پروش نفت • شماره ۶۵

بررسی رفتار پسیواسیون نمونههای عملیات حرارتی شده برنز آلومینیوم نیکلدار (C95520)توسط تکنیکهای پلاریزاسیون خطی (LPR)،امپدانس (EIS)و نویز الکتروشیمیایی (ZRA)

> سعیدرضا الهکرم^{*۱}، محمدرضا درونپرور^۳ 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

پژو*شش نف*ت

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

ىكىدە

دراین مقاله از آلیاژ برنز آلومینیم نیکلدار (C95520) که تحت عملیات حرارتی قرارگرفته به مدت ۷۵ روز و در تماس با آب دریا قرار داشت، استفاده گردید. بررسیهای متالوگرافسی 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 نویز الکترو شیمیایی با استفاده از دستگاه آمپرمتر با مقاومت صفر بههمراه روشهای الکتروشیمیایی پلاریزاسیون خطی و طیف سنجی آمپدانس استفاده گردید. با توجه به پتانسـیل.های پسیواسـیون ناشـی از منحنی.های پلاریزاسیون و مقاومتهای پسیواسیون حاصل از منحنیهای نایکویست، این نتیجه حاصل گردید که نمونه هدف، تحت تأثير پلاريزاسيون غلظتي قرار داشته است. نمونه هدف با کدگذاری عدد ۱٤ مشـخص شـده بود که در دمای[°] ۲۷۵

برای مدت ٤٥ 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 نویز الکتروشیمیایی توسط ارزیابی و مقایسه ٤٠ داده از نویز جریان و پتانسیل اندازه گیری شده نمونههای در تماس با آب دریا برای ٥٧ روز، نشان داد که جریان خوردگی مربوط به نمونه مرجع ماکروسکوپی نمونه هدف بوده است. با توجه به تصاویر 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، نویز الکتروشیمیایی، رفتار پسیواسیون، خوردگی حفرهای، آب دریا

مقدمه

ریز ساختار آلیاژ NAB' شامل فاز روشن α (محلول جامد غنی از مس Fcc)، نواحی تیره (احاطه شده به وسیله فاز لایه لایه ای یو تکتوئیدی) فاز β یا β باقیمانده مارتنزیتی و فازهای بین فلزی کاپا^۲ با اشکال مختلف می باشد. قطر فاز k_{11} مین فلزی کاپا^۲ با اشکال مختلف می باشد. قطر فاز نامیده شده که قطر آنها کمتر از سلا ۱ است. فاز بین فلزی یو تکتوئیدی که شکل لایه لایه ای یا کروی دارد، K_{II} 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 (₂ α+k+γ) ایجاد میکنند [۲].

ثابت شده که فاز $\frac{1}{2}\gamma$ روی مقاومت در برابر خوردگی در آب دریا و انعطاف پذیری آلیاژ، اثر زیان آوری دارد. با افزایش مقدار آلومینیوم مقدار فاز $_{2}\gamma$ در ریز ساختار افزایش می یابد، بنابراین استحکام بالاتر در برنزهای آلومینیوم با مقادیر بالاتر IA (C95500, C95300, C95500, C95500) مقادیر بالاتر IA (C95400, C95300, C95500, C95500) موماً به وسیله عملیات حرارتی یا آلیاژسازی با Fe و Ni به دست می آید که این عملیات از ایجاد فاز $_{2}\gamma$ جلوگیری می کند. هر دو عنصر نیکل و آهن با آلومینیوم ترکیب شده و کمپلکس فاز کاپا (k) را تشکیل می دهند [۳–٥].

در ضمن، افزودن نیکل به سیستم Cu-Al-Fe با درصدی معادل و یا بیشتر از مقدار Fe، مقاومت به آلیاژ زدایی فاز یو تکتوئید را افزایش و انعطاف پذیری را کاهش می دهد [٤]. 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 پسیو⁷، 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 مدارای فازهای آندی، غنی تر از عناصر آلیاژی خواهد بود. علت این پدیده، خوردگی حفرهای و جوانه زنی حفرههای نیمه پایدار روی سطح پسیو می باشد. بنابراین یک لایه از

فاز نجیبتر که از عنصر یا عناصر آلیاژی موثر در خوردگی فاز انتخابی، غنیتر و از دیگر عناصر مصرفی در لایه پسیو رقیقتر است، درسطح باقی خواهد ماند [۵–۸].

