

بررسی رفتار پسیواسیون نمونه‌های عملیات حرارتی شده برنز آلومینیوم نیکل دار (C95520) توسط تکنیک‌های پلاریزاسیون خطی (LPR)، امپدانس (EIS) و نويز الكتروشیمیایی (ZRA)

پژوهش‌نفت

سال بیست و یکم
شماره ۶۵
صفحه ۳۳-۱۸، ۱۳۹۰

سعیدرضا اله‌کرم^{۱*}، محمدرضا درون‌پرور^۲ و محمدرضا بهنامیان^۲

۱-دانشگاه تهران، پردیس دانشکده‌های فنی، دانشکده مهندسی متالورژی و مواد

۲-دانشگاه آزاد اسلامی واحد تهران جنوب، دانشکده تحصیلات تکمیلی

Akaram@ut.ac.ir

چکیده

در این مقاله از آلیاژ برنز آلومینیوم نیکل دار (C95520) که تحت عملیات حرارتی قرار گرفته به مدت ۷۵ روز و در تماس با آب دریا قرار داشت، استفاده گردید. بررسی‌های متالوگرافی بر روی نمونه‌های مرجع و عملیات حرارتی شده، پس از تماس با آب دریا انجام گرفت، تا میکروساختار آنها توسط میکروسکوپ نوری و الکترونی مجهز به سیستم آنالیز عنصری x-ray مطالعه شود. جهت تعیین مقاومت لایه پسیو تشکیل شده بر روی سطوح نمونه‌ها، از روش پیشرفته و نوین نويز الكتروشیمیایی با استفاده از دستگاه آمپرمتر با مقاومت صفر به همراه روش‌های الکتروشیمیایی پلاریزاسیون خطی و طیف سنجی امپدانس استفاده گردید. با توجه به پتانسیل‌های پسیواسیون ناشی از منحنی‌های پلاریزاسیون و مقاومت‌های پسیواسیون حاصل از منحنی‌های نایکویست، این نتیجه حاصل گردید که نمونه هدف، تحت تأثیر پلاریزاسیون غلظتی قرار داشته است. نمونه هدف با کدگذاری عدد ۱۴ مشخص شده بود که در دمای ۶۷۵ °C

برای مدت ۴۵ دقیقه عملیات حرارتی گردیده و در دمای اتاق، نرماله شده بود. میزان پایین شروع پتانسیل پسیواسیون برای نمونه هدف، نشان‌دهنده شرایط بهتر آن از نقطه نظر پسیو شدن است. آنالیز داده‌های نويز الكتروشیمیایی توسط ارزیابی و مقایسه ۴۰ داده از نويز جریان و پتانسیل اندازه‌گیری شده نمونه‌های در تماس با آب دریا برای ۷۵ روز، نشان داد که جریان خوردگی مربوط به نمونه مرجع دو برابر جریان نمونه هدف بوده است. با توجه به تصاویر ماکروسکوپی نمونه‌ها، مشخص گردید که مناطق پرلیتی در نمونه هدف، بسیار کمتر از مناطق مشابه در نمونه مرجع خورده شده بود. بررسی‌های بیشتر نشان داد که خوردگی در کلیه نمونه‌ها در فازهای انتخابی به صورت خوردگی حفره‌ای اتفاق افتاده بود.

واژه‌های کلیدی: امپدانس الکتروشیمیایی، پلاریزاسیون خطی، نويز الكتروشیمیایی، رفتار پسیواسیون، خوردگی حفره‌ای، آب دریا

مقدمه

ریز ساختار آلیاژ NAB^۱ شامل فاز روشن α (محلول جامد غنی از مس FCC)، نواحی تیره (احاطه شده به وسیله فاز لایه لایه ای یوتکتوئیدی) فاز β یا β' باقیمانده مارتنزیتی و فازهای بین فلزی کاپا^۲ با اشکال مختلف می باشد. قطر فاز k_1 ، $10 \mu m$ است، اجزایی که به شکل دندریتی است، k_{11} نامیده شده که قطر آنها کمتر از $1 \mu m$ است. فاز بین فلزی یوتکتوئیدی که شکل لایه لایه ای یا کروی دارد، K_{III} است و اجزای داخل فاز α ، K_{IV} نام دارد [۱].

از آنجایی که انجماد و سرد شدن غیر تعادلی خاص فرآیند ریخته گری است، آلیاژهای با آلومینیوم بیش از ۸/۵٪، در دماهای بالا شامل فاز β هستند که مخلوطی از فازهای $(\alpha+k+\gamma_2)$ ایجاد می کنند [۲].

ثابت شده که فاز γ_2 روی مقاومت در برابر خوردگی در آب دریا و انعطاف پذیری آلیاژ، اثر زیان آوری دارد. با افزایش مقدار آلومینیوم مقدار فاز γ_2 در ریز ساختار افزایش می یابد، بنابراین استحکام بالاتر در برنزه های آلومینیوم با مقادیر بالاتر Al (C95400, C95300, C95520, C95500) عموماً به وسیله عملیات حرارتی یا آلیاژسازی با Fe و Ni به دست می آید که این عملیات از ایجاد فاز γ_2 جلوگیری می کند. هر دو عنصر نیکل و آهن با آلومینیوم ترکیب شده و کمپلکس فاز کاپا (k) را تشکیل می دهند [۳-۵].

در ضمن، افزودن نیکل به سیستم Cu-Al-Fe با درصدی معادل و یا بیشتر از مقدار Fe، مقاومت به آلیاژ زدایی فاز یوتکتوئید را افزایش و انعطاف پذیری را کاهش می دهد [۴].

خوردگی فاز انتخابی در آلیاژهای برنز آلومینیوم نیکل دار ریختگی که مدت طولانی در تماس با آب دریا هستند، دیده شده است. در آلیاژهای دو فازی، حمله خوردگی بیشتر در فاز آندی شروع می شود، مثل فیلم پسیو^۳، که در ریز ساختار، آندی است و شدت حمله به شکل فاز آندی بستگی دارد. اگر فاز آندی غیر پیوسته باشد، خوردگی در سطح در معرض محیط محدود می شود. و یک لایه از فاز نجیب تر در سطح باقی می ماند. در این حالت، سطح پسیو دارای فازهای آندی، غنی تر از عناصر آلیاژی خواهد بود. علت این پدیده، خوردگی حفره ای و جوانه زنی حفره های نیمه پایدار روی سطح پسیو می باشد. بنابراین یک لایه از

فاز نجیب تر که از عنصر یا عناصر آلیاژی موثر در خوردگی فاز انتخابی، غنی تر و از دیگر عناصر مصرفی در لایه پسیو رفیق تر است، در سطح باقی خواهد ماند [۵-۸].

سطح الکتروود در حال خورده شدن را می توان ترکیبی از مدارهای الکتریکی مانند مقاومت، خازن و القاء کننده دانست. در روش امپدانس الکتروشیمیایی، برای بررسی تغییرات مقاومت ظاهری با فرکانس، لازم است که یک مدار معادل فرضی در نظر گرفته شود. راندلس^۴ و بعد از او اسلویترز^۵ اولین افرادی بودند که برای فرآیندهای الکتروشیمیایی چنین مدار معادلی را فرض کردند. هنگامی که اثرات غلظتی وجود داشته باشد، یک جزء دیگر به مدار اضافه می شود (Z_p) که با R_p سری می باشد، این حالت را پدیده امپدانس واربورگ^۶ می گویند [۹-۱۱].

ابزار الکترونیککی مثل پلاریزاسیون خطی، برای سالهای متمادی برای اندازه گیری خواص الکتروشیمیایی الکترودهای فلزی در محلول شیمیایی استفاده می شد. یک مشکل عمده استفاده از پلاریزاسیون خطی برای اندازه گیری خواص الکتروشیمیایی، ذات تخریب کننده آن در سیستم الکتروشیمیایی و الکتروود کاری در محلول شیمیایی است. اما در مکانیزم ZRA، دانسیته جریان دو الکتروود فلزی مشابه هم، در یک مدار باز پتانسیل حاصل از الکتروودها در یک محلول شیمیایی، بدون تحمیل هر ولتاژ خارجی روی الکتروودها حاصل می شود. این اتفاق عادی منجر به حضور نویز الکترونیککی و فقدان مقاومت الکتریکی در فصل مشترک دو الکتروود مشابه و محلول موجود در بین آنها خواهد شد [۱۲].

مزیت عمده تکنیک EN این است که، رسانای پیغام یا سیگنال آشفته نبوده و قادر است تا از هر گونه اختلال مصنوعی یا فرضی به سیستم و نتایج سوء آن در طول آزمون جلوگیری کند. حساسیت آزمایش EN خیلی بیشتر از روش های قدیمی و متداول برای تشخیص خوردگی های موضعی است [۱۳ و ۱۴].

نویز جریان خوردگی، یکسری حالت های گذرا (که عمر آنها وابسته به زمانی در حدود چندین ثانیه و یا کمتر

1. Nickel Aluminum Bronze
2. Kappa Phase
3. Passive
4. Randels
5. Eslowitzerze
6. Warbourg Impedance

مطابق جدول ۲ تحت عملیات حرارتی قرار گرفتند. در این مرحله، نمونه‌ها قبل (نمونه مرجع) و بعد از عملیات حرارتی، توسط میکروسکوپ نوری مورد بررسی متالوگرافی قرار گرفتند. بدین ترتیب که در این مرحله، نمونه‌ها با محلول استن چربی‌زدایی شدند. سپس با سنباده‌های شماره ۶۰، ۸۰، ۲۲۰، ۶۰۰، ۱۰۰۰، ۱۲۰۰ و ۲۰۰۰ سنباده کاری و با پودر Al_2O_3 پولیش شده و در محلول H_2O ۵۰ cc + HCl ۲۵ cc + $FeCl_3$ ۵ g اچ شدند و در نهایت سطوح نمونه‌ها با میکروسکوپ نوری به دقت بررسی گردید. نمونه مرجع مجدداً با سنباده شماره ۱۲۰۰ سنباده زنی و با محلول استن چربی‌زدایی شد و به‌منظور شناسایی فازهای موجود در ساختار آلیاژ ریخته شده، توسط تست XRD مورد بررسی قرار گرفت.

