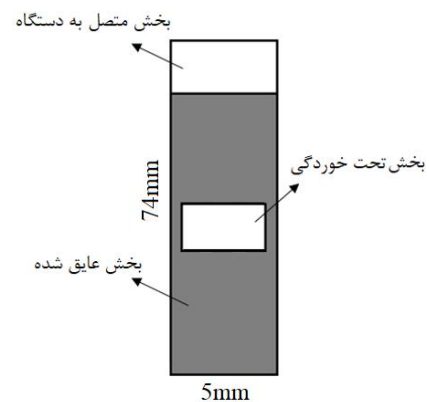


شکل ۵- نمودار تحلیل شیمیایی پره شکسته شده

جدول ۳- نتیجه تحلیل شیمیایی پره به صورت درصد وزنی عناصر شناسایی شده

Element	C	O	Ni	Na	Mg	Al	Si	S	Cl	Cr	Fe	Total
At%	۵۸/۹۱	۲۳/۷۹	۰/۱۹	۰/۶۴	۰/۶۰	۰/۶۴	۱/۸۰	۲/۲۱	۱/۲۷	۳/۰۵	۶۷/۵	۱۰۰
Wt%	۳۸/۵۲	۲۰/۷۳	۰/۶۱	۰/۶۴	۰/۸۰	۰/۹۴	۲/۷۵	۳/۸۶	۲/۴۵	۸/۶۲	۱۷/۲۵	۱۰۰

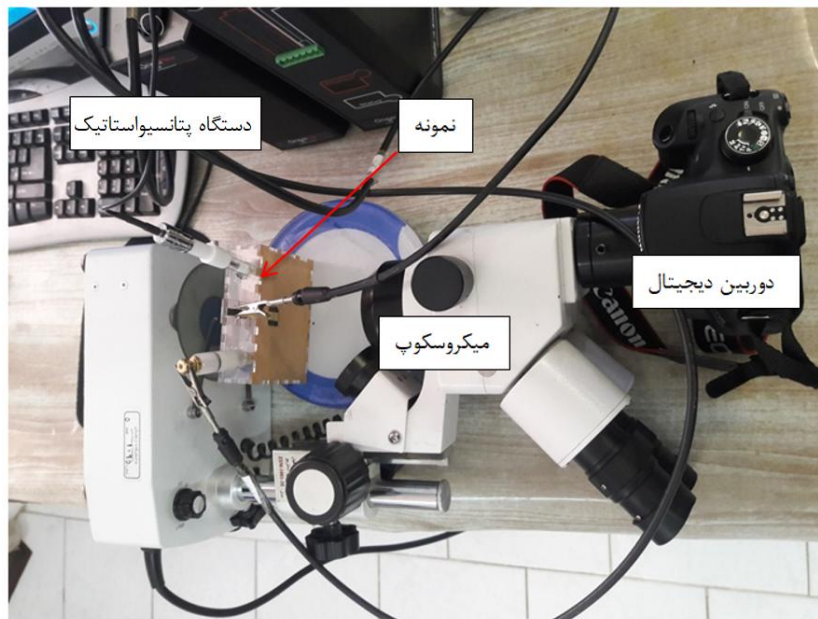
استفاده از دستگاه اوریگنفلکس ۳۴۵۰۰ در آزمایشگاه شیمی دانشگاه زنجان در دمای اتاق انجام شد. این دستگاه قابلیت‌های بالایی برای انجام انواع آزمایش‌های خوردگی از جمله خوردگی حفره‌ای داشت. اندازه‌گیری‌ها با استفاده از روش معمول سه الکترودی انجام شد. کالومل تجاری به‌عنوان الکتروود مرجع، پلاتین به‌عنوان الکتروود کمکی و نمونه نوار ۴۵۰ CUSTOM با سطح مقطع ۴ میلی‌متر مربع تحت خوردگی در محل خمش بیشینه به‌عنوان الکتروود کار هستند (شکل ۶). به‌جز بخش تحت خوردگی در محل خمش بیشینه و محل اتصال به دستگاه، قسمت‌های دیگر نمونه با چسب برق عایق شد. بخش متصل به دستگاه کاملاً از محلول بیرون بود. بنابراین



شکل ۶- نمای نمونه تحت آزمایش پتانسیو استاتیک

۲-۲- روند انجام آزمون‌های الکتروشیمیایی

آزمایش‌های الکتروشیمیایی مطابق با استاندارد ASTM G ۵ با



شکل ۷- چیدمان آزمایش مشاهده لحظه‌ای حفره‌دار شدن و ترک خوردگی تنشی (رنگی در نسخه الکترونیکی)

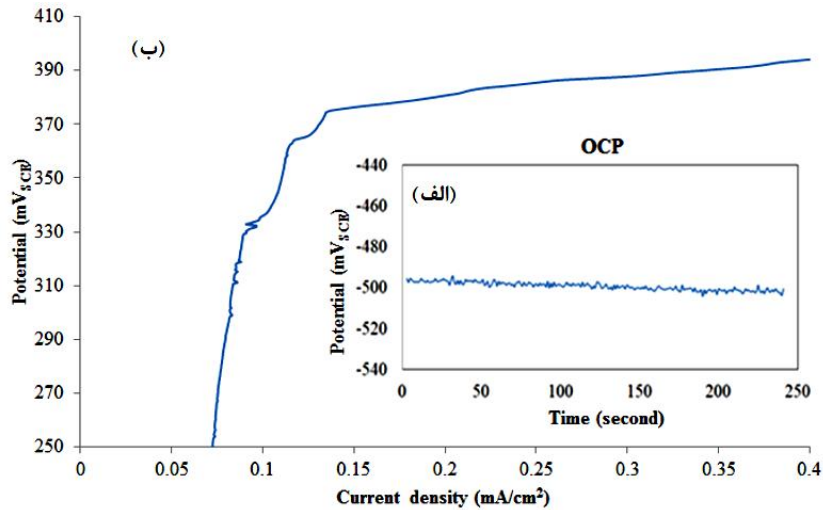
دار شدن مورد آزمون پتانسیو دینامیک قرار گرفت. شکل‌های (۸-ب) و (۹-ب) رفتار پتانسیل-چگالی جریان نمونه بدون تنش و تنش‌دار در آزمون پتانسیو دینامیک در محلول ۳/۵ درصد وزنی سدیم کلرید را با نرخ روبش 1 mV/sec (میلی‌ولت بر واحد زمان) نشان می‌دهد (برای نمایش بهتر، در شکل بازه‌های کوچک‌تر انتخاب شده است). افزایش ناگهانی چگالی جریان از پتانسیل $375 \text{ mV}_{\text{SCE}}$ برای نمونه بدون تنش و $170 \text{ mV}_{\text{SCE}}$ برای نمونه تنش‌دار مشهود است که به‌عنوان پتانسیل حفره‌دار شدن شناخته می‌شود.

پتانسیل حفره‌دار شدن برای نمونه بدون تنش $375 \text{ mV}_{\text{SCE}}$ و برای نمونه تنش‌دار $170 \text{ mV}_{\text{SCE}}$ به‌دست آمد. بنابراین برای دستیابی به تعدادی حفره با ابعاد قابل قبول در زمان محدود آزمایشگاهی، پتانسیل $350 \text{ mV}_{\text{SCE}}$ به‌عنوان پتانسیل ثابت اعمالی در آزمون‌های بعدی در نظر گرفته شد تا با گذشت اندکی از زمان اعمال پتانسیل (نه در ابتدا)، نمونه شروع به حفره‌دار شدن نماید. بنابراین نمونه تنش‌دار در آزمون پتانسیو استاتیک تحت پتانسیل $350 \text{ mV}_{\text{SCE}}$ قرار گرفته و از سطح آن فیلم‌برداری شد. شکل (۱۰) روند رشد حفره‌ها را نمایش می‌دهد.

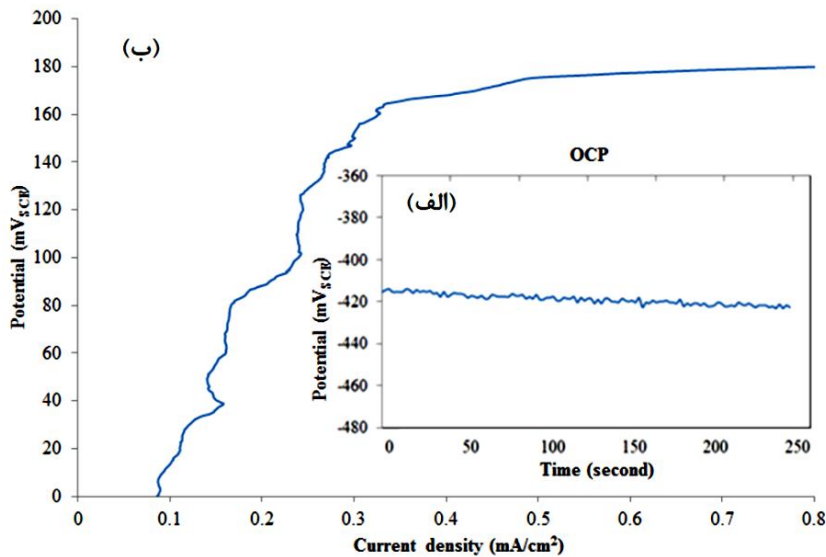
نمونه را به هنگام آزمایش نمی‌توان به‌صورت افقی داخل محلول در زیر میکروسکوپ قرار داد. پس برای اینکه بتوان نمونه را عمودی داخل محلول حین روند آزمایش مشاهده کرد، میکروسکوپ به‌صورت افقی مطابق شکل (۷) بر روی میز قرار داده شد. با این ایده در چیدمان، سطح در حال خوردگی در محل بیشینه خمش به کمک میکروسکوپ فیلم‌برداری شد. در ادامه، آزمون‌ها تشریح می‌شوند. هر آزمون حداقل پنج مرتبه تکرار شد و نتایج مشابه حاصل گشت.