سطح الکترود 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^³ و بعد از او اسلویترز[°] 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 (_wZ) که با _gR سری می باشد، این حالت را پدیده امپدانس واربورگ^۲ می گویند [۹–۱۱].

ابزار الكترونيكي مثل پلاريزاسيون خطي، براي سالهاي متمادي براي اندازه گيري خواص الكتروشيميايي الکترودهای فلزی در محلول شیمیایی استفاده میشد. یک مشكل عمده استفاده از پلاريزاسيون خطي براي اندازه گيري خواص الكتروشيميايي، ذات تخريب كننده أن در سيستم الکتروشیمیایی و الکترود کاری در محلول شیمیایی است. اما در مكانيزم ZRA، دانسيته جريان دو الكترود فلزي مشابه هم، در یک مدار باز یتانسیل حاصل از الکترودها در یک محلول شیمیایی، بدون تحمیل هر ولتاژ خارجی روی الكترودها حاصل مي شود.اين اتفاق عادي منجر به حضور نويز الکترونیکی و فقدان مقاومت الکتریکی در فصل مشترک دو الكترود مشابه و محلول موجود در بين أنها خواهد شد [١٢]. مزیت عمده تکنیک EN این است که، رسانای پیغام یا سیگنال آشفته نبوده و قادر است تا از هرگونه اختلال مصنوعي يا فرضي به سيستم و نتايج سوء آن در طول آزمون جلوگیری کند. حساسیت آزمایش EN خیلی بیشتر از روش های قدیمی و متداول برای تشخیص خوردگی های موضعی است [۱۳و ۱٤]. نويز جريان خوردگي، يكسري حالتهاي گذرا (كه عمر آنها وابسته به زمانی درحدود چندین ثانیه و یا کمتر 1. Nickel Alumunun Bronze 2. Kappa Phase

- 5. Eslowiterze
- 6. Warbourg Impedance

^{3.} Passive

^{4.} Randels

پژوشرنفت • شماره ۶۵

است)، را نشان میدهد که این حالت با افت پتانسیل تا مقادیر منفی تر مطابقت دارد [18].

این حالتهای گذرا نشانه تشکیل حفرههای نیمه پایدار است که وابسته به زمان حالتهای گذرا، عمر حفره (pit) نیمه پایدار مشخص می شود. انتظار می رود که بلافاصله بعد از حالت گذرا از سطح حفرهدار، پسیواسیون مجدد روی دهد تا در نهایت به یک حالت تعادل برسد [۱٤].

جوانهزنی، رشد و از بین رفتن حفرههای نیمه پایدار در نوسانات زودگذر جریان که در زمان بسیار کوتاهی اتفاق می افتد، مشاهده می شود. 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 AI و غیر آهنی) خواهد بود. زمان ثبت شده بر حسب نویز موجود در پتانسیل (OCP) توسط تأثیر نویز جریان روی لایه دوبل ظرفیت، حاصل می شود [۱۵].

در فرکانس های کم، این نوع حباب های منحصر به فرد ممکن است به صورت آنی و در یک لحظه اتفاق بیفت که نتیجه آن تخمین موفقیت آمیز ابعاد حفره در خوردگی حفرهای میباشد.اگر چه برای تصدیق این موضوع نیاز به دلایل بیشتر و مستحکم تری است، اما این آنالیزها نشان میدهد که جریان خوردگی با تشکیل حباب های نیمه پایدار در ارتباط است [10].