برای انجام آزمایش پلاریزاسیون، ابتدا نمونه‌ها با کاغذ سنباده تا شماره ۱۲۰۰ سنباده‌زنی و سپس پولیش و چربی‌زدایی (توسط استون) شدند. در ادامه با استفاده از لاک معمولی جهت ایجاد ناحیه مربعی به ابعاد $1\text{ cm} \times 1\text{ cm}$ و خورده نشدن دیگر قسمت‌ها پوشش داده شدند. برای بررسی رفتار خوردگی نمونه مرجع و نمونه‌های عملیات حرارتی شده در کوتاه مدت، از روش پلاریزاسیون خطی استفاده شد. در این بررسی از دستگاه EG&G مدل ۲۷۳A استفاده گردید. سرعت جاروب کردن پتانسیل 0.5 mV/S بوده و از الکتروود مرجع $Ag/AgCl$ و کمکی Pt استفاده شد. در این حالت دستگاه پلاریزاسیون در محدوده پتانسیل 700 mV تا 800 mV و حالت بیشترین مقدار با سرعت اسکن 0.5 mV/S و بازه زمانی 0.6 S تنظیم گردید.

جهت بررسی مقاومت لایه پسیو تشکیل شده، آزمون امپدانس مطابق استاندارد ASTM G 106-89 بر روی نمونه‌ها انجام شد. در این آزمون از دستگاه پتانسیواستات EG&G مدل ۲۷۳ A و از نرم افزار M398 V.1.30 برای ثبت داده‌های امپدانس، استفاده گردید. در این آزمون، برای تحلیل داده‌های امپدانس و رسم منحنی Bode و نایکویست از نرم افزار Z view V 3.0 c استفاده شد. برای بررسی ریزساختار و آنالیز EDS نمونه‌ها، پس از آزمون پلاریزاسیون خطی و امپدانس، میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مورد استفاده قرار گرفت.

است)، را نشان می‌دهد که این حالت با افت پتانسیل تا مقادیر منفی‌تر مطابقت دارد [۱۴].

این حالت‌های گذرا نشانه تشکیل حفره‌های نیمه پایدار است که وابسته به زمان حالت‌های گذرا، عمر حفره (pit) نیمه پایدار مشخص می‌شود. انتظار می‌رود که بلافاصله بعد از حالت گذرا از سطح حفره‌دار، پسیواسیون مجدد روی دهد تا در نهایت به یک حالت تعادل برسد [۱۴].

جوانه‌زنی، رشد و از بین رفتن حفره‌های نیمه پایدار در نوسانات زودگذر جریان که در زمان بسیار کوتاهی اتفاق می‌افتد، مشاهده می‌شود. حفره‌های نیمه پایدار، شامل بالا آمدن آهسته جریان پس از پایین آمدن شدید و تیز جریان (برای فولاد های زنگ نزن) و یا بالا آمدن آهسته و ملایم جریان در ادامه نزول آهسته جریان (برای فولادهای کربن استیل، آلیاژهای Al و غیر آهنی) خواهد بود. زمان ثبت شده برحسب نویز موجود در پتانسیل (OCP) توسط تأثیر نویز جریان روی لایه دوبل ظرفیت، حاصل می‌شود [۱۵]. در فرکانس‌های کم، این نوع حباب‌های منحصر به فرد ممکن است به صورت آنی و در یک لحظه اتفاق بیفتند که نتیجه آن تخمین موفقیت‌آمیز ابعاد حفره در خوردگی حفره‌ای می‌باشد. اگر چه برای تصدیق این موضوع نیاز به دلایل بیشتر و مستحکم‌تری است، اما این آنالیزها نشان می‌دهد که جریان خوردگی با تشکیل حباب‌های نیمه پایدار در ارتباط است [۱۵].

روش تحقیق

در این پژوهش، آلیاژ برنز آلومینیوم نیکل دار (C95520) با ترکیب شیمیایی Cu ۷۹/۳۲٪، Ni ۴/۶۰٪، Fe ۴/۴۷٪، Al ۱۱/۵۴٪، Si ۰/۰۳٪، Pb ۰/۰۱۷٪، Zn ۰/۰۰۲٪، Sn ۰/۰۰۵٪ و کمتر Mn ۰/۰۰۱٪، طبق استاندارد ASTM B 148 و کمتر 0.001% ، طبق استاندارد ASTM D 1141-98 (جدول ۱) ساخته شد. در این مرحله، آلیاژ ساخته شده ابتدا توسط اره لنگ به ۶۰ نمونه دیسکی به قطر ۳۱ mm و ضخامت ۵ mm بریده شد. به دلیل ضخامت کم مورد نیاز جهت عملیات حرارتی، ضخامت نمونه‌ها با دستگاه تراش به ۳ mm رسانده شد. سپس نمونه‌های ساخته شده

جدول ۵۱ ترکیب شیمیایی آب دریا به صورت مصنوعی مطابق با استاندارد ASTM D 1141-98

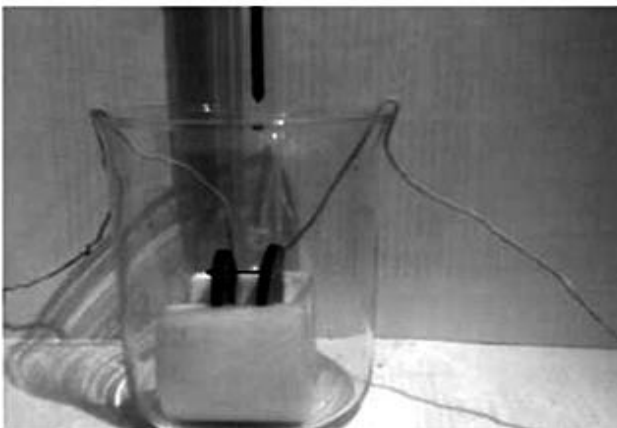
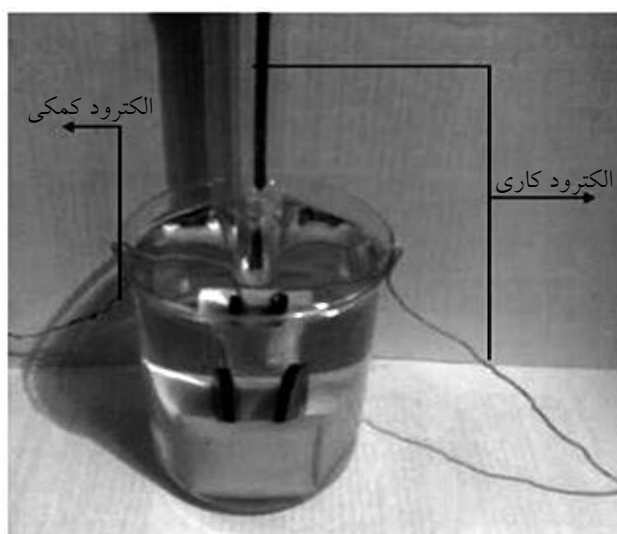
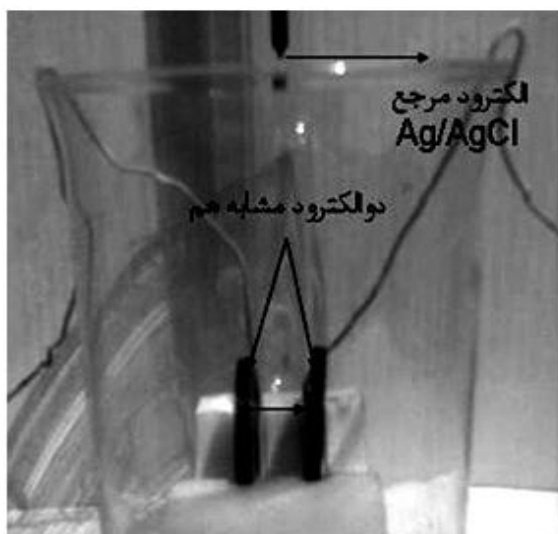
| ترکیب | H ₂ O | NaHCO ₃ | CaCl ₂ | MgCl ₂ .6H ₂ O | MgSO ₄ .7H ₂ O | NaCl |
|-------|------------------|--------------------|-------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|------------|
| مقدار | ۹ لیتر | ۱/۸۲ گرم | ۲۱/۹۲ گرم | ۴۵/۶۸ گرم | ۶۳/۹۵ گرم | ۲۵۵/۸۳ گرم |

جدول ۵۲ گروه‌بندی نمونه‌های عملیات حرارتی شده در دما، زمان و نوع سردکردن متفاوت

| نوع سرد کردن | گروه | کد نمونه عملیات حرارتی | دمای عملیات حرارتی (°C) | زمان عملیات حرارتی (دقیقه) |
|------------------------------|------|------------------------|-------------------------|----------------------------|
| سریع سرد کردن در آب ۲۷ °C | A | ۱ | ۴۷۵ | ۱۵ |
| | | ۹ | ۶۷۵ | |
| | | ۱۷ | ۸۲۵ | |
| سریع سرد کردن در آب ۲۷ °C | B | ۳ | ۴۷۵ | ۳۰ |
| | | ۱۱ | ۶۷۵ | |
| | | ۱۹ | ۸۲۵ | |
| | | ۲۵ | ۹۰۰ | |
| سریع سرد کردن در آب ۲۷ °C | C | ۵ | ۴۷۵ | ۴۵ |
| | | ۱۳ | ۶۷۵ | |
| | | ۲۱ | ۸۲۵ | |
| سریع سرد کردن در آب ۲۷ °C | D | ۷ | ۴۷۵ | ۶۰ |
| | | ۱۵ | ۶۷۵ | |
| | | ۲۳ | ۸۲۵ | |
| نرماله کردن در هوا | E | ۲ | ۴۷۵ | ۱۵ |
| | | ۱۰ | ۶۷۵ | |
| | | ۱۸ | ۸۲۵ | |
| نرماله کردن در هوا | F | ۴ | ۴۷۵ | ۳۰ |
| | | ۱۲ | ۶۷۵ | |
| | | ۲۰ | ۸۲۵ | |
| | | ۲۶ | ۹۰۰ | |
| نرماله کردن در هوا | G | ۶ | ۴۷۵ | ۴۵ |
| | | ۱۴ | ۶۷۵ | |
| | | ۲۲ | ۸۲۵ | |
| نرماله کردن در هوا | H | ۸ | ۴۷۵ | ۶۰ |
| | | ۱۶ | ۶۷۵ | |
| | | ۲۴ | ۸۲۵ | |

و نگهداری دراز مدت در محلول و حفظ فاصله ۱ cm بین دو نمونه در مدل PTFE، مطابق شکل ۱ قرار دادند. نحوه قرارگیری الکتروود کمکی در بشر باید به گونه‌ای باشد که قسمت آزاد این الکتروود روبروی سطح آزاد الکتروود کاری (که همجنس الکتروود کمکی می‌باشد) و به فاصله ۱ cm از آن قرار بگیرد. الکتروود مرجع از جنس Ag/AgCl نیز در فاصله سطح آزاد دو الکتروود کاری و کمکی با جنس و شرایط عملیات حرارتی مشابه، قرار گرفت. در این حالت نويز جریان خوردگی توسط دستگاه آمیتر مدل (SNAWA) با دقت μA محاسبه گردید و داده‌های نوسانات موجود بر روی سطح الکتروودکاری در اثر تشکیل و تخریب فیلم پسیو بر روی سطح به دلیل خوردگی حفره‌ای و یا فاز انتخابی، در کامپیوتر از طریق نرم‌افزار Inst LinkPC به صورت نويز جریان خوردگی ترسیم شد.

