

# بررسی اثر دما بر شکل کریستالی رسوبات آهکی ایجاد شده بر روی فولاد کم کربن تحت حفاظت کاتدی در آب دریای خلیج فارس

مریم شرفی<sup>۱</sup>، محمود پاکشیر\*<sup>۲</sup>، محمد جعفر هادیان فرد<sup>۳</sup>، رضا بازرگان لاری<sup>۴</sup>

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد، دانشگاه شیراز، دانشکده مهندسی، بخش مهندسی مواد، شیراز، ایران

۲- دانشیار، دانشگاه شیراز، دانشکده مهندسی، بخش مهندسی مواد، شیراز، ایران

۳- استاد، دانشگاه شیراز، دانشکده مهندسی، بخش مهندسی مواد، شیراز، ایران

۴- استادیار، گروه مهندسی مواد، واحد مرودشت، دانشگاه آزاد اسلامی، مرودشت، ایران

\*pakshir@shirazu.ac.ir

(تاریخ دریافت: ۹۲/۰۷/۲۹، تاریخ پذیرش: ۹۲/۱۲/۲۰)

## چکیده:

یکی از عوامل بسیار موثر بر شکل‌گیری رسوبات آهکی، دما می‌باشد. هرچه دما بالاتر رود، نرخ تشکیل رسوبات سریع‌تر می‌شود. هدف از این تحقیق بررسی اثر دما بر شکل کریستالی رسوبات آهکی راسب شده بر روی فولاد کم کربن تحت حفاظت کاتدی در آب دریای طبیعی خلیج فارس می‌باشد. بررسی مورفولوژی و نوع رسوبات به کمک تصاویر میکروسکوپ الکترونی پایشی (SEM) و آنالیز (XRD) انجام شد. با مقایسه تصاویر SEM رسوبات می‌توان نتیجه گرفت که تمایل به راسب شدن رسوبات واترایت (کربنات کلسیم) بر روی سازه‌ای از جنس فولاد کم کربن که در دماهای بالا قرار دارد، بسیار بیشتر از سازه‌ای است که در دمای معمولی ۲۰ تا ۲۵ درجه سانتی‌گراد قرار دارد. در دماهای بالا تمایلی به تشکیل آراگونایت‌ها و کلسایت‌های کربنات کلسیم مشاهده نشد. در صورتی که در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد، تمایل به تشکیل آراگونایت‌ها با گذشت زمان افزایش یافت.

## واژه‌های کلیدی:

رسوبات آهکی، آب دریای طبیعی، دما، حفاظت کاتدی، شکل کریستالی.

## ۱- مقدمه

بر روی سطح فولاد می‌شود و به یون‌های منیزیم اجازه راسب شدن را به شکل هیدروکسید منیزیم می‌دهد [۲]. علاوه بر این، راسب شدن هیدروکسید منیزیم، منجر به تغییر در تعادل واکنش کربنات‌ها بر روی سطح فولاد شده و زمینه را برای راسب شدن رسوبات کربنات کلسیم مساعد می‌کند. لایه راسب شده  $Mg(OH)_2$  و همچنین  $CaCO_3$  که رسوبات آهکی نام دارند، باعث ایجاد یک پوشش فیزیکی محافظ در برابر نفوذ

حفاظت کاتدی به طور گسترده برای محافظت از فولادهای غوطه‌ور در آب دریا در برابر خوردگی استفاده می‌شود [۱]. برای حفاظت سازه‌ای فولادی در آب دریا، پتانسیل محافظتی معمولاً  $-0.8$  تا  $-1.2$  ولت نسبت به الکتروود نقره/کلورور نقره در نظر گرفته می‌شود. در این محدوده پتانسیل، اکسیژن محلول موجود در آب دریا بر روی سطح فولاد احیا شده و سبب تولید یون‌های هیدروکسیل و افزایش pH تا حدود ۹/۳ در آب دریا و

از منیزیم نسبت به کلسیم می‌باشند[۹]. پاکشیر دریافت که تشکیل لایه‌های رسوبی بر روی سطح فولاد سبب کاهش دانسیته جریان مورد نیاز حفاظت کاتدی فولاد در آب دریا می‌شود[۱۰]. باتوجه به این که عمده تحقیقات انجام شده در این مورد در آب دریای مصنوعی انجام گرفته است، هدف از این تحقیق بررسی شکل کریستالی و یکنواختی این رسوبات تحت پتانسیل کاتدی ۱/۱- ولت در چهار دمای ۲۰، ۲۵، ۳۰، ۳۵ درجه سانتی‌گراد می‌باشد. از آنجا که دمای آب خلیج فارس در تابستان تا ۳۵ درجه سانتی‌گراد بیشتر نمی‌رسد، در این تحقیق تشکیل رسوبات آهکی نهایت در دمای ۳۵ درجه سانتی‌گراد بررسی شده است. سطح آب دریا به دلیل تبادل هوا بر روی سطح آن و نیز پدیده فتوسنتز دارای pH بالاتر از ۸ می‌باشد. غلظت یون‌های کربنات نیز بر روی سطح آب دریا بیشتر از عمق آن می‌باشد[۱۱]. به همین علت دماهای در نظر گرفته شده، دماهای مربوط به مناطق سطحی و کمی زیر سطح آب دریا می‌باشند. در این تحقیق هدف بررسی اشکال کریستالی مجزای رسوبات آهکی تشکیل شده بر روی فولاد کم کربن در دماهای مختلف در آب دریای طبیعی خلیج فارس می‌باشد زیرا تا به امروز تمامی تحقیقات در این موارد در آب دریای مصنوعی انجام گرفته است.