۲-۳- مشاهده رشد حفره و ترک خوردگی تنشی

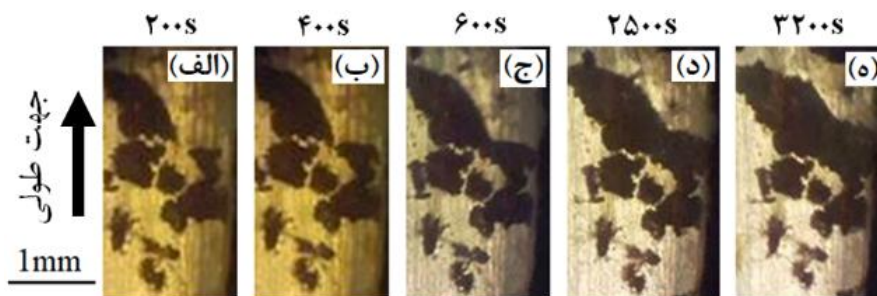
برای به‌دست آوردن محدوده پتانسیل مورد نیاز برای روبش در آزمون پتانسیو دینامیک، باید پتانسیل مدار باز به‌دست آید. در آزمون پتانسیل مدار باز به‌ترتیب برای نمونه‌های بدون تنش و تنش‌دار، پتانسیل بعد از چهار دقیقه در پتانسیل $35 \text{ mV}_{\text{SCE}}$ و $500 \text{ mV}_{\text{SCE}}$ به حالت ثابت رسید (شکل‌های ۸-الف و ۹-الف). بنابراین به‌ترتیب محدوده‌های $250 \text{ mV}_{\text{SCE}}$ تا $500 \text{ mV}_{\text{SCE}}$ و $500 \text{ mV}_{\text{SCE}}$ تا $500 \text{ mV}_{\text{SCE}}$ برای نمونه‌های بدون تنش و تنش‌دار به‌عنوان بازه‌هایی احتمالی پتانسیل حفره



شکل ۸- الف) آزمون پتانسیل مدار باز و ب) آزمون پتانسیودینامیک اعمالی بر نمونه بدون تنش در محلول ۳/۵ درصد وزنی سدیم کلرید



شکل ۹- الف) آزمون پتانسیل مدار باز و ب) آزمون پتانسیودینامیک اعمالی بر نمونه تنش دار در محلول ۳/۵ درصد وزنی سدیم کلرید



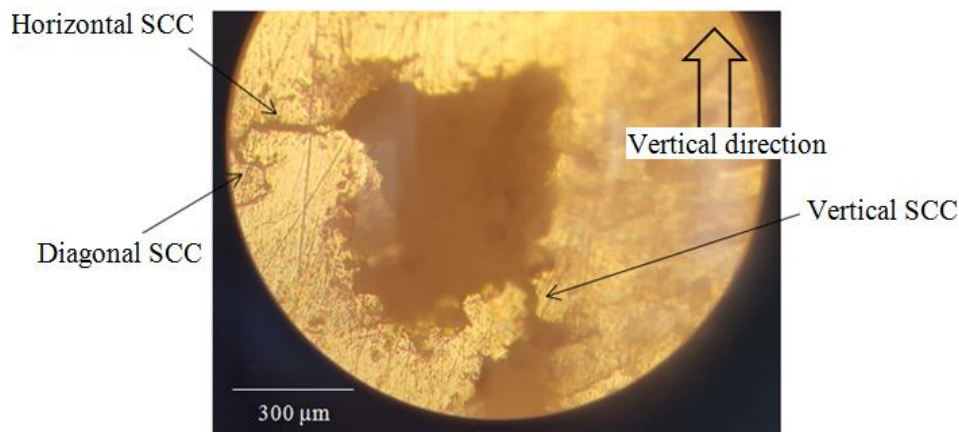
شکل ۱۰- رشد حفره‌ها برای نمونه تنش دار تحت پتانسیل ۳۵۰ mV_{SCE}

جدول ۴- ترکیب شیمیایی رسوب‌ها

اتم	سری	درصد وزنی	اتم	سری	درصد وزنی
آهن	K	۸/۶۲	کربن	K	۳۶/۶۵
نایوبیوم	L	۵۱/۸۷	کروم	K	۲/۸۶

جدول ۵- ترکیب شیمیایی زمینه فریتی اطراف رسوب‌ها

اتم	سری	درصد وزنی	اتم	سری	درصد وزنی
کروم	K	۱۴/۷۵	مس	K	۱/۸۸
منگنز	K	۱	نایوبیوم	L	۳/۲۷
آهن	K	۷۳/۳۵	مولیبدن	L	۰/۲۳
نیکل	K	۴/۶۲			



شکل ۱۱- حفره رشد یافته و ترک خوردگی تنشی عرضی، طولی و مورب ایجاد شده بر روی سطح پس از ۲۰۰۰ ثانیه تحت پتانسیل 350 mVsCE (رنگی در نسخه الکترونیکی)

مورب مشاهده می‌شود. دو حفره مجاور با ترک طولی به هم متصل شده‌اند. ترک خوردگی تنشی به صورت عرضی و مورب از دهانه حفره ایجاد و رشد یافته است.

۳- محاسبه کرنش با استفاده از روش همبستگی

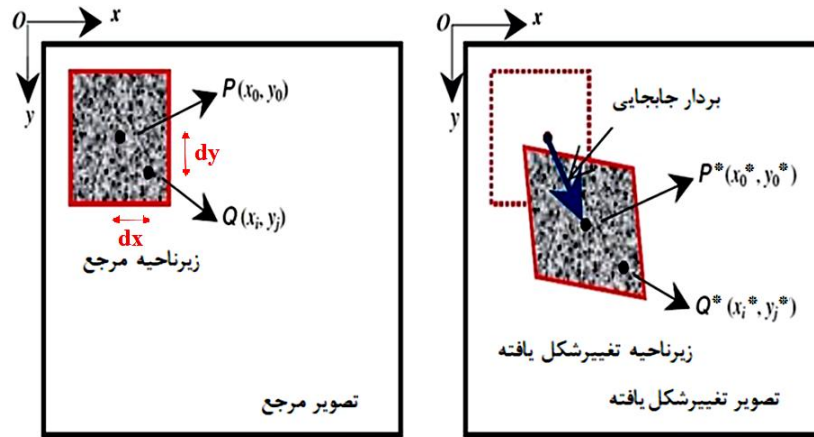
تصاویر دیجیتال

برای محاسبه توزیع کرنش اطراف حفره در حال رشد از نرم‌افزار GOM Correlate استفاده شد. مراحل استفاده از این نرم‌افزار به شرح زیر است:

- تهیه لیست تصاویر متوالی و مؤلفه زمانی هر یک از آنها

با استفاده از روش طیف سنجی پراش انرژی پرتو ایکس، شناسایی رسوب‌های مورد مطالعه و بررسی ترکیب شیمیایی آنها انجام شد. در جدول (۴) می‌توان ترکیب این رسوب‌ها را مشاهده کرد. در فصل مشترک زمینه و رسوب‌ها نیز تحلیل شیمیایی صورت گرفت که نتیجه در جدول (۵) نشان داده شده است.

شکل (۱۱) بخشی از سطح خورده شده را با بزرگ‌نمایی بیشتر نشان می‌دهد. با از بین بردن محصولات خوردگی از اطراف دهانه حفره، وجود ترک‌های خوردگی تنشی به وضوح نمایان شده است. رشد ترک‌ها به صورت عرضی، طولی و



شکل ۱۲- استخراج بردار جابه‌جایی از روابط نقاط قبل و بعد از تغییر شکل [۳۶]

$$dy^* = v_Q - u_p + dy \quad (7)$$

با بسط دادن توابع جابه‌جایی حول نقطه P روابط (۸) و (۹) به دست می‌آیند

$$dx = x_Q - x_p \quad (8)$$

$$dy = y_Q - y_p \quad (9)$$

با ترکیب روابط فوق، dx^* و dy^* محاسبه می‌شود

$$dx^* = \left(1 + \frac{\partial u_p}{\partial x}\right) dx + \frac{\partial u_p}{\partial y} dy + \dots \quad (10)$$

$$dy^* = \left(1 + \frac{\partial v_p}{\partial x}\right) dx + \frac{\partial v_p}{\partial y} dy + \dots \quad (11)$$

اندازه دو بردار \overline{PQ} و $\overline{PQ^*}$ با استفاده از روابط (۱۲) و (۱۳) به دست می‌آید

$$|PQ|^2 = (ds)^2 = (dx)^2 + (dy)^2 \quad (12)$$

$$\begin{aligned} |P^*Q^*|^2 &= (ds^*)^2 = (dx^*)^2 + (dy^*)^2 \\ &= (u_Q - u_p + dx)^2 + (v_Q - u_p + dy)^2 \end{aligned} \quad (13)$$

و در نتیجه کرنش در جهت x با استفاده از رابطه (۱۴) محاسبه می‌شود

$$\varepsilon_{xx} = \frac{|P^*Q^*|^2 - |PQ|^2}{|PQ|^2} \quad (14)$$

در حالت دوبعدی روابط (۱۵) تا (۱۷) صادق است.

$$\varepsilon_{xx} = \frac{\partial u}{\partial x} + \frac{1}{2} \left[\left(\frac{\partial u}{\partial x} \right)^2 + \left(\frac{\partial v}{\partial x} \right)^2 \right] \quad (15)$$

- وارد کردن تصاویر به نرم‌افزار

- آنالیز داده‌ها برای یافتن جابه‌جایی و کرنش و نمایش نتایج در قالب گراف یا نمودار

برای اینکه بتوان از نتایج تئوری الاستیسیته در این روش استفاده کرد، فرض می‌شود که ابعاد پیکسل به اندازه کافی کوچک باشد. به گونه‌ای که بتوان از روابط به دست آمده از تئوری الاستیسیته در یک نقطه برای یک پیکسل استفاده کرد. همبستگی تصاویر دیجیتال در دو بعد براساس تعیین ارتباط محلی نقاط در دو تصویر است. این دو تصویر، قبل و بعد از اعمال جابه‌جایی تهیه می‌شوند. در این روش از توزیع نقاط در سطح نمونه جهت تشخیص رابطه بین دو تصویر استفاده می‌شود [۳۶].