روش تحقيق

دراین پژوهش، آلیاژ برنز آلومینیوم نیکل دار (C95520) باتر کیب شیمیایی ۲۹٬۳۲ کی، ۱۱/۵٤ ، ۲۵٬۷۰۷ ، ۶۲٬۷۰۳ ، ۲۵٬۷۰۴ ۳۵٬۰۰۳ ، ۲۰٬۰۰۷ ، ۲۵٬۰۰۲ ، ۲۵٬۷۰۴ ، ۲۰٬۰۰۳ ۹۵ ، ۲۰٬۰۰۹ ، ۲۰٬۰۰۹ ، کمت ر ۲۰٬۰۰۰ ، ۲۵٬۰۰۰ ، ۲۵٬۰۰۴ ۹۵ ، ۲۰٬۰۰۹ ، ۲۰٬۰۰۹ ، طبق استاندارد ۸۱۵ ۸۹ مصنوعی مطابق با ۱۰۰ محنوعی مطابق با ۱۰۰ مرحله، آلیاژ ساخته شده ابتدا توسط اره لنگ به ۱۰۰ نمونه دیسکی به قطر ۳۱ ۳۳ و ضخامت ۳۵ ۱۰۰ بریده شد. به دلیل ضخامت کم مورد نیاز جهت عملیات حرارتی، ضخامت نمونه ها با دستگاه تراش ۱۰۰ به ۳۱۸ رسانده شد. سپس نمونه های ساخته شده

مطابق جدول ۲ تحت عملیات حرارتی قرار گرفتند. در ایان مرحله، نمونهها قبل (نمونه مرجع) و بعد از عملیات حرارتی، توسط میکروسکوپ نوری مورد بررسی متالوگرافی قرار گرفتند. بدیان ترتیب که در این مرحله، نمونهها با محلول استن چربی زدایی شدند. سپس با سابادههای شاماره ۲۰، ۸۰ ۲۲۰، ۲۰۰، ۱۰۰۰، ۱۲۰۰ و ۲۰۰۰ ساباده کاری و با پودر در Al₂Ol پولیش شاده و در محلول Og FeCl با یودر در PeCl پولیش شاده و در بررسی گردید. نمونه مرجع مجددا با سنباده شماره ۱۲۰۰ ساباده زنی و با محلول استن چربی زدایی شد و بهمنظور شناسایی فازهای موجود در ساختار آلیاژ ریخته شده، توسط تست XR 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 استه ۱ cm ۲ cm بعی به ابعاد m ۲ x n ۲ و خرورده 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 B&B مدل ۲۷۳۸ استفاده گردید. سرعت جاروب کردن پتانسیل ۲۷۳۵ ه. بوده و از الکترود مرجع Ag/AgCl و کمکی ۲۲ استفاده شد. در این حالت دستگاه پلاریزاسیون در محدوده پتانسیل در این حالت دستگاه پلاریزاسیون در محدوده پتانسیل در این سالت دستگاه پلاریزاسیون در محدوده پتانسیل در این مالت دستگاه پلاریزاسیون در محدوده پتانسیل در این مالت دستگاه پلاریزاسیون در محدوده پتانسیل

جهت بررسی مقاومت لایه پسیو تشکیل شده، آزمون امپدانیس مطابق استاندارد 89- ASTM G امل روی نمونهها انجام شد. در این آزمون از دستگاه پتانسیواستات EG&G مدل ۲۷۳ 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 نرمافزار 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.

جدول ۱- تركيب شيميايي آب دريا به صورت مصنوعي مطابق با استاندارد ASTM D 1141-98

NaCl	MgSO ₄ .7H ₂ O	MgCl ₂ .6H ₂ O	CaCl ₂	NaHCO ₃	H ₂ O	تر کیب
۲۵۵/۸۳ گرم	۳/۹۵ گرم	٤٥/٦٨ گرم	۲۱/۹۲ گرم	۱/۸۲ گرم	۹ ليتر	مقدار