## ۲- مواد و روش‌ها

برای انجام این تحقیق به منظور هرچه نزدیکتر بودن شرایط آزمایشگاهی با شرایط طبیعی، از آب دریای طبیعی که از منطقه بندرعباس، هر ۱۵ روز یکبار به محل آزمایشگاه ارسال می‌گردید، استفاده شد. ترکیب شیمیایی آب دریای مورد نظر در جدول (۱) آورده شده است. با توجه به اینکه فولاد کم-کربن از جمله پرکاربردترین نوع فولادها در عرصه سازه‌های دریایی است، قطعاتی از همین فولاد با ابعاد  $1 \text{ cm} \times 1 \text{ cm}$  و ضخامت  $1 \text{ mm}$  به کمک دستگاه وایرکات، تهیه گردید و ترکیب شیمیایی آن که به کمک دستگاه کوانتومتری تعیین شده است، در جدول (۲) آورده شده است. همچنین برای

محیط و یون‌های مهاجم به سطح فولاد شده و همچنین منجر به کاهش دانسیته جریان مورد نیاز به منظور دستیابی به حفاظت کاتدی کارآمدتر فولاد، می‌شوند[۳]. یکی از عوامل بسیار مهم بر شکل‌گیری و راسب شدن رسوبات آهکی، دما می‌باشد. دما عامل مثبت بر راسب شدن رسوبات آهکی می‌باشد. هرچه دما بالاتر رود میزان حلالیت نمک‌های کلسیم و منیزیم در آب کاهش پیدا می‌کند و تمایل به راسب شدن در آنها بیشتر می‌شود[۴]. دی‌لوئیس و همکارانش[۲ و ۳] شاهد تشکیل هیدروکسید منیزیم و کربنات کلسیم بر روی سطح طلا بودند. از مشاهدات آنها این نتایج حاصل شد که، در غیاب یون‌های کلسیم ( $\text{Ca}^{2+}$ )، لایه متخلخل حاوی یون‌های منیزیم ( $\text{Mg}^{2+}$ ) حتی در پتانسیل‌هایی که هیدروکسید منیزیم- (بوروکایت) قادر به راسب شدن نمی‌باشد، راسب می‌شوند[۲]. این لایه‌های متخلخل نقش زیادی در حفاظت کاتدی فولاد ندارند اما از راسب شدن رسوبات کلسیمی جلوگیری می‌کنند[۵ - ۶]. در غیاب یون‌های منیزیم، کربنات‌های کلسیم به هر دو شکل کریستالی خود یعنی آراگونایت و کلسایت قادر به راسب شدن هستند و یک پوشش صاف و یکنواخت را بر روی سطح فولاد ایجاد می‌کنند[۳]. همچنین در غیاب یون‌های کلسیم، لایه‌های هیدروکسید منیزیم متخلخل تشکیل شده، شکل کریستالی معینی ندارد[۲]. تصاویر SEM موجود در این مقاله این ادعا را تایید می‌کند. رسوبات آهکی که در حضور محیطی که دارای یون‌های منیزیم باشند، شکل می‌گیرند، تنها از نوع آراگونایت هستند، زیرا این یون‌ها از جوانه زنی کلسایت و رشد آنها جلوگیری می‌کند[۷ - ۸]. دی‌لوئیس تحقیق دیگری در این رابطه انجام داد که اثر گل و لای و خاک رس موجود در آب دریا را بر تشکیل رسوبات آهکی بررسی کرد. او دریافت که وجود گل و لای در آب دریا سبب تاخیر در راسب شدن رسوبات آهکی می‌شود و میزان تاخیر به غلظت آنها بر روی سطح سازه بستگی دارد. همچنین، هرچه غلظت خاک رس و گل و لای راسب شده بر روی سطح فولاد بیشتر باشد، رسوبات آهکی راسب شده حاوی مقادیر بیشتری

مدت زمان ۴۸ ساعت بود. پس از تشکیل رسوبات بر روی سطوح فولاد به منظور بررسی مورفولوژی سطحی رسوبات از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و به منظور آنالیز رسوبات از دستگاه آنالیز تفرق اشعه ایکس (XRD) استفاده گردید.

ایجاد یک سل الکتروشیمیایی تحت حفاظت، از یک رکتیفایر ۱۵ ولت ۲ آمپر به عنوان منبع تغذیه استفاده شد. دو عدد گرافیت استوانه‌ای شکل به عنوان الکترودهای کمکی و الکتروده مرجع نقره/ کلورونقره نیز به عنوان الکتروده مرجع در نظر گرفته شد. همچنین به منظور ایجاد سل الکتروشیمیایی با دمای معین و ثابت، از یک حمام آب به همراه یک ترمومتر استفاده گردید. این ترمومتر قادر به ثابت نگه داشتن دما حتی تا

جدول (۱): ترکیبات شیمیایی آب دریای خلیج فارس (مقادیر بر حسب میلی اکی والان در لیتر)

TDS	Na <sup>+</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	K <sup>+</sup>	Cl <sup>-</sup>	یونها
۳۸۹۱۰	۱۲۴۰۰	۲۷۲۰	۱۴۶۰	۴۳۰	۴۵۰	۲۱۴۵۰	مقادیر

جدول (۲): ترکیبات شیمیایی موجود در فولاد مقادیر بر حسب درصد وزنی

Fe	V	Ni	Cr	Al	Si	Mn	C	ترکیبات
balance	۰۰۷/۰	۰۰۱/۰	۰۰۸/۰	۰۴۵/۰	۰۲/۰	۲۵/۰	۰۳۸/۰	مقادیر

دریای خلیج فارس و در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد نشان می‌دهد.