اگر P و Q دو نقطه از بارگذاری باشند، P^* و Q^* نقاط متناظر آنها در عکس بعد از بارگذاری هستند. براساس شکل (۱۲) و طبق مرجع [۳۶]، روابط تئوری (۲) تا (۱۷) استخراج می‌شود

$$P = (x_p, y_p) \quad (2)$$

$$P^* = (x_p^*, y_p^*) = (x_p + u_p, y_p + v_p) \quad (3)$$

$$Q = (x_p + dx, y_p + dy) \quad (4)$$

$$Q^* = (x_p^* + dx^*, y_p^* + dy^*) \quad (5)$$

$$dx^* = u_Q - u_p + dx \quad (6)$$



شکل ۱۳- هندسه یک‌بعدی حفره در نرم‌افزار

(عمق حفره به صورت یک خط در نظر گرفته شده است) و نوع حل پایدار شبیه‌سازی شد (شکل ۱۳). چون عمق فرضی حفره ۲۰۰ میکرومتر است با اندازه المان ۱۰ میکرومتر، به ۲۰ المان تقسیم می‌شود (این تعداد المان با استفاده از آزمون همگرایی انتخاب شد). از رابط توزیع جریان درجه سوم^{۳۸} برای انجام عملیات مربوط به پتانسیل الکترولیت (تحلیل الکتروشیمیایی) استفاده شده و اجزای واکنش‌ها (واکنش دهنده‌ها و فرآورده‌ها) با استوکیومتری مشخص، به نرم‌افزار وارد می‌شود. شرایط اولیه مربوطه و شرایط مرزی مربوط به پتانسیل الکترولیت در حفره به نرم‌افزار اعمال و پس از انجام عملیات مش‌بندی با اندازه بیشینه المان ۱۰^{-۵} متر، شبیه‌سازی تحت شرایط غیرخطی اجرا شد. نتایج حاصل از شبیه‌سازی در بخش ۵ ارائه شده است.

۴-۲- معادلات مربوط به حفره‌دار شدن ۴۵۰ CUSTOM با

تشکیل محصولات یونی و رسوبی

مقاومت به خوردگی فولادهای زنگ‌نزن به پایداری و حفظ یکنواختی لایه غیرفعال روی سطح در معرض خوردگی وابسته است. پایداری لایه غیرفعال برای مقاومت در برابر حفره‌دار شدن توسط عدد معادل مقاومت به حفره‌دار شدن^{۳۹} مشخص می‌شود [۳۸].

$$PRE_N = Cr\% + 3 / 3Mo\% + 16N\% \quad (18)$$

با توجه به عناصر ساختاری آلیاژ ۴۵۰ CUSTOM [۳۴ و ۳۵]، دو عنصر کروم و مولیبدن با رابطه (۱۸)، اشتراک دارند (یعنی در رابطه (۱۸) دو عنصر کروم و مولیبدن با رابطه‌های (۱۹) تا (۲۷) اشتراک دارند). با توجه به جدول (۵) برخی عناصر رسوب‌های زمینه از نظر درصدی آنقدر کم هستند که در خوردگی ناشی از شکست لایه روئین و خوردگی محلی

$$\varepsilon_{yy} = \frac{\partial v}{\partial y} + \frac{1}{2} \left[\left(\frac{\partial u}{\partial y} \right)^2 + \left(\frac{\partial v}{\partial x} \right)^2 \right] \quad (16)$$

$$\varepsilon_{xy} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u}{\partial y} + \frac{\partial v}{\partial x} \right) + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u}{\partial x} \frac{\partial u}{\partial y} + \frac{\partial v}{\partial x} \frac{\partial v}{\partial y} \right) \quad (17)$$

با استفاده از تصاویر نمایش داده شده در شکل (۱۰)، و روش همبستگی تصاویر دیجیتال می‌توان توزیع کرنش اطراف حفره در حال رشد را به دست آورد. در روش همبستگی تصاویر دیجیتال که به کمک قسمت پردازش تصویر نرم‌افزار GOM انجام می‌شود، نرم‌افزار بین تصاویر ارتباط برقرار کرده و پس از محاسبه ماکزیمم جابه‌جایی به بیشینه کرنش دست می‌یابد.

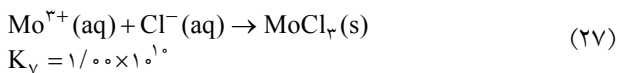
۴- شبیه‌سازی حفره‌دار شدن

۴-۱- روند شبیه‌سازی

از بخش الکتروشیمی نرم‌افزار کامسول ویرایش ۵/۴ می‌توان مدل‌سازی تغییرات پتانسیل و توزیع جریان در سلول الکتروشیمیایی را انجام داد. این بخش تأثیر انتقال جرم و فعال سازی^{۳۶} در رفتار الکتروشیمیایی سیستم را تخمین می‌زند. برای مدل‌سازی سلول‌های الکتروشیمیایی عمومی برای توزیع جریان نوع سوم نرم‌افزار کامسول در شاخه نرنست- پلانک، حاوی رابطه‌هایی^{۳۷} با گزینه‌های مختلف بقای ذرات باردار است. رابطه‌ها، توزیع جریان و پتانسیل را در یک سلول الکترومکانیکی که انتقال مجزا گونه‌های ذرات باردار (یون‌ها) در الکترولیت همراه با سینتیک واکنش انتقال ذره باردار را به حساب می‌آورد، توصیف می‌کنند [۳۷]. در این بخش به شبیه‌سازی فرایند الکتروشیمیایی حفره‌دار شدن نمونه بدون تنش ۴۵۰ CUSTOM با تشکیل محصولات یونی و رسوبی در پتانسیل $mV_{SCE} 350$ در محلول ۳/۵ درصد وزنی سدیم کلرید پرداخته می‌شود. حفره مدنظر در نرم‌افزار کامسول به صورت تک‌بعدی

جدول ۶- ضرایب نفوذ یون‌های موجود در محلول

مرجع	واحد	مقدار	ضریب نفوذ	مرجع	واحد	مقدار	ضریب نفوذ
[۴۳]	متر مربع بر ثانیه	$1/7-10 \times 30$	(Na ⁺)	[۴۲]	متر مربع بر ثانیه	$1/9-10 \times 38$	(Cl ⁻)
[۴۴]	متر مربع بر ثانیه	$5/9-10 \times 30$	(OH ⁻)	[۴۳]	متر مربع بر ثانیه	$0/7-10 \times 70$	(Fe ²⁺)
[۴۶]	متر مربع بر ثانیه	$5/10-10 \times 95$	(Cr ³⁺)	[۴۳]	متر مربع بر ثانیه	$9/7-10 \times 30$	(H ⁺)
	متر مربع بر ثانیه	$1/9-10 \times 00$	(Mo ³⁺)	[۴۵]	متر مربع بر ثانیه	$1/7-10 \times 00$	(FeOH ⁺)
				[۴۴]	متر مربع بر ثانیه	$1/9-10 \times 10$	(FeCl ⁺)



۴-۳- مقادیر اولیه و پارامترهای مورد نیاز نرم‌افزار

در این بخش معادلات (۱۹) تا (۲۷) و واکنش‌های الکتروشیمیایی یعنی تشکیل کاتیون‌ها، در نرم‌افزار اعمال شده و فرایند خوردگی حفره‌ای شبیه‌سازی می‌شود. معادلات استوکیومتری، ضریب نفوذ، غلظت اولیه و پتانسیل اعمالی مواردی هستند که باید به‌عنوان داده‌های ورودی اعمال شوند. شبیه‌سازی به‌صورت یک بعدی در عمق انجام شده است. محدوده عمق حفره مطابق با عمق‌سنجی در کار پیشین [۳۲] به‌دست آمده است. بنابراین عمق حفره در این شبیه‌سازی ۲۰۰ میکرومتر و مطابق با اندازه المان مذکور به ۲۰ المان تقسیم بندی شد.

الف- ضریب نفوذ (D): در جدول (۶) ضرایب نفوذ یون‌های ایجاد شده ارائه شده است.