منظور انجام آزمون نويز الکتروشیمیایی، ۱۱ بشر به حجم cc ۴۰۰ تهیه و ۱۱ نمونه جدید، مشابه شرایط ۱۱ نمونه قبل که عملیات حرارتی شده بودند، تهیه شد. بر روی کلیه نمونه‌ها عملیات سنباده‌زنی با کاغذ سنباده تا شماره ۱۲۰۰، پولیش و چربی زدایی با استون انجام و آنگاه ناحیه آزاد $1\text{ cm} \times 1\text{ cm}$ روی سطح نمونه‌ها مشخص گردید و مقداری سیم پوشش دار به پشت نمونه‌ها لحیم شد. سطح نمونه‌ها به غیر از ناحیه آزاد با استفاده از رزین مخصوص (پلی آمید Cure شونده) به همراه سخت کننده پوشانده شد و سپس نمونه‌ها توسط مومی به نام BissWax کاملاً پوشش داده می‌شوند. تمام سطح نمونه به جز سطح آزاد آن با ضخامت زیادی از موم پوشانده می‌شود، چرا که نمونه‌ها باید مدت زمان زیادی را در محلول سپری می‌نمایند. نهایتاً بشر را تا cc ۴۰۰ از آب دریا پر کرده و نمونه‌ها را به منظور اطمینان از عدم لرزش و ارتعاش در حین آزمایش



شکل ۵۱ نحوه قرارگیری نمونه‌های عملیات حرارتی شده در مدل PTFE در بشر محتوی آب دریا

این آلیاژ توسط میکروسکوپ نوری، میکروسکوپ الکترونی روبشی، آنالیز EDS و XRD مورد بررسی قرار گرفت. با توجه به شکل‌های ۲ تا ۴ ساختار نمونه مرجع شامل فازهای α (روشن)، فازهای بین فلزی کاپا ۱، ۲، ۳، ۴ و تا حدودی β باقی مانده (تیره رنگ) خواهد بود. اجزاء K_{II} و K_{IV} بر پایه Fe_3Al و فاز K_{III} بر پایه $NiAl$ می‌باشد. برای تعیین ترکیب شیمیایی دقیق هر کدام از فازها در ساختار، آنالیز EDS در محدوده $2\ \mu m$ انجام شد. با توجه به نتایج به دست آمده، فاز α غنی از مس است که گاهی اوقات به صورت پرلیتی با فاز کاپا ۳ تشکیل یوتکتوئید و در برخی از موارد با فاز کاپا ۴ تشکیل یک اختلاطی^۱ را خواهد داد.

بررسی ریز ساختار نمونه‌ها پس از عملیات حرارتی با توجه به نتایج آنالیز EDS، تصاویر میکروسکوپی نوری و میکروسکوپ الکترونی روبشی

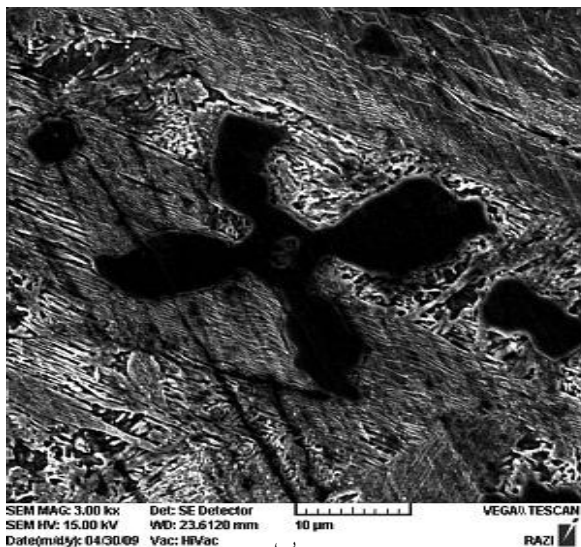
در نمونه‌هایی که تحت عملیات حرارتی قرار گرفته و سپس در آب $27\ ^\circ C$ به سرعت سرد شده بودند، در دماهای کم عملیات حرارتی، مرز فاز α به صورت کاملاً امتداد یافته در دانه‌هایی با مرزهای غیر خطی مشاهده شد. در صورتی که در دمای $675\ ^\circ C$ اندازه فاز کاپا ۱ درشت‌تر، تعداد فازهای کاپا ۱، ۲ و ۴ بیشتر و انجام استحاله یوتکتوئیدی کمتر می‌شود و فاز β باقی مانده بیشتری در ساختار مشاهده می‌گردد.

نوسانات موجود در پتانسیل خوردگی (OCP) توسط دستگاه پتانسیواستات EG&G مدل ۲۷۳ A بررسی شد. در این حالت دستگاه پتانسیواستات در حالت بیشترین مقدار با سرعت اسکن $5/3\ mV/s$ و بازه زمانی $0/6\ s$ تنظیم گردید. داده‌های نویز جریان و پتانسیل خوردگی توسط نرم‌افزار Matlab V7.0.0 به صورت منحنی ترسیم شده و مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفت. نمونه‌های نگهداری شده در آب دریا در بازه‌های زمانی ۱۱، ۲۰، ۴۰، ۵۰ و ۷۵ روز به ترتیب، به مدت ۱۴۰۰، ۲۵۰۰، ۴۰۰۰، ۴۵۰۰ و ۶۰۰۰ ثانیه مورد آزمون ZRA قرار گرفتند. سطوح تمامی نمونه‌ها قبل و بعد از عملیات حرارتی و همچنین پس از تست نویز و ۷۵ روز نگهداری در آب دریا، با میکروسکوپ نوری (OM)، میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و آنالیز EDS مورد بررسی قرار گرفتند. در پایان، جهت بررسی سطوح خورده شده، آنالیز محصولات خوردگی، مقایسه و تطابق نتایج به دست آمده از آزمون‌های امپدانس و پلاریزاسیون خطی (از لحاظ نوع و مکانیسم خوردگی) با روش نویز الکتروشیمیایی، از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) استفاده شد.