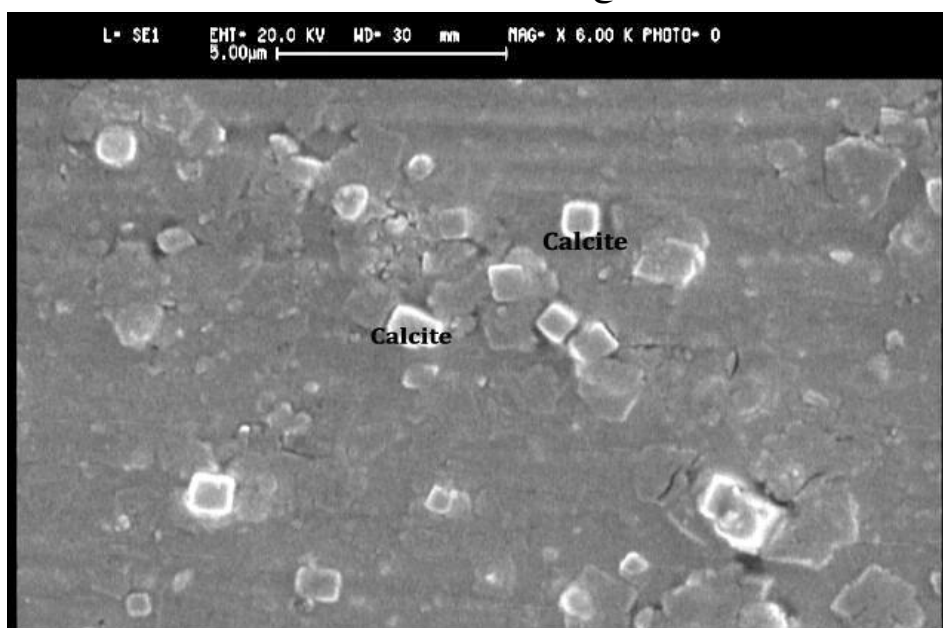
در این تصاویر تراکم تشکیل رسوبات کلسیت نسبت به شکل (۱-الف) کاملاً قابل رویت می‌باشد. با توجه به کمی اختلاف بین این دو دما علی‌رغم افزایش نرخ تشکیل رسوبات کلسایت (کربنات کلسیم) تغییری در شکل کریستالی رسوبات به وجود نیامده است که این امر در دماهای دیگر نیز رخ داده است. پس می‌توان گفت که در دماهای بین ۲۰ تا ۲۵ درجه سانتی‌گراد بعد از ۱۲ ساعت غوطه‌وری نمونه‌ها در آب دریای طبیعی، تنها امکان تشکیل رسوبات کلسایت (کربنات کلسیم) بر روی سطح بدون پوشش فولاد ایجاد می‌شود. شکل (۲) تصاویر SEM نمونه را بعد از ۱۲ ساعت غوطه‌وری در آب دریای خلیج فارس و در دمای ۳۰ و ۳۵ درجه سانتی‌گراد نشان می‌دهد، تراکم تشکیل رسوبات نسبت به دمای ۲۰ و ۲۵ درجه سانتی‌گراد، به راحتی قابل رویت می‌باشد. در شکل (۲-الف) حضور کریستال‌های واترایت<sup>۱</sup> (کربنات کلسیم) کاملاً مشخص هستند. زیرا کریستال‌های واترایت شامل کریستال‌هایی هستند که وقتی در کنار هم قرار می‌گیرند، ساختاری کلاف مانند و پیچیده در هم

### ۳- بحث و نتیجه گیری

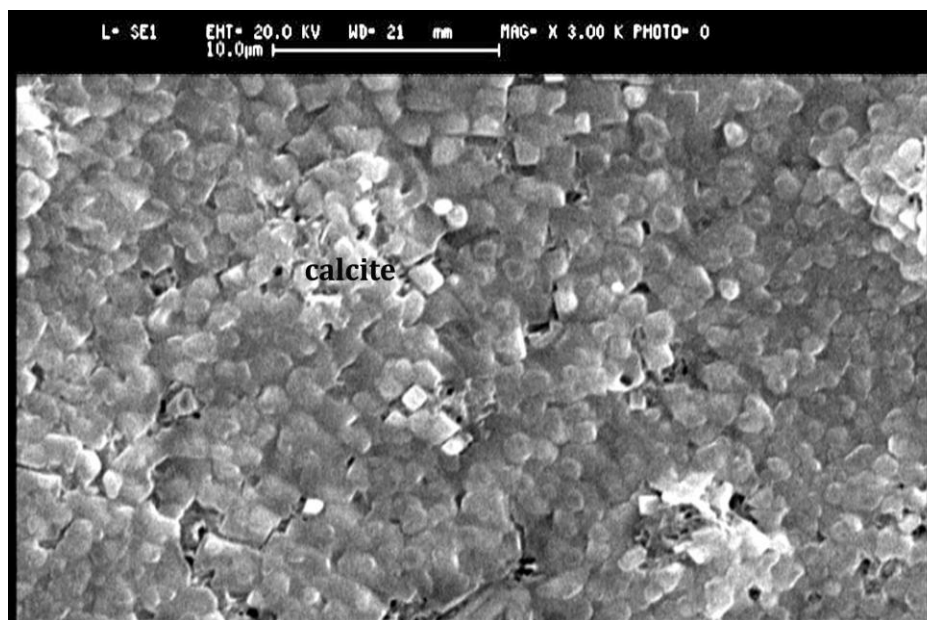
با توجه به تصاویر میکروسکوپ الکترونی رسوبات در دو دمای ۲۰ و ۲۵ درجه سانتی‌گراد و بعد از گذشت ۱۲ ساعت غوطه‌وری در آب دریای طبیعی خلیج فارس و مقایسه آنها با نتایج مربوط به همین زمان در ۳۰ و ۳۵ درجه سانتی‌گراد، می‌توان نرخ سریع تشکیل رسوبات را در دمای ۳۵ درجه سانتی‌گراد در مقایسه با دمای ۲۰ و ۲۵ درجه سانتی‌گراد کاملاً مشاهده کرد. در دمای ۲۰ درجه سانتی‌گراد پس از گذشت مدت زمان ۱۲ ساعت همانگونه که در شکل (۱-الف) مشخص است، تشکیل لایه‌های داخلی و بدون شکل رسوبات بر روی سطح فولاد و حضور کریستال‌هایی غیر متراکم با ساختاری چند وجهی، کاملاً قابل مشاهده هستند. این رسوبات، که گاهی به صورت مکعبی شکل دیده می‌شوند، همان رسوبات کلسایت (کربنات کلسیم) می‌باشند [۱۲] که حضور آنها در آنالیز XRD شکل (۴) نیز ثابت شده است. در این آنالیز پیک‌هایی مربوط به کلسیت دیده می‌شود که حضور آنها را کاملاً تایید می‌کند. شکل (۱-ب) تصویر SEM نمونه را بعد از ۱۲ ساعت غوطه‌وری در آب

توان مشاهده کرد که در دماهای ۳۵ و ۳۰ درجه سانتی‌گراد نیز شکل کریستالی رسوبات تقریباً مشابه می‌باشند و تفاوت دمایی تاثیر زیادی روی شکل کریستالی رسوبات و اتراپت راسب شده، نگذاشته است و فقط نرخ تشکیل رسوبات افزایش یافته است.