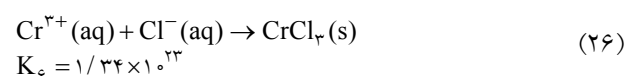
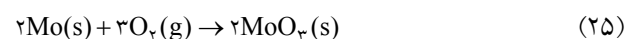
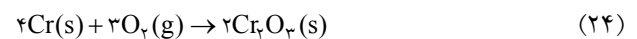
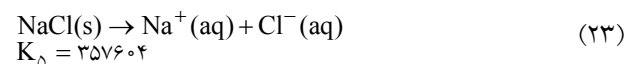
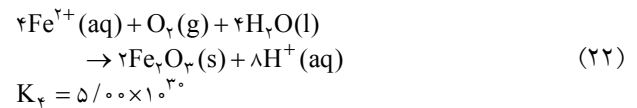
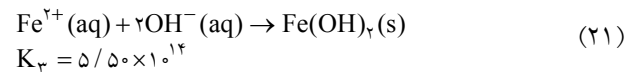
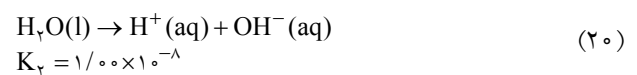
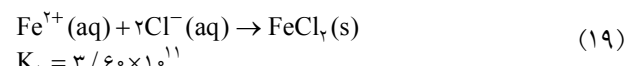
ب- ثابت تعادل (K): در قسمت معادلات به همراه مرجع ارائه شده است.

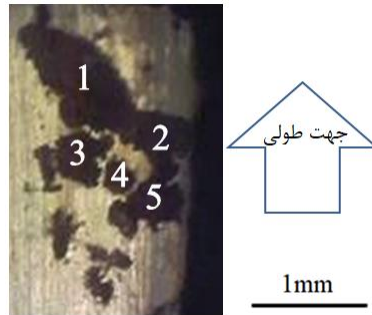
پ- غلظت اولیه (C): غلظت اولیه یون‌ها به تفکیک در ذیل ارائه شده است.

- غلظت اولیه یون Fe²⁺ مقدار $\frac{\text{mol}}{\text{m}^3}$ ۰/۰۱ فرض شده است.

- غلظت اولیه یون H⁺ با توجه به فرمول محاسبه pH به‌دست می‌آید. در ابتدا قبل از تشکیل H⁺ و اسیدی شدن محلول و کاهش pH، مقدار خنثی ۷ در نظر گرفته شده است. بنابراین

به‌صورت حفره در حضور یون کلرید عملاً بی‌تأثیر هستند. بنابراین عناصر تأثیرگذار برای حفره‌دار شدن CUSTOM ۴۵۰، آهن، کروم و مولیبدن است. K ثابت تعادل یا ثابت انحلال پذیری مربوط به معادلات است که برای واکنش‌های دارای یون محلول تعریف شده است و محتمل بودن وقوع هر واکنش و مقایسه با واکنش دیگر را مشخص می‌کند. واکنش‌های الکتروشیمیایی یعنی تشکیل کاتیون‌های مورد استفاده در معادلات (Fe²⁺، Cr³⁺ و Mo³⁺) قطعی بوده و انجام می‌شود ولی در اینجا لیست نشده‌اند. لذا معادلات شیمیایی (۱۹) تا (۲۷) و واکنش‌های الکتروشیمیایی یعنی تشکیل کاتیون‌ها، فرایند حفره‌دار شدن این آلیاژ را در محیط کلریدی با تشکیل محصولات یونی و رسوبی توصیف می‌کند [۲۴، ۳۹-۴۱].





شکل ۱۴- مجموعه حفره‌های در حال رشد

برداری شد. پس از گذشت ۶۰۰ ثانیه حین فیلم‌برداری از سطح عکس گرفته شد. ۸ عکس به فاصله زمانی ۲۰۰ ثانیه نیز تهیه شد تا به کمک آن روند رشد حفره‌ها بررسی شود. پس از وارد کردن عکس‌های رشد حفره به نرم‌افزار می‌توان کرنش حفره‌های در حال رشد را به‌دست آورد. به‌منظور بررسی کرنش حفره‌های موجود بر سطح، شکل (۱۰) به پنج ناحیه تقسیم‌بندی شده است (شکل ۱۴).

شکل (۱۵) توزیع کرنش اطراف حفره‌های در حال رشد را تحت پتانسیل $350\text{ mV}_{\text{SCE}}$ در نرم‌افزار GOM در زمان‌های مختلف نمایش می‌دهد. مقادیر کرنش و محل بیشینه در هر تصویر به وضوح نمایان است. رشد نواحی ۱ و ۲ نسبت به ۳، ۴ و ۵ بیشتر است و این امر در تحلیل نرم‌افزار GOM در شکل (۱۵) با مقادیر بیشتر کرنش در نواحی ۱ و ۲ نسبت به ۳، ۴ و ۵ مشاهده می‌شود. بیشینه کرنش در نواحی ۱ و ۲ پس از ۲۰۰۰ ثانیه رشد برابر ۹/۸ درصد و در نواحی ۳، ۴ و ۵ برابر ۳ درصد گزارش شده است؛ این یعنی کرنش در جهت عرضی مقادیر بیشتری را دارا است. همچنین رشد حفره‌ها به‌صورت عرضی بیشتر است (در جهت کرنش بیشینه) و حفره‌های نواحی ۱ و ۲ به‌صورت عرضی در حال بهم پیوستن هستند. از دلایل آن عمود بودن جهت نیروی کشش (یعنی جهت طولی) بر جهت رشد حفره و همچنین مقادیر کرنش بیشتر است.

براساس جدول (۷) ارتباط بین زمان رشد حفره‌ها و بیشینه کرنش در حفره‌ها برای نمونه به‌دست می‌آید. شکل (۱۶) و رابطه (۳۲) حاصل برازش منحنی نقاط موجود در جدول (۷) است که به کمک آن می‌توان با تقریب خوبی در هر لحظه از

طبق رابطه (۲۸) غلظت اولیه یون H^+ به‌دست می‌آید. لازم

به‌ذکر است در فرمول محاسبه pH غلظت بر حسب $\frac{\text{mol}}{\text{lit}}$

است که به $\frac{\text{mol}}{\text{m}^3}$ تبدیل شده است.

$$\text{pH} = \nu = -\text{Log} [\text{H}^+] \rightarrow [\text{H}^+] = 10^{-\nu} \frac{\text{mol}}{\text{m}^3} \quad (28)$$

• غلظت اولیه $[\text{OH}^-]$ با توجه به فرمول محاسبه ثابت تعادل به‌دست می‌آید. طبق رابطه (۲۰) و مقدار K مربوطه، غلظت اولیه قابل محاسبه است.

$$K_p = [\text{H}^+] \times [\text{OH}^-] \rightarrow [\text{OH}^-] = 10^{-\nu} \frac{\text{mol}}{\text{m}^3} \quad (29)$$

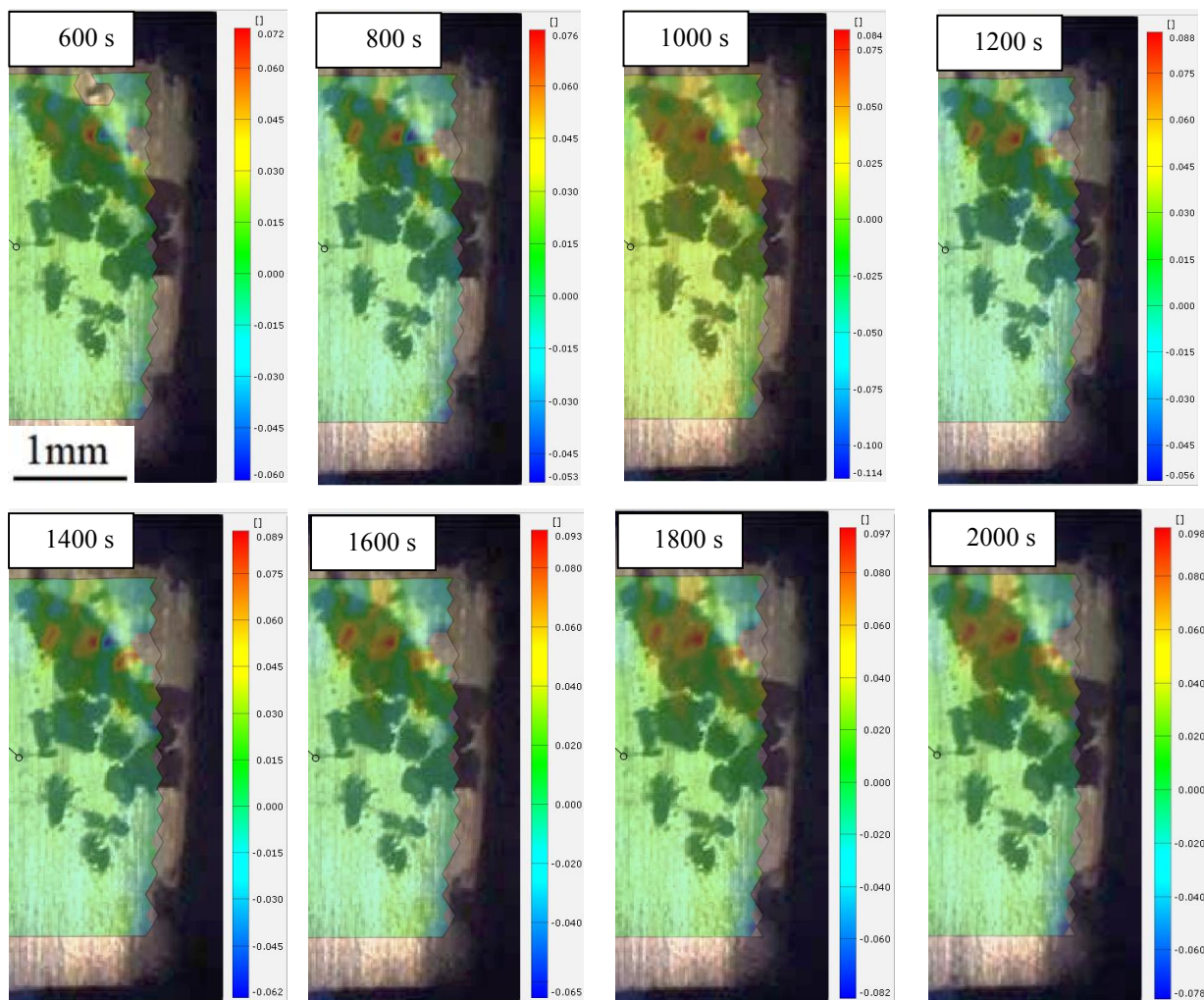
مقدار آهن در ۴۵۰ CUSTOM، ۷۵ درصد، کروم ۱۵/۷ درصد و مولیبدن ۰/۷۹ درصد است [۳۴، ۳۵]. با توجه به غلظت اولیه آهن و درصد عناصر موجود، مقادیر غلظت اولیه کروم و مولیبدن قابل محاسبه است.