جدول ۲- گروهبندی نمونههای عملیات حرارتی شده در دما، زمان و نوع سردکردن متفاوت

زمان عملیات حرارتی (دقیقه)	دمای عملیات حرارتی (C°)	کد نمونه عملیات حرارتی	گروه	نوع سرد کردن
١٥	٤٧٥	١	A	سريع سرد کردن در آب
	٦٧٥	٩		YV °C
	٨٢٥	11		
٣.	٤٧٥	٣	В	سريع سرد کردن در آب
	٦٧٥	11		TV °C
	٨٢٥	19		
	٩	٢٥		
٤٥	٤٧٥	0	С	سريع سرد کردن در آب
	٦٧٥	11"		۲۷ °C
	٨٢٥	71		
٦.	٤٧٥	V	D	سريع سرد کردن در آب
	٦٧٥	10		۲۷ °C
	٨٢٥	۲۳		
١٥	٤٧٥	٢	Е	نرماله کردن در هوا
	٦٧٥	۱.		
	٨٢٥	١٨		
٣.	٤٧٥	٤	F	نرماله کردن در هوا
	٦٧٥	١٢		
	٨٢٥	۲.		
Y	٩	۲٦		
٤٥	٤٧٥	٦	G	نرماله کردن در هوا
	٦٧٥	١٤		
	۸۲٥	77		
٦.	٤٧٥	٨	Н	نرماله کردن در هوا
	٦٧٥	17		
	۸۲٥	٢٤		

21

پژوش نفت و شماره ۶۵

و نگهداری دراز مدت در محلول و حفظ فاصله ۱ م بین دو نمونه درمدل PTFE ، مطابق شکل ۱ قرار دادند. نحوه قرارگیری الکترود کمکی در بشر باید به گونهای باشد که قسمت آزاد این الکترود روبروی سطح آزاد الکترود کاری (که همجنس الکترود کمکی می باشد) و به فاصله کاری (که همجنس الکترود کمکی می باشد) و به فاصله نیز در فاصله سطح آزاد دو الکترود مرجع از جنس Ag/AgC نیز در فاصله سطح آزاد دو الکترود کاری و کمکی با جنس و شرایط عملیات حرارتی مشابه، قرار گرفت. در این حالت نویز جریان خوردگی توسط دستگاه آمیتر مدل (SNAWA) با دقت A μ محاسبه گردید و دادههای نوسانات موجود بر روی سطح الکترودکاری در اثر تشکیل و تخریب فیلم بر روی سطح ایدودکاری در اثر تشکیل و تخریب فیلم انتخابی، در کامپیوتر از طریق نرمافزار PT منظور انجام آزمون نویز الکتروشیمیایی، ۱۱ بشر به حجم ٤٠٠ cc 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 ۲۰۰ × ۲۰۰ 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 شد و سپس نمونده) به همراه سخت کننده پوشانده شد و سپس نمونه ا توسط مومی به نام BissWax کاملاً بوشش داده می شوند. تمام سطح نمونه به جز سطح آزاد آن با ضخامت زیادی از موم پوشانده می شود، چرا که نمونه ها باید مدت زمان زیادی را در محلول سپری می نماید. نهایتاً بشر را تـا ۲۰۰ داز آب دریا پرکرده و نمونه ها را به منظور اطمینان از عدم لرزش و ارتعاش در حین آزمایش



شکل ۱- نحوه قرارگیری نمونههای عملیات حرارتی شده در مدل PTFE در بشر محتوی آب دریا

نوسانات موجود در يتانسيل خوردگی(OCP) توسط دستگاه پتانسیواستات EG&G مدل ۲۷۳ بررسی شد. در این حالت دستگاه پتانسیواستات در حالت بیشترین مقدار با سرعت اسکن ۳۷/۶ و بازه زمانے ۲،۶ تنظیم گردید. دادههای نویز جریان و پتانسیل خوردگی توسط نرمافزار MatlabV7.0.0 به صورت منحنی ترسیم شده و مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفت. نمونه های نگهداری شده در آب دریا در بازهای زمانی ۱۱، ۲۰ ، ٤٠، ٥٠ و ۷۵ روز به ترتيب، به مدت ۱٤۰۰ ، ۲۵۰۰ ، ٤۰۰۰ ، ٤٠٠٠ و ۲۰۰۰ ثانیـه مورد آزمـون ZRA قرار گرفتند. سـطوح تمامی نمونهها قبل و بعد از عملیات حرارتی و همچنین پس از تست نویر و ۷۵ روز نگه داری در آب دریا، با ميكروسكوپ نوري (OM)، ميكروسكوپ الكتروني 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 ميكروسكوب الكتروني روبشي (SEM) استفاده شد.