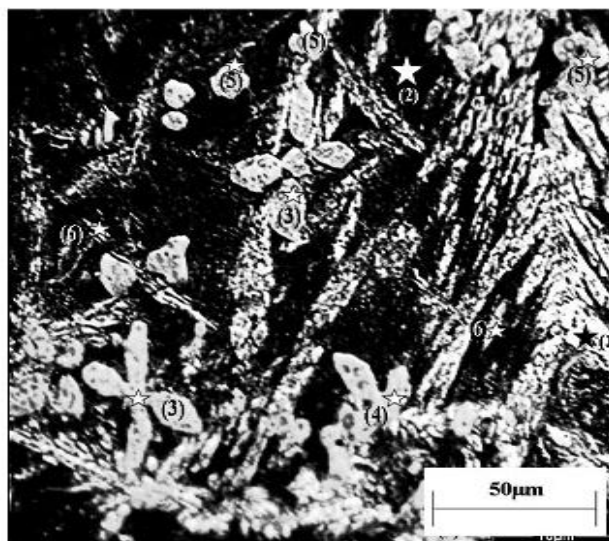
نتایج و بحث

بررسی ریز ساختار آلیاژ

در این تحقیق، پس از ساخت آلیاژ برنز NAB (C95520)،

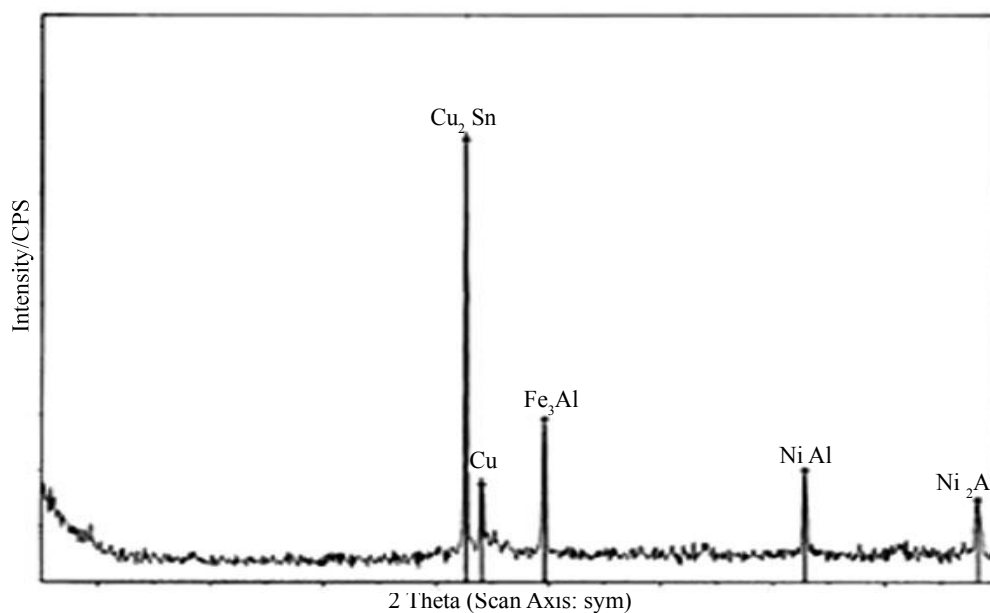


ب

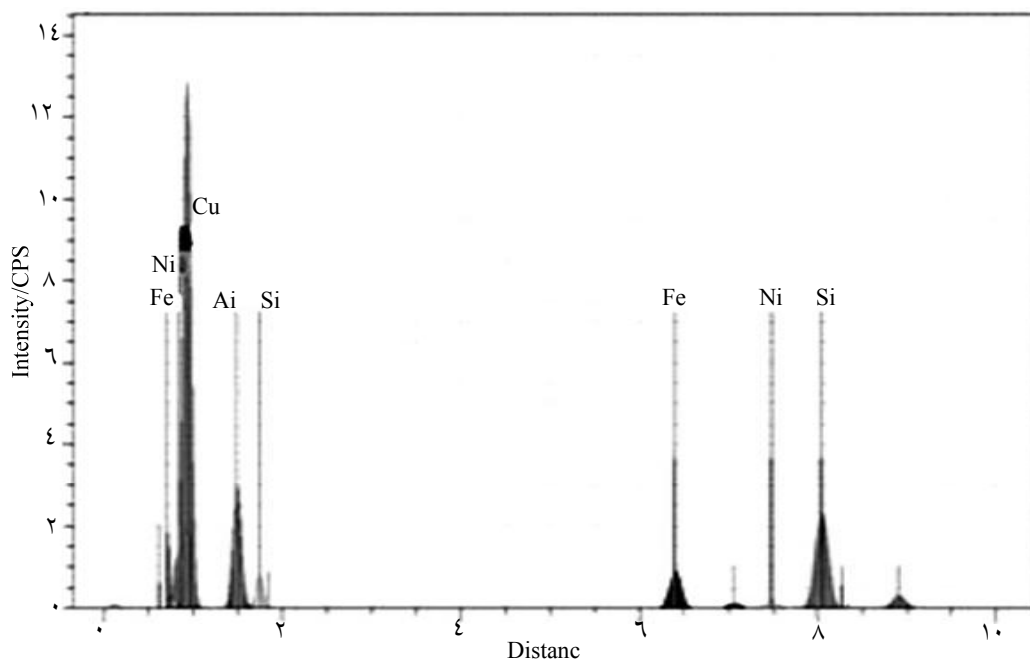


الف

شکل ۵۲ تصاویر میکروسکوپی نوری و میکروسکوپی الکترونی روبشی از نمونه مرجع در دو بزرگ‌نمایی مختلف



شکل ۳- آزمایش پراش اشعه نمونه شکل ۲

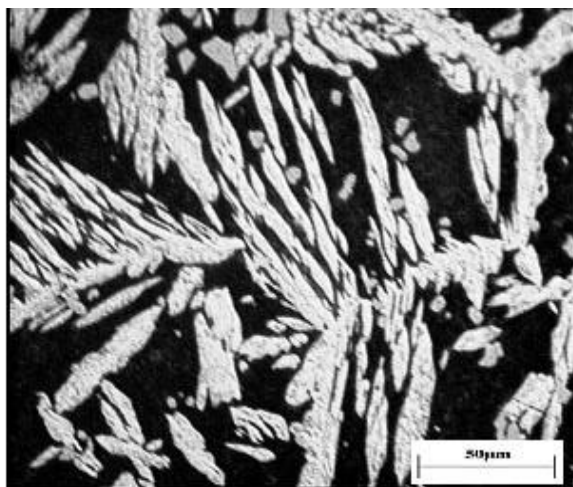


شکل ۴- آنالیز EDS برای نمونه شکل ۲

که بیشتر به صورت فاز کاپا ۴ استحاله می دهند. در دماهای بالاتر عملیات حرارتی تا 675°C ، فاز α درشت تر و پهن تر می شود اما فاز کاپا ۳ تا حدی از حالت پرلیتی خارج می گردد. با افزایش دما تا 900°C ، دانه ها با مرزهایی کاملاً خطی و چند وجهی نمایان شده و فاز کاپا ۳ به صورت پرلیتی با فاز α و یا به صورت مجرد و گلوبولی در دانه ها مشاهده می گردد.

این حالت باعث افزایش مقاومت در برابر خوردگی خواهد شد. در دمای 900°C ، افزایش اندازه دانه با مرزهایی چند ضلعی و حضور فاز کاپا ۱ در آنها مشاهده گردید که مقاومت به خوردگی را کاهش می دهد.

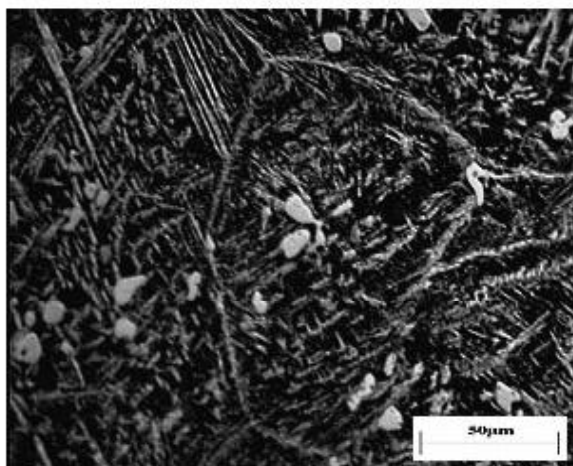
مطابق شکل ۵، ریز ساختار نمونه های تحت عملیات حرارتی و سپس نرماله شده (سرد کردن آهسته) در هوا در دمای پایین عملیات حرارتی، شامل فاز کاپا ۱ و ۲ است



ب



الف



د



ج

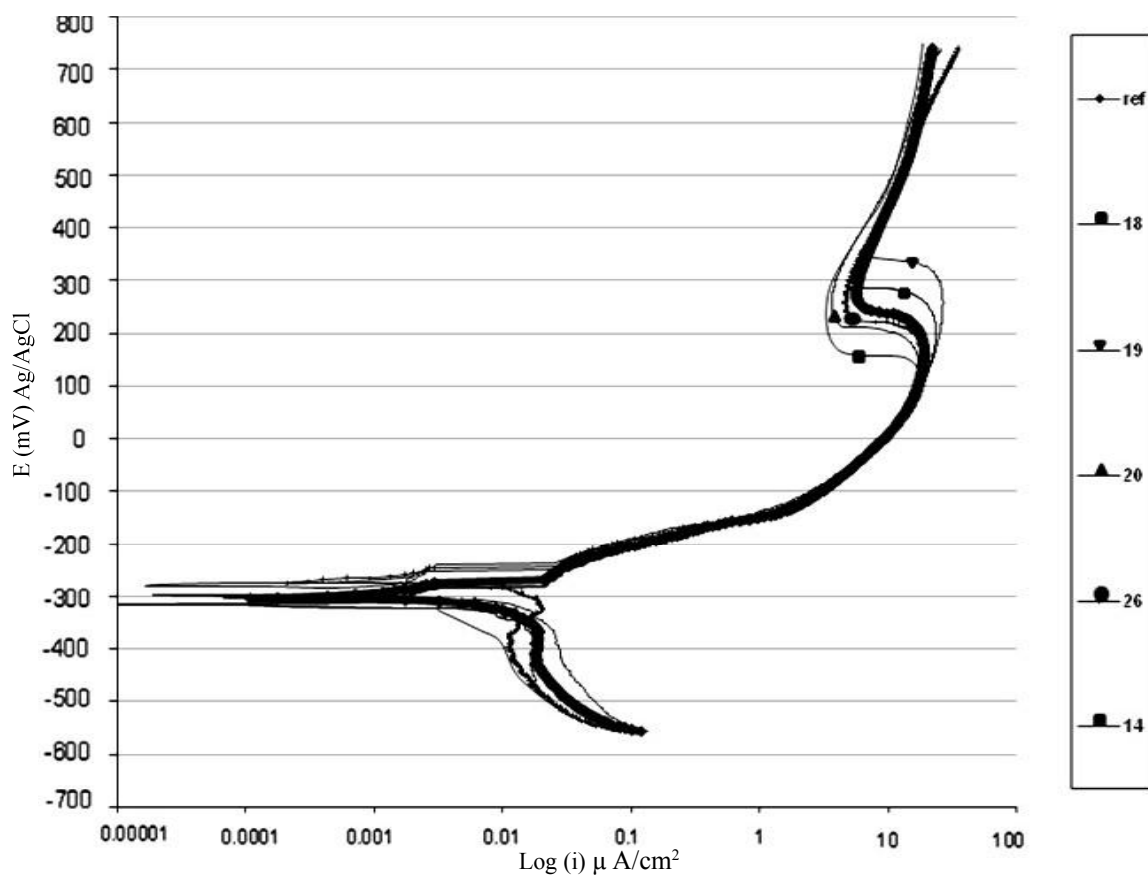
شکل ۵۵ تصاویر میکروسکوپ نوری تهیه شده در بزرگنمایی $50 \mu m$ (این گروه از نمونه‌ها به ترتیب در دماهای ۶۷۵، ۶۷۵، ۸۲۵ و $900^\circ C$ در کوره قرار گرفته و سپس در هوا نرماله شده‌اند)

با توجه به جریان خوردگی به‌دست آمده از نمونه‌ها، از هر گروه عملیات حرارتی، نمونه‌هایی که دارای ماکزیمم و می‌نیمم اختلاف جریان نسبت به نمونه مرجع هستند، انتخاب شده و برای رسیدن به جواب نهایی مورد آزمایش EIS قرار گرفتند. نمونه‌های انتخاب شده شامل نمونه‌های شاهد (۰)، ۳، ۵، ۶، ۱۲، ۱۴، ۱۵، ۱۸، ۲۰، ۲۵ و ۲۶ می‌باشند. با توجه به شکل ۷ و مشاهده رفتار پسیویته در نمونه‌ها، می‌توان مقدار پتانسیل پسیواسیون را برای هر کدام از نمونه‌ها به‌دست آورد که نتایج آن در شکل ۸ نشان داده شده است. شروع شدن پتانسیل پسیواسیون از پتانسیل‌های پایین‌تر، معرف بهتر بودن آن نمونه از نقطه نظر پسیو شدن می‌باشد که باعث افزایش مقاومت در برابر خوردگی خواهد شد.