ت- محاسبه پتانسیل ورودی به نرم‌افزار: پتانسیل بر اساس الکتروود استاندارد هیدروژنی 4° به نرم‌افزار داده می‌شود. چون آزمون‌های پتانسیو استاتیک در پتانسیل $350\text{ mV}_{\text{SCE}}$ انجام می‌شود با تبدیل پتانسیل کالومل به پتانسیل هیدروژن، مقدار $110\text{ mV}_{\text{SHE}}$ برای پتانسیل اعمالی به‌دست می‌آید.

$$V_{\text{SHE}} = V_{\text{SCE}} - 0/24 = 0/11 V_{\text{SHE}} \quad (30)$$

۵- نتایج و بحث

۵-۱- ارائه رابطه برای محاسبه کرنش حفره‌ها در زمان‌های مختلف نمونه تنش‌دار به مدت ۲۰۰۰ ثانیه در آزمون پتانسیو استاتیک تحت پتانسیل $350\text{ mV}_{\text{SCE}}$ قرار گرفت و از سطح آن فیلم



شکل ۱۵- توزیع کرنش اطراف حفره‌های در حال رشد در آزمون پتانسیو استاتیک تحت پتانسیل $350 \text{ mV}_{\text{SCE}}$ (رنگی در نسخه الکترونیکی)

جدول ۷- ماکزیمم کرنش حفره‌ها در زمان‌های مختلف

کرنش	زمان (ثانیه)	کرنش	زمان (ثانیه)
۰/۰۸۹	۱۴۰۰	۰/۰۷۲	۶۰۰
۰/۰۹۳	۱۶۰۰	۰/۰۷۶	۸۰۰
۰/۰۹۷	۱۸۰۰	۰/۰۸۴	۱۰۰۰
۰/۰۹۸	۲۰۰۰	۰/۰۸۸	۱۲۰۰

۵-۲- نتایج حاصل از شبیه‌سازی حفره‌دار شدن

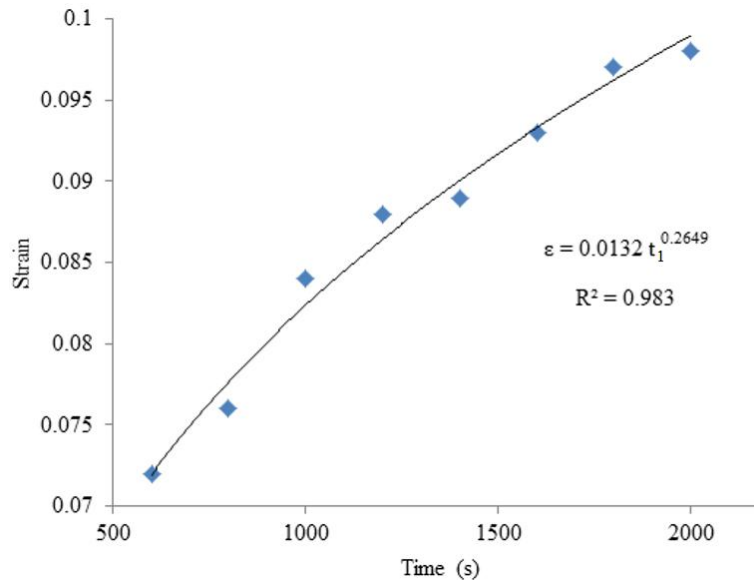
CUSTOM ۴۵۰

با توجه به معادلات (۱۹) تا (۲۷) موارد زیر را می‌توان بیان کرد

رشد حفره میزان بیشینه کرنش حفره‌ها را به دست آورد.

$$\varepsilon = 0.0132 t_1^{0.2649} \quad (32)$$

که در آن ε کرنش واقعی t_1 و t_1 زمان برحسب ثانیه است.



شکل ۱۶- ارتباط بین زمان خوردگی و بیشینه کرنش حفره‌ها

کاهش یون $\text{Cl}^- (\text{aq})$ برای جلوگیری از تخریب لایه غیرفعال، یون $\text{Mo}^{3+} (\text{aq})$ با $\text{Cl}^- (\text{aq})$ ترکیب شده و $\text{Cl}^- (\text{aq})$ را به صورت جامد $\text{MoCl}_3 (\text{s})$ از محلول خارج می‌کند.

- تشکیل اکسید کروم مطابق رابطه (۲۴) موجب مقاوم شدن آلیاژ در برابر حمله‌های شیمیایی می‌شود. به واسطه حضور یون‌های کلرید در الکترولیت لایه غیرفعال $\text{Cr}_2\text{O}_3 (\text{s})$ شکسته و $\text{Cr}^{3+} (\text{aq})$ با $\text{Cl}^- (\text{aq})$ واکنش داده و به صورت رسوب $\text{CrCl}_3 (\text{s})$ ، طبق رابطه (۲۶) جزء محصولات خوردگی از محلول خارج می‌شود.

۵-۲- تغییرات غلظت یون‌ها در داخل حفره

در شکل (۱۷) تغییرات غلظت یون‌های تولیدی حاصل از واکنش‌های (۱۹) تا (۲۷) در داخل حفره نمایش داده شده است. با توجه به شکل (۱۷)، غلظت سدیم داخل حفره به‌طور چشمگیری پایین آمده است. پس از تجزیه سدیم کلرید، در الکترولیت یون Na^+ و Cl^- تولید می‌شود. از آنجایی که در سطح الکترود، Fe به صورت یون Fe^{2+} اکسایش یافته است، دهانه حفره تمایل به جذب یون با بار منفی، بیشتر است.

در محلول سدیم کلرید ۳/۵ درصد وزنی، غلظت یون سدیم $[\text{Na}^+]$ با کلرید $[\text{Cl}^-]$ برابر و طبق رابطه (۳۳) به دست می‌آید

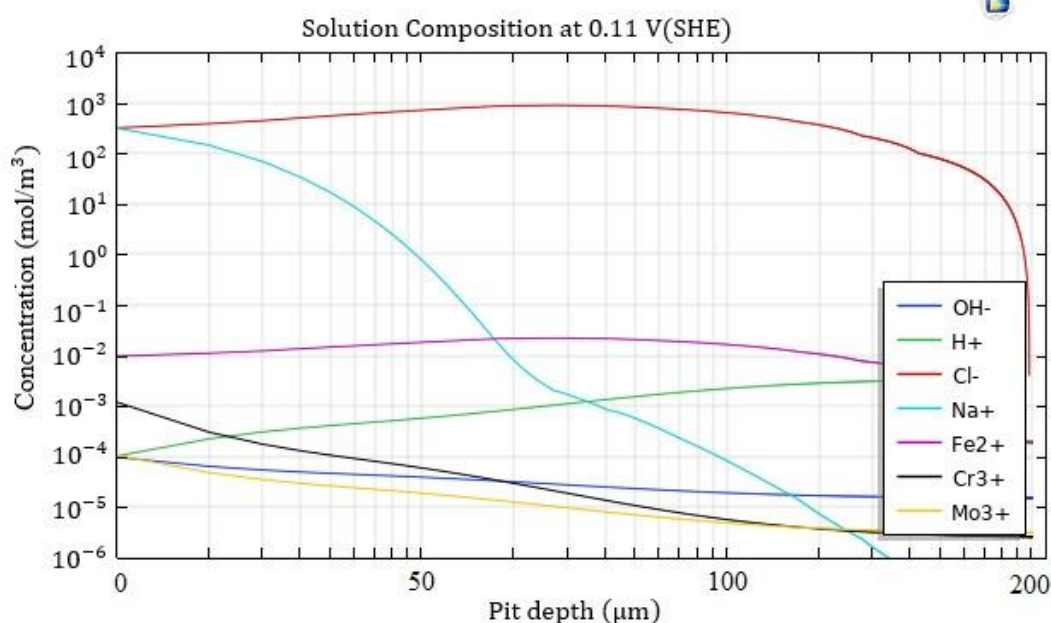
$$[\text{Na}^+] = [\text{Cl}^-] = \frac{3/5}{58/5} \times \frac{1 \text{ mol}}{100 \text{ ml}} \quad (33)$$

$$\times \frac{1000 \text{ ml}}{1 \text{ lit}} \times \frac{1000 \text{ lit}}{1 \text{ m}^3} = 598 \frac{\text{mol}}{\text{m}^3}$$

بنابراین $K_D = 598^2 = 357604 \left(\frac{\text{mol}}{\text{m}^3}\right)^2$ قابل محاسبه است.