پیدا می‌کنند [۱۳]. در دماهای بالا نظیر ۳۰ و ۳۵ درجه سانتی‌گراد، رسوبات و اتراپت توانایی راسب شدن به صورت متراکم را تنها پس از گذشت ۱۲ ساعت پیدا کرده‌اند. اما و اتراپت‌های راسب شده از نظر اندازه یکسان نبوده و تعدادی از آنها بزرگ و برخی کوچکتر هستند (شکل (۲-ب، ۲-ج)). می-

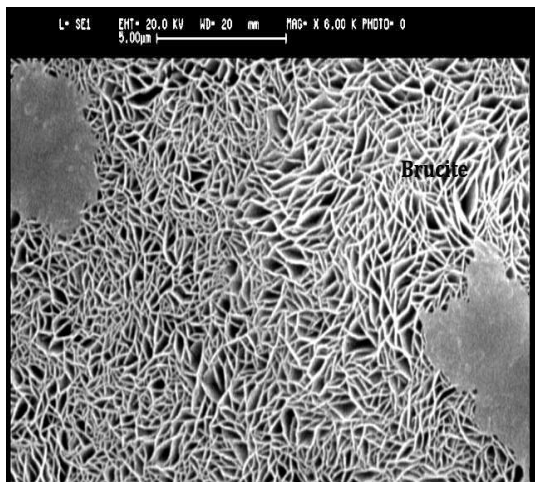


الف

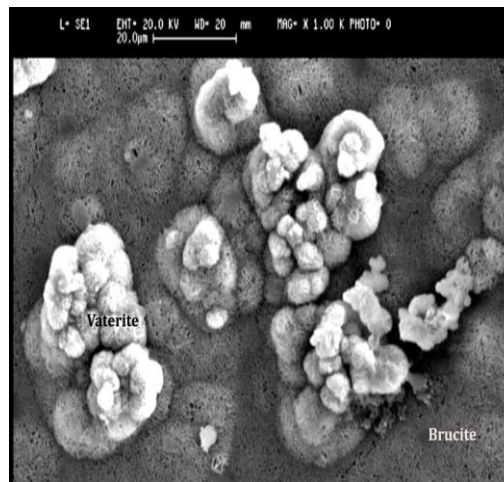


ب

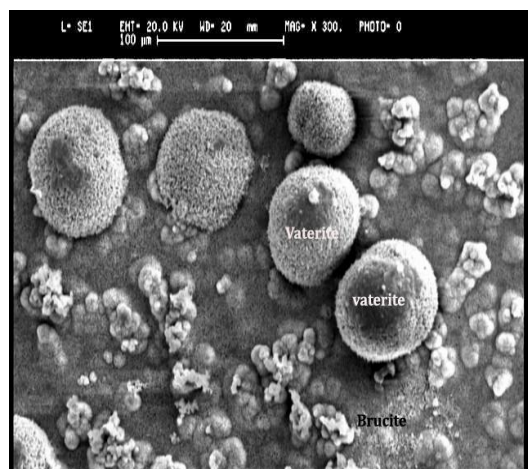
شکل (۱): تصویر تهیه شده توسط SEM رسوبات آهکی در آب دریای طبیعی بعد از ۱۲ ساعت: (الف): در دمای ۲۰ درجه سانتی‌گراد، (ب): در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد



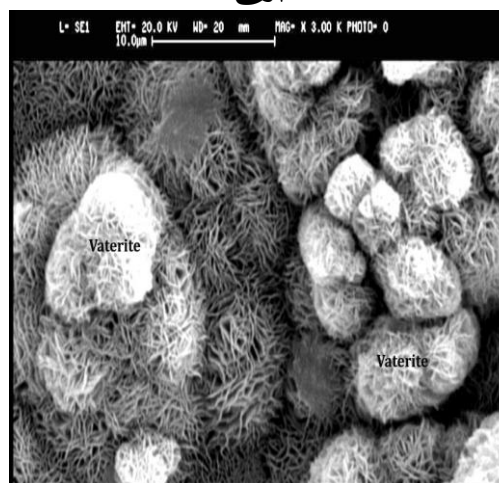
ج



الف



د



ب

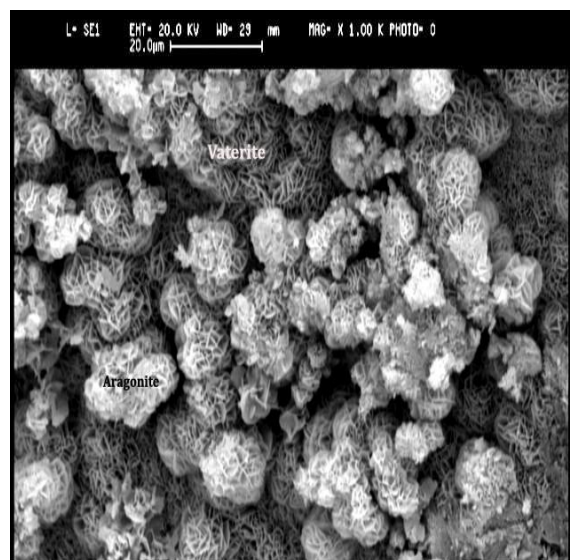
بدون پوشش فولاد در آب دریای طبیعی خلیج فارس، به وجود می‌آید.