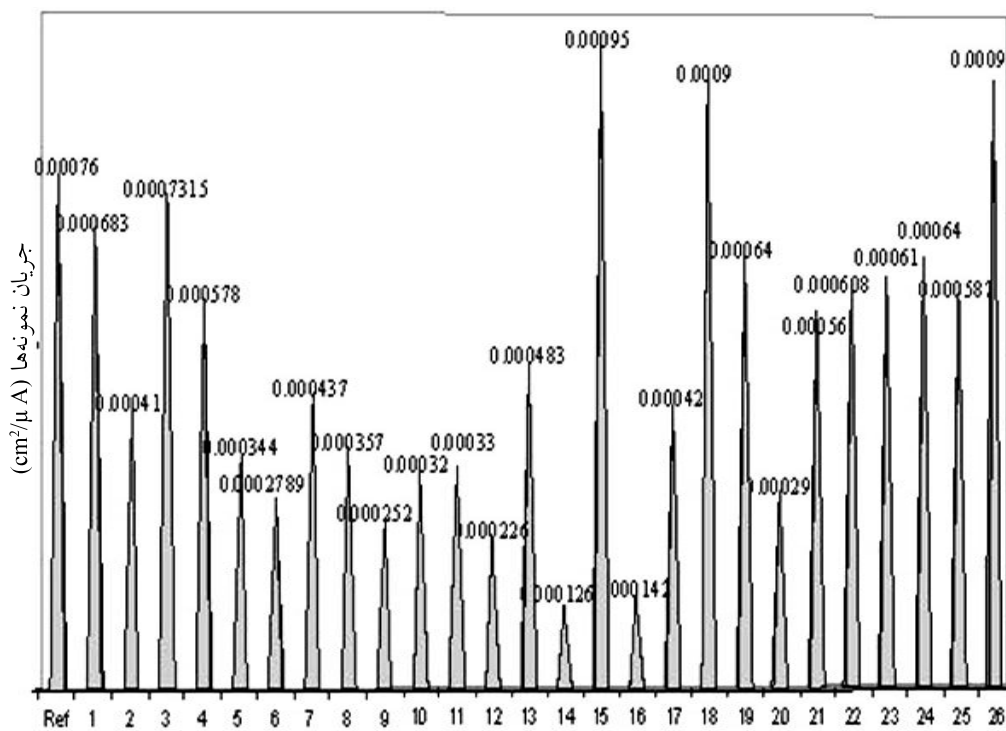
بررسی نتایج آزمایش پلاریزاسیون خطی

همان‌طور که در شکل ۶ دیده می‌شود، اکثر منحنی‌های پلاریزاسیون شبیه به هم و روی هم قرار گرفته‌اند که علت آن را می‌توان، به ترکیب شیمیایی نزدیک به هم نمونه‌ها، کلی بودن آزمون پلاریزاسیون در آزمایش خوردگی برای اندازه‌گیری خوردگی عمومی دانست. بنابراین باید نوع خوردگی خاصی را بر روی نمونه‌ها در آب دریا در طولانی مدت و تحت شرایط خاص مورد بررسی قرار داد و مقادیر E_{corr} و I_{corr} را از روش تافل به‌دست آورد.

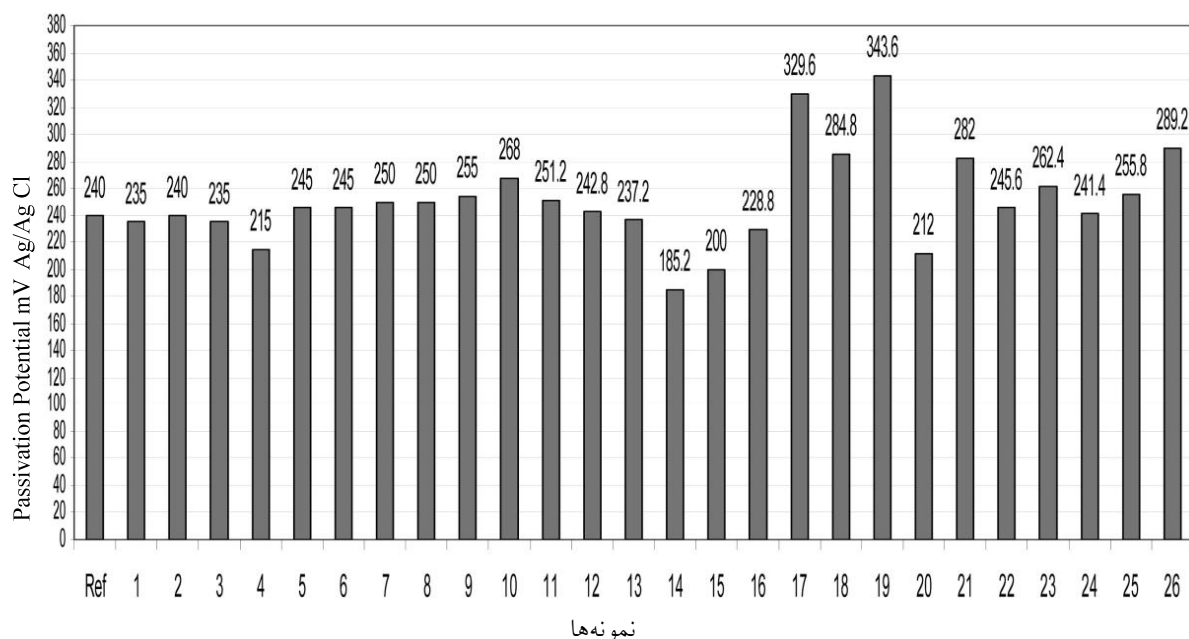
اختلاف I_{corr} نمونه‌ها نسبت به نمونه شاهد در شکل ۷ نشان داده شده است. به دلیل نزدیک بودن E_{corr} نمونه‌ها به هم، میانگین آنها در نظر گرفته شد، که مقدار آن $(-305/6)$ میلی ولت نسبت به الکتروود مرجع $Ag/AgCl$ می‌باشد.



شکل ۶- منحنی پلاریزاسیون نمونه‌ها بعد از آزمایش به همراه نمونه شاهد (نمونه ۱۴)



شکل ۷- میزان تغییرات جریان خوردگی (i_{corr}) نمونه‌ها بعد از تست پلاریزاسیون نسبت به نمونه شاهد



شکل ۵۸ مقایسه رفتار پسیویته در نمونه‌ها با محاسبه پتانسیل پسیواسیون برای هر کدام از نمونه‌ها با استفاده از منحنی پلاریزاسیون

خود نشان می‌دهد. افزایش دما تا 675°C به مدت ۴۵ دقیقه و سپس نرماله کردن در هوا، مقاومت این آلیاژ در برابر خوردگی را ۲ برابر می‌کند. اما افزایش دما تا 900°C و سپس نرماله کردن در هوا به شدت خطرناک بوده و منجر به کاهش مقاومت آلیاژ در برابر خوردگی می‌شود. با توجه به مقدار پتانسیل پسیواسیون در منحنی پلاریزاسیون، با شروع پتانسیل پسیواسیون از مقادیر پایین‌تر، مقاومت لایه پسیو بیشتر و در مقاومت‌های بالاتر با اثرات غلظتی (نفوذ ذرات) روبرو خواهد شد. بدین معنا که یک جزء دیگر به مدار اضافه شده (Z_w) که با R_p سری می‌شود، این حالت را پدیده امپدانس واربورگ گویند. در ساده‌ترین حالت، امپدانس واربورگ در نمونه ۱۴ را به وسیله یک خط با زاویه ۴۵ درجه نسبت به محور حقیقی صفحه نایکوئیست، می‌توان نشان داد.

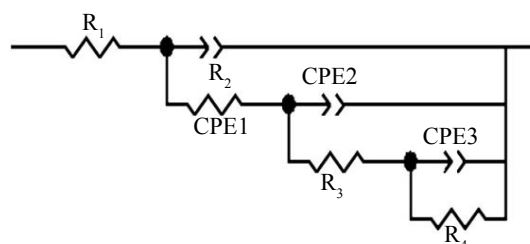
بررسی داده‌های آزمون نويز الكتروشیمیایی (ZRA)

مطابق داده‌های بدست آمده از تست نويز الكتروشیمیایی، نوع خوردگی‌های مورد بررسی در این آلیاژ از نوع فاز انتخابی و حفره‌ای می‌باشد.

1. Solution Resistance ($\Omega\text{-cm}^2$)
2. Polarization Resistance ($\Omega\text{-cm}^2$)
3. Warburg

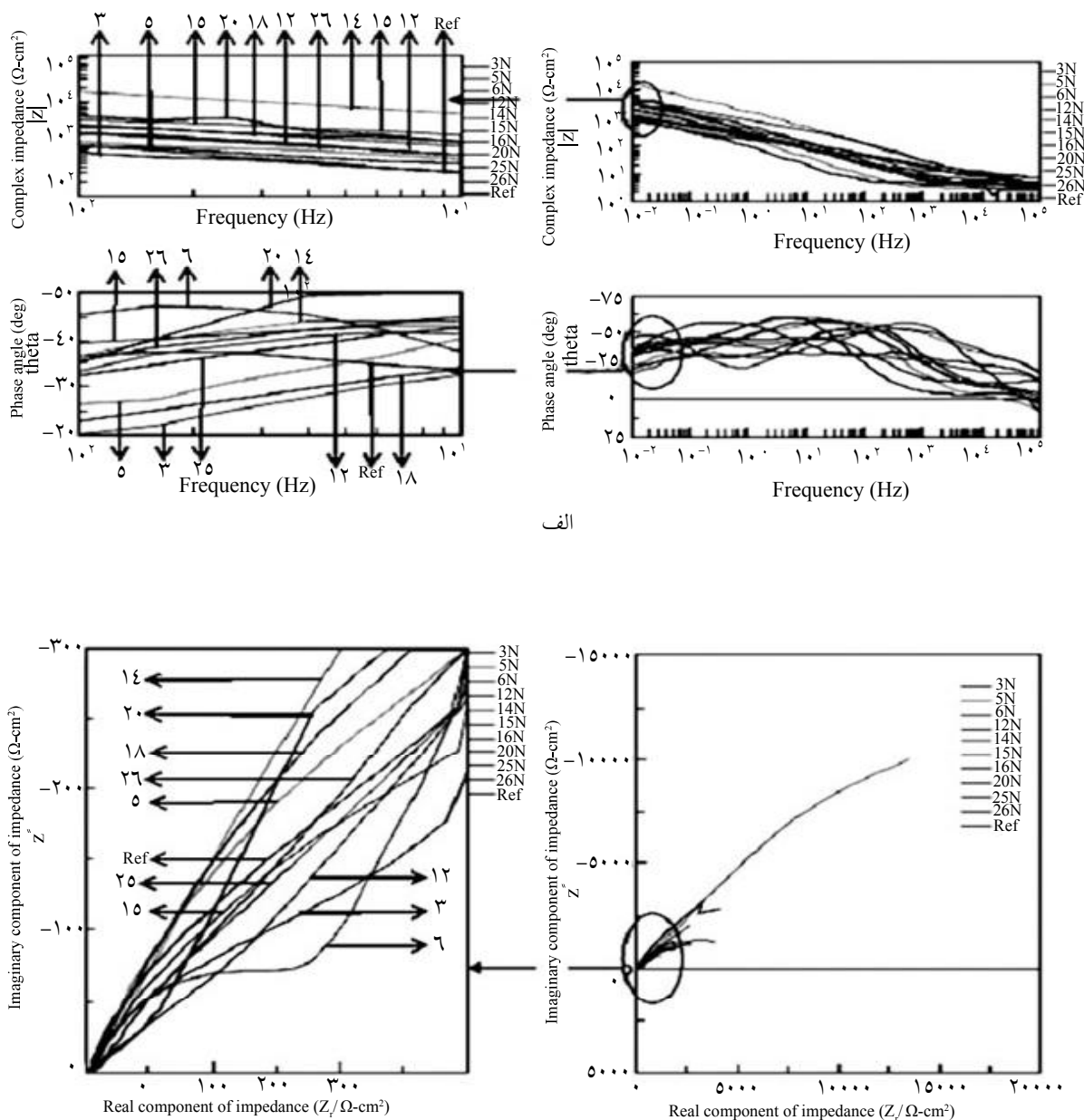
بررسی میزان مقاومت لایه پسیو تشکیل شده بر روی سطح نمونه‌ها قبل (نمونه مرجع) و بعد از عملیات حرارتی پس از آزمایش پلاریزاسیون خطی