- H^+ و Cl^- درون حفره موجب افزایش انحلال آندی فولاد می‌شود و از دوباره غیرفعال شدن جلوگیری می‌کند و موجب افزایش نرخ مهاجرت Cl^- می‌شود. این فرایند با گذشت زمان ادامه می‌یابد و در نهایت به دلیل افزایش H^+ داخل حفره، pH درون حفره را کاهش می‌دهد.

- با توجه به رابطه (۲۱)، Fe^{2+} با OH^- واکنش می‌دهد و رسوب ایجاد می‌کند و به صورت $\text{Fe}(\text{OH})_2$ از محلول خارج می‌شود.
- با توجه به رابطه (۲۲)، اکسایش بیشتر Fe^{2+} باعث زنگ زدگی به صورت Fe_3O_4 می‌شود.
- بر اساس رابطه (۱۸) و درصد عناصر کروم و مولیبدن در آلیاژ ۴۵۰ CUSTOM [۳۴ و ۳۵]، مولیبدن موجب افزایش ۱۵-۱۰ درصدی مقاومت به حفره‌دار شدن می‌شود. به‌منظور



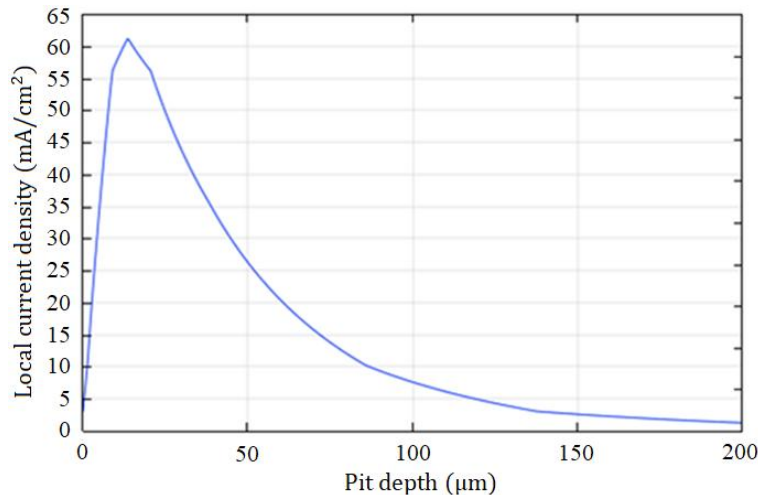
شکل ۱۷- تغییرات غلظت یونها در داخل حفره برای ۴۵۰ CUSTOM با تشکیل محصولات یونی و رسوبی (رنگی در نسخه الکترونیکی)

خارج می‌شود. تشکیل رسوب‌های CrCl_3 و MoCl_3 نیز علت کاهش یون‌های Cr^{3+} و Mo^{3+} است. تشکیل این رسوب‌ها حین فیلم‌برداری لحظه به لحظه قابل مشاهده است. در ابتدا بر روی سطح و بعد از حفره خارج می‌شوند. ادامه‌دار بودن خوردگی حتی با سرعت کم نشان از جدا شدن کروم از سطح و از بین رفتن لایه غیرفعال حین خوردگی حفره‌ای و تشکیل رسوب شامل کروم است. روند تغییرات غلظت یونها در موارد مشترک مشابه با مرجع [۵۱] است که تاییدی بر نتایج شبیه‌سازی است.

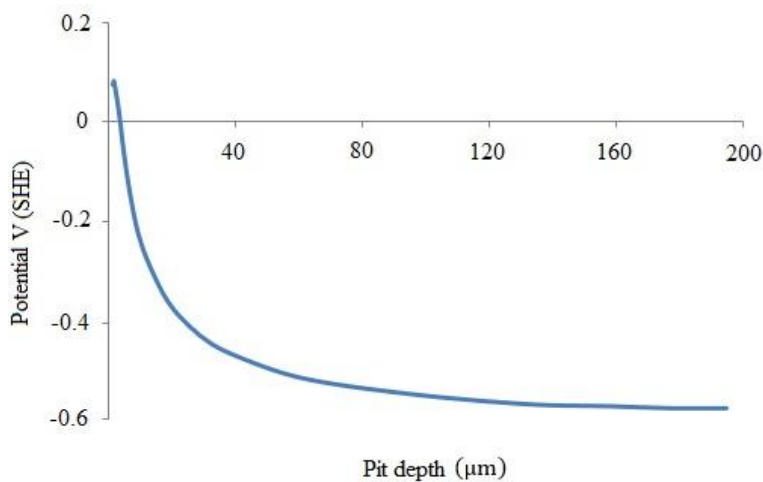
۵-۳- تغییرات چگالی جریان در داخل حفره به هنگام تغییر از حالت غیرفعال به فعال

در شکل (۱۸) تغییرات چگالی جریان درون حفره برحسب عمق حفره نمایش داده شده است. انتقال از حالت غیرفعال به فعال در داخل حفره نزدیک به دهانه رخ می‌دهد. در ابتدا در حالت غیرفعال، یعنی سطح غیرفعال بیشتر از فعال است بنابراین در یک جریان مشخص، سطح فعال کمتر و چگالی جریان در سطح درونی حفره بیشتر می‌شود. به مرور با فعال شدن حفره و

بنابراین یون Cl^- به سمت دهانه حفره و داخل آن جذب می‌شود و بالعکس Na^+ در الکترولیت در دهانه باقی مانده و به درون حفره راه نمی‌یابد و به مرور از غلظت آن در عمق حفره کاسته می‌شود. یون Fe^{2+} به صورت FeCl_2 ، $\text{Fe}(\text{OH})_2$ و Fe_2O_3 طبق روابط (۱۹)، (۲۱) و (۲۲) از محلول الکترولیت خارج شده و رسوب می‌کند [۴۷-۵۰]. بنابراین غلظت این یون به مرور با حرکت به سمت عمق حفره کاهش می‌یابد. به همین دلیل از سرعت خوردگی در عمق حفره کاسته شده و تمایل رشد حفره به صورت سطحی (نه در عمق) در آزمایش حفره خوردگی مشاهده می‌شود. یون Fe^{2+} ایجاد شده در الکترولیت مدتی زمان نیاز دارد تا واکنش‌های فوق را انجام دهد و رسوب تشکیل شود، افزایش کم آن در میانه‌های عمق حفره به همین دلیل است. دلیل نزولی بودن و کاهش یون‌های OH^- و Cl^- نیز، خروج آنها به ترتیب به صورت FeCl_2 و $\text{Fe}(\text{OH})_2$ است. طبق روابط (۲۰) و (۲۲) یون H^+ تولید و مقدار آن در حفره افزایش می‌یابد و بر خلاف OH^- روندی صعودی در عمق حفره دارد. افت بیشتر یون Cl^- ، مصرف بیشتر آن توسط واکنش‌های (۲۶) و (۲۷) است که به صورت رسوب از محلول



شکل ۱۸- تغییرات چگالی جریان داخل حفره برای پتانسیل $mV_{SCE} 350$



شکل ۱۹- تغییرات پتانسیل بر حسب عمق حفره

یعنی درون حفره با عمق کم پتانسیل بیشتری نسبت به حفره با عمق بیشتر دارد و این به علت وقوع واکنش‌های شیمیایی و خوردگی بیشتر در نواحی نزدیک به سطح حفره است. بنابراین علت کند شدن رشد حفره در عمق، کمتر بودن پتانسیل درون آن نیز است. همچنین تغییرات پتانسیل در انتهای حفره مستقل از دهانه حفره است و تغییرات در دهانه بیشتر است.

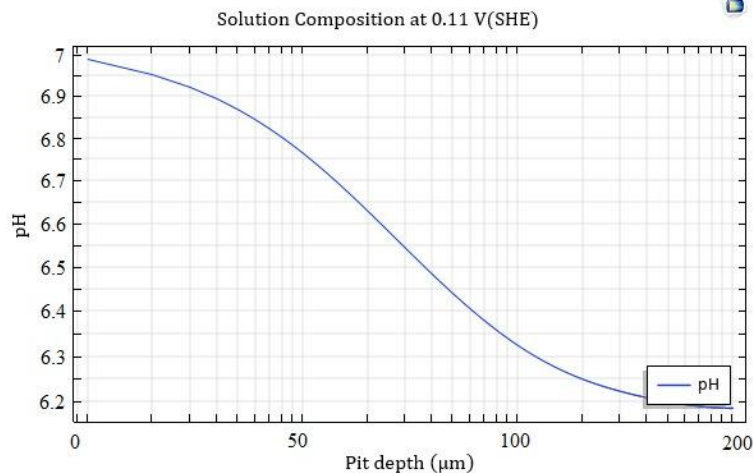
۵-۴- تغییرات pH در داخل حفره

در شکل (۲۰) تغییرات pH در داخل حفره نمایش داده شده است. غلظت یون H^+ به مرور با حرکت از دهانه به سمت

بیشتر شدن مساحت سطح فعال درون حفره، در جریان مشخص، چگالی جریان داخل حفره کاهش می‌یابد. با توجه به شکل (۱۸) بیشترین چگالی جریان (62 mA/cm^2) و در عمق ۱۸ میکرومتری دهانه حفره رخ داده است. بنابراین بیشترین نرخ خوردگی در حفره و عمق مربوط به آن محاسبه و مشخص شد.