نتايج و بحث بررسی ریز ساختار آلیاژ در این تحقیق، پس از سـاخت آلیاژ برنز NAB (C95520)،



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 $^{\circ}$ ۲۷ 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 $^{\circ}$ ۲۰۵ اندازه فاز کاپا ۱ درشات ر، تعداد فازهای کاپا ۱، ۲ و ٤ بیشتر و انجام استحاله یو تکتوئیدی کمتر می شود و فاز β باقی مانده بیشتری در ساختار مشاهده می گردد.





1. Intermixture





که بیشتر به صورت فاز کاپا ٤ استحاله می دهند. در دماهای بالاتر عملیات حرارتی تا 2° ۲۷۵، 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 2° ۹۰۰، 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 گلبولی در دانه ها مشاهده می گردد. این حالت باعث افزایش مقاومت در برابر خوردگی خواهد شد. در دمای C° ۹۰۰، افزایش اندازه دانه با مرزهایی چند ضلعی و حضور فاز کاپا ۱ در آنها مشاهده گردید که مقاومت به خوردگی را کاهش میدهد.

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



شکل ۵– تصاویر میکروسکوپ نوری تهیه شده در بزرگنمایی μ m ۵۰ (این گروه از نمونهها به ترتیب در دماهای ٤٧٥، ٢٧٥ ، ٨٢٥ و ۲۰ ۹۰۰ در کوره قرارگرفته و سپس در هوا نرماله شدهاند)

بررسی نتایج آزمایش پلاریزاسیون خطی همان طور که در شکل ۲ دیده می شود، اکثر منحنی های پلاریزاسیون شبیه به هم و روی هم قرار گرفته اند که علت آن را می توان، به ترکیب شیمیایی نزدیک به هم نمونه ها، کلی بودن آزمون پلاریز اسیون در آزمایش خوردگی برای اندازه گیری خوردگی عمومی دانست. بنابراین باید نوع خوردگی خاصی را بر روی نمونه ها در آب دریا در طولانی مدت و تحت شرایط خاص مورد بررسی قرار داد و مقادیر بر_{cor} آو _{ror} را از روش تافل به دست آورد.

اختلاف I_{corr} نمونه ها نسبت به نمونه شاهد در شکل ۷ نشان داده شده است. به دلیل نزدیک بودن E_{corr} نمونه ها به هم، میانگین آنها در نظر گرفته شد، که مقدار آن (۳۰۵/٦–) میلی ولت نسبت به الکترود مرجع Ag/AgCl میباشد. www.SID.ir

با توجه به جریان خوردگی به دست آمده از نمونه ها، از هر گروه عملیات حرارتی، نمونه هایی که دارای ماکزیمم و می نیمم اختلاف جریان نسبت به نمونه مرجع هستند، انتخاب شده و برای رسیدن به جواب نهایی مورد آزمایش EIS قرار گرفتند. نمونه های انتخاب شده شامل نمونه های شاهد (۰)، ۳، ۵، ۲، ۱۲، ۱۶، ۱۵، ۸۸، ۲۰، ۲۰ و ۲۹ نمونه ها، می توان مقدار پتانسیل پسیواسیون را برای هر کدام از نمونه ها به دست آورد که نتایج آن در شکل ۸ نشان داده شده است. شروع شدن پتانسیل پسیواسیون از پتانسیلهای پایین تر، معرف بهتر بودن آن نمونه از نقطه نظر پسیو شدن می باشد که باعث افزایش مقاومت در برابر خوردگی خواهد شد.