بر اساس مدار فرضی در شکل ۹، مقاومت اولیه R_1 معادل R_p خواهد بود. با توجه به دو حلقه‌ای بودن اکثر نمودارها در نمودارهای نایکوئیست و بزرگ بودن نیم دایره دوم از لحاظ مقاومت، می‌توان حلقه دوم مدار فرضی را به صورت نیم دایره (R_3 و CPE_2) در تمام نمودارها فرض نمود؛ لذا مقاومت R_3 به عنوان R_p در نظر گرفته می‌شود.



شکل ۵۹ مدار فرضی برای محاسبات امپدانس الكتروشیمیایی

با توجه به شکل ۱۰، مقاومت بالای لایه پسیو تشکیل شده بر روی سطح نمونه ۱۴ (هدف) باعث ایجاد بزرگ‌ترین حلقه در این نمونه نسبت به نمونه‌های دیگر و نهایتاً رسیدن به حالت واربورگ^۳ در آن می‌شود. در این حالت نمونه هدف بیشترین مقاومت الکتریکی (R_p) را از



الف

ب

شکل ۱۰ نمودارهای نتایج EIS، الف) نمودار Bode الکتروشیمیایی امپدانس، ب) نمودار نایکوئیست الکتروشیمیایی امپدانس بعد از آزمایش پلاریزاسیون برای ۱۱ نمونه

نویز جریان مشاهده می‌شود که حالتی از پسیو شدن سطح تخریب شده است.

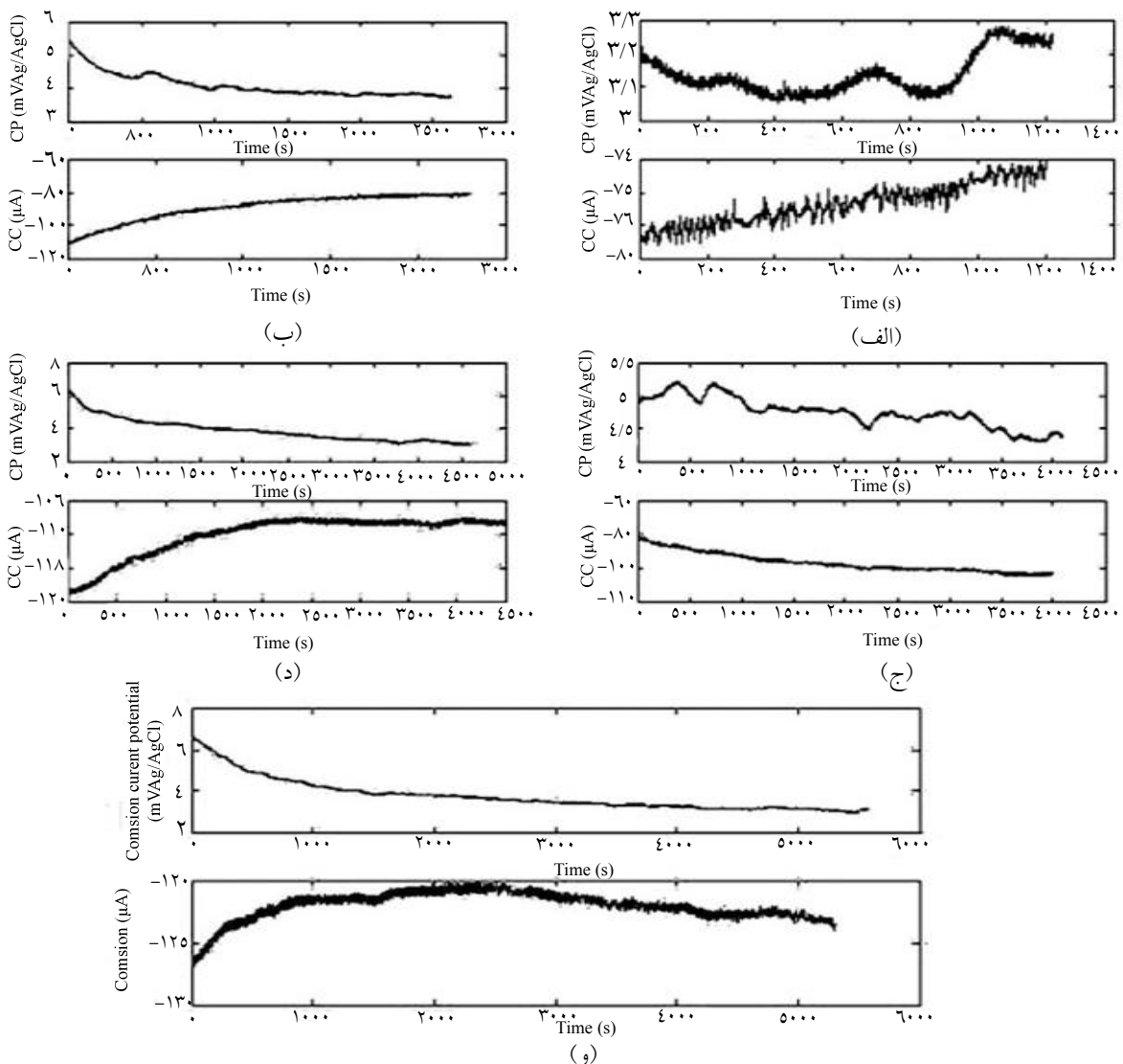
بعد از گذشت ۵۰ روز، تغییرات در نویز (پتانسیل و جریان) به گونه‌ای است که سطح پسیو نمی‌تواند جریان مورد نیاز را جهت خوردگی فاز انتخابی تقویت نماید. پس از سپری شدن ۷۵ روز، جریان به قدری افت می‌کند که قادر به تامین جریان مورد نیاز جهت جوانه زنی حفره‌های نیمه پایدار روی سطح پسیو و نوسانات پتانسیل جهت خوردگی حفره‌ای و

با توجه به منحنی نویز (پتانسیل و جریان) نمونه هدف (۱۴) در شکل‌های ۱۱ و ۱۲، بعد از گذشت ۲۰ روز، تغییرات عمده‌ای در نویز (جریان و پتانسیل) مشاهده نشد. بعد از گذشت ۴۰ روز، افت ملایمی در پتانسیل تا مقادیر منفی‌تر مشاهده گردید که علت آن جوانه زنی حفره نیمه پایدار بر روی سطح پسیو به صورت خوردگی فاز انتخابی از نوع Dealuminification می‌باشد. در این بازه زمانی، نوسانات زود گذر از فرکانس‌های بالا با دامنه کم، در