۵-۳- تغییرات پتانسیل خوردگی در داخل حفره

در شکل (۱۹) تغییرات پتانسیل الکتریکی آهن به مرور با حرکت از سطح به درون حفره نمایش داده شده است. پتانسیل به مرور با حرکت از دهانه به سمت درون حفره کاهش می‌یابد



شکل ۲۰- تغییرات pH در داخل حفره

باهم داشته و تأیید کننده یکدیگرند.

۲- رشد حفره‌ها به صورت عرضی بیشتر است؛ دلیل آن، عمود بودن جهت نیروی کشش (یعنی جهت طولی) بر جهت رشد حفره است.

۳- به کمک روش همبستگی تصاویر دیجیتال رابطه‌ای برای محاسبه کرنش حفره‌ها در زمان‌های مختلف ارائه شد که با استفاده از آن می‌توان کرنش بیشینه را در هر زمانی در پتانسیل خاص محاسبه کرد.

۴- تغییرات غلظت برای ترکیب‌های مختلف موجود در داخل حفره شامل ترکیبات سدیمی، آهنی، هیدروژنی و غیره نشان داده شد. حضور یون‌های کلرید در الکترولیت موجب شکست لایه غیرفعال $Cr_2O_3(s)$ شده و خوردگی حفره‌ای آغاز می‌شود. بدین ترتیب $Cr^{3+}(aq)$ با $Cl^{-}(aq)$ واکنش داده و به صورت رسوب $CrCl_3(s)$ از محلول خارج می‌شود.

۵- پتانسیل به مرور با حرکت از دهانه به سمت درون حفره کاهش می‌یابد و همچنین تغییرات پتانسیل در انتهای عمق حفره نسبت به دهانه حفره کمتر است.

۶- بیشترین نرخ خوردگی در حفره و عمق مربوط به آن محاسبه و مشخص شد که در پتانسیل 350 mV_{SCE} بیشترین چگالی جریان (62 mA/cm^2) و در عمق ۱۸ میکرومتری حفره رخ داده است.

درون حفره افزایش می‌یابد و با توجه به رابطه (۲۸) تغییرات pH برحسب عمق حفره نزولی خواهد بود و عمق حفره اسیدی می‌شود.

۶- جمع‌بندی و نتیجه‌گیری

در این مقاله به بررسی عددی و تجربی رشد حفره خوردگی در فولاد زنگ نزن ۴۵۰ CUSTOM پرداخته شد. با ترکیب روش همبستگی تصاویر دیجیتال و آزمون‌های الکتروشیمیایی برای تولید حفره، جهت رشد حفره با محاسبه کرنش بیشینه بررسی شد. با ارائه رابطه‌ای حاصل از کار آزمایشگاهی، کرنش در حفره‌ها در شرایط خوردگی پیش‌بینی شد. همچنین با شبیه‌سازی فرایند خوردگی حفره‌ای، بدون نیاز به امکانات پیشرفته آزمایشگاهی برای رویش و تحلیل سطح، اطلاعات مفیدی از شرایط خوردگی سطح به دست آمد. خلاصه نتایج به شرح زیر است:

۱- با توجه به آزمایش رشد حفره و تحلیل آن با نرم‌افزار GOM، مشاهده شد که رشد حفره در محل‌هایی با کرنش بیشتر اتفاق می‌افتد. کرنش بیشینه در جهت عرضی مطابق با تنش بیشینه است. در آزمایش‌ها حفره‌ها نیز به صورت عرضی رشد کردند. بنابراین مشاهدات آزمایشگاهی از سطح نمونه حین حفره‌دار شدن و رشد آن با محاسبه کرنش به روش همبستگی تصاویر دیجیتال تطابق خوبی

واژه‌نامه

- | | | |
|---|---|--|
| 1. pitting corrosion | 12. Izquierdo | 28. modified constitutive material damage model |
| 2. potentiodynamic polarization curve measurements | 13. electrochemical current noise (ECN) | 29. eddy current |
| 3. electrochemical impedance spectroscopy (EIS) | 14. damage mechanics | 30. digital image correlation (DIC) |
| 4. in situ | 15. thiosulfate | 31. wire cut |
| 5. ex situ | 16. x-ray diffraction (XRD) | 32. energy dispersive x-ray (EDX) |
| 6. scanning electron microscopy (SEM) | 17. x-ray spectroscopy (EDS) | 33. two point bending |
| 7. atomic force microscopy (AFM) | 18. slow strain rate tensile (SSRT) | 34. origaflex multi-channel 500 |
| 8. scanning tunneling microscopy (STM) | 19. ABAQUS | 35. saturated calomel electrode (SCE) |
| 9. scanning electrochemical cell microscopy (SECCM) | 20. Stress Corrosion Cracking (SCC) | 36. activation |
| 10. confocal laser scanning microscopy (CLSM) | 21. cohesive model | 37. interfaces |
| 11. scanning electrochemical microscopy (SECM) | 22. ANSYS | 38. tertiary current distribution |
| | 23. adaptive | 39. pitting resistance equivalent number (PRE _N) |
| | 24. cohesive zone approach | 40. standard hydrogen electrode (SHE) |
| | 25. COMSOL multiphysics | 41. true strain |
| | 26. nernst-planck equation | |
| | 27. multiphysic | |

مراجع

- Haskell, R. W., "Gas Turbine Compressor Operating Environment and Material Evaluation", *ASME International Gas Turbine and Aeroengine Congress and Exposition. American Society of Mechanical Engineers Digital Collection*, Vol. 79177, pp. V005T11A002, 1989.
- Lorenz, W. J., and Mansfeld, F., "Determination of Corrosion Rates by Electrochemical DC and AC Methods", *Corrosion Science*, Vol. 21, No. 9, pp. 647-672, 1981.
- Chen, J. F., and Bogaerts, W. F., "The Physical Meaning of Noise Resistance", *Corrosion Science*, Vol. 37, No. 11, pp. 1839-1842, 1995.
- Frankel, G. S., "Electrochemical Techniques in Corrosion: Status, Limitations and Needs", *Journal of Testing and Evaluation*, Vol. 42, No. 3, pp. 517-538, 2014.
- Martins, M. and Casteletti, L. C., "Microstructural Characteristics and Corrosion Behavior of a Super Duplex Stainless Steel Casting", *Materials Characterization*, Vol. 60, No. 2, pp. 150-155, 2009.
- Boissy, C., Alemany-Dumont, C. and Normand, B., "EIS Evaluation of Steady-State Characteristic of 316L Stainless Steel Passive Film Grown in Acidic Solution", *Electrochemistry Communications*, Vol. 26, pp. 10-12, 2013.
- Invernizzi, A. J., Sivieri, E., and Trasatti, S. P., "Corrosion Behaviour of Duplex Stainless Steels in Organic Acid Aqueous Solutions." *Materials Science and Engineering: A*, Vol. 485, No. 1, pp. 234-242, 2008.
- Massoud, T., Maurice, V., Klein, L. H., and Marcus, P., "Nanoscale Morphology and Atomic Structure of Passive Films on Stainless Steel", *Journal of The Electrochemical Society*, Vol. 160, No. 6, pp. 232, 2013.
- Maurice, V., Yang, W. P., and Marcus, P., "X-Ray Photoelectron Spectroscopy and Scanning Tunneling Microscopy Study of Passive Films Formed on (100) Fe-18Cr-13Ni Single-Crystal Surfaces." *Journal of the Electrochemical Society*, Vol. 145, No. 3, pp. 909, 1998.
- Zuo, M. F., Chen, Y. L., Mi, Z. L., and Jiang, H. T., "Effects of Cr Content on Corrosion Behaviour and Corrosion Products of Spring Steels." *Journal of Iron and Steel Research International*, Vol. 26, No. 9, pp. 1000-1010, 2019.
- Zhang, Z., Hu, Z. F., He, L., Zhang, X. B., Fang, X. X., Zhang, B. S., and Ba, Z. X., "Effects of Chloride on Electrochemical and Stress Corrosion Cracking Behavior of 9Cr Ferritic-Martensitic Steel", *Journal of Iron and Steel Research International*, pp. 1-13, 2019.
- Izquierdo, J., Eifert, A., Souto, R. M., and Kranz, C., "Simultaneous Pit Generation and Visualization of Pit Topography Using Combined Atomic Force-Scanning Electrochemical Microscopy", *Electrochemistry Communications*, Vol. 51, pp. 15-18, 2015.