شکل (۳) مورفولوژی سطحی نمونه را بعد از مدت زمان ۲۴ ساعت غوطه‌وری در آب دریای طبیعی در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد را نشان می‌دهد. تشکیل کریستال‌های آراگونایت (کربنات کلسیم) و همچنین کریستال‌های واترایت (کربنات کلسیم) بر روی سطح نمونه کاملاً مشخص هستند. رسوبات آراگونایت شامل کریستال‌هایی هستند که وقتی در کنار یکدیگر قرار می‌گیرند ساختاری گلی شکل پیدا می‌کنند [۱۴] و کریستال‌های واترایت کریستال‌هایی هستند که به صورت

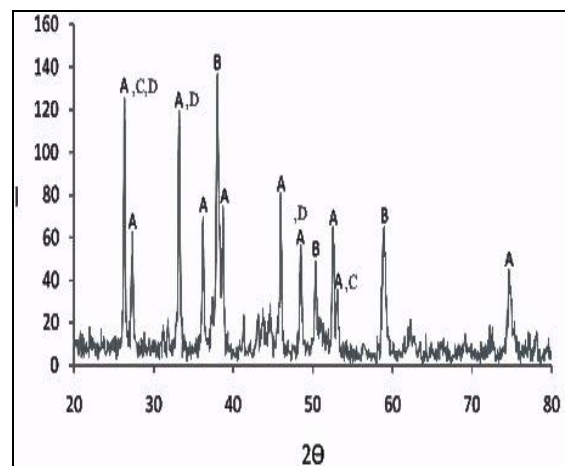
در تصاویر شکل ۲ علاوه بر واترایت‌ها، زیر لایه‌های تنیده شده در هم نیز دیده می‌شوند که حالت موجی شکل دارند. اینها همان کریستال‌های موجی شکل هیدروکسید منیزیم بوده [۱۰] که تنها پس از گذشت ۱۲ ساعت در زیر کریستال‌های واترایت تشکیل شده‌اند (شکل ۲-د). به طور کلی این تصاویر نشان می‌دهند که، در دمای بالاتر از دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد و بعد از گذشت ۱۲ ساعت، امکان راسب شدن رسوبات واترایت- (کربنات کلسیم) به صورت بسیار متراکم بر روی لایه‌هایی متخلخل از بوروکایت‌های هیدروکسید منیزیم بر روی سطح

پس از گذشت ۲۴ ساعت در این دما، هیچ نوع از کریستال‌های هیدروکسید منیزیم (بوروکایت) در تصاویر SEM موجود مشخص نشد. اما وجود آنها در آنالیز XRD در شکل (۴) به اثبات رسیده است. در این نمودار بیشتر پیک‌ها مربوط به کریستال‌های کربنات کلسیم هستند. تصاویر SEM مربوط به دمای ۲۰ درجه سانتی‌گراد نیز کاملاً مشابه با تصاویر موجود در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد بودند. این بدان معنی است که در دماهای پایین‌تر ۲۰ تا ۲۵ درجه سانتی‌گراد، کریستال‌های کربنات کلسیم به مقدار بیشتری نسبت به کریستال‌های هیدروکسید منیزیم تشکیل شده‌اند و همچنین می‌توان گفت که در این بازه دمایی، کربنات‌های کلسیم به هر سه شکل کریستالی خود یعنی کلسایت (مکعبی شکل)، واترایت (کلاف پیچیده درهم و دایره‌ای شکل) و آراگونایت (گلی شکل)، بر روی زیر لایه‌های تنیده شده در هم از بوروکایت‌های هیدروکسید منیزیم راسب شدند. شکل‌های (۵) تصویر SEM رسوبات را در دمای ۳۵ درجه سانتی‌گراد و پس از ۲۴ ساعت نشان می‌دهند. همان‌طور که تصاویر (۵ - الف و ۵ - ب) نشان می‌دهند، این تصاویر حاوی کریستال‌های واترایت هستند که بر روی زمینه‌ای از بوروکایت‌ها در حال تشکیل هستند و فقط از نظر اندازه با تصاویر گرفته شده در ۱۲ ساعت در این دما و دمای ۳۰ درجه سانتی‌گراد متفاوت هستند. در واقع واترایت‌های بزرگتری در این تصاویر مشخص هستند. این موضوع نشان می‌دهد که با بالا رفتن زمان غوطه‌وری در دماهای ۳۰ و ۳۵ درجه سانتی‌گراد، تنها نرخ تشکیل رسوبات به خصوص واترایت‌ها بیشتر می‌شود ولی شکل کریستالی رسوبات دچار تغییر نمی‌شود. بهم پیوستن کریستال‌های واترایت منجر به تشکیل واترایت‌هایی با اندازه‌های بزرگتری نسبت به قبل می‌شود. نرخ سریع تشکیل رسوبات در این دما، منجر به تشکیل ترک‌هایی زودرس تنها بعد از گذشت ۲۴ ساعت غوطه‌وری، بر روی زمینه بوروکایت راسب شده شکل (۵ - الف) می‌شود که همین امر منجر به رسیدن محیط خورنده آب دریا از میان

کلاف‌های پیچیده درهم و دایره‌ای شکل در کنار هم قرار می‌گیرند [۱۳]. تصویر آنالیز XRD مربوط به رسوبات در شکل - (۴) نیز حضور این نوع کریستال‌ها را ثابت می‌کند. همان‌طور که در شکل (۳) دیده می‌شود این کریستال‌ها از نظر اندازه یکسان نبوده ولی تمامی سطح را پوشانده‌اند به همین دلیل می‌تواند مانند یک پوشش طبیعی عمل کرده و از نفوذ اکسیژن به سطح فولاد جلوگیری کنند.

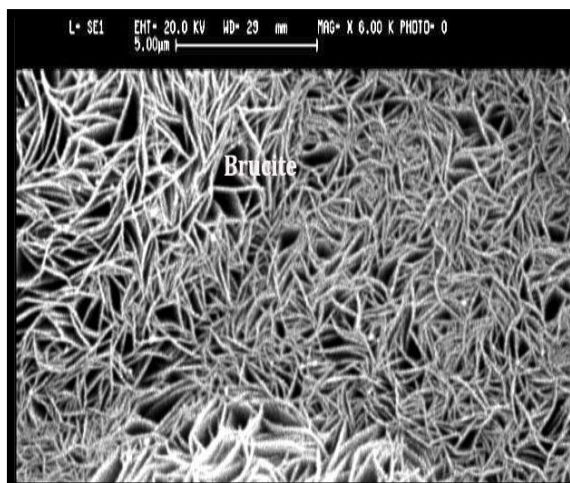
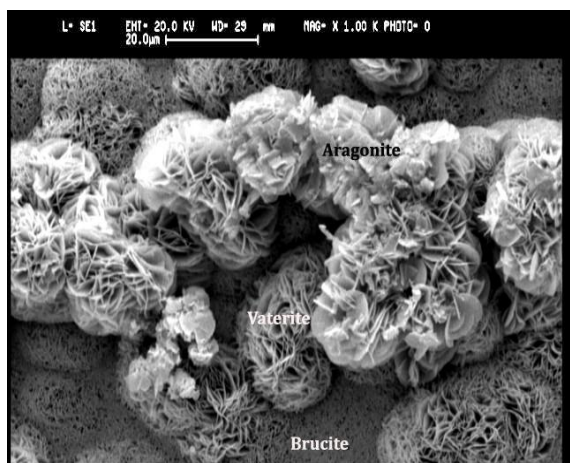