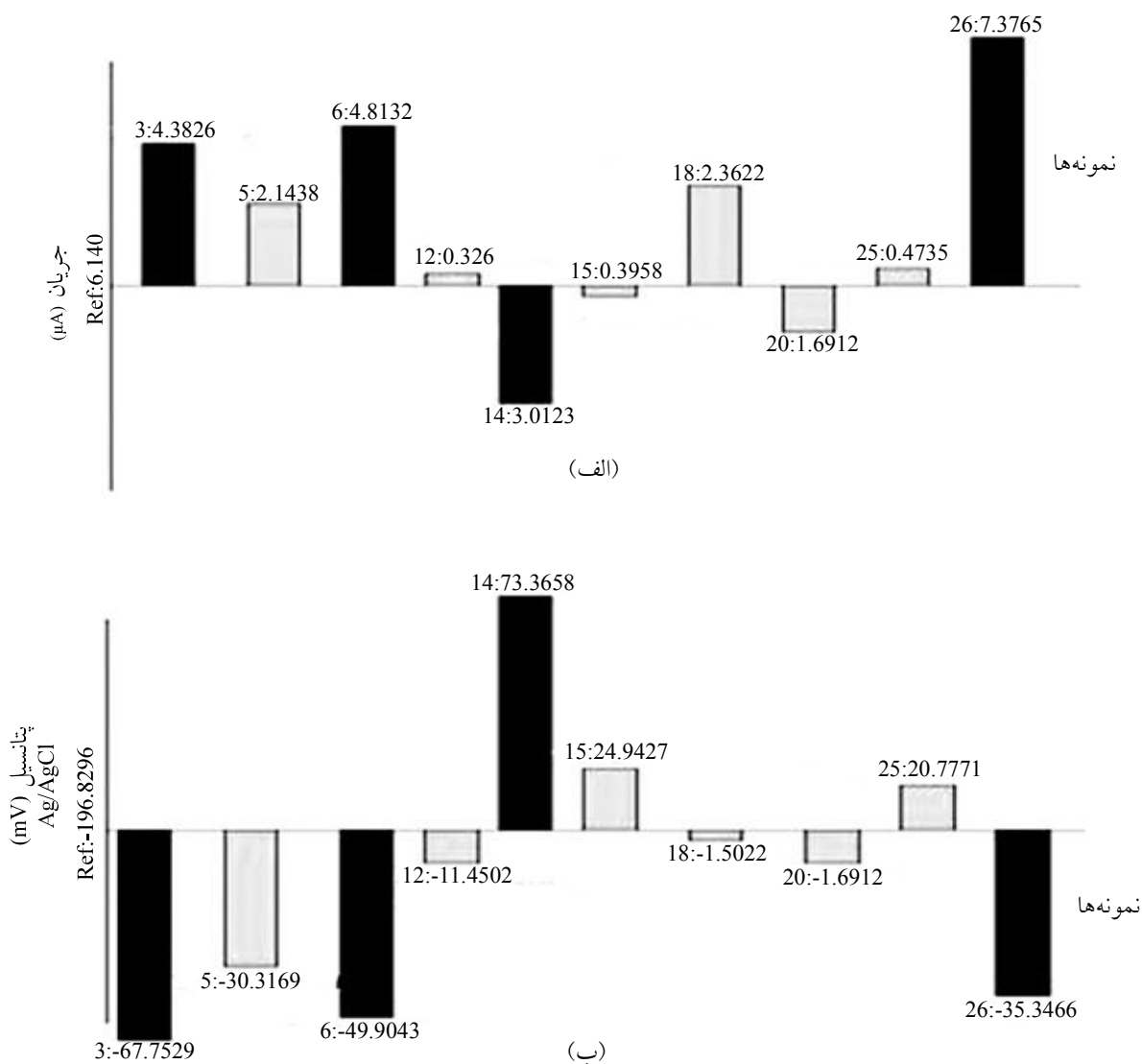
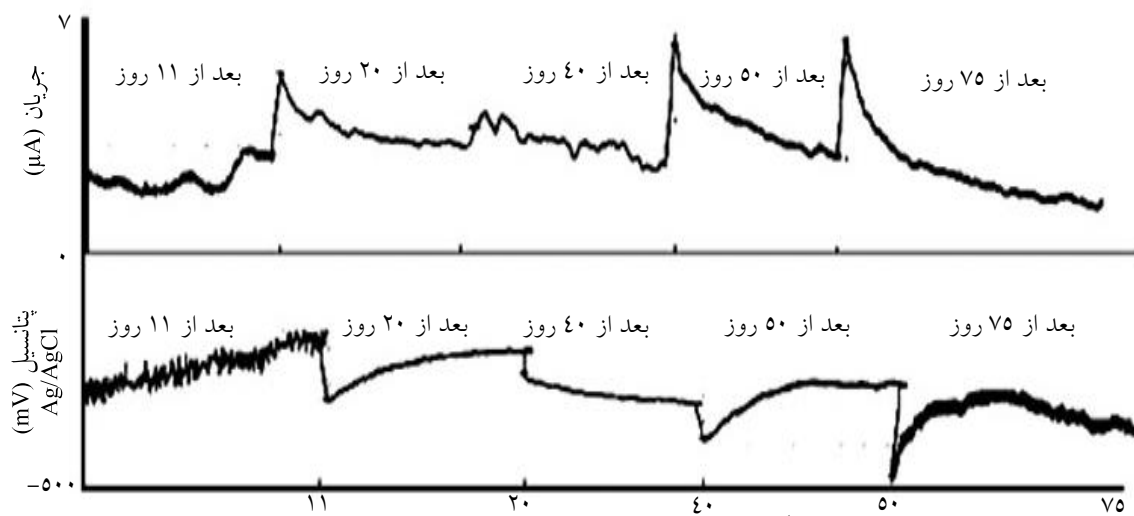
نهایتاً پیوستن چندین حفره نیمه پایدار به صورت شیاری عمیق بر روی لایه پسیو، نمی‌باشد. البته در نویز جریان، نوسانات زودگذر و بالا آمدن آهسته جریان در ادامه نزول تیز جریان، دیده شد که علت آن مصرف Al، Ni و Fe در فیلم پسیو تشکیل شده بود. این حالت باعث جوانه‌زنی حباب از سطح پسیو و آندی‌تر شدن آن ناحیه نسبت به مناطق پسیو غنی از Cu می‌شود. در این حالت عنصر آلیاژی که در خوردگی فاز انتخابی موثر می‌باشد، Cu است.

در شکل ۱۳- الف میانگین ۴۰ داده آخر از نویز جریان آزمایش پنجم EN، برای تمامی نمونه‌ها در حالت تعادل و پایدار نسبت به نمونه مرجع رسم شده است. در شکل ۱۳- ب نیز به مقایسه میانگین ۴۰ داده آخر از نویز پتانسیل در آب دریا را از خود نشان می‌دهد.

آزمایش پنجم EN، برای تمامی نمونه‌ها نسبت به نمونه مرجع می‌پردازد. همان‌گونه که مشاهده می‌شود، بالاترین مقدار پتانسیل متعلق به نمونه هدف (۱۴) با مقدار (۱۲۳/۴۶ mV) می‌باشد. این مقدار نشان‌دهنده کاهش خوردگی در نمونه هدف نسبت به نمونه مرجع با پتانسیل (۱۹۶/۸۲ mV) می‌باشد. نتایج به دست آمده نشان‌دهنده انطباق آزمایش پتانسیل و جریان می‌باشد، به طوری که نمونه هدف به کمترین مقدار جریان (۳/۱۳ μA) نسبت به نمونه مرجع (۶/۱۴ μA) بعد از ۷۵ روز نگهداری در آب دریا می‌رسد. این موضوع نشان‌دهنده نصف شدن جریان خوردگی در نمونه ۱۴ می‌باشد. لذا نمونه ۱۴ بیشترین میزان مقاومت به خوردگی در آب دریا را از خود نشان می‌دهد.



شکل ۱۱- نتایج تست نویز برای نمونه هدف شامل نمودار پتانسیل و جریان (الف) بعد از ۱۱ روز، (ب) بعد از ۲۰ روز، (ج) بعد از ۴۰ روز، (د) بعد از ۵۰ روز، (و) بعد از ۷۵ روز



شکل ۱۳- الف مقایسه اختلاف جریان نمونه‌ها با جریان نمونه مرجع، حاصل آزمایش پنجم نويز هر نمونه ب- مقایسه اختلاف پتانسیل نمونه‌ها با پتانسیل مرجع، حاصل از آزمایش پنجم نويز هر نمونه

بیشتر نسبت به نمونه مرجع خواهد بود. یعنی میزان استحاله یوتکتوئیدی به شدت کاهش پیدا می‌کند. در این حالت فاز α (با ساختار ویدمن اشتاین)^۱ با افزایش زمان عملیات حرارتی پهن‌تر، کشیده‌تر و بازوهای ضخیم‌تری پیدا خواهد کرد. فازهای کاپا ۱ و ۲ کوچک‌تر و غنی‌تر از آهن و اطراف آن از آلومینیوم رقیق‌تر خواهد شد. فاز کاپا ۳ به صورت پرلیتی با فاز α به شدت کمتر و به صورت گلوبولی، پراکنده و ریز در زمینه وجود خواهد داشت. یعنی مناطق پرلیتی به شدت کمتر بوده و باعث کاهش خوردگی طولانی مدت این آلیاژ (نمونه ۱۴) در آب دریا می‌شود.

نتیجه‌گیری

۱- با توجه به مقدار پتانسیل پسیواسیون در منحنی پلاریزاسیون، با شروع پتانسیل پسیواسیون از مقادیر پایین‌تر (یعنی رسیدن بسیار سریع از فعال‌ترین حالت به پسیوترین حالت)، مقاومت لایه پسیو بیشتر شده و در مقاومت‌های بالاتر با اثرات غلظتی (نفوذ ذرات) روبرو خواهد شد. بدین معنا که یک جزء دیگر در مقاومت‌های بالاتر به مدار اضافه می‌شود (Z_p) که با Rp سری می‌شود، این حالت را پدیده امپدانس واربورگ گویند. در ساده‌ترین حالت، امپدانس واربورگ در نمونه ۱۴ به وسیله یک خط با زاویه ۴۵ درجه نسبت به محور حقیقی صفحه نایکویست، می‌توان نشان داد.

۲- نوع خوردگی‌های رخ داده در این آلیاژ از نوع فاز انتخابی و حفره‌ای می‌باشد. در این حالت سطح پسیو دارای فازهای آندی غنی‌تر از عناصر آلیاژی خواهد بود که در اثر خوردگی حفره‌ای و جوانه‌زنی حفره‌های نیمه پایدار روی سطح پسیو از بین رفته است. همچنین یک لایه غنی از عنصر یا عناصر آلیاژی موثر در خوردگی فاز انتخابی از نوع Dealluminification، و رقیق از دیگر عناصر مصرفی در لایه پسیو، به‌عنوان سطح نجیب‌تر باقی خواهد ماند. بنابراین آنالیز EDS از سطح خورده شده، فازهایی را غنی از برخی عناصر آلیاژی و رقیق‌تر از برخی دیگر نشان می‌دهد.

۳- با استفاده از تحلیل نوسانات موجود در منحنی نویز (جریان و پتانسیل) بر حسب زمان، می‌توان نوع خوردگی اتفاق افتاده در آلیاژ را تشخیص داد. انواع خوردگی‌های

در نمونه هدف، خوردگی کمتری در فازهای مبتنی بر پایه Fe₃Al، مثل کاپا ۱ و ۴ رخ می‌دهد. در این نمونه عدم خورده شدن زمینه مارتنزیتی β باقی‌مانده مشاهده می‌شود. علت این موضوع درصد کم آندی شدن این فازها نسبت به فازهای α و کاپا ۳ می‌باشد و در این حالت خوردگی حفره‌ای به چشم نمی‌خورد. در نمونه‌های نرماله شده در هوا، در دمای پایین عملیات حرارتی، میزان جریان خوردگی به شدت افزایش می‌یابد. ولی با افزایش دما تا ۶۷۵ °C میزان جریان خوردگی به حداقل مقدار خود می‌رسد و در ادامه با افزایش دما تا ۹۰۰ °C، جریان خوردگی به شدت افزایش می‌یابد. رسیدن به حالت پایدارتر در نویز پتانسیل، بدان معناست که یک حالت خوردگی فعال یکنواخت در سطح پسیو رخ می‌دهد که این حالت در پتانسیل‌های خیلی پایین (منفی‌تر) اتفاق می‌افتد.