13. Izquierdo, J., Eifert, A., Kranz, C., and Souto, R. M., "In Situ Investigation of Copper Corrosion in Acidic Chloride Solution Using Atomic Force—Scanning Electrochemical Microscopy", *Electrochimica Acta*, Vol. 247, pp. 588-599, 2017.
14. Izquierdo, J., Eifert, A., Kranz, C., and Souto, R. M., "In Situ Monitoring of Pit Nucleation and Growth at an Iron Passive Oxide Layer by Using Combined Atomic Force and Scanning Electrochemical Microscopy", *ChemElectroChem*, Vol. 2, No. 11, pp. 1847-1856, 2015.
15. Wang, Y., and Cheng, G., "Quantitative Evaluation of Pit Sizes for High Strength Steel: Electrochemical Noise, 3-D measurement and image-Recognition-based Statistical Analysis", *Materials & Design*, Vol. 94, pp. 176-185, 2016.
16. Orlikowski, J., Jazdzewska, A., Mazur, R., and Darowicki, K., "Determination of Pitting Corrosion Stage of Stainless Steel by Galvanodynamic Impedance Spectroscopy", *Electrochimica Acta*, Vol. 253, pp. 403-412, 2017.
17. Lu, J. Z., Han, B., Cui, C. Y., Li, C. J., and Luo, K. Y., "Electrochemical and Pitting Corrosion Resistance of AISI 4145 steel subjected to massive laser Shock Peening Treatment with Different Coverage Layers", *Optics & Laser Technology*, Vol. 88, pp. 250-262, 2017.
18. Zhang, J., Shi, X. H., & Soares, C. G., "Experimental Analysis of Residual Ultimate Strength of Stiffened Panels with Pitting Corrosion under Compression", *Engineering Structures*, Vol. 152, pp. 70-86, 2017.
19. Mohammed, S., Hua, Y., Barker, R., and Neville, A., "Investigating Pitting in X65 Carbon Steel Using Potentiostatic Polarisation", *Applied Surface Science*, Vol. 423, pp. 25-32, 2017.
20. Tian, H., Wang, X., Cui, Z., Lu, Q., Wang, L., Lei, L., Li, Y., and Zhang, D., "Electrochemical Corrosion, Hydrogen Permeation and Stress Corrosion Cracking Behavior of E690 Steel in Thiosulfate-Containing Artificial Seawater", *Corrosion Science*, Vol. 144, pp. 145-162, 2018.
21. Asadi, Z. S., and Melchers, R. E., "Clustering of Corrosion Pit Depths for Buried Cast Iron Pipes", *Corrosion Science*, Vol. 140, pp. 92-98, 2018.
22. Wenman, M. R., Trethewey, K. R., Jarman, S. E., and Chard-Tuckey, P. R., "A Finite-Element Computational Model of Chloride-Induced Transgranular Stress-Corrosion Cracking of Austenitic Stainless Steel", *Acta materialia*, Vol. 56, No. 16, pp. 4125-4136, 2008.
23. Scheider, I., Pfluff, M., and Dietzel, W., "Simulation of Hydrogen Assisted Stress Corrosion Cracking Using the Cohesive Model", *Engineering Fracture Mechanics*, Vol. 75, No. 15, pp. 4283-4291, 2008.
24. Huzni, S., Ridha, M., & Ariffin, A. K., "Stress Distribution Analysis on Four Types of Stress Corrosion Cracking Specimen", *Key Engineering Materials*, Vol. 462, pp. 194-199, 2011.
25. Simonovski, I., and Cizelj, L., "Towards Modeling Intergranular Stress Corrosion Cracks on Grain Size Scales", *Nuclear Engineering and Design*, Vo. 246, pp. 107-114, 2012.
26. Salleh, S., "Modelling Pitting Corrosion in Carbon Steel Materials", *Doctoral dissertation, The University of Manchester (United Kingdom)*, 2013.
27. Vijayaraghavan, V., Garg, A., Gao, L., and Vijayaraghavan, R., "Finite Element Based Physical Chemical Modeling of Corrosion in Magnesium Alloys", *Metals*, Vol. 7, No. 3, pp. 83, 2017.
28. Pedram, O., and Poursaeidi, E., "Total Life Estimation of a Compressor Blade with Corrosion Pitting, SCC and Fatigue Cracking", *Journal of Failure Analysis and Prevention*, Vol. 18, No. 2, pp. 423-434, 2018.
29. Pedram, O., and Poursaeidi, E., "Pitting Corrosion as the Main Cause of Crack Initiation in a Compressor Blade", *3rd International Conference on Mechanical and Aerospace Engineering, Tehran, Imam Khomeini International University - Iranian Association of Thermal and Refrigeration Engineering*, 2018.
30. Pedram, O., and Poursaeidi, E., "An Outrun Competition of Corrosion Fatigue and Stress Corrosion Cracking on Crack Initiation in a Compressor Blade", *International Journal of Engineering*, Vol. 27, No. 5, pp. 785-792, 2014.
31. Mollapour, Y., Pedram, O., Poursaeidi, E., Khamedi, R., "Numerical Study of Pitting Corrosion CUSTOM 450 in Acetic Acid and Sodium Acetate Solution", *The 27th Annual International Conference of the Iranian Association of Mechanical Engineers, Tehran, Iranian Association of Mechanical Engineers*, 2019 (in Persian).
32. Pedram, O., Mollapour, Y., Shayani-jam, H., Poursaeidi, E., and Khamedi, R., "Pitting Corrosion Behavior of CUSTOM 450 Stainless Steel Using Electrochemical Characterization", *Metals and Materials International*, pp. 1-11, 2020.
33. ASTM G39, Standard Practice for Preparation and Use of Bent-Beam Stress-Corrosion Test Specimens.
34. Poursaeidi, E., and Salarvand, A., "Effect of Coating Surface Finishing on Fatigue Behavior of C450 Steel CAPVD Coated with (Ti, Cr) N", *Journal of Materials Engineering and Performance*, Vol. 25, No. 8, pp. 3448-3455, 2016.
35. Technical datasheet, CUSTOM 450 Stainless, *CARPENTER*, pp. 1-12, 2009.
36. Winter, D., *Optische Verschiebungsmessung nach dem Objektrasterprinzip mit Hilfe eines flächenorientierten Ansatzes*. na, 1993.
37. COMSOL Multiphysics Reference Guide V. 5.4, Editor. 2018.

38. Thulukkanam, K., *Heat exchanger design handbook*, CRC press, 2013.
39. Database llnl: Jim Johnson, "thermo.com.V8.R6.230" Lawrence Livermore National Laboratory, in Geochemist's Workbench format. Converted to PhreeqC format by Greg Anderson with help from David Parkhurst (llnl.dat 4023 2010-02-09 21:02:42Z dlpark)
40. Taylor, P., and Derrek G. Owen., *Oxidation of magnetite in aerated aqueous media*. No. AECL-10821. Atomic Energy of Canada Ltd., 1993.
41. Database minteq: J. D. Allison, D. S. Brown, K. J. Novo-Gradac: MINTEQA2/PRODEFA2, *A Geochemical Assessment Model for Environmental Systems, Version 3.0, User's Manual*, EPA/600/3-91/021, March 1991.
42. Tang, A., and Sandall, O. C., "Diffusion Coefficient of Chlorine in Water at 25-60 degree. °C." *Journal of Chemical and Engineering Data*, Vol. 30, No. 2, pp. 189-191, 1985.
43. Buffle, J., Zhang, Z., and Startchev, K., "Metal Flux and Dynamic Speciation at (bio) Interfaces. Part I: Critical Evaluation and Compilation of Physicochemical Parameters for complexes with Simple Ligands and Fulvic/Humic Substances", *Environmental Science & Technology*, Vol. 41, No. 22, pp. 7609-7620, 2007.
44. Oltra, R., Louis, J., Vuillemin, V., and Cottis, R. A., "Use of a General Purpose Finite Element Package for Modeling of Crevice Corrosion", In *CORROSION 2004*. NACE International, 2004.
45. Robie, R. A., Hemingway, B. S., and Fisher, J. R., "Thermodynamic Properties of Minerals and Related Substances at 298.15 K and 1 bar (105 Pascals) Pressure and at Higher Temperatures. US Geol", *Survey Bulletin*, Vol. 2131, p, 461, 1995.
46. Maurice, V., Yang, W. P., and Marcus, P., "X-Ray Photoelectron Spectroscopy and Scanning Tunneling Microscopy Study of Passive Films Formed on (100) Fe-18Cr-13Ni Single-Crystal Surfaces", *Journal of the Electrochemical Society*, Vol. 145, No. 3, pp. 909, 1998.
47. Isaacs, H. S., Davenport, A. J., Jeong-Hwan, C., Rivers, M. L. and Sutton, S. R., "Application of in Situ Scanning x-ray Fluorescence to Study the Concentration of Metal Ions in Simulated Pits", (No. BNL-48706; CONF-9309150-3). Brookhaven National Lab., Upton, NY (United States), 1993.
48. Sharland, S. M. and Tasker, P. W., "A Mathematical Model of Crevice and Pitting Corrosion-I. The Physical Model", *Corrosion Science*, Vol. 28, No. 6, pp. 603-620, 1988.
49. Toney, M. F., Davenport, A. J., Oblonsky, L. J., Ryan, M. P. and Vitus, C. M., "Atomic Structure of the Passive Oxide Film Formed on Iron", *Physical Review Letters*, Vol. 79, No. 21, pp. 4282, 1997.
50. Rayment, T., Davenport, A. J., Dent, A. J., Tinnes, J. P., Wiltshire, R. J., Martin, C., Clark, G., Quinn, P. and Mosselmans, J. F. W., "Characterisation of Salt Films on Dissolving Metal Surfaces in Artificial Corrosion Pits Via in Situ Synchrotron X-ray Diffraction", *Electrochemistry Communications*, Vol. 10, No. 6, pp. 855-858, 2008.
51. Walton, J. C., "Mathematical Modeling of Mass Transport and Chemical Reaction in Crevice and Pitting Corrosion", *Corrosion Science*, Vol. 30, No. 8-9, pp. 915-928, 1990.