شکل (۳): تصویر تهیه شده توسط SEM رسوبات آهکی در آب دریای طبیعی در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد بعد از ۲۴ ساعت



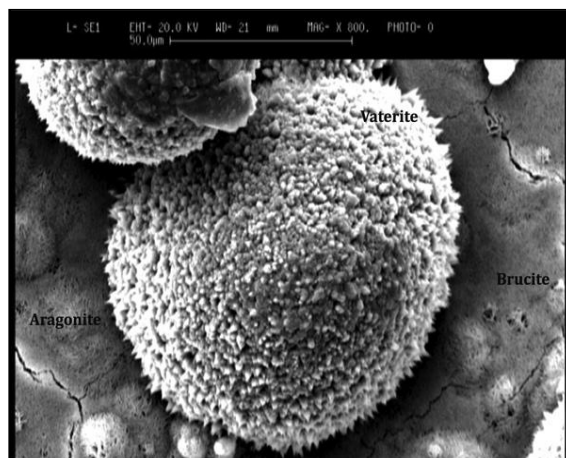
شکل (۴): نمودار آنالیز XRD مربوط به نمونه‌ها در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد: A: (آراگونیت  $\text{CaCO}_3$ ), B: (بوروکایت  $\text{Mg(OH)}_2$ ), C: (کلسیت  $\text{CaCO}_3$ ), D: (واترایت  $\text{CaCO}_3$ )

پس از گذشت ۴۸ ساعت در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد هنوز کریستال‌های کربنات کلسیم گلی شکل (آراگونیت)، به همراه کریستال‌های درهم پیچیده شده واترایت (کربنات کلسیم)، در شکل (۶-الف) قابل رویت هستند. در این تصویر علاوه بر آراگونیت‌های و واترایت‌ها، زیر لایه‌های تنیده شده درهم بوروکایت نیز دیده می‌شوند که پس از گذشت ۴۸ ساعت در زیر کریستال‌های آراگونیت و واترایت تشکیل شده‌اند (شکل (۶-ب)). در واقع در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد با گذشت زمان، رسوبات با شکل کریستالی آراگونیت و واترایت و بوروکایت مرتباً در حال راسب شدن هستند و مانند یک پوشش محافظ در برابر خوردگی سطح فولاد را می‌پوشانند.

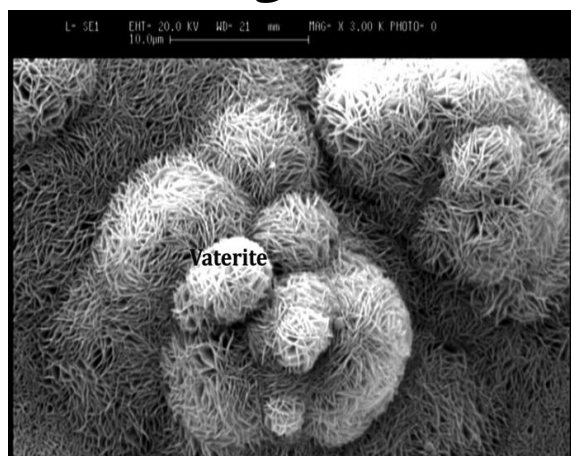


شکل (۶) تصویر تهیه شده توسط SEM رسوبات آهنی در آب دریای طبیعی در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد بعد از ۴۸ ساعت

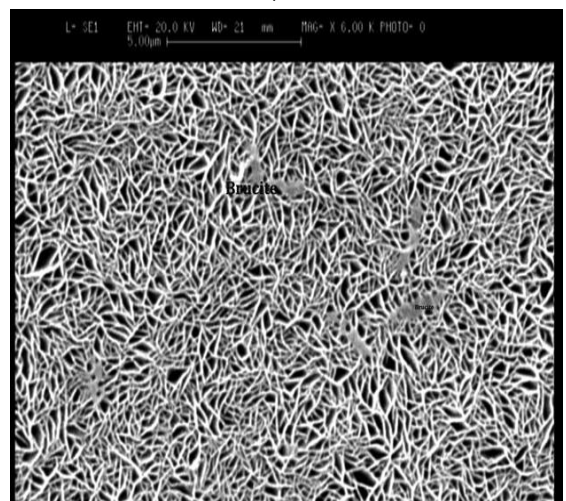
این ترک‌ها به سطح بدون پوشش فولاد و ایجاد خوردگی موضعی در زیر رسوبات تشکیل شده، می‌شود.



الف



ب



شکل (۵) تصویر تهیه شده توسط SEM رسوبات آهنی در آب دریای طبیعی بعد از ۲۴ ساعت در دمای ۳۵ درجه سانتی‌گراد

شدن تشکیل کریستال‌های مکعبی شکل کلسایت بر روی زیر لایه‌ای بسیار نازک از رسوبات اولیه بوروکایت قابل رویت بودند و بعد با گذشت زمان در این شرایط، تمایل به تشکیل رسوبات کربنات کلسیم به شکل آراگونیت و واترایت بر روی زیر لایه‌های ضخیم موجی شکل هیدروکسید منیزیم نیز افزایش یافته است.

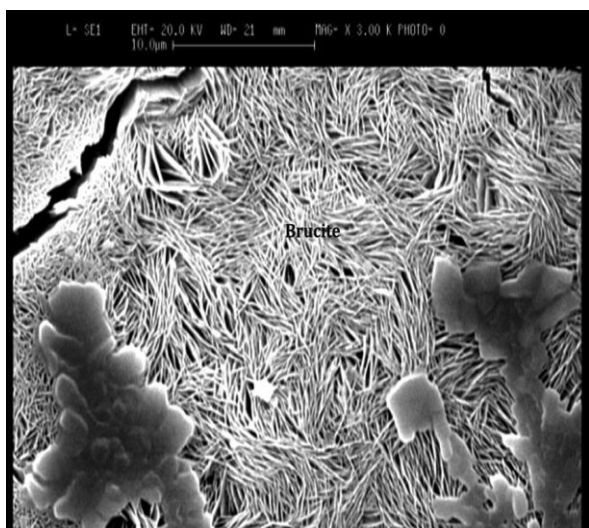
#### ۴- نتیجه گیری

با مقایسه تصاویر SEM رسوبات در دماهای مورد بررسی می‌توان نتیجه گرفت که، شکل کریستالی رسوبات در دو دمای ۲۰ و ۲۵ درجه سانتی‌گراد در مدت زمان‌های مشابه غوطه‌وری در آب دریای طبیعی، با هم مشابه بودند و فقط از نظر اندازه کریستالی با هم متفاوت بودند. این موضوع برای کریستال‌های رسوبات آهکی تشکیل شده در دو دمای ۳۰ و ۳۵ درجه سانتی‌گراد نیز صادق بود. در دمای ۲۰ و ۲۵ درجه سانتی‌گراد در ابتدای زمان غوطه‌وری و بعد از گذشت ۱۲ ساعت اولین لایه از رسوبات قابل رویت شدند که فقط کریستال‌های مکعبی شکل کلسایت (کربنات کلسیم) بر روی لایه‌های بسیار نازکی از رسوبات بوروکایت هیدروکسید منیزیم که در ابتدا به صورت یک زیر لایه بسیار نازک بر روی سطح فولاد راسب شده بودند، قرار گرفتند. اما با گذشت زمان در این دماها، رسوبات گلی شکل آراگونیت و رسوبات کلاف شکل و دایره‌ای شکل واترایت (کربنات کلسیم) نیز ظاهر شدند و همچنین کریستال‌های بورکایت هیدروکسید منیزیم نیز توانستند به صورت یک زیر لایه ضخیم اما متخلخل در زیر کریستال‌های آراگونیت و واترایت شکل بگیرند. این رسوبات توانستند همانند یک پوشش طبیعی بر روی سطح بدون پوشش فولاد قرار گرفته و سطح فولاد را از محیط خورنده آب دریا جدا کنند. در دمای ۳۰ و ۳۵ درجه سانتی‌گراد تنها بعد از گذشت مدت زمان ۱۲ ساعت، زیر لایه‌های متخلخل بوروکایت به همراه رسوبات واترایت کربنات کلسیم، بر روی سطح بدون پوشش فولاد راسب شدند و با گذشت زمان در این

شکل (۷) تصویر میکروسکوپ الکترونی رسوبات را در دمای ۳۵ درجه سانتی‌گراد بعد از گذشت مدت زمان ۴۸ ساعت نشان می‌دهند. این تصاویر نیز مشابه تصاویر قبلی در این دما و دمای ۳۰ درجه سانتی‌گراد هستند. حضور کریستال‌های واترایت و کربنات کلسیم و همچنین کریستال‌های بوروکایت به صورت زیر لایه، کاملاً قابل رویت هستند. همچنین تصویر (۷-ج) که تصویر زمینه رسوبات در دمای ۳۵ درجه سانتی‌گراد و بعد از گذشت ۴۸ ساعت غوطه‌وری را نشان می‌دهد بیانگر این است که، بالا رفتن ضخامت رسوبات، سبب ایجاد ترک‌های عمیق بر روی سطح رسوبات و در نتیجه کنده شدن آنها از روی سطح فولاد و همچنین نفوذ محیط خورنده آب دریا به سطح بدون پوشش فولاد و ایجاد خوردگی موضعی می‌شود. با مقایسه تصاویر SEM رسوبات در دماهای مورد بررسی می‌توان نتیجه گرفت که شکل کریستالی رسوبات در دو دمای ۲۰ و ۲۵ درجه سانتی‌گراد تقریباً مشابه بودند و فقط از نظر اندازه کریستالی با هم متفاوت بودند. این موضوع برای کریستال‌های رسوبات آهکی تشکیل شده در دو دمای ۳۰ و ۳۵ درجه سانتی‌گراد نیز صادق بود. به طور کلی می‌توان نتیجه گرفت که نرخ و سرعت تشکیل رسوبات در دماهای بالا نظیر ۳۰ و ۳۵ درجه سانتی‌گراد بسیار بیشتر از دمای ۲۰ و ۲۵ درجه سانتی‌گراد می‌باشد. در دمای ۲۰ و ۲۵ درجه سانتی‌گراد هر سه نوع کریستالی رسوبات کربنات کلسیم بر روی سطح فولاد راسب شدند.

در حالی که در دمای ۳۰ و ۳۵ درجه سانتی‌گراد تنها رسوبات آهکی واترایت کربنات کلسیم به صورت بسیار متراکم بر روی زمینه‌ای از بوروکایت‌های هیدروکسید منیزیم راسب شدند. این نشان می‌دهد که تمایل به راسب شدن رسوبات واترایت در آب دریای طبیعی بر روی سازه‌ای از جنس فولاد کم‌کربن که در دماهای بالا قرار دارد، بسیار بیشتر از دمای معمولی ۲۵ درجه سانتی‌گراد می‌باشد. همچنین در دماهای بالا تمایل به تشکیل آراگونیت‌ها و کلسایت‌ها بسیار کاهش می‌یابد، در صورتی که در دمای ۲۰ و ۲۵ درجه سانتی‌گراد در ابتدای زمان راسب



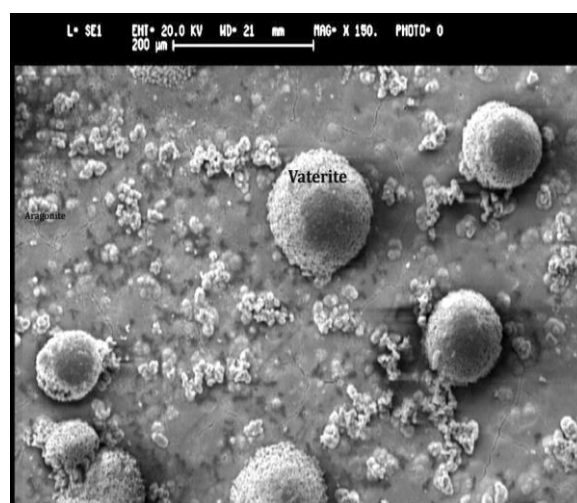
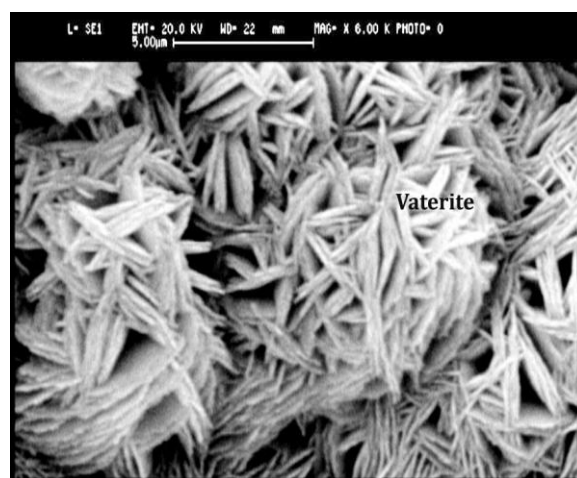


شکل (۷): تصویر تهیه شده توسط SEM رسوبات آهنی در آب دریای طبیعی در دمای ۳۵ درجه سانتی گراد بعد از ۴۸ ساعت

دماها، شکل کریستالی رسوبات دچار تغییر نشد و فقط سایز واترایت‌ها و تراکم بوروکایت‌ها و واترایت‌ها، افزایش یافت. به طور کلی در دماهای بالا نظیر ۳۰ و ۳۵ درجه سانتی گراد، با گذشت زمان غوطه‌وری نمونه فولادی تحت حفاظت کاتدی، تمایل به تشکیل و رشد رسوبات واترایت کربنات کلسیم افزایش می‌یابد. در حالی که تمایلی به تشکیل رسوبات کلسایت و آراگونایت (کربنات کلسیم) در دماهای بالا مشاهده نشد. در صورتی که در دماهای پایین نظیر ۲۰ و ۲۵ درجه سانتی‌گراد، هر سه شکل کریستالی رسوبات کربنات-کلسیم (کلسایت، آراگونایت، واترایت) بر روی سازه‌ای از جنس فولاد کم کربن که تحت حفاظت کاتدی قرار می‌گرفت، بر روی زیر لایه‌هایی متخلخل و متراکم از بوروکایت‌های هیدروکسید منیزیم، راسب شدند.

#### ۵- مراجع

- [1] L. L. Shreire, "Design and Operational Guidance on Cathodic Protection of Offshore Structures" the marine technology directorate limited publication, London, 1990.
- [2] C. Deslouis, D. Festy, O. Gill, V. Maillot & S. Touzain, "Characterization of calcareous deposits in artificial seawater by impedances technique" *Electrochim Acta*, Vol. 45, pp. 1837-1845, 2000.
- [3] C. Deslouis, D. Fesy, O. Gil, S. Touzain & B. Tribollet, "Characterization of calcareous deposits in artificial sea water by impedance techniques I. Deposit of  $\text{CaCO}_3$  without  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  (Citations: 11)" *Electrochim Acta*, Vol. 43, pp. 1891-1899, 1998.
- [4] C. Frayne & R. T. Blake "The Metro Handbook of Water Treatment for HVAC systems", chapter 4, pp. 21-25, 1925.
- [5] M. M. Kunjapur & W. H. Hartt, "Influence of Temperature and Exposure Time upon Calcareous Deposits", Vol 43, pp. 674, *Corrosion*, 1987.
- [6] S. H. Lin & S. C. Dexter, "Effects of Temperature and Magnesium Ions on Calcareous Deposition." *Corrosion*, Vol. 44, PP. 615, 1988.



- [11] P. R. Roberge "Handbook of corrosion Engineering " Mc Grow-Hill, chapter 2, pp. 55-129, 1999.
- [12] A. N. Winchell & H. W. Winchell, "Element of optical mineralogy" John Wiley and sons, pp. 106-118, 1967.
- [13] R. Demichelis, P. Raiteri, J. D. Gale & R. Dovesti "The multiple structure of vaterite" Nanochemistry Research Institute, PO box, pp. 2247-2251, 2013.
- [14] Ch. Barchiche, C. Deslouis, D. Festy, O. Gill, Ph. Refait, S. Touzain & B. Tribollet, "Characterization of calcareous deposits in artificial seawater by impedance techniques 3\_deposits of  $\text{CaCO}_3$  in the presence of  $\text{Mg}^{2+}$ , Electrochimica" Acta, vol. 48, pp. 1645-1654, 2003.
- [7] K. SimKiss "Variations in the Crystalline Form of Calcium Carbonate precipitated from Artificial Sea Water", Nature, Vol. 201, pp. 492, 1964.
- [8] R. A. Bener, "The role of magnesium in the crystal growth of calcite and aragonite from sea water" Geochimica Et Cosmochimica Acta - GEOCHIM COSMOCHIM ACTA, Vol. 39, pp. 489, 1975.
- [9] C. Deslouis, P. Falaras, O. Gill & M. Jeannin, "Influence of clay on calcareous deposits in natural and artificial seawater "Electrochimical Acta, pp. 3171-3180, 2005.
- [10] M. Pakshir "Cathodic polarization of mild steel in artificial sea water" Iranian journal of Science and technology, vol. 10, No. 3, pp. 147-157, 1985.

۶- پی نوشت

---

[1] Vaterite