شکل ۸- مقایسه رفتار پسیوینه در نمونهها با محاسبه پتانسیل پسیواسیون برای هر کدام از نمونهها با استفاده از منحنی پلاریزاسیون

خود نشان میدهد. افزایش دما تا ۵° ۲۷۵ به مدت ٤٥ دقیقه و سپس نرماله کردن در هوا، مقاومت این آلیاژ در برابر خوردگی را ۲ برابر میکند. اما افزایش دما تا ۵° ۹۰۰ 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 پایین تر، مقاومت لایه شروع پتانسیل و مقاومتهای بالاتر با اثرات غلظتی (نفوذ ذرات) روبرو خواهد شد. بدین معنا که یک جزء دیگر به مدار اضافه شده (یک) که با م مدار اضافه شده (ید) که با م مدار اضافه شده (یدی که با م مدار انه وسیله یک خط با را پدیده امپدانس واربورگ گویند. در سادهترین حالت، امپدانس واربورگ در نمونه ۱۶ را به وسیله یک خط با زاویه ۲۵ درجه نسبت به محور حقیقی صفحه نایکویست، می توان نشان داد.

بررسی دادههای آزمون نویز الکتروشیمیایی (ZRA)

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

3. Warburg

بررسی میزان مقاومت لایه پسیو تشکیل شده بر روی سطح نمونه ها قبل (نمونه مرجع) و بعد از عملیات حرارتی پس از آزمایش پلاریزاسیون خطی بر اساس مدار فرضی در شکل ۹، مقاومت اولیه ۲٫۱ معادل ۲٫۲ خواهد بود. با توجه به دو حلقه ای بودن اکثر نمودارها در نمودارهای نایکویست و بزرگ بودن نیم دایره دوم از لحاظ مقاومت، می توان حلقه دوم مدار فرضی را به صورت نیم دایره (2PE و ۲٫۵) در تمام نمودار ها فرض نمود؛ لذا مقاومت ۲٫۵ به عنوان ۲٫۲ در نظر گرفته می شود.



شکل ۹- مدار فرضی برای محاسبات امپدانس الکتروشیمیایی

با توجه به شکل ۱۰، مقاومت بالای لایه پسیو تشکیل شده بر روی سطح نمونه ۱۲ (هدف) باعث ایجاد بزرگترین حلقه در این نمونه نسبت به نمونههای دیگر و نهایتاً رسیدن به حالت واربورگ^۳ در آن می شود. در این حالت نمونه هدف بیشترین مقاومت الکتریکی(Rp) را از www.SID.ir

^{1.} Solution Resistance (Ω - cm²)

^{2.} Polarization Resistance $(\Omega - cm^2)$





٥٠

0 . . .

نویز جریان مشاهده می شود که حالتی از پسیو شدن سطح تخريب شده است.

1 . .

۲.,

بعد از گذشت ۵۰ روز، تغییرات در نویز (یتانسیل و جریان) به گونهای است که سطح پسیو نمی تواند جریان مورد نیاز را جهت خوردگی فاز انتخابی تقویت نماید. پس از سپری شدن ۷۵ روز، جریان به قدری افت می کند که قادر به تامین جريان مورد نياز جهت جوانه زني حفرههاي نيمه پايدار روي سطح پسیو و نوسانات پتانسیل جهت خوردگی حفرهای و

با توجه به منحني نويز (پتانسيل و جريان) نمونه هدف (۱٤) در شکلهای ۱۱ و۱۲، بعداز گذشت ۲۰ روز، تغییرات عمدهای در نویز (جریان و یتانسیل) مشاهده نشد. بعد از گذشــت ٤٠ روز، افت ملايمي در يتانسيل تا مقادير منفي تر مشاهده گرديد كه علت آن جوانه زني حفره نيمه پايدار بر روى سطح پسيو به صورت خوردگى فاز انتخابى از نوع Dealuminification می باشد. در این بازه زمانی، نوسانات زود گذر از فرکانسهای بالا با دامنه کم، در www.SID.ir

10 ...

1 Real component of impedance (Z_r/Ω -cm²) ۲. .

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

در شکل ۱۳– الف میانگین ٤٠ داده آخر از نویز جریان آزمایـش پنجم EN، برای تمامـی نمونهها در حالت تعادل و پایدار نسـبت به نمونه مرجع رسم شده است. در شکل ۱۳– ب نیز به مقایسه میانگین ٤٠ داده آخر از نویز پتانسیل

آزمایش پنجم EN، برای تمامی نمونه ها نسبت به نمونه مرجع می پردازد. همان گونه که مشاهده می شود، بالا ترین مقدار پتانسیل متعلق به نمونه هدف (۱٤) با مقدار (۲۳/٤٦m۷–) می باشد. این مقدار نشان دهنده کاهش خور دگی در نمونه هدف نسبت به نمونه مرجع با پتانسیل (۲۳ ۲۹/۲۹–) می باشد. نتایج به دست آمده نشان دهنده انطباق آزمایش پتانسیل و جریان می باشد، به طوری که نمونه هدف به کمترین مقدار جریان (۲۸ ۳/۱۳ کسبت به نمونه هدف به کمترین مقدار از ۷۵ روز نگه داری در آب دریا می رسد. این موضوع نشان دهنده نصف شدن جریان خور دگی در نمونه ۱٤ می باشد. لذا نمونه ۱۶ بیشترین میزان مقاومت به خور دگی در آب دریا را از خود نشان می دهد.



www.SID.ir







در نمونه هدف، خوردگی کمتری در فازهای مبتنی بر پایه Fe₃Al، مثل کاپا ۱ و ٤ رخ می دهد. در این نمونه عدم خورده شدن زمینه مارتنزیتی β باقی مانده مشاهده می شود. علت این موضوع درصد کم آندی شدن این فازها نسبت به فاز های α موضوع درصد کم آندی شدن این خارها نسبت به فاز های α نمی خورد. در نمونه های نرماله شده در هوا، در دمای پایین نمی خورد. در نمونه های نرماله شده در هوا، در دمای پایین عملیات حرارتی، میزان جریان خوردگی به شدت افزایش می یابد. ولی با افزایش دما تا ۲۰ مران میزان جریان خوردگی به حداقل مقدار خود می رسد و در ادامه باافزایش دما تا ۲۰۰۹، جریان خوردگی به شدت افزایش می یابد. رسیدن به حالت چریان خوردگی به شدت افزایش می یابد. رسیدن به حالت خوردگی فعال یکنواخت در سطح پسیو رخ می دهد که این حالت در پتانسیل های خیلی پایین (منفی تر) اتفاق می افتد.

بررسی خوردگیهای حفرمای و فاز انتخابی در سـطح پسـيو با توجه به نتايـج آناليـز EDS و تصاوير میکروسکوپی الکترونی روبشی از سطوح خورده شده در اکثر نمونه ها یک یا چند عنصر آلیاژی (Fe و Ni) موجـود در فازهای سـازنده آلیاژ، باعـث مصرف یک یا چند عنصر سازنده فازهای موجود و اصلی در آلیاژ (Cu و....)، در لایه پسیو می شود. در این حالت عنصر آلیاژی با افزایش خـود در این فازها و رقیق تر کردن آنها از دیگر عناصر آلیاژی، باعث بروز نوعی خوردگی آلیاژزدایی با نام Dealominification خواهد شد. این حالت اکثراً با تخریب لايه پسيو توسط جوانهزني حفرههايي با ابعاد بزرگ اتفاق میافتد. در این نمونهها، یک یا چند فاز نسبت به فازهای دیگر حالت آندی تری به خود گرفته و دچار خوردگی شدیدتری خواهد شـد. البته در برخی نمونهها، حفرههای موجود در لايه يسيو تخريب شده در اثر خوردگي حفر هاي، به هم متصل شده و حالتی از ترک یا شیاری با ابعاد بزرگ را در سطح ایجاد خواهد کرد (شکل ۱٤).

رسـیدن به حالت پسیواسـیون در کمترین پتانسـیل خوردگی، از نقطه نظر میکرو ساختاری

ریز ساختارنمونههای نرماله شده در هوا در دمای C° ۲۷۵، با افزایش زمان عملیات حرارتی شامل فاز β باقی مانده www.SID.ir

بیشتر نسبت به نمونه مرجع خواهد بود. یعنی میزان استحاله یوتکتوئیدی به شدت کاهش پیدا می کند. در این حالت فاز α (با ساختار ویدمن اشتاین)^۱ با افزایش زمان عملیات حرارتی پهنتر، کشیده تر و بازوهای ضخیم تری آهن و اطراف آن از آلومینیوم رقیق تر خواهد شد. فاز کاپا ۳ به صورت پرلیتی با فاز (α) به شدت کمتر و به صورت گلبولی، پراکنده و ریز در زمینه وجود خواهد داشت. یعنی مناطق پرلیتی به شدت کمتر بوده و باعث کاهش خوردگی طولانی مدت این آلیاژ (نمونه ۱۶) در آب دریا می شود.

نتيجهگيرى

۱- بـا توجـه به مقـدار پتانسـيل پسيواسـيون در منحني پلاريزاسيون، با شروع پتانسيل پسيواسيون از مقادير پايينتر (يعنى رسيدن بسيار سريع از فعال ترين حالت به پسيو ترين حالت)، مقاومت لایه پسیو بیشتر شده و در مقاومتهای بالاتر با اثرات غلظتي (نفوذ ذرات) روبرو خواهد شد. بدين معنا که یک جزء دیگر در مقاومتهای بالاتر به مدار اضافه می شود (Zw) که با Rp سری می شود، این حالت را پدیده امپدانس واربورگ گویند. در سادهترین حالت، امپدانس واربورگ در نمونه ۱۶ را به وسیله یک خط با زاویه ٤٥ درجه نسبت به محور حقیقی صفحه نایکویست، می توان نشان داد. ۲- نوع خوردگی سای رخ داده در این آلیاژ از نوع فاز انتخابی و حفرهای میباشد. در این حالت سطح پسیو دارای فازهای آندی غنی تر از عناصر آلیاژی خواهد بود که در اثر خوردگی حفرهای و جوانهزنی حفرههای نیمه پایدار روى سطح پسيو از بين رفته است. همچنين يک لايه غني از عنصر یا عناصر آلیاژی موثر در خوردگی فاز انتخابی از نوع Deallominification، و رقیق از دیگر عناصر مصرفی در لايه پسيو، بهعنوان سطح نجيبتر باقي خواهد ماند. بنابراین آنالیز EDS از سطح خورده شده، فازهایی را غنی از برخی عناصر آلیاژی و رقیق تر از برخی دیگر نشان میدهد. ۳- با استفاده از تحلیل نوسانات موجود در منحنی نویز (جریان و پتانسیل) بر حسب زمان، می توان نوع خوردگی اتفاق افتاده در آلیاژ را تشخیص داد. انواع خوردگیهای

^{1.}Widmanstatten Structure

پروشرنفت و شماره ۶۵

عناصر آلیاژی مانند Al ،Fe و Ni در لایه پسیو به شدت مصرف شده و سطح پسيو فقير از مس خواهد شد و حالت آندیتری نسبت به مناطق فازی غنی از مس پیدا می کند. اما جریان به قدری افت پیدا می کند که قادر به تأمین جریان مورد نیاز برای ایجاد ترک و نوسانات پتانسیل جهت خوردگی حفرهای و نهایتا پیوستن چندین حفره نیمه

پايدار به صورت شياري بر روي لايه پسيو، نمي باشد. ٥- با توجه به مقایسه میانگین ٤٠ 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 مقدارجریان در نمونه مرجع نسبت به نمونه ۱۶، ۲ برابر می باشد که این موضوع افزایش مقاومت به خوردگی نمونه ۱٤ در آب دریا را تا ۲ برابر تایید میکند.

مورد بررسمی در این آلیاژ از نوع فاز انتخابی و حفرهای می باشد. در این حالت، سطح پسیو دارای فازهای آندی غنی تـر 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 روى سطح باقى مىماند. اين لايه نجيب خود را از عنصر یا عناصر آلیاژی موثر در خوردگی فاز انتخابی، غنی تر 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 رقیق تر از برخی عناصر دیگر نشان میدهد. ٤- با توجه به شکل ۱۱ که متعلق به نمونه ۱۶ است و با استفاده از تکنیک TR برای آنالیز منحنی نوسانات نویز (جریان و پتانسیل) بر حسب زمان مشاهده شد که:









شکل١٤– تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی 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 بهصورت ترک یا شیار نشان میدهد) www.SID.ir









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., lagbal 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-Aluminum 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 pasivation 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 Archiometry, 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.