بررسی خوردگی‌های حفره‌ای و فاز انتخابی در سطح پسیو با توجه به نتایج آنالیز EDS و تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی از سطوح خورده شده

در اکثر نمونه‌ها یک یا چند عنصر آلیاژی (Ni، Al، Fe) موجود در فازهای سازنده آلیاژ، باعث مصرف یک یا چند عنصر سازنده فازهای موجود و اصلی در آلیاژ (Cu و...)، در لایه پسیو می‌شود. در این حالت عنصر آلیاژی با افزایش خود در این فازها و رقیق‌تر کردن آنها از دیگر عناصر آلیاژی، باعث بروز نوعی خوردگی آلیاژدایی با نام Dealuminification خواهد شد. این حالت اکثراً با تخریب لایه پسیو توسط جوانه‌زنی حفره‌هایی با ابعاد بزرگ اتفاق می‌افتد. در این نمونه‌ها، یک یا چند فاز نسبت به فازهای دیگر حالت آندی‌تری به خود گرفته و دچار خوردگی شدیدتری خواهد شد. البته در برخی نمونه‌ها، حفره‌های موجود در لایه پسیو تخریب شده در اثر خوردگی حفره‌ای، به هم متصل شده و حالتی از ترک یا شیار با ابعاد بزرگ را در سطح ایجاد خواهد کرد (شکل ۱۴).

رسیدن به حالت پسیواسیون در کمترین پتانسیل خوردگی، از نقطه نظر میکرو ساختاری

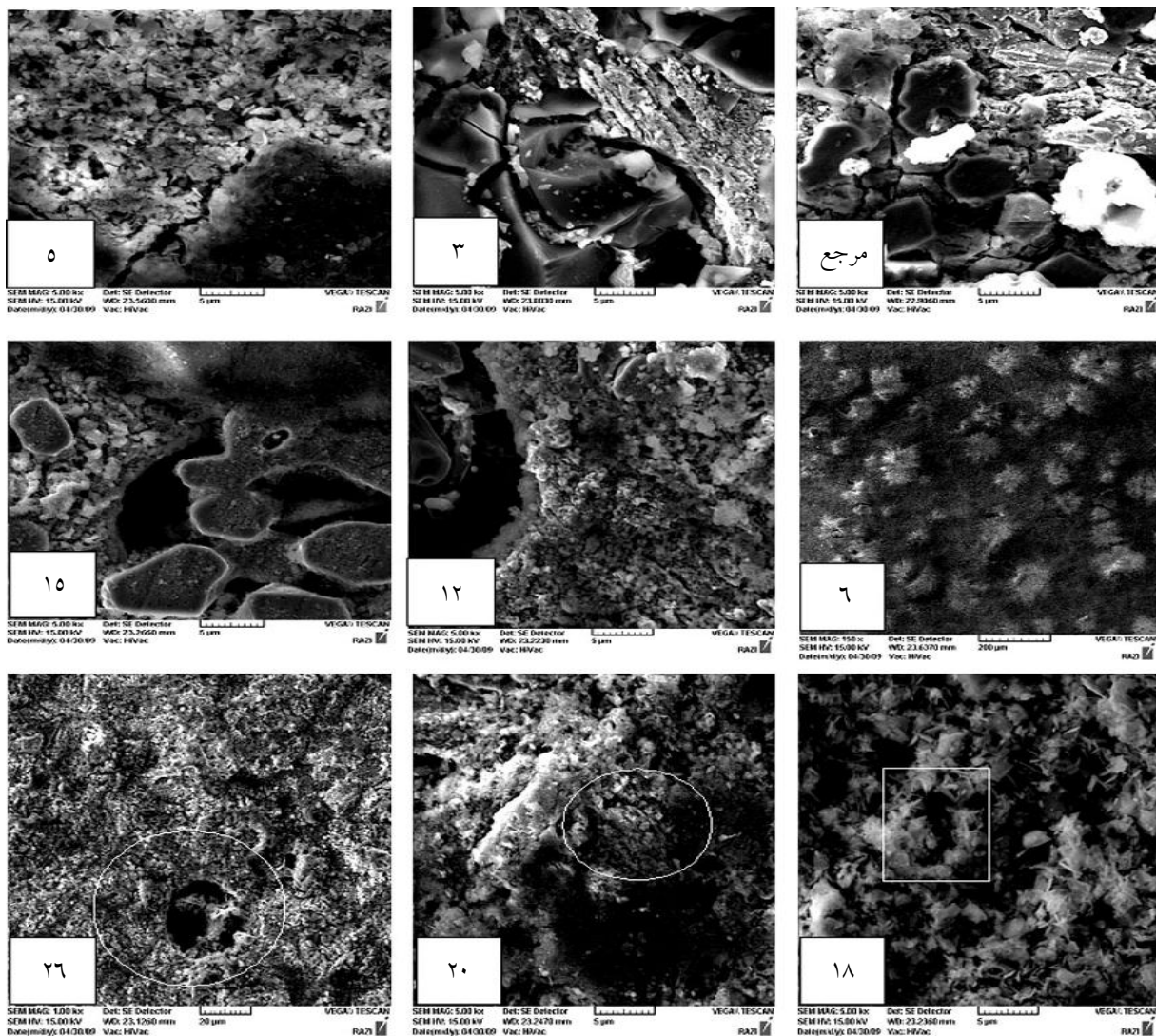
ریز ساختار نمونه‌های نرماله شده در هوا در دمای ۶۷۵ °C، با افزایش زمان عملیات حرارتی شامل فاز β باقی‌مانده

عناصر آلیاژی مانند Fe، Al و Ni در لایه پسیو به شدت مصرف شده و سطح پسیو فقیر از مس خواهد شد و حالت آندی تری نسبت به مناطق فازی غنی از مس پیدا می‌کند. اما جریان به قدری افت پیدا می‌کند که قادر به تأمین جریان مورد نیاز برای ایجاد ترک و نوسانات پتانسیل جهت خوردگی حفره‌ای و نهایتاً پیوستن چندین حفره نیمه پایدار به صورت شیاری بر روی لایه پسیو، نمی‌باشد.

۵- با توجه به مقایسه میانگین ۴۰ داده آخر از نویز جریان و پتانسیل تست پنجم EN، برای تمامی نمونه‌ها در حالت تعادل و پایدار نسبت به نمونه مرجع، مشاهده گردید که مقدار جریان در نمونه مرجع نسبت به نمونه ۱۴، ۲ برابر می‌باشد که این موضوع افزایش مقاومت به خوردگی نمونه ۱۴ در آب دریا را تا ۲ برابر تایید می‌کند.

مورد بررسی در این آلیاژ از نوع فاز انتخابی و حفره‌ای می‌باشد. در این حالت، سطح پسیو دارای فازهای آندی غنی‌تر از برخی عناصر آلیاژی در اثر خوردگی حفره‌ای و جوانه‌زنی حفره‌های نیمه پایدار روی آن سطح است. بنابراین سطح پسیو از بین رفته و یک لایه از فازهای نجیب‌تر روی سطح باقی می‌ماند. این لایه نجیب خود را از عنصر یا عناصر آلیاژی موثر در خوردگی فاز انتخابی، غنی‌تر و از دیگر عناصر مصرفی در لایه پسیو رقیق‌تر می‌کند. بنابراین آنالیز EDS از سطح خورده شده، فازهایی را غنی از برخی عناصر آلیاژی و رقیق‌تر از برخی عناصر دیگر نشان می‌دهد.

۴- با توجه به شکل ۱۱ که متعلق به نمونه ۱۴ است و با استفاده از تکنیک TR برای آنالیز منحنی نوسانات نویز (جریان و پتانسیل) برحسب زمان مشاهده شد که:



شکل ۵۱۴ تصاویر میکروسکوپی الکترونی روپشی از سطوح نمونه‌ها به صورت تصادفی، بعد از تست پلاریزاسیون. (در این شکل کادر مربعی نشان‌دهنده جوانه‌زنی حفره بر روی سطح پسیو و کادر دایره‌ای پیوستن چندین حفره ناپایدار را به صورت ترک یا شیاری نشان می‌دهد)

منابع

- [1] Culpan E. A. & Roes G., "Microstructural characterization of cast Nickel Aluminium Bronze", Journal of Materials Science, Vol. 13, pp. 1647-1657, 1998.
- [2] <http://www.cda.org.uk/megab2/corr-rs/pub80/sec331>.
- [3] Lorimer G., Iagbal J. & Ridely N., "Observation of Microstructure and corrosion behaviour of some Aluminium Bronze", British Corrosion Journal, Vol. 21, pp. 244-248, 1998.
- [4] Jahanafrooz A., Hasan F., Lorimer G. W & Ridley N., "Microstructural development in complex Nickel-Aluminium Bronzes", Metallurgical and Materials Transactions, Vol. 345, pp. 1951-1956, 2007.
- [5] Wood R., Stokes K., Walsh F., Wharton J., Barik R. & Kear G., "The corrosion of Nickel-Aluminum Bronze in seawater", Corrosion Science, Vol. 342, pp. 3336-3367, 2005.
- [6] Campbell H., "A review of pitting corrosion of copper and its alloys" American National Association of Corrosion Engineering, Vol. 3, pp. 634-636, 1993.
- [7] Takenoutic H., Stupnisek L., Marusica K. & Otmacic H.-Curkovic S., "Comparative studies of chemical and electrochemical preparation of artificial bronze patinas and their protection by corrosion inhibitor", Electrochimica Acta, Vol. 365, pp. 1-33, 2009.
- [8] Schussler A. & Exner H. E., "The Corrosion of Ni-Al bronze in Seawater, Protective layer formation and the passivation mechanism" Corrosion Science, Vol. 134, No. 2, pp.1793-1802, 1993.
- [9] ASTM, Standard practice for verification of algorithm and equipment for electrochemical impedance measurement, pp. 89-106, 1994.
- [10] Letardi P., "Electrochemical impedance measurements in the conservation of metals", Journal of Radiation in Art and Archimetry, Vol. 56, pp. 18-39, 2000.
- [11] Kear G., Barker B., Stokes K & Walsh F., "Flow influenced electrochemical corrosion of nickel aluminium bronze", Journal of Applied Electrochemistry, Vol. 245, pp. 1235-1240, 2004.
- [12] Habib K., "Zero resistance ammeter of metallic alloys in aqueous solutions", Electrochimica Acta, pp. 296-301, 2007.
- [13] Lafront A.M., Ghali E. & Moral A.T., "Erratum to Corrosion behavior of two bipolar plate materials in simulated Pemfc environment by electrochemical noise technique", Electrochim Acta 52, pp 5079-5085, 2007.
- [14] Zhao B., Hua Li J., Gang Hu R., Rong-Gui Du. & Jian Lin Ch., "Study on the Corrosion behavior of reinforcing steel in cement mortar by electrochemical noise measurements", Electrochimica Acta 52, pp. 3976-3984, 2007.
- [15] Cottis R., "Interpretation of Electrochemical Noise Data", NACE International Corrosion, Vol. 57, pp. 65-85, 